



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

Propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ adsorvidas na superfície de Pt(111)

Gregório Barbosa Corrêa Júnior

Orientadora: Prof. Dra. Ângela Burlamaqui Klautau

Belém - PA

2008



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

Propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ adsorvidas na superfície de Pt(111)

Dissertação de Mestrado

Gregório Barbosa Corrêa Júnior

Belém - PA

2008



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

Propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ adsorvidas na superfície de Pt(111)

Gregório Barbosa Corrêa Júnior

Comissão Julgadora:

Dra. Ângela Burlamaqui Klautau - UFPA

Dra. Helena Maria Petrilli - IFUSP

Dr. Sanclayton Carneiro Moreira - UFPA

Dr. Jordan Del Nero (Suplente) - UFPA

Belém - PA

2008

Dedicatória

*Aos meus pais,
Gregório e Teresa*

Agradecimentos

Sempre serei grato pela confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho. Dra. Ângela Klautau, muito obrigado por seus ensinamentos, por sua competente e dedicada orientação e, acima de tudo, muito obrigado por ser sempre muito compreensiva e paciente.

Agradeço aos grandes amigos Márcio Luís, Cléo Quaresma, Negrão Neto, Franciano Rodrigues e Sirnoel Quaresma. Agradeço à minha namorada, Paula Monteiro, por sempre me motivar a ser melhor, por confiar em mim e me fazer ver que sonhos podem se tornar realidade.

Aos professores do Instituto de Física da UFPa que se empenharam ao máximo para a consolidação de um ambiente satisfatório para a prática de pesquisas no PPGF e também pela contribuição fornecida em minha formação acadêmica durante esses dois anos do curso de mestrado. Agradeço aos professores Luís Carlos Crispino, Sérgio Vizeu, Van Sérgio, Marcelo Lima, Danilo Alves, Petrus Agripino, Sanclayton Geraldo, Antônio Maia, Jordan Del Nero e Anderson Viana (secretário).

Agradeço aos amigos do curso de mestrado em Física da UFPa, dentre os quais posso citar Mateus Lima, Edson Carlos, Ezequiel Belo, Marcel Luís, Ednilton Santos e Tarciso Filho. Nossas discussões extra classe contribuíram bastante para um bom desempenho nas disciplinas do curso.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CENAPAD - SP e LCCA-USP pelo apoio referente aos cálculos computacionais.

Resumo

Neste trabalho, utilizamos o método de primeiros princípios, RS-LMTO-ASA (“*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*”), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e implementado para o cálculo de estruturas magnéticas não-colineares, para investigar as propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidas na superfície de Pt(111). Diferentes geometrias como *adátomos*, dímeros, trímeros, fios lineares e zig-zag foram consideradas e, o tamanho dos aglomerados foi variado de 2 a 7 átomos. Mostramos que os aglomerados de Fe, Co e Ni sobre a superfície de Pt(111), para todas as geometrias simuladas, apresentam um ordenamento ferromagnético. Devido à redução do número de coordenação presente na superfície, os momentos de *spin* e orbital nos sítios de Fe, Co e Ni, para as diferentes geometrias, mostram-se elevados comparados com os respectivos valores dos momentos destes metais como *bulk*. Para os aglomerados de Cr e Mn mostramos que a interação de troca antiferromagnética entre primeiros vizinhos leva a um ordenamento antiferromagnético colinear no caso de geometrias lineares. No entanto, se o antiferromagnetismo é frustrado por restrição geométrica imposta aos aglomerados pela superfície triangular do substrato, obtém-se um comportamento magnético não-colinear para aglomerados de Cr e Mn sobre a Pt(111). Nossos resultados estão em boa concordância com os resultados experimentais da literatura e com os resultados teóricos obtidos por outros métodos, quando existentes.

Abstract

In this work we use the first principles RS-LMTO-ASA (“*Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*”) method, based on the Density Functional Theory and implemented to calculate non-collinear magnetic structures, to investigate the magnetic properties of $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co and Ni) nanostructures adsorbed on Pt(111). Different geometries such as adatoms, dimmers, trimmers, linear and zig-zag wires have been considered, with cluster sizes varying between 2 and 7 atoms. The Fe, Co and Ni clusters are found to order ferromagnetically regardless of the cluster geometry. We find enhanced *spin* and orbital moments at Fe, Co and Ni sites compared to what is found in *bulk*, which is attributed to the reduced coordination number present at the surface. For Mn and Cr clusters on Pt(111), antiferromagnetic exchange interactions between nearest neighbors are found to cause collinear antiferromagnetic ordering when the geometry allows it. If the antiferromagnetism is frustrated by the cluster geometry, noncollinear ordering is found. The values are in general in good agreement with experiment and other calculations, when available in the literature.

Sumário

1	Introdução	10
2	Método RS-LMTO-ASA	13
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	13
2.1.1	O problema de muitos corpos	14
2.1.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	15
2.1.3	Aproximação da Densidade Local (LDA)	16
2.1.4	Acoplamento Spin-Órbita	17
2.2	Método RS-LMTO-ASA	18
2.2.1	Introdução	18
2.2.2	Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA	20
2.2.3	Processo autoconsistente para sistemas metálicos bidimensionais	28
2.2.4	Processo autoconsistente para um defeito isolado, em superfícies metálicas	30
2.2.5	J_{ij} - Acoplamento de troca via o método RS-LMTO-ASA	34
2.2.6	Magnetismo não-colinear via o método RS-LMTO-ASA	35
3	Resultados e Discussões	39
3.1	Estrutura eletrônica da Pt “ <i>bulk</i> ” e da superfície de Pt(111)	40
3.1.1	Estrutura eletrônica da Pt “ <i>bulk</i> ”	40
3.1.2	Estrutura eletrônica da superfície de Pt(111)	42
3.2	Nanoestruturas de metais 3 <i>d</i> adsorvidas em Pt(111)	45

3.2.1	<i>Adátomos</i> de metais $3d$ em Pt(111)	45
3.2.2	Impurezas de metais $3d$ em Pt “ <i>bulk</i> ”	51
3.2.3	Dímeros de metais $3d$ em Pt(111)	55
3.2.4	Trímeros triangulares e lineares de metais $3d$ em Pt(111)	65
3.2.5	Nanofios de metais $3d$ sobre a superfície de Pt(111)	78
4	Conclusões	116
A	Formalismo LMTO-ASA	119
A.1	Introdução	119
A.2	O problema de autovalor	119
A.3	Formalismo LMTO-ASA na base canônica	120
A.4	Base genérica	124
A.5	Base mais localizada - <i>tight binding</i>	125
A.6	Base ortogonal	126
A.7	Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana expressa em termos de parâmetros da representação <i>tight-binding</i>	127
B	Método de recorrência e o terminador de Beer-Pettifor	130

Capítulo 1

Introdução

Recentemente, tem sido grande o número de estudos experimentais e teóricos divulgados na literatura referentes a sistemas de quase uma dimensão adsorvidos em diferentes substratos [1-15].

A essência da nanociência é que novos efeitos quânticos tornam-se importantes e como conseqüência novas funcionalidades podem ocorrer. Sabe-se que as interações são bastante diferentes para nano-sistemas quando comparadas com superfícies ou materiais “*bulk*” e uma questão de interesse refere-se às propriedades magnéticas de sistemas de baixa dimensão. Como exemplo, tem-se que a contribuição orbital ao magnetismo pode ser fortemente aumentada em superfícies, como mostrado no caso de monocamadas de Co sobre o Cu(100) [16], onde se verificou experimental e teoricamente (via cálculos *ab initio*) que o momento orbital na primeira camada de Co é duas vezes maior que o valor para o Co *bulk*. Para o caso de sistemas de quase uma dimensão (e.g. nanofios) adsorvidos em superfícies, trabalhos teóricos indicam um elevado momento orbital para fios lineares de Co sobre a superfície de Pd(110) [10], sendo o momento orbital por átomo de Co no fio quase três vezes maior que o valor obtido para o momento orbital no Co *bulk*. Resultados similares também foram obtidos experimentalmente para filmes de Co sobre uma superfície com degraus de Cu(1113) [12] e teoricamente para nanofios de Co sobre Cu(111) [17] e sobre a superfície de Cu(001) [13].

No caso de *adátomos* (átomos adsorvidos), nanopartículas e fios de Co sobre a

superfície de Pt(111) e Pt(997) vários são os estudos experimentais [1-3, 14, 18] e teóricos [9, 19-26] sobre as propriedades destes materiais, onde estes revelam valores extremamente elevados para o momento orbital nos sítios de Co e também para a energia de anisotropia magnética (“MAE - *Magnetic Anisotropy Energy*”). Cabe ressaltar que é sabido que há uma direta relação entre a MAE e o momento orbital [27, 28].

Encontram-se também na literatura estudos teóricos das propriedades magnéticas de nanofios finitos de Fe sobre Cu(001) e Cu(111), onde se verificou que os momentos de *spin* e orbital nos fios de Fe são maiores do que para uma monocamada de Fe sobre estes substratos [8, 29]. Para o Fe sobre a Pt(111) há estudos referentes às propriedades magnéticas de *adátomos* e nanofios sobre a Pt(111) [20, 24, 30, 31].

No caso de nanoestruturas de Ni adsorvidas em substratos metálicos, há trabalhos experimentais que indicam quais as estruturas geométricas destes sistemas sobre a Pt(111) [32], não havendo estudos referentes ao magnetismo destes sistemas. Já os trabalhos teóricos referem-se ao estudo da estrutura eletrônica de nanofios de Ni sobre a superfície de Cu(111) [33] além de estudos das propriedades magnéticas de *adátomos* de Ni sobre Pt(001) e Pd(001) [34], Au(001) e Ag(001)[35].

Referente a outros metais *3d* como o Cr e Mn, há na literatura estudos via métodos *ab initio* da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanoestruturas destes metais sobre diferentes substratos, como Cu(111) [36, 37] e Au(111) [38]. Estes estudos inferem a existência de estruturas magnéticas não colineares complexas para algumas nanoestruturas de Cr e Mn, nas situações em que há frustração geométrica ou quando há competição entre a interação de troca destas nanoestruturas.

Apesar da grande quantidade de trabalhos referentes às propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais *3d* sobre substratos metálicos, no que diz respeito aos momentos magnéticos (*spin* e orbital) e a energia de anisotropia magnética (MAE), poucos são os estudos teóricos *ab initio* [26, 36-38], do nosso conhecimento, que investigaram o acoplamento de troca nestes sistemas e a questão associada que é a estabilidade da estrutura magnética dos aglomerados adsorvidos em superfícies.

O objetivo deste trabalho é estudar a estrutura eletrônica e propriedades funda-

mentais de nanoestruturas magnéticas sobre superfícies metálicas, e.g. momento de spin e orbital, acoplamento de troca e ordenamento não-colinear. O foco da pesquisa foi concentrado em nanoestruturas, *adátomos*, nanopartículas e nanofios (lineares e de geometria zig-zag) 3d (Fe, Co, Ni, Mn e Cr) sobre a superfície de Pt(111). Utilizamos o método *ab initio* RS-LMTO-ASA (“*Real Space - Linear Muffin Tin Orbital -Atomic Sphere Approximation*”) [13, 36-51] que é bem estabelecido na literatura. O RS-LMTO-ASA, por ser desenvolvido no espaço direto, é um dos poucos métodos que pode conciliar cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e propriedades magnéticas à quebra da periodicidade, característica de sistemas nanoestruturados metálicos, e é particularmente adequado para o cálculo do magnetismo não colinear de sistemas metálicos nanoestruturados [36, 47, 49, 51].

Esta dissertação está dividida da seguinte forma. No capítulo 2 apresentamos o método utilizado, no capítulo 3 os resultados obtidos e no capítulo 4 nossas conclusões.

Capítulo 2

Método RS-LMTO-ASA

Neste capítulo, apresentamos o método RS-LMTO-ASA [13, 36-51] que é um método de primeiros princípios, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - “*Density Functional Theory*”) e que recentemente foi estendido para tratar magnetismo não colinear [36, 47, 49, 51].

Na seção 2.1 apresentamos de forma breve a Teoria do Funcional da Densidade, incluindo a aproximação utilizada para o potencial de correlação e troca e como é incluído no Hamiltoniano o acoplamento spin-órbita. Na seção 2.2 descrevemos o método RS-LMTO-ASA, na subseção 2.2.5 mostramos como o acoplamento de troca, J_{ij} , é calculado no método RS-LMTO-ASA e na subseção 2.2.6 apresentamos como o magnetismo não colinear é abordado no RS-LMTO-ASA.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

O cálculo da estrutura eletrônica de um material é de fundamental importância no estudo de suas propriedades físicas, assim como de seu comportamento diante de condições externas. Para este estudo, faz-se necessário a utilização de um método computacional cujo objetivo seja resolver exatamente a equação de Schrödinger independente do tempo. No entanto, por ser este um problema de muitos corpos, sua solução exata não é computacionalmente viável, o que torna necessário a utilização de métodos aproxi-

mativos. Atualmente existem várias abordagens para resolver este problema, e nos cabe escolher aquela que seja mais conveniente para o sistema que queremos estudar.

2.1.1 O problema de muitos corpos

De acordo com a mecânica quântica [52], a informação do comportamento de qualquer sistema de elétrons e núcleos atômicos está contida numa função de onda de muitos corpos $\psi_j(\vec{r})$ que pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo

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

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema e E é a energia total. O operador Hamiltoniano deste problema pode ser então escrito (usando unidades atômicas) da seguinte forma

$$H = - \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_i} + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} - \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{2Z_i}{|r_i - R_j|} \quad (2.2)$$

onde R e r são as coordenadas para cada núcleo e elétron, Z denota o número atômico de cada átomo e M é a massa de um núcleo. O primeiro e terceiro termos são os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os termos restantes são as interações Coulombiana núcleo-núcleo, elétron-elétron e elétron-núcleo.

Para sistemas eletrônicos onde interagem muitos corpos, a solução da equação de Schrödinger torna-se extremamente trabalhosa e, na maioria dos casos de interesse, é impossível obter soluções exatas devido ao enorme número de partículas envolvidas. Outro problema é a solução das equações da Mecânica Quântica onde o movimento eletrônico está acoplado ao movimento nuclear, uma vez que a obtenção de auto-estados é muito difícil. Uma boa aproximação utilizada nestes problemas é a de Born-Oppenheimer [53], fundamentada no fato de que os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons e, onde se pode então, desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, uma vez que os elétrons se movimentam mais rapidamente que eles.

Assim, podemos tratar separadamente os elétrons dos núcleos, e o problema se

reduz ao cálculo dos estados estacionários de um sistema de elétrons movendo-se em um campo eletrostático gerado por núcleos fixos.

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer reduza os termos do Hamiltoniano ainda assim é extremamente complicado tratarmos o problema das interações elétron-elétron e precisamos ainda lançar mão de outras aproximações para então chegarmos numa solução satisfatória para este problema de muitos corpos.

2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O teorema de Hohenberg e Kohn [54] garante que existe um funcional energia $E(\eta)$ o qual é mínimo para a densidade eletrônica correta, e esse valor é o estado fundamental da energia dos elétrons. Este teorema é a base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que nos fornece os meios adequados para reduzir o complicado problema de muitos corpos em um problema de único corpo.

Kohn e Sham [55] mostraram que para isso em vez de resolver a equação de Schrödinger para o problema de muitos corpos, devemos na verdade resolver uma equação, de um elétron se movendo no campo de interações dos núcleos mais o campo médio gerado pelos demais elétrons do sistema. Esta expressão de um elétron é conhecida como equação de Kohn-Sham.

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

Através desta equação podemos obter as funções de onda ψ_i e as energias E_i para cada elétron de um determinado átomo tomado como referência. Posteriormente devemos repetir o processo para os demais átomos inequivalentes do sólido.

O potencial efetivo V_{eff} no qual um elétron se movimenta possui a seguinte forma

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext} + 2 \int \frac{\eta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\eta(\vec{r})), \quad (2.4)$$

sendo que o primeiro termo refere-se ao potencial nuclear dos átomos, o segundo ao potencial eletrostático devido aos demais elétrons e o último ao potencial de troca e

correlação. O potencial efetivo é, portanto, uma função da densidade de elétrons do sistema.

Dentro deste funcional utilizaremos a Aproximação da Densidade Local (LDA) de Kohn-Sham. Para isto, expressamos a energia eletrônica total $E(\eta)$ como um funcional da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$ sendo que o termo da energia de troca e correlação é expresso em função da densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons não interagentes com densidade uniforme, conforme descrito a seguir.

2.1.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Todos os efeitos de muitos corpos do problema original estão agora incorporados ao termo de troca e correlação. Infelizmente, dentro da Teoria do Funcional da Densidade as interações de troca e correlação não podem ser descritas exatamente para materiais reais, assim estas condições precisam ser modeladas. Um modo simples, mas surpreendentemente eficiente para modelar o potencial de troca e correlação é tratá-lo como um potencial homogêneo de um gás de elétrons interagentes com spins polarizados. Desta forma, o funcional $E_{XC}[\rho]$ é então definido pela integral

$$E_{XC} = \int \epsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.5)$$

onde ϵ_{XC} é a energia de correlação e troca por elétron. Esta aproximação é bastante eficiente para tratar sistemas onde a densidade de cargas varia bem lentamente.

Para sistemas com polarização de spin, pode-se introduzir de forma análoga, a Aproximação da Densidade Local por Spin (LSDA - “*Local Spin Density Approximation*”), onde as projeções de dois spins diferentes têm potenciais diferentes que podem ser resolvidos independentemente um do outro. Neste caso, a densidade de magnetização para tais sistemas é determinada pela diferença entre as densidades de spin up e down.

Para a descrição da energia de troca e correlação, podemos parametrizar ϵ_{XC} , de forma a facilitar a obtenção do V_{XC} . Uma parametrização bastante viável é a de Barth-Hedin [56] que usaremos em nossos cálculos via método de primeiros princípios

(RS-LMTO-ASA). Para uma descrição detalhada da derivação da equação de Kohn-Sham e da aproximação LSDA ver Ref. [52].

2.1.4 Acoplamento Spin-Órbita

Decompondo o potencial efetivo V_{eff} do Hamiltoniano da equação de Kohn-Sham, em uma parte magnética “ \mathbf{b} ”, e outra não magnética V_{NM} , podemos reescrevê-lo da seguinte forma,

$$H_{SR} = (-\nabla^2 + V_{NM})\mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot \sigma, \quad (2.6)$$

onde $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ representa as matrizes de spin de Pauli.

Neste Hamiltoniano estão incorporados apenas os efeitos escalar relativístico, sendo que para o cálculo do momento orbital e da anisotropia magnetocristalina, deve-se acrescentar ao Hamiltoniano escalar relativístico o termo correspondente ao acoplamento spin-órbita [57], onde a contribuição deste termo é tratada a cada iteração, de acordo com

$$H = H_{SR} + \xi L \cdot S, \quad (2.7)$$

onde H_{SR} representa o Hamiltoniano escalar relativístico, ξ é a intensidade do acoplamento spin-órbita e V é o potencial eletrostático das cargas nucleares,

$$\xi \propto \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}. \quad (2.8)$$

A intensidade do acoplamento spin-órbita, ξ , depende do número atômico [58, 59] e, portanto, o efeito do acoplamento spin-órbita é maior para elementos mais pesados. Acrescentando-se o acoplamento spin-órbita ao Hamiltoniano escalar relativístico, este termo é responsável pelas interações correspondentes à terceira regra de Hund [58, 59]. Pode-se também incorporar ao Hamiltoniano o efeito de polarização orbital intra-atômica de origem eletrostática, sendo este responsável pela maximização dos momentos orbitais, conforme dita a segunda regra de Hund para átomos livres. Uma vez que este efeito não pode ser descrito pela aproximação LDA, Eriksson, Brooks e Johansson [60] sugeriram que o efeito da polarização orbital (OP - “*Orbital Polarization*”) pode ser introduzido

adicionando-se ao Hamiltoniano um termo proporcional ao parâmetro de Racah [59] vezes o quadrado do momento orbital, i.e.:

$$E_{OP} = -\frac{1}{2}BL^2, \quad (2.9)$$

onde B é o parâmetro de Racah e L o momento orbital. Uma descrição da inclusão destes termos no RS-LMTO-ASA pode ser encontrada nas Refs. [13, 39, 40]

2.2 Método RS-LMTO-ASA

2.2.1 Introdução

Dizemos que um método é autoconsistente quando o potencial do sistema é encontrado da seguinte maneira: montamos a equação de Kohn-Sham (aqui chamaremos equação tipo-Schrödinger) para um elétron

$$[-\nabla^2 + V_{eff}]\psi_i = E_i\psi_i, \quad (2.10)$$

utilizando uma estimativa para V_{eff} . Com as funções de onda e as soluções da equação 2.10, encontradas a partir do potencial inicial, calculamos o potencial gerado pela densidade eletrônica resultante

$$\eta(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2. \quad (2.11)$$

Fazemos então uma média ponderada entre este potencial e aquele que estimamos inicialmente. O resultado obtido é então tomado como a nova estimativa para V_{eff} , e repete-se este procedimento até que o potencial utilizado como estimativa e o obtido a partir da densidade eletrônica difiram apenas de um valor pré-estabelecido. Quando este estágio é alcançado dizemos que o cálculo está convergido, isto é, está autoconsistente.

O RS-LMTO-ASA é um método autoconsistente, de primeiros princípios, baseia-se na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e utiliza a aproximação de densidade local (LSDA) para os termos de correlação e troca do potencial.

O método RS-LMTO-ASA utiliza o formalismo do LMTO-ASA [61] (ver Apêndice A), mas numa abordagem de espaço direto usando, portanto, o método de Recorrência [62]

(ver Apêndice B). Este é um método linear, e as soluções são mais precisas em torno de uma dada energia E_ν , usualmente tomada como centro de gravidade da parte ocupada das bandas s , p e d consideradas. No esquema RS-LMTO-ASA trabalhamos na representação ortogonal do formalismo LMTO-ASA e expandimos a Hamiltoniana ortogonal em termos dos parâmetros “*Tight-Binding*” (TB). Utilizamos a notação barra superior para denotar a base TB e zero superscrito, para a base canônica. Como descrito no Apêndice A, nesta representação pode-se trabalhar com a Hamiltoniana na aproximação de primeira

$$H = H^{(1)} = \bar{h} + E_\nu \quad (2.12)$$

ou de segunda ordem

$$H = H^{(2)} = H^{(1)} - \bar{h}\bar{o}\bar{h}, \quad (2.13)$$

onde \bar{h} é uma matriz Hermitiana expressa em termos dos parâmetros TB , i.e.:

$$\bar{h} = \bar{C} - E_\nu + \bar{\Delta}^{1/2}\bar{S}\bar{\Delta}^{1/2}, \quad (2.14)$$

\bar{C} , $\bar{\Delta}$ e \bar{o} são parâmetros de potencial na representação TB do LMTO-ASA e \bar{S} é a constante de estrutura na mesma representação.

Utilizando a aproximação de primeira ou de segunda ordem para a Hamiltoniana o problema de autovalores tem a forma dada na equação 2.15, o qual pode ser resolvido no espaço real utilizando-se o método de Recorrência (ver Apêndice B):

$$(H - E)u = 0, \quad (2.15)$$

$$\Psi_E = \sum_{RL} [\varphi_{l\nu}(r_R) + (E - E_\nu)\dot{\varphi}_{l\nu}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E). \quad (2.16)$$

As funções $\varphi_{l\nu}(r)$ e $\dot{\varphi}_{l\nu}(r)$ são soluções da equação tipo-Schrödinger com números quânticos $L = (l, m)$ e suas primeiras derivadas com respeito à energia, calculadas na energia E_ν . Estas são definidas dentro da esfera de Wigner-Seitz (WS) associada com o sítio R e tomadas como zero fora desta região.

O esquema RS-LMTO-ASA apresenta a vantagem se comparado com outros métodos no espaço recíproco, que é o fato de o custo computacional variar de forma

aproximadamente linear com o número de átomos inequivalentes a serem calculados. Além disso, pelo fato de trabalhar no espaço real, não é preciso que o sistema tenha periodicidade.

O método RS-LMTO-ASA já foi utilizado com sucesso no estudo de uma grande variedade de problemas incluindo sistemas cristalinos [63], impurezas em hospedeiros metálicos simples [64, 65, 66] e complexos [41, 45, 66], superfícies metálicas [43, 45], defeitos em superfícies [13, 40, 41, 45] e multicamadas [44]. O processo básico é o mesmo em todos os casos, mas o potencial eletrostático e o nível de Fermi devem ser determinados de acordo com o sistema que está sendo estudado. Nas seções seguintes descrevemos o procedimento autoconsistente do RS-LMTO-ASA, incluindo as diferenças que devem ser consideradas para superfícies e defeitos em superfícies.

2.2.2 Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA

O procedimento utilizado pelo RS-LMTO-ASA consiste em dois processos autoconsistentes acoplados. Chamamos a estes dois processos de “parte geral” e “parte atômica”. No processo autoconsistente geral é construída a Hamiltoniana do sistema como um todo, utilizando a “parte atômica”, que resolve separadamente cada esfera não equivalente. Chamamos esferas equivalentes aquelas que possuem os mesmos “parâmetros de potencial” o que implica em terem mesmas ocupações, densidade de estados local, etc. Para o caso de uma impureza substitucional numa estrutura cúbica, por exemplo, são equivalentes os sítios que pertencem à mesma vizinhança.

Passamos agora a descrever estes dois procedimentos, esquematizados nas figuras 2.1 e 2.2.

Parte Geral

Para descrevermos esse processo, faremos primeiro algumas observações iniciais com relação à escolha da base, onde mais detalhes referentes ao método LMTO-ASA são apresentados no Apêndice A. Segundo mostrado por Andersen *et al.* [61], o formalismo

LMTO-ASA permite a utilização de diferentes bases (χ_i), assim, podemos escolher a que seja mais apropriada para tratar cada caso. A base na qual o formalismo foi desenvolvido inicialmente é chamada de base canônica. Uma segunda base de interesse é aquela em que as funções de onda são ortogonais entre si. A base “*Tight-Binding*” (TB), é escolhida de maneira a termos as funções mais localizadas quanto possível. Podemos encontrar uma base a partir de combinação linear das funções de outra. Quando tomamos inicialmente a base canônica, as outras são descritas em termos de parâmetros de mistura, denotados por Q para a base ortogonal e \bar{Q} para a base TB . Uma particularidade da base TB é o fato destes parâmetros não variarem de material para material [61]. Devido à sua localização a base TB é a mais conveniente para o tratamento no espaço direto. Como os parâmetros de mistura para esta base são constantes, o problema pode ser separado em duas partes. A primeira diz respeito somente à estrutura do material, e consiste em encontrar a matriz constante de estrutura \bar{S} , que relaciona os vários sítios:

$$\bar{S} = S^0(\mathbf{1} - \bar{Q}S^0)^{-1} \quad (2.17)$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade e S^0 é a constante de estrutura para a base canônica, cujos valores são tabelados na literatura [61].

No processo que utilizamos, a estrutura permanece constante durante todo o cálculo autoconsistente, portanto \bar{S} também permanecerá, e pode ser calculado de forma independente.

Construída a matriz de estrutura, o passo seguinte é encontrar a Hamiltoniana autoconsistente, o que implica em encontrar os chamados parâmetros de potencial \bar{C} e $\bar{\Delta}$, que estão relacionados respectivamente ao centro e à largura da banda na base TB . Para isso, tomamos inicialmente uma estimativa para \bar{C} e $\bar{\Delta}$ e construímos a Hamiltoniana TB , dada pelas equações 2.12, 2.13 e 2.14, dependendo da aproximação que está sendo considerada.

No nosso caso, esta é uma matriz $9N \times 9N$, onde N é o número de átomos do aglomerado considerado, e 9 é o número de orbitais da base, sendo um s , três p e cinco d .

O cálculo da Densidade de Estados Local por Spin ($LDOS$) de cada orbital $L(L$

$= l, m)$ para cada sítio R , que denotamos por $N_{RL}(E)$, é feito utilizando-se o método de recorrência [62] (ver Apêndice B). Cabe ressaltar que este método será eficiente apenas se tivermos uma Hamiltoniana esparsa (com muitos zeros), razão pela qual escolhemos uma base TB . Com isso, podemos calcular os momentos ($q = 0, 1$ e 2) da LDOS:

$$m^q = \int^{E_F} (E - E_\nu)^q N_{RL}(E) dE \quad (2.18)$$

para uma dada energia E_ν . Como mencionamos anteriormente, usualmente escolhe-se E_ν como sendo o centro de gravidade da banda ocupada, de modo que o primeiro momento $m^{(1)}$ seja nulo. Note-se que o momento $m^{(0)}$ corresponde às ocupações de cada orbital. Com isso temos a densidade eletrônica

$$\eta_R(r_R) = \frac{1}{4\pi} \sum_L [m_{RL}^{(0)} \varphi_{RL}^{(2)} + 2m_{RL}^{(1)} \varphi_{RL} \dot{\varphi}_{RL} + m_{RL}^{(2)} (\dot{\varphi}_{RL}^2 + \varphi_{RL} \ddot{\varphi}_{RL})], \quad (2.19)$$

onde φ_{RL} é a solução da equação tipo-Schrödinger no interior da esfera R , $\dot{\varphi}$ e $\ddot{\varphi}_{RL}$ são suas derivadas com relação a energia, todas calculadas para $E = E_\nu$, como mostrado na equação 2.16.

Para dar as condições de contorno nas esferas utilizamos o parâmetro P_l , que é dado por:

$$P_l = 0.5 - \frac{1}{\pi} \arctg(D_l) \quad (2.20)$$

onde D_l é a derivada logarítmica da função relativa a um dado orbital l calculada no contorno da esfera

$$D_l = 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_\nu}{C_l - E_\nu - \Delta Q_l^{-1}} - 1 \right]. \quad (2.21)$$

De posse dos momentos e dos P_l , podemos passar a “parte atômica” do processo, a qual descreveremos adiante. Nesta parte do processo, utiliza-se a base ortogonal, que é denotada sem índices superiores. Com isso encontramos os potenciais autoconsistentes em cada sítio não equivalente para determinar os novos C , Δ e Q . Os parâmetros C e Δ estão relacionados ao centro e à largura da banda na base ortogonal, e possuem a seguinte relação com os seus análogos da base TB :

$$\frac{\Delta^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}} = \frac{C - E_\nu}{\bar{C} - E_\nu} \quad (2.22)$$

Paralelamente à “parte atômica” calcula-se o potencial de Madelung, o qual nos dá a energia devida ao fato de os sítios estarem inseridos no sólido, e de haver transferência de carga entre eles. Ou seja, é o potencial eletrostático devido aos elétrons de todo o sólido, e o seu efeito é modificar os valores do centro da banda e de E_ν .

Tendo então os novos C , Δ , Q e V_{ES} , encontram-se os novos \bar{C} e $\bar{\Delta}$, e com eles a nova Hamiltoniana, reiniciando o processo. Isto será feito até que seja atingida a autoconsistência.

Parte Atômica

Neste processo encontram-se através da resolução da equação tipo-Schrödinger, dentro de cada esfera não equivalente e centrada no sítio R , as soluções radiais φ_{RI} , assim como o potencial e seus parâmetros de potencial, definidos na base ortogonal (C_{RI} , Δ_{RI} e Q_{RI}).

Fazendo uma estimativa inicial para φ_{RI} e para os 3 primeiros momentos da densidade de estados, $m_{RI}^{(n)}$ ($m_{RI}^{(0)}$, $m_{RI}^{(1)} = 0$, $m_{RI}^{(2)}$) obtemos a densidade eletrônica $\eta_R(r)$ de cada esfera não equivalente centrada no sítio R , através da equação 2.19.

Para uma melhor compreensão do processo autoconsistente que vamos descrever, chamaremos a equação 2.19 de densidade eletrônica inicial, $\eta_R^{inicial}(r)$. Conhecida $\eta_R^{inicial}(r)$, calculamos o potencial eletrostático (V_{ES}) resolvendo a equação de Poisson, que em unidades atômicas de *Rydberg* é dada pela expressão:

$$\nabla^2 V_{ES}(r) = -8\pi\eta_R^{inicial}(r). \quad (2.23)$$

Ao potencial eletrostático adicionamos a contribuição do potencial eletrostático do núcleo do átomo em questão V_n . Também adicionamos um potencial de troca e correlação V_{XC} obtido dentro da aproximação de densidade local (LSDA) da teoria do funcional da densidade, onde este é tomado como função da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$ local. Com a soma destas contribuições obtemos um novo potencial que chamaremos de potencial resultante V_R , dentro de cada esfera, dado pela expressão:

$$V_R = V_{ES}(\eta_R^{inicial}(r)) + V_n + V_{XC}(\eta_R^{inicial}(r)) \quad (2.24)$$

onde V_n , é dado por

$$V_n = -\frac{2Z}{r}. \quad (2.25)$$

Note que V_R é tomado como nulo na superfície de cada esfera R . Com o potencial resultante V_R e as condições de contorno P_l já estabelecidas no início por uma determinada estimativa, obtemos as funções de onda $\varphi_{Rl}(r, E)$ resolvendo a equação tipo-Schrödinger dentro da esfera R :

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{Rl}(r, E) = E\varphi_{Rl}(r, E). \quad (2.26)$$

Calculando a expressão acima para uma energia $E = E_{\nu, Rl}$ temos

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{Rl}(r) = E_{\nu, Rl}\varphi_{Rl}(r). \quad (2.27)$$

Conhecidas as funções φ_{Rl} e suas derivadas calculamos uma nova densidade eletrônica, que chamaremos de densidade eletrônica final, denotada por $\eta_R^{final}(r)$. Prosseguindo, fazemos a diferença entre a densidade eletrônica final $\eta_R^{final}(r)$ e a densidade eletrônica inicial $\eta_R^{inicial}(r)$. Se esta diferença é menor do que uma quantidade pré-estabelecida, dizemos que chegamos à autoconsistência, caso contrário fazemos uma média ponderada:

$$\eta_R = \beta\eta_R^{final}(r) + (1 - \beta)\eta_R^{inicial}(r), \quad (2.28)$$

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

Esta será a nova densidade eletrônica inicial para o processo seguinte, que é repetido até chegar à convergência, isto é, até que as densidades inicial e final difiram apenas por um pequeno valor pré-estabelecido. Obtida a convergência ficam determinados φ_{Rl} autoconsistentemente. Tendo φ_{Rl} , sua derivada $\dot{\varphi}_{Rl}$ e as condições de contorno P_l calculamos os parâmetros de potencial C_{Rl} , Δ_{Rl} (referidos ao centro e largura da banda) e Q_{Rl} (relativo à mistura).

Até aqui assumimos que a esfera R está isolada, uma vez que não estamos considerando no potencial resultante V_R , equação 2.24, o potencial das outras esferas. Desta forma se faz necessário introduzir as correções por não havermos considerado em cada esfera a distribuição de cargas nos vizinhos e também a contribuição eletrônica da

esfera situada no próprio sítio. Esta correção é dada pelo potencial de Madelung, escrito como [67]:

$$V_{Mad}^i = \sum_{j \neq i} \frac{2TDQ(j)}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{2TDQ(i)}{R_{WS}} \quad (2.29)$$

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

Na equação 2.29 o primeiro termo é o potencial da esfera de referência devido à interação coulombiana com as outras esferas e o segundo termo é o potencial da própria esfera de referência.

Na prática o cálculo de V_{Mad} é feito simultaneamente ao cálculo da parte atômica e seu efeito é deslocar a escala de energia, alterando a energia E_ν para $E_\nu + V_{Mad}$ e o parâmetro C (relacionado aos centros das bandas) para $C + V_{Mad}$.

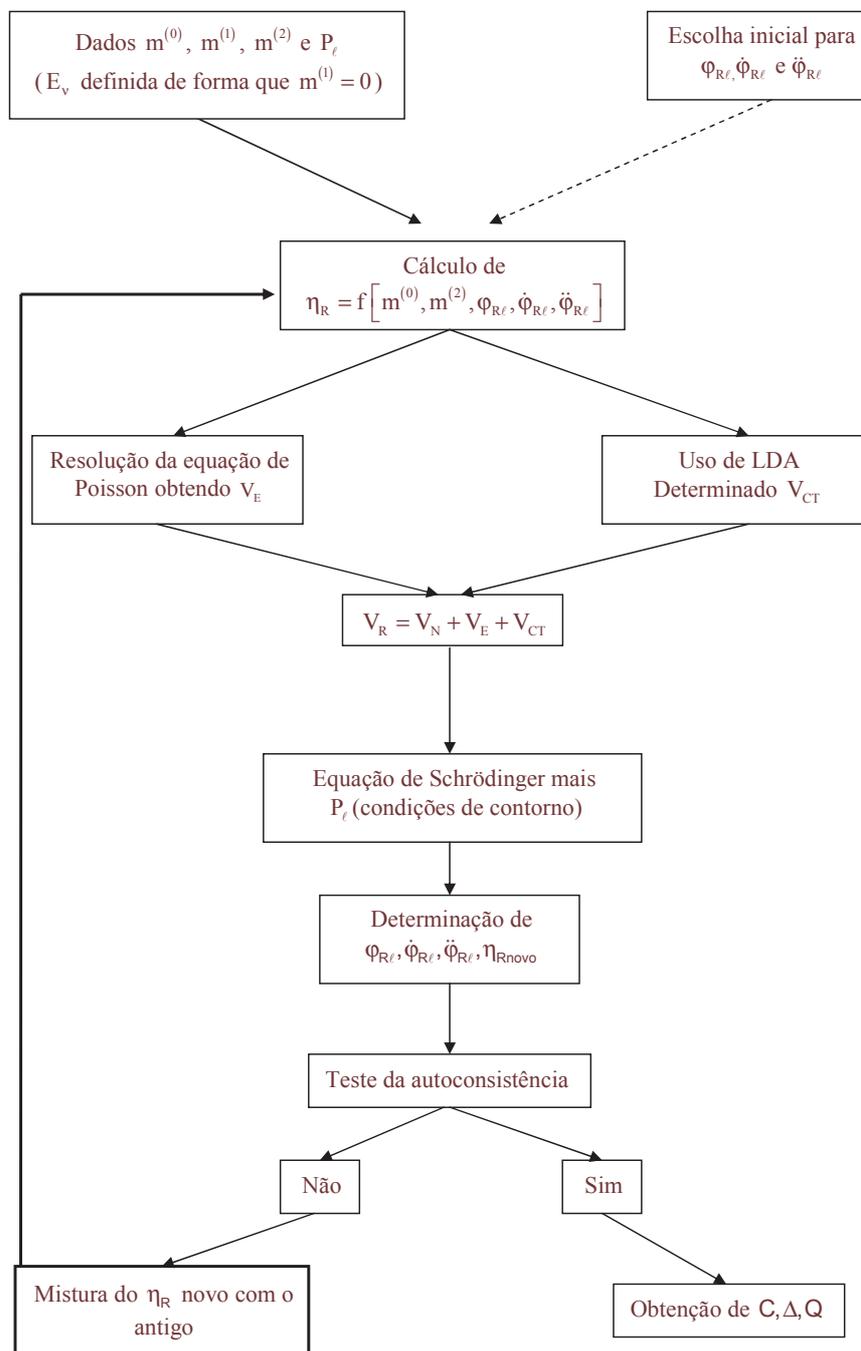


Figura 2.1: Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Atômica.

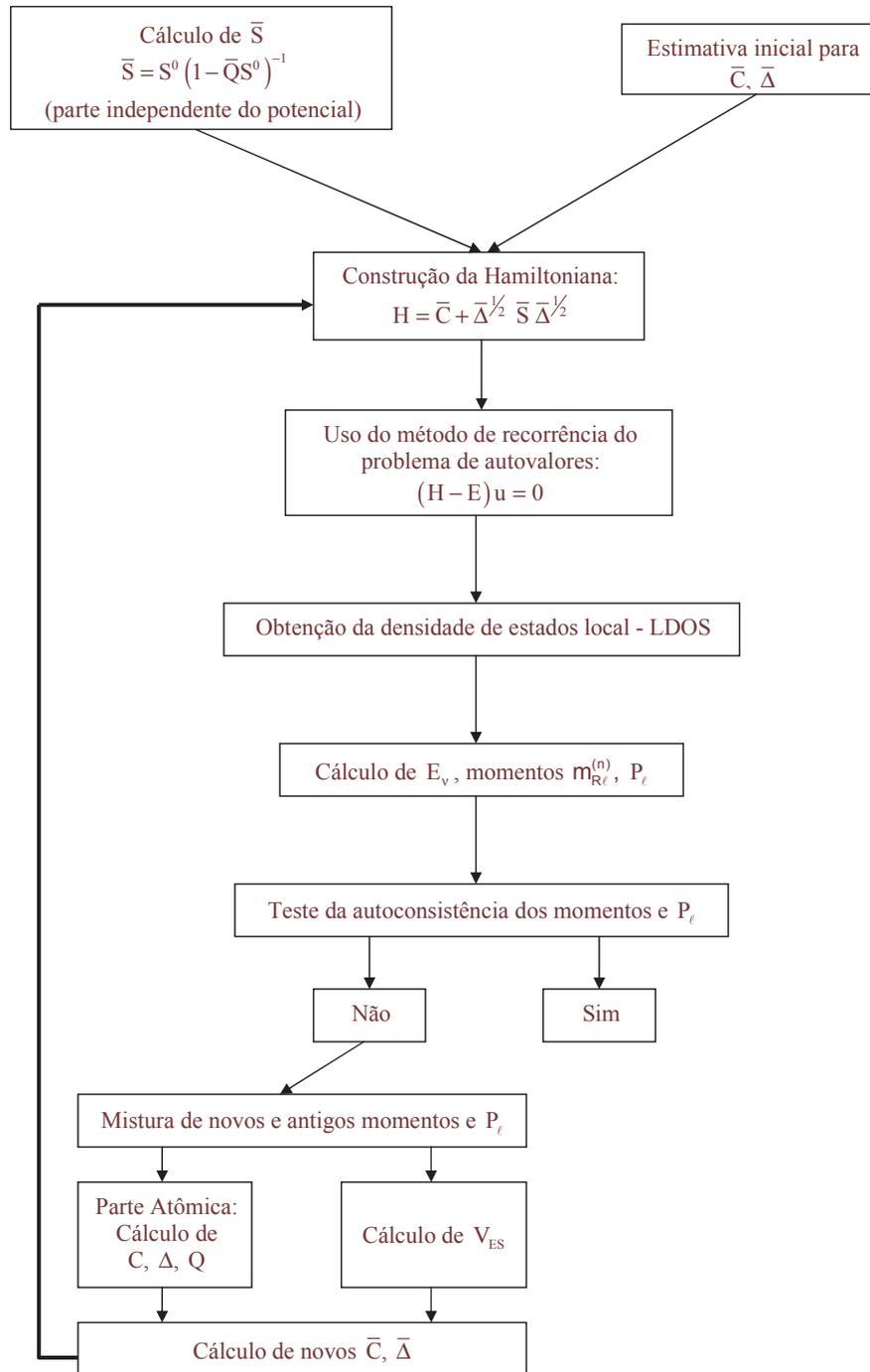


Figura 2.2: Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Geral.

2.2.3 Processo autoconsistente para sistemas metálicos bidimensionais

Conforme mencionamos na seção 2.2.1, o esquema do processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA é o mesmo para qualquer sistema metálico que se queira tratar, mas o potencial eletrostático (V_{ES}) e o nível de Fermi (E_F) devem ser determinados de acordo com o tipo de problema que está sendo estudado. Portanto, nesta seção, será descrito como estas quantidades são obtidas para o caso de superfícies metálicas.

No formalismo RS-LMTO-ASA, a estrutura do sistema metálico semi-infinito de superfícies é simulada através de um *cluster* com alguns milhares de átomos arranjados em vários planos atômicos paralelos ao plano cristalográfico que se deseja calcular (e.g. [001], [110] e [111]). Também é simulada uma região de vácuo, sendo esta formada por um ou dois planos de esferas vazias acima da superfície metálica. Devido à transferência de cargas, alguns elétrons são encontrados na região determinada pela camada de esferas vazias, e uma vez que a carga total deve ser conservada, considera-se que a camada da superfície está carregada positivamente, e a região da superfície comporta-se como um capacitor de placas paralelas, modificando o V_{ES} em sítios distantes da superfície e deslocando o E_F de uma constante que depende do valor da carga de transferência em torno da superfície [68, 69].

Para evitar que o nível de Fermi seja deslocado a cada iteração, redefine-se a escala de energia, de forma que o potencial seja zero em sítios distantes da superfície. Desta forma, no caso de superfícies, multicamadas e outros 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. Para tanto, subtraímos o potencial de todas as camadas por (V_{bulk}).

Cabe lembrar que a energia de Fermi (E_F) do material *bulk* é obtida utilizando a seguinte condição:

$$\sum_{RL} \int^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_V, \quad (2.30)$$

onde Q_V é a carga de valência.

Tendo-se fixado o nível de Fermi, podemos dentro do processo autoconsistente, calcular as densidades de estados locais (LDOS) e determinar a transferência de carga em cada sítio, inclusive nas esferas vazias.

Para sistemas cristalinos periódicos o V_{ES} é obtido pela soma de Ewald [68, 69], onde se considera a contribuição de multipolos do potencial mais a carga em cada esfera. Este cálculo é mais simples que o de sistemas bidimensionais, uma vez que no caso cristalino, a princípio, já se conhece o número de átomos não equivalentes do material. Para os sistemas bidimensionais, onde se tem 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 *et al.* [68, 69], para obter o potencial de Madelung e o valor de V_{ES} em cada sítio.

Para as camadas afastadas da superfície, são utilizados os parâmetros de potencial, $\bar{\Delta}^{1/2}$ e \bar{C} , do material *bulk*, para construir a Hamiltoniana, sendo, portanto, incluídas no cálculo autoconsistente somente as camadas próximas à superfície. Para a região de vácuo, próxima à superfície, em geral duas camadas de esferas vazias são suficientes para caracterização dessa região. Para as camadas de metais justapostas a superfície (MET(S-1), MET(S-2), etc., ver figura 2.3) inclui-se sucessivamente um número n de camadas de forma que os momentos da LDOS e os parâmetros P_l da n -ésima camada metálica incluída nos cálculos difiram dos momentos e dos parâmetros P_l do material *bulk*, por um pequeno valor pré-estabelecido.

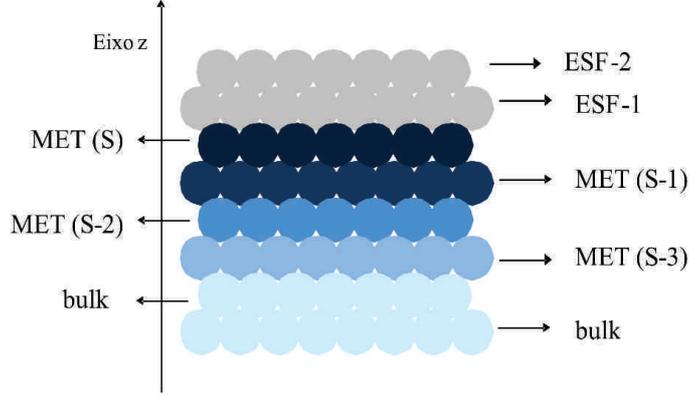


Figura 2.3: Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica perfeita (sem inclusão de defeitos).

2.2.4 Processo autoconsistente para um defeito isolado, em superfícies metálicas

No formalismo RS-LMTO-ASA, inicialmente realiza-se o processo autoconsistente para a superfície livre de defeitos isolados, tendo-se que o nível de Fermi não será modificado quando o defeito for introduzido no sistema. Definem-se também os valores dos potenciais eletrostáticos, cargas de transferência e parâmetros de potencial nos sítios distantes do defeito, os quais não são significativamente afetados pela sua presença.

Com a inclusão do defeito na superfície as transferências de carga ΔQ e os potenciais V_{ES} associados com a perturbação são definidos como a soma entre as cargas de transferência ΔQ_{local} e os potenciais $V_{ES_{local}}$ em cada sítio, e os seus valores para a superfície perfeita:

$$\Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local}, \quad (2.31)$$

$$V_{ES} = V_{ES_{sup}} + V_{ES_{local}}, \quad (2.32)$$

onde ΔQ_{sup} e $V_{ES_{sup}}$ indicam, respectivamente, as transferências de carga e os potenciais eletrostáticos obtidos para a superfície perfeita, enquanto que ΔQ e V_{ES} designam esses valores na presença de um defeito. Uma vez que o potencial eletrostático obedece ao

princípio de superposição, os valores de V_{ES} , associados com a transferência de carga ΔQ , podem ser escritos como uma soma de $V_{ES_{sup}}$ e $V_{ES_{local}}$.

Tomando como exemplo o caso de um *adátomo* em uma superfície, para simular o sistema toma-se uma superfície (inicialmente sem defeitos) e para a inserção do defeito, substitui-se o átomo aproximadamente central da camada ESF-1 por um *adátomo* (ver figura 2.4). Para construir a Hamiltoniana, toma-se uma estimativa inicial para os parâmetros de potencial no sítio do *adátomo* e para todos os outros átomos das diversas camadas mantêm-se os parâmetros de potencial obtidos para a superfície sem defeito. Esta etapa é denominada de *sítio único*. Em seguida, usa-se o método de recorrência para obter a LDOS, $N_{RL}(E)$, e integra-se esta quantidade até o nível de Fermi (ver equação 2.30) para encontrar a transferência de carga ΔQ . Assim, usando a equação 2.31 a transferência de carga ΔQ_{local} no sítio do *adátomo* pode ser facilmente determinada. Para que a carga do sistema seja conservada, o excesso de carga é colocado na primeira vizinhança do *adátomo* e o potencial eletrostático $V_{ES_{local}}$ no sítio do *adátomo* é determinado pela configuração da transferência de cargas resultante. Em seguida, $V_{ES_{sup}}$ é adicionado ao valor local do potencial, obtendo-se V_{ES} (equação 2.32). Para este potencial eletrostático, calculamos os novos parâmetros de potencial no sítio do *adátomo*. Misturam-se os novos e os antigos valores dos parâmetros de potencial no sítio do *adátomo* e usam-se os valores encontrados para obter uma nova Hamiltoniana, com a qual se calculam os novos valores para a LDOS no sítio do *adátomo*. Repete-se este procedimento, até a autoconsistência no sítio do *adátomo*.

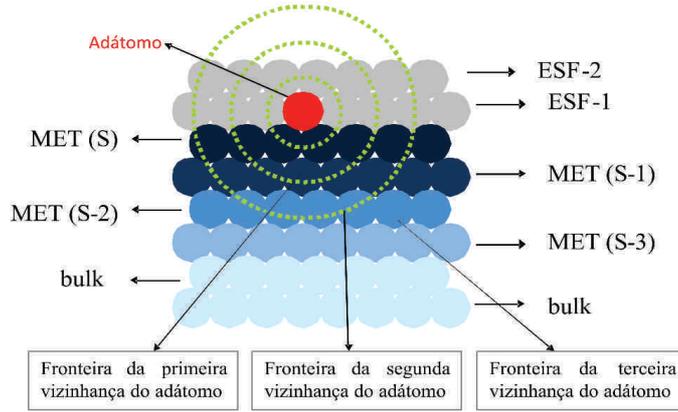


Figura 2.4: Representação esquemática de uma superfície genérica com a inclusão de um *adátomo* substitucional na camada de esferas vazias. Cálculo autoconsistente de *sítio único* no RS-LMTO-ASA.

A partir deste ponto, são incluídos nos cálculos todos os átomos inequivalentes que estejam na primeira vizinhança do *adátomo*. Utiliza-se, inicialmente, para o *adátomo*, os parâmetros convergidos no sítio único e para os primeiros vizinhos os parâmetros de potencial da superfície sem defeito. Encontra-se a LDOS para o *adátomo* e sua primeira vizinhança, assim como os novos momentos da LDOS e as novas transferências de cargas. Assume-se, inicialmente, que a carga extra foi originada da segunda vizinhança e, obtêm-se os novos potenciais V_{ES} para o *adátomo* e a primeira vizinhança com esta nova distribuição de cargas. Constrói-se uma nova Hamiltoniana e assim, sucessivamente, até a convergência do *adátomo* junto com a primeira vizinhança (ver figura 2.5). A inclusão de novas vizinhanças é submetida ao processo descrito acima e é continuada até uma vizinhança que não apresente influência do defeito.

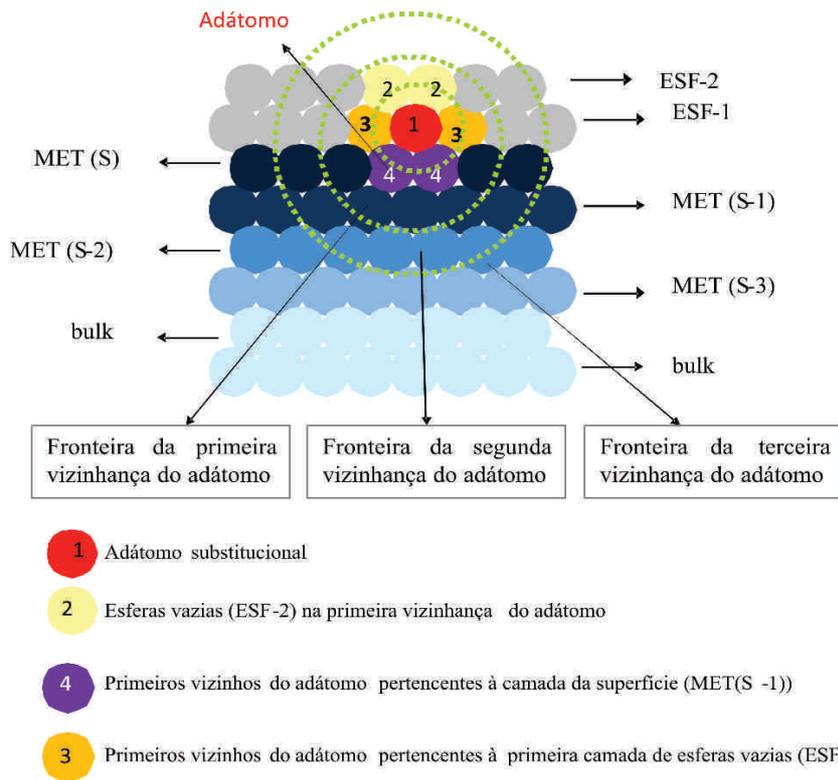


Figura 2.5: Representação esquemática de uma superfície genérica, com a inclusão de um *adátomo* substitucional na camada de esferas vazias e tendo-se este *adátomo* e seus primeiros vizinhos incluídos, de forma autoconsistente, nos cálculos RS-LMTO-ASA.

2.2.5 J_{ij} - Acoplamento de troca via o método RS-LMTO-ASA

Nesta seção, apresentamos como as integrais de troca inter-atômica (J_{ij}), associadas com as interações efetivas entre momentos magnéticos locais nos sítios i e j são calculadas usando o método RS-LMTO-ASA [70].

Sob condições apropriadas, podemos descrever as flutuações do spin de um elétron itinerante ferromagnético em termos da Hamiltoniana efetiva clássica de Heisenberg

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j \quad (2.33)$$

onde \hat{e} é um vetor unitário que indica a direção do momento no sítio i . As interações J_{ij} entre os pares podem ser obtidas a partir da energia necessária para executar rotações infinitésimas de ângulos opostos nas direções dos momentos magnéticos locais dos sítios i e j , respectivamente.

Dentro do método RS-LMTO-ASA, expressamos J_{ij} em termos das funções de Green que têm dimensão do inverso de energia. Usando a relação entre as verdadeiras e auxiliares funções de Green [71, 72] na representação ortogonal do LMTO-ASA, onde a segunda derivada da função potencial é zero, nós obtemos

$$J_{ij} = \frac{ImTr}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \left[\delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(E) \delta_j(E) G_{ji}^{\downarrow\downarrow}(E) \right], \quad (2.34)$$

onde o traço acima é dos índices do orbital, $G_{ij}^{\sigma\sigma}$ é o propagador para elétrons com spin σ entre os sítios i e j de uma configuração ferromagnética, e δ_i é uma matriz diagonal dos índices do orbital cujos elementos são

$$\delta_{li}(E) = \frac{C_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow} - C_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow} + (\Delta_{li}^{\downarrow} - \Delta_{li}^{\uparrow}) E}{(\Delta_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow})^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.35)$$

onde C_{li}^{σ} e Δ_{li}^{σ} são parâmetros de potencial do sítio i na representação ortogonal do LMTO-ASA [73] (ver Apêndice A), e $l = 0, 1$ e 2 está associado com os elétrons s, p e d .

A quantidade $\delta_i(E)$ possui unidade de energia e pode ser associada a um desdobramento de troca local dependente da energia no sítio i .

Com a equação 2.34 é possível obter J_{ij} através de métodos de primeiros princípios, como por exemplo, o RS-LMTO-ASA, que é capaz de determinar todas as funções de

Green e parâmetros de potenciais envolvidos. Como já mencionamos o procedimento do método RS-LMTO-ASA é completamente formulado no espaço real e não exige para o sistema simetria de translação, o que o torna eficiente para determinar interações de troca em estruturas metálicas complexas como cluster de átomos magnéticos em superfícies metálicas, foco deste trabalho.

No cálculo da interação de troca (“exchange”) J_{ij} via o método RS-LMTO-ASA uma determinada configuração magnética entre dois átomos é considerada estável contra rotações de spin quando a integral de $J_{ij} > 0$, enquanto que se $J_{ij} < 0$ este estado é instável, independentemente de qual tenha sido o estado inicial considerado, ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM).

2.2.6 Magnetismo não-colinear via o método RS-LMTO-ASA

Nesta seção, apresentamos como o magnetismo não-colinear é tratado no método RS-LMTO-ASA [36, 37]. Cabe ressaltar que na literatura há vários métodos onde a teoria do magnetismo não-colinear foi implementada para tratar sistemas periódicos e aglomerados livres [74, 75]. No entanto, poucos são os métodos capazes de tratar o ordenamento não-colinear de aglomerados adsorvidos em superfícies [76, 77, 78, 79]. Aqui nos focalizamos em detalhes específicos para tratar as densidades de magnetização no RS-LMTO-ASA e uma formulação mais geral referente ao magnetismo não-colinear pode ser encontrada na literatura [74, 80, 81].

Na aproximação LSDA, a densidade eletrônica é expressa através de uma matriz densidade (2x2), a qual pode ser escrita em termos da densidade de cargas não-magnética n e da densidade de magnetização \mathbf{m} , da seguinte forma:

$$\rho = (nI + \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})/2, \quad (2.36)$$

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

Conforme mostramos (no Apêndice B) no método de recorrência a densidade de estados local (LDOS), $N(E)$, onde “ E ” é a energia, é obtida por:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[G(E)], \quad (2.37)$$

onde G é a função de Green local dada por:

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad (2.38)$$

sendo H a Hamiltoniana.

De forma análoga à LDOS, a densidade de estados de spins polarizados pode ser expressa da seguinte forma,

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma G(E)]. \quad (2.39)$$

No caso de um arranjo magnético colinear, existe um eixo de magnetização global e a densidade magnética de estados pode ser calculada

$$m(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma_z G(E)], \quad (2.40)$$

usando somente elementos diagonais da função de Green, os quais podem ser obtidos via método de recorrência [62].

De acordo com a equação 2.39, para calcular uma densidade de magnetização não-colinear generalizada, deve-se fazer a princípio uma avaliação dos termos não-diagonais da função de Green. Com o uso do método de recorrência, os elementos não-diagonais da função de Green podem ser calculados executando vários procedimentos de recorrência, a partir de combinações lineares dos orbitais *muffin-tin*, cuidadosamente selecionadas [62, 82] ou executando um conjunto de cálculos de recorrência [83, 84]. Porém, o cálculo dos termos não-diagonais possui um custo computacional bastante elevado, sendo, portanto, evitado nesta aproximação.

Para um sistema de spins polarizados, pode-se, dentro de cada esfera atômica, determinar um eixo de quantização de spin local, se a densidade de magnetização for aproximada de forma que interações não-colineares sejam consideradas. Em princípio deveria ser então possível girar a matriz de densidade de spin num espaço de spin de forma que o eixo do spin local seja diagonal com z . Então a densidade magnética de estados pode ser calculada a partir da equação 2.40, onde, apenas os termos diagonais da função de Green são usados. Para determinarmos os ângulos necessários para a rotação da matriz de densidade, a direção do eixo de spin local precisa ser conhecida.

De acordo com as equações 2.39 e 2.40, desde que σ_z seja diagonal, $m_z(E)$ pode ser obtido usando-se somente elementos diagonais da função de Green. Então, se efetuarmos rotações que diagonalize σ'_x e σ'_y , assim $m_x(E)$ e $m_y(E)$ podem ser obtidos e isso nos permitiria finalmente construir $m(E)$.

Para isto pode ser mostrado que uma rotação na forma de uma transformação unitária, U , aplicada ao Hamiltoniano, $H' = UHU^\dagger$, transforma a função de Green do mesmo modo, desta forma, tem-se que $G' = UGU^\dagger$. Usando a propriedade unitária $U^\dagger U = 1$ e o fato de que permutações cíclicas de multiplicações de matriz conservam o traço do produto, a densidade magnética generalizada de estados, equação 2.39, pode ser escrita como

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma U^\dagger U G U^\dagger U] = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma' G'], \quad (2.41)$$

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

Escolhendo as matrizes unitárias U_1 e U_2 que torna σ'_x e σ'_y diagonais, $m_x(E)$ e $m_y(E)$ podem ser calculados pelos elementos diagonais de G . Estas transformações correspondem às rotações de spin

$$\sigma'_x = U_1 \sigma_x U_1^\dagger = \sigma_z \quad (2.42)$$

e

$$\sigma'_y = U_2 \sigma_y U_2^\dagger = \sigma_z. \quad (2.43)$$

Uma transformação unitária U_3 que tornar σ'_z diagonal (matriz identidade) também pode ser definida.

O Hamiltoniano pode ser dividido em duas partes, uma spin-independente, H^0 , e outra parte \mathbf{B} , spin-dependente, análogo ao que se fez na equação 2.6,

$$H = H^0 \mathbf{1} + \mathbf{B} \cdot \sigma. \quad (2.44)$$

Se uma transformação unitária for realizada no Hamiltoniano, somente a parte dependente do spin será afetada, de forma que

$$H' = H^0 \mathbf{1} + \mathbf{B} \cdot U \sigma U^\dagger. \quad (2.45)$$

Assim, os elementos de matriz do Hamiltoniano podem ser escritos usando agora parâmetros do LMTO, na maioria, numa representação localizada na primeira ordem de aproximação. O índice dos sítios e o índice dos orbitais dos elementos de matriz são representados pela a subscrição $Q = RL$, o índice que denota a parte spin-independente dos parâmetros de potencial é representado pelo sobrescrito 0 e o índice da parte spin-dependente é representado pelo sobrescrito 1. Os elementos de matriz da parte spin-independente do Hamiltoniano (H^0) podem ser representados como:

$$H_{QQ'}^0 = \bar{C}_Q^0 + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \cdot \mathbf{m}_{Q'} \quad (2.46)$$

e a parte spin-dependente pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{QQ'} = & \left(\bar{C}_Q^1 + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} \right) \mathbf{m}_Q \\ & + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_{Q'} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \times \mathbf{m}_{Q'}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Com o Hamiltoniano formado por estes elementos de matriz, o método de recorrência, pode ser agora usado em três momentos sucessivos, para as transformações unitárias U_1 , U_2 e U_3 , para obter $m_x(E)$, $m_y(E)$, e $m_z(E)$. E integrando os componentes da densidade de estados de spins polarizados até o nível de Fermi, a direção do eixo de spin local pode ser então obtida.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos nossos resultados referentes ao estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) sobre a superfície de Pt(111). Conforme já mencionamos, os cálculos foram realizados utilizando o método RS-LMTO-ASA, descrito no capítulo anterior.

Para efetuarmos cálculos de defeitos em superfícies, dentro da abordagem do método RS-LMTO-ASA, inicialmente realizamos o cálculo autoconsistente para a Pt “*bulk*” (seção 3.1.1), determinando o nível de Fermi e os parâmetros de potencial do material “*bulk*”. Posteriormente fazemos o cálculo para superfície livre (sem defeitos) de Pt(111) (seção 3.1.2) e dando prosseguimento para nanoestruturas adsorvidas nesta superfície (seção 3.2).

Tendo como objetivo investigar os fatores que influenciam nas propriedades magnéticas de nanoestruturas $3d$ adsorvidas na superfície de Pt(111), realizamos cálculos para os seguintes sistemas: *adátomos* (seção 3.2.1), dímeros (seção 3.2.3), trímeros (lineares e triangulares) (seção 3.2.4) e nanofios (lineares e zig-zag, com até 7 átomos) (seção 3.2.5) destes elementos $3d$ em Pt(111). Para efeito de comparação realizamos também cálculos para impurezas $3d$ embebidas em Pt “*bulk*” (seção 3.2.2).

Em todos os casos calculamos os valores dos momentos de spin e orbital, com (OP) e sem polarização orbital (NO-OP), tomando a aproximação de segunda ordem para a Hamiltoniana, que incluem os termos $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$. Para os cálculos referentes ao magnetismo

não-colinear, o acoplamento spin-órbita não foi incluído na Hamiltoniana. Para todos os sistemas calculamos o acoplamento de troca (J_{ij}) entre os átomos e para o caso particular de dímeros investigamos como o acoplamento J_{ij} varia em função da distância entre os átomos. Referente aos detalhes computacionais, em todos os cálculos utilizamos o parâmetro de rede experimental da Pt e não incluímos efeitos de relaxação. Consideramos uma base com 9 orbitais por sítio (1 s , 3 p e 5 d) e usamos 21 níveis de recorrência. Em todos os cálculos utilizamos a aproximação LSDA com o potencial de correlação e troca de von Barth e Hedin [56].

Dada as especificidades de cada um destes sistemas e o grande número de trabalhos co-relacionados, existentes na literatura, citamos nas próximas seções os trabalhos da literatura que nos motivaram e que utilizamos para comparar com nossos resultados.

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

3.1.1 Estrutura eletrônica da Pt “*bulk*”

Para realizarmos o estudo da estrutura eletrônica da Pt “*bulk*”, simulamos uma rede cúbica de face centrada (fcc) com aproximadamente 7500 átomos e parâmetro de rede experimental de 3,920 Å.

Na Pt fcc “*bulk*” um determinado átomo do cluster é definido como a origem do sistema e a partir deste os vetores da base $\vec{r}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$, $\vec{r}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$ e $\vec{r}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$ são escritos, sendo que os demais pontos que formam a matriz derivam de operações de translação realizadas com esses vetores. O número de coordenação (primeiros vizinhos) do átomo central irá depender do tipo de rede a ser simulada (bcc, fcc ou hcp). Para o caso de uma rede fcc o número de primeiros vizinhos são 12, o de segundos vizinhos 6, o de terceiros vizinhos 24, etc. Na figura 3.1, tem-se um esquema desta estrutura.

Na figura 3.2 apresentamos um gráfico da densidade local de estados (LDOS - *Local Density of States*) da Pt “*bulk*”. Como esperado as bandas up e down são equivalentes

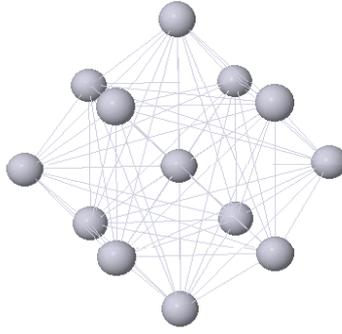


Figura 3.1: Esquema simplificado da estrutura eletrônica da Pt “*bulk*”. Tem-se uma rede cúbica de face centrada (fcc) com o átomo central e seus 12 primeiros vizinhos.

e, portanto, apenas as ocupações dos spins up são apresentadas.

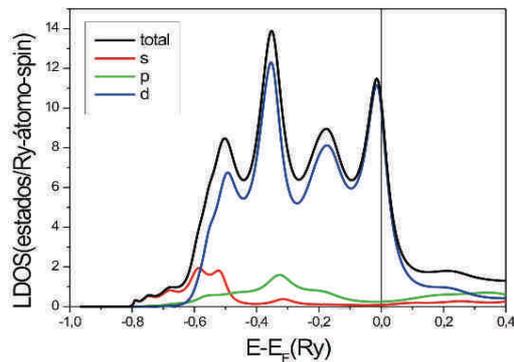


Figura 3.2: Densidade local de estados (LDOS) da Pt “*bulk*”.

Nossos resultados mostram que a Pt “*bulk*” apresenta uma elevada densidade de estados no nível de Fermi, o que segundo o critério de Stoner [85], caracteriza uma alta susceptibilidade magnética para este metal. Um problema relacionado a este assunto e de grande interesse em física básica e também bastante conhecido da literatura, é compreender os mecanismos básicos responsáveis pelas propriedades magnéticas de sistemas como o de impureza $3d$ embebida em Pt “*bulk*”, o que será apresentado na seção 3.2.2.

3.1.2 Estrutura eletrônica da superfície de Pt(111)

Para o cálculo da estrutura eletrônica da superfície de Pt(111), fixamos o nível de Fermi no valor obtido para a Pt “*bulk*”. Para a superfície de Pt, os potenciais nas esferas vazias (ESF-1 e ESF-2) e nos sítios de Pt na superfície (Pt(S)) e nas camadas subsequentes (denotadas por Pt(S-1), Pt(S-2) e Pt(S-3)) foram obtidos de forma autoconsistente. Para as demais camadas de Pt, os parâmetros de potencial usados na Hamiltoniana foram fixados nos valores obtidos para a Pt “*bulk*”. Vê-se então que esta superfície é constituída de seis planos calculados autoconsistente, e os demais sítios simulam a Pt “*bulk*” (ver figura 3.4).

Na figura 3.3, tem-se um esquema representando como os planos da superfície na direção [111] são simulados a partir da estrutura da Pt “*bulk*”. Vê-se que o plano intercepta os eixos x , y e z da rede nos pontos $1a$, $1a$ e $1a$. Os menores inteiros que possuem a mesma razão irão designar os índices da direção da superfície, ou seja, (111).

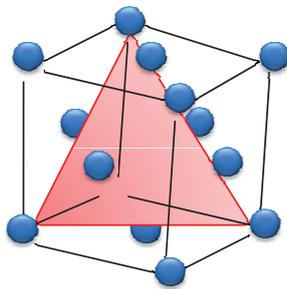


Figura 3.3: Plano traçado na direção [111] de uma rede fcc.

Em nossos cálculos utilizamos um *cluster* fcc com aproximadamente 5000 átomos e simetria tal que para um determinado plano da superfície de Pt na direção (111) é definido por $(x + y + z) = B.a$, onde B é igual a uma constante, e o plano seguinte, adjacente a este é caracterizado por possuir $(x + y + z) = B + 0.5a$, sendo “ a ” o parâmetro de rede experimental da Pt.

Para o citado sistema ordenamos os planos da superfície de Pt na direção (111)

da seguinte forma: os planos $(x + y + z) = B - 1.0a$ e $(x + y + z) = B - 0.5a$, são compostos por esferas vazias, denotadas por ESF-1 e ESF-2, respectivamente, e o plano justaposto a estes, em $(x + y + z) = B.a$, composto por átomos de Pt, denotado por Pt(S) e sob este vários outros planos de Pt denotados por Pt(S-1) para $(x + y + z) = B + 0.5a$, Pt(S-2) para $(x + y + z) = B + 1.0a$ e, assim, sucessivamente. Na figura 3.4, tem-se um esquema representando os planos que formam a superfície de Pt(111).

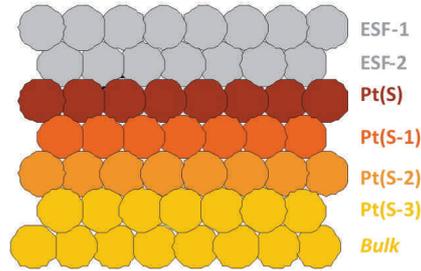


Figura 3.4: Esquema dos planos da superfície de Pt (fcc) na direção [111].

Na figura 3.5 apresentamos as LDOS dos planos Pt(S), Pt(S-1), Pt(S-2) e Pt(S-3) para a superfície de Pt(111). Note-se que para todos os planos o valor da LDOS no nível de Fermi é alto, indicando, segundo o critério de Stoner [85], que esta superfície apresenta uma elevada susceptibilidade magnética análogo a Pt “*bulk*”.

Como se pode ver na figura 3.5, os átomos da camada Pt(S) da superfície de Pt(111) apresentam uma LDOS bem diferente da Pt “*bulk*” (figura 3.2), uma vez que a largura da banda d é mais estreita devido ao menor número de coordenação dos átomos da superfície. Impurezas em superfícies podem ser afetadas por estas mudanças estruturais e, portanto, favorecendo o seu magnetismo. Desta forma, é interessante investigar se há um aumento no momento magnético dos elementos $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidos na superfície de Pt(111), com relação às impurezas $3d$ embebidas em Pt “*bulk*”.

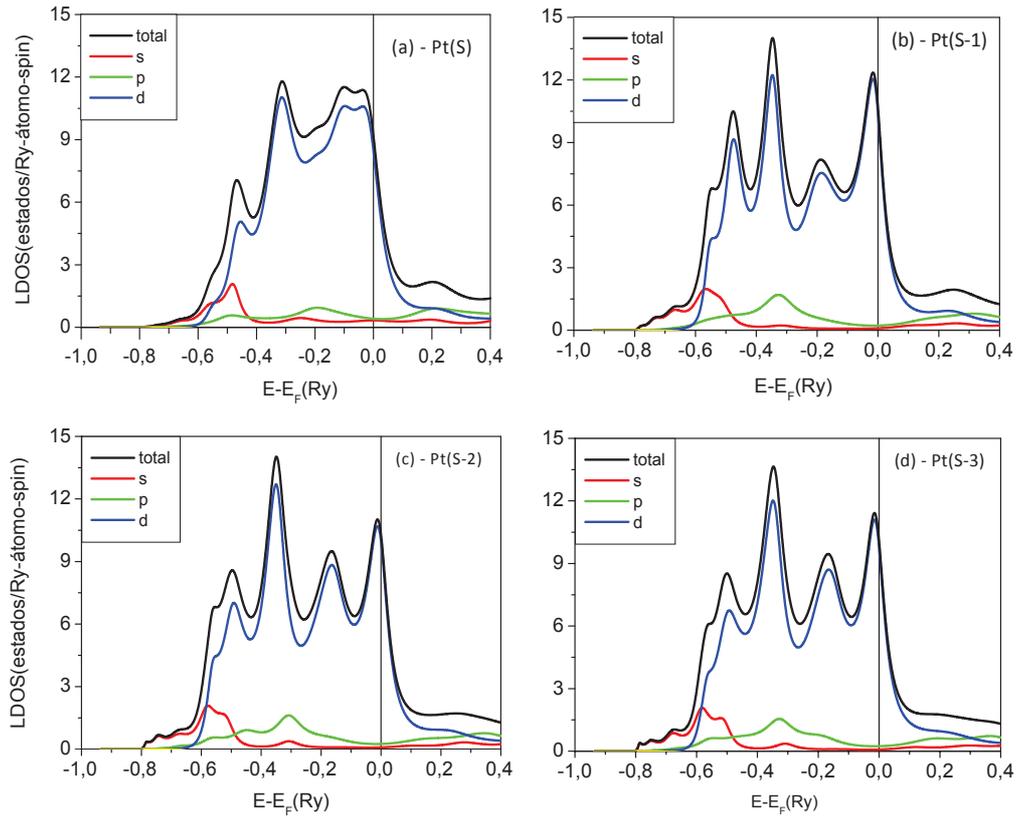


Figura 3.5: Densidade local de estados (LDOS), para (a) um sítio do plano Pt(S), (b) um sítio da camada Pt(S-1), (c) para as camadas seguintes Pt(S-2) e (d) Pt(S-3) da superfície de Pt(111).

No plano Pt(S-1) da superfície de Pt(111), vemos que a banda d da LDOS é mais larga que a do plano superior (Pt(S)) e, nota-se também que a perturbação introduzida pela mudança no número de coordenação do metal de superfície com relação ao metal “*bulk*” decai rapidamente a partir desta camada da superfície. A LDOS para a terceira camada (Pt(S-2)) e para a camada seguinte, denominada de Pt(S-3), tendem a forma da LDOS da Pt “*bulk*”.

3.2 Nanoestruturas de metais $3d$ adsorvidas em Pt(111)

3.2.1 *Adátomos* de metais $3d$ em Pt(111)

Nesta seção é apresentado um estudo das propriedades magnéticas de *adátomos* $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidos na superfície de Pt(111). Para efeito de comparação na seção 3.2.2 mostramos também resultados para impurezas $3d$ embebidas em Pt “*bulk*”, onde o objetivo principal é tentar compreender como os diferentes aspectos estruturais interferem no comportamento magnético destes sistemas.

Relacionado a este estudo citamos alguns trabalhos da literatura.

Cálculos *ab initio*, via o método Korringa-Kohn-Rostoker - Função de Green (KKR-GF), do momento magnético de spin para átomo individual de metais de transição $3d$ embebidos em Pd e Pt “*bulk*” ou depositado sobre a superfície de Pd e Pt na direção (001), determinaram um comportamento magnético análogo para os dois hospedeiros, tendo-se elevados momentos de spin para os sítios dos metais Cr, Mn, Fe, Co e Ni [34] (ver figura 3.6). Neste mesmo trabalho comparou-se tal comportamento com o de *adátomos* $3d$ sobre outros substratos, como a Ag(001) e Cu(001), onde se verificou um comportamento análogo para os *adátomos* de Cr, Mn, Fe e Co, mas o Ni apresentou-se não magnético quando adsorvido na superfície de Cu(001) (ver figura 3.6).

Tal comportamento da diminuição dos momentos para os *adátomos* sobre o Cu(001) pode ser explicado pelo fato do Cu ter um parâmetro de rede aproximadamente 10% inferior ao da Ag, o que leva a um considerável aumento da hibridização $sp - d$ dos

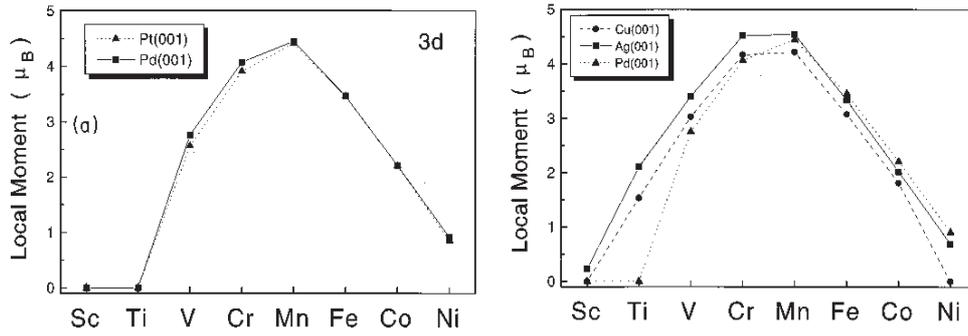


Figura 3.6: Comparação dos momentos magnéticos locais de spin para *adátomos* 3d em diferentes superfícies metálicas Pt(001), Pd(001), Cu(001) e Ag(001) [34].

adátomos com o substrato.

Referente ao momento orbital para *adátomos* 3d sobre diferentes substratos há cálculos via o método KKR-GF, onde se determinou para os sítios dos *adátomos* 3d em Ag(001) e Au(001) elevados valores para os momentos orbitais no caso do Fe e Co, inferiores a estes para o Ni, e para o Cr e Mn foram obtidos momentos orbitais aproximadamente nulos [35, 86], (ver figura 3.7).

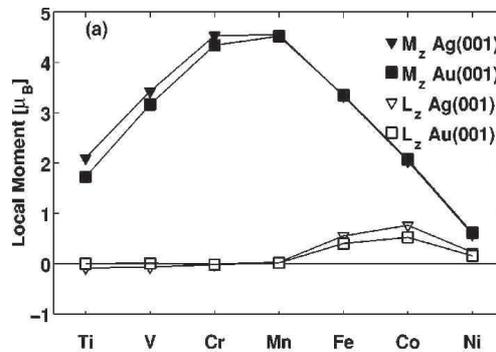


Figura 3.7: Momento de spin e orbital para *adátomos* 3d em Au(001) e Ag(001) [35].

Para o Cu(001) como substrato, resultados teóricos via o RS-LMTO-ASA indicam um momento orbital extremamente elevado para o *adátomo* de Co, com um valor comparável ao momento de spin [13].

No caso da Pt(111) como substrato, como já dito no capítulo 1, estudos experimentais e teóricos revelam valores extremamente elevados para o momento orbital nos sítios de Co [1, 3, 14, 25, 26]. Para o Fe em Pt(111) resultados teóricos [31, 87] indicam um elevado momento orbital no sítio do Fe, corroborando com a elevada energia de anisotropia (MAE) observada experimentalmente para baixas coberturas de Fe sobre a Pt(111) [88-90]. No entanto, para *adátomos* de Ni, Cr e Mn sobre a Pt(111) não encontramos na literatura resultados referentes aos seus momentos magnéticos.

Em nossos cálculos via o método RS-LMTO-ASA para os momentos magnéticos de spin e orbital, foram adotadas duas aproximações, a saber, sem polarização orbital (NO-OP) e com polarização orbital (OP). É importante destacar que na literatura há relatos de que os resultados experimentais dos momentos magnéticos orbitais estão em boa concordância com os resultados obtidos teoricamente entre os valores de momentos orbitais NO-OP e OP [66].

Na figura 3.8, análogo ao apresentado na seção 2.2.4, tem-se uma representação da estrutura de um *adátomo* sobre a superfície de Pt(111). A esfera vermelha representa um átomo de metal de transição $3d$ depositado sobre o plano superior da superfície de Pt, as várias camadas Pt(S), P(S-1), Pt(S-2) e Pt(S-3) representam os planos que formam a superfície de Pt(111). Em todos os cálculos incluímos a primeira camada de vizinhos Pt e esferas vazias em torno do *adátomo*.

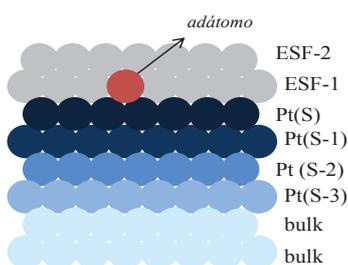


Figura 3.8: Representação da estrutura do sistema formado por um átomo $3d$ adsorvido na superfície de Pt(111).

Na figura 3.9 temos os valores obtidos via o RS-LMTO-ASA para o momento de spin e orbital no sítio dos *adátomos* 3*d* sobre a Pt(111). Verificamos que os momentos de spin seguem a mesma tendência obtida anteriormente [34] para *adátomos* 3*d* sobre a Pt(001), tendo-se que as pequenas diferenças devem-se aos diferentes números de coordenação das superfícies (001) e (111), tendo-se que um *adátomo* sobre a superfície fcc (001) apresenta 4 primeiros vizinhos Pt e sobre a superfície (111) 3 primeiros vizinhos Pt. No caso do Fe e Co nossos resultados estão em boa com os valores obtidos anteriormente na literatura [3, 91].

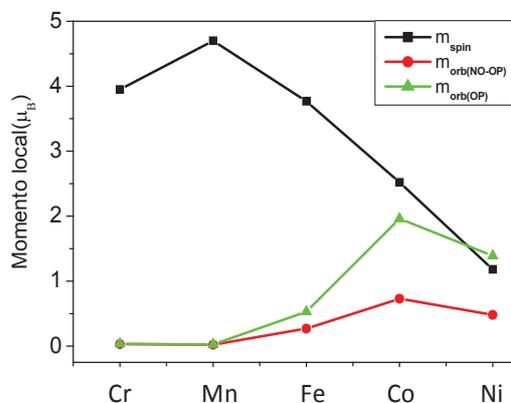


Figura 3.9: Momento magnético de spin e orbital NO-OP e OP (em μ_B) nos sítios dos *adátomos* 3*d* na superfície de Pt(111).

Com relação ao momento orbital nos sítios dos *adátomos* 3*d*, nossos resultados indicam que o Cr apresenta um momento pequeno ($-0.01\mu_B$) e Mn apresenta um momento orbital nulo. O Fe apresenta um momento elevado ($0.26\mu_B$ no-OP), comparado o valor do momento orbital para o Fe *bulk* ($0.08\mu_B$) [60]. Em concordância com resultados teóricos e experimentais anteriores [1, 3, 14, 25, 26], verificamos um momento orbital extremamente elevado para o *adátomo* de Co sobre a Pt(111) (ver figura 3.9), cabendo citar que o Co “*bulk*” apresenta um momento de $0.14\mu_B$ [60]. No caso do *adátomo* de Ni sobre a Pt(111) predizemos aqui um momento orbital bastante elevado, tendo-se que quando a polarização orbital é incluída no cálculo o valor do momento orbital apresenta-se superior ao valor do

momento de spin.

Para analisar nossos resultados, na figura 3.10 são apresentadas as LDOS dos *adátomos* de Cr, Mn, Fe, Co e Ni sobre a superfície de Pt(111).

Com exceção do Cr, em todos os outros casos as bandas up dos *adátomos* 3*d*, encontram-se quase que completamente ocupadas. Desta forma, para o Mn, Fe, Co e Ni os momentos de spin são determinados pela valência do *adátomo* e diminuem aproximadamente de $1\mu_B$ quando vamos na seqüência do Mn para *adátomos* com maior valência (Fe, Co e Ni). Os momentos de spin obtidos para os *adátomos* na figura 3.9 seguem essencialmente as regras de Hund referentes a átomos isolados com o momento mais elevado para o átomo do centro da série *d* (Mn).

As tendências referentes aos momentos orbitais calculados para os *adátomos* 3*d* em Pt(111) (ver figura 3.9) podem ser entendidas pelas LDOS apresentadas para estes sistemas (figura 3.10) usando-se o modelo proposto por Ebert [92]. Neste modelo obtém-se que o momento orbital (L_z) é dado por:

$$L_z \approx -\xi [n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)], \quad (3.1)$$

onde $n^\uparrow(E_F)$ e $n^\downarrow(E_F)$ são as LDOS no nível de Fermi para as bandas up e down, respectivamente, para o *adátomo* considerado. Segundo esta equação e observando as figuras para as LDOS verifica-se, por exemplo, que o Cr (figura 3.10(a)) apresenta uma LDOS no nível de Fermi igual a zero para spin down e não muito elevada para spin up, isto leva a um valor positivo para a diferença entre as LDOS up e down no nível de Fermi e, portanto, um momento orbital negativo e pequeno para o *adátomo* de Cr em Pt(111). No caso do Mn como *adátomo* tem-se que as LDOS up e down são praticamente nulas no nível de Fermi levando a um momento orbital nulo. Na seqüência, para os *adátomos* de Fe, Co e Ni, todos apresentam uma LDOS para as bandas up igual a zero no nível de Fermi e um valor elevado para as bandas down no nível de Fermi. Isto leva a um momento orbital positivo e maior para o Co, o qual apresenta o maior valor da LDOS down em E_F .

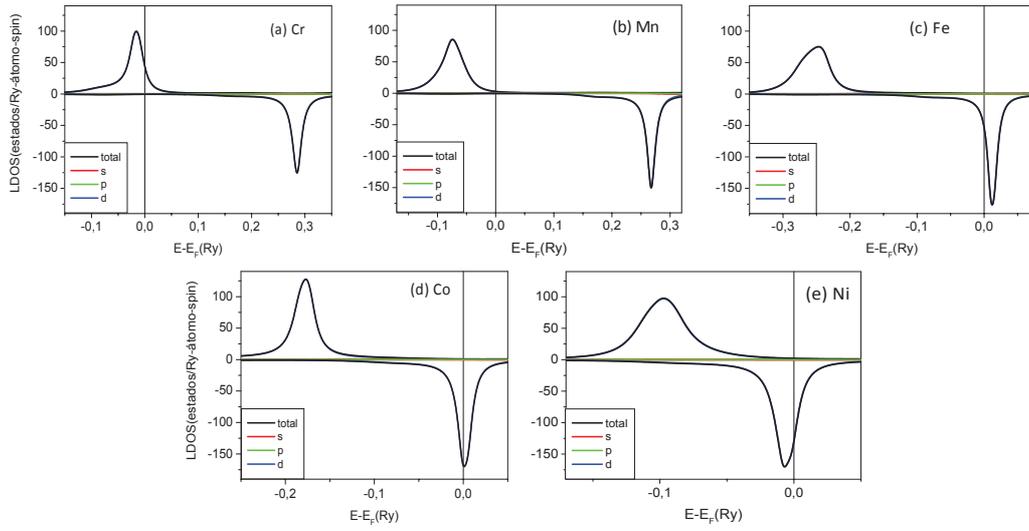


Figura 3.10: LDOS para os *adátomos* de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, em Pt(111).

Dada a alta susceptibilidade de spin da Pt, relacionada à elevada LDOS no nível de Fermi, espera-se que os *adátomos* magnéticos induzam momentos magnéticos na superfície de Pt(111). Este efeito foi extensivamente estudado para impurezas *d* em Pd “*bulk*” [93] e superfície [34, 45] e também em Pt [34].

Na tabela 3.1 mostramos os momentos magnéticos dos átomos de Pt sendo primeiros vizinhos dos *adátomos* e localizados na camada da superfície Pt(S) (figura 3.9). Pela tabela 3.1 nota-se que o Fe é o *adátomo* que induz um maior momento na Pt e o Mn induz um momento pequeno. Os momentos orbitais na Pt são em todos os casos muito pequenos e em torno de $0.01\mu_B$.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
<i>spin</i> NO-OP	-0.08	0.01	0.09	0.07	0.05

Tabela 3.1: Momento magnético induzido (em μ_B) nos sítios dos primeiros vizinhos Pt dos *adátomos* 3*d* na superfície de Pt(111), via o método RS-LMTO-ASA.

3.2.2 Impurezas de metais 3d em Pt “bulk”

Nesta seção são apresentados cálculos *ab-initio* da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas dos sistemas constituídos por impurezas substitucionais 3d embebidas em Pt “bulk”.

Um problema clássico relacionado ao comportamento magnético de impurezas 3d embebidas em Pt “bulk” é o do momento magnético gigante observado experimentalmente em impurezas de Fe e Co em Pd [45, 46, 94-98]. Medidas experimentais realizadas para impurezas de Fe e Co em hospedeiro Pd [96], indicam momentos magnéticos locais nos átomos de Fe e Co de $3.50\mu_B$ e $2.10\mu_B$, respectivamente. No entanto, devido à polarização dos átomos de Pd em torno das impurezas de Fe e Co, o momento total médio, associado com estas impurezas, são aproximadamente iguais a $12\mu_B$ e $10\mu_B$, respectivamente [94, 95]. Os trabalhos de A. M. Clogston *et al.* e P. A. Wolff [97, 98], concluíram que a ocorrência do momento magnético gigante nestes sistemas está relacionada com a elevada suscetibilidade magnética do hospedeiro Pd (associada a altos valores da LDOS no nível de Fermi). A estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas destes sistemas também foram estudadas teoricamente, via métodos de primeiros princípios [45, 99], concordando com os resultados experimentais. Dentro deste contexto e dada a similaridade entre os metais Pd e Pt, no que diz respeito às suas estruturas eletrônicas [100] e elevada susceptibilidade magnética, espera-se um comportamento análogo para o caso de metais de transição 3d embebidos na Pt “bulk”.

Para o estudo da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas das impurezas substitucionais 3d em Pt, utilizamos o cluster da Pt “bulk” e substituímos o átomo central de Pt por uma impureza dos metais Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Nestes cálculos não foram considerados efeitos de relaxação, a impureza e todos os átomos do cluster têm o mesmo raio de “Wigner-Seitz” fixado no valor do hospedeiro puro. O grande número de átomos do cluster e a posição escolhida para a impureza têm por objetivo anular os efeitos de superfície.

Apresentamos na figura 3.11 um esquema representando a estrutura do sistema

constituído por uma impureza $3d$ embebida em Pt “*bulk*” com seus 12 vizinhos mais próximos.

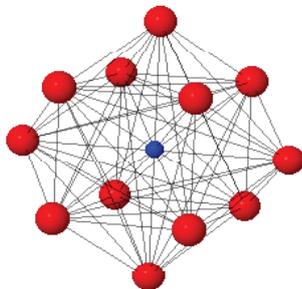


Figura 3.11: Esquema de uma impureza substitucional $3d$ em matriz fcc de Pt “*bulk*” com seus 12 primeiros vizinhos.

Na figura 3.12, tem-se o momento magnético de spin e orbital (NO-OP e OP) no sítio das impurezas $3d$ embebidas em Pt “*bulk*”. Os resultados obtidos, via o método RSLMTO-ASA, sugerem elevados momentos de spin nos sítios de Cr, Mn, Fe e Co, superiores aos momentos de spin destes metais como “*bulk*”, enquanto que para a impureza de Ni o momento é nulo. Referente ao momento orbital no sítio das impurezas $3d$ em Pt “*bulk*”, estes são muito pequenos para o Cr, Mn, Fe e Co e nulo para o Ni.

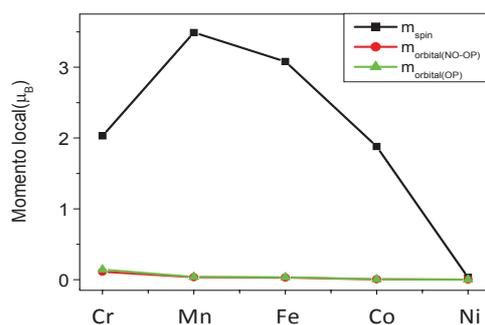


Figura 3.12: Momento magnético de spin e orbital (NO-OP e OP) (em μ_B) no sítio das impurezas substitucionais dos metais de transição $3d$ embebidas em Pt “*bulk*”.

Para comparação, na figura 3.13 são apresentados os momentos de spin e o momento orbital médio (obtido a partir da média dos momentos NO-OP e OP) no sítio dos *adátomos* e impurezas 3*d* em Pt.

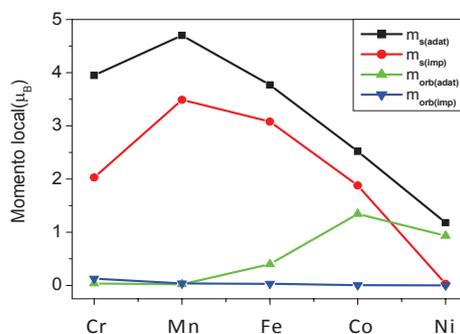


Figura 3.13: Momento magnético de spin e orbital médio das aproximações NO-OP e OP (em μ_B) no sítio das impurezas substitucionais dos metais de transição 3*d* embebidas em Pt “*bulk*” e para *adátomos* 3*d* em Pt(111).

Como esperado, em todos os casos os metais 3*d* apresentam um momento mais elevado como *adátomo* na superfície do que como impurezas embebidas em “*bulk*”, dado o menor número de coordenação na superfície (3).

Na figura 3.14 são apresentadas as LDOS das impurezas substitucionais de Cr, Mn, Fe, Co e Ni embebidas em Pt “*bulk*”. Com exceção do Ni, em todos os outros casos as bandas up e down das impurezas 3*d*, encontram-se deslocadas entre si, indicando para o sítio destes metais elevados momentos de spin, enquanto que na impureza de Ni o momento de spin é praticamente nulo, uma vez que o número de ocupações up é igual ao de ocupações down no nível de Fermi. Análogo ao verificado para os *adátomos* em Pt(111), para as impurezas em Pt “*bulk*” tem-se que as bandas up para o Mn, Fe, Co e Ni encontram-se quase que totalmente ocupadas e os momentos de spin são determinados pela valência da impureza, resultando na seqüência decrescente de momento, que vai da impureza de Mn à de Fe, Co e Ni.

Comparando as LDOS dos *adátomos* 3*d* sobre a superfície de Pt(111) (figura

3.10) com as LDOS das impurezas $3d$ embebidas em Pt “*bulk*” (figura 3.14), nota-se que as bandas up e down das LDOS dos *adátomos* são bem mais elevadas e estreitas que as ocupações das LDOS das impurezas, o que justifica o fato do momento de spin no sítio dos *adátomos* serem maiores que o momento local no sítio das impurezas. Nota-se ainda que a diferença entre a LDOS no nível de Fermi para as bandas up e down das impurezas é muito inferior aos valores obtidos no caso dos *adátomos*, justificando os valores pequenos de momento orbital obtidos.

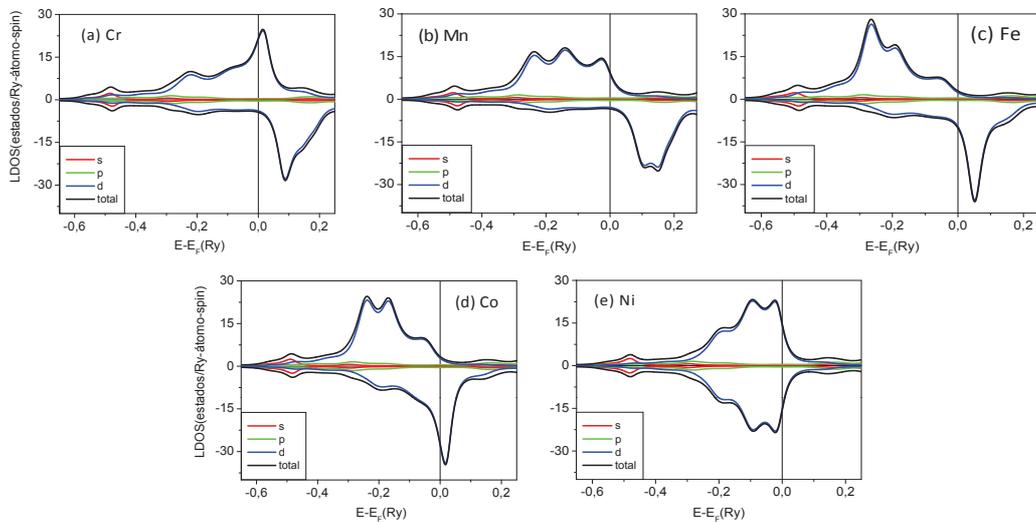


Figura 3.14: LDOS das impurezas de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, embebidas em Pt “*bulk*”.

Referente ao momento induzido nos sítios de Pt na vizinhança da impureza, na tabela 3.2 apresentamos os valores obtidos, via o RS-LMTO-ASA, até a terceira camada de vizinhos. Note-se que o Fe e o Co são os metais que induzem um maior momento nos sítios de Pt em torno da impureza e o momento total relacionado (momento na impureza mais o momento induzido na Pt), incluindo até a terceira camada de vizinhos, é de $4.64\mu_B$ para o Fe e $3.14\mu_B$ para o Co. Estes valores mostram a mesma tendência de uma grande polarização em torno da impureza $3d$, mas os valores são inferiores ao observado para impurezas de Fe e Co em Pd.

	n	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1 ^a <i>camada</i> de Pt	12	-0.03	0.02	0.08	0.08	0.00
2 ^a <i>camada</i> de Pt	6	0.005	0.01	0.02	0.01	0.00
3 ^a <i>camada</i> de Pt	24	0.002	0.01	0.02	0.01	0.00

Tabela 3.2: Momentos magnéticos de spin induzidos (em μ_B) nos sítios da 1^a, 2^a e 3^a camadas de vizinhos Pt em torno das impurezas $3d$, via o método RS-LMTO-ASA. n denota o número de átomos de Pt em cada camada de vizinhos.

3.2.3 Dímeros de metais $3d$ em Pt(111)

No estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas, um dos parâmetros-chaves é a interação magnética entre os átomos constituintes de uma nanoestrutura. Esta interação pode ser devido ao acoplamento direto ou indireto assim como mediada via o substrato, no caso de nanoestruturas adsorvidas em superfícies. Dependendo da intensidade e sinal da interação de troca, a nanoestrutura pode ter um comportamento ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) ou uma estrutura de spin complexa, não-colinear.

Recentemente tornou-se possível medir experimentalmente a interação magnética entre átomos individuais, tendo-se resultados experimentais para Co como *adátomos* sobre substratos metálicos [101] e para cadeias lineares de Mn [102].

Com relação às investigações teóricas de aglomerados depositados em superfícies metálicas, a maioria destes trabalhos focaliza-se em estudos escalar relativísticos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) ou em modelos de Hamiltonianas “*Tight-Binding*” parametrizadas [103-106]. Há também métodos que incluem a influência do acoplamento spin-órbita, permitindo assim acesso ao momento magnético orbital [13] e anisotropia magnética [1, 3, 14, 25, 26, 86, 107]. No entanto, teoricamente pouca atenção foi dada ao cálculo do acoplamento de troca, J_{ij} , entre os sítios de átomos isolados ad-

sorvidos em superfícies metálicas [26, 36-38].

Para o caso de substratos diferentes da Pt, utilizando o método RS-LMTO-ASA, cálculos da interação de troca para dímeros, como primeiros vizinhos, $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) em Cu(001) [38], mostram que o arranjo FM é estável para os dímeros de Fe, Co e Ni ($J_{ij} > 0$), mas instável para o caso do Cr e Mn ($J_{ij} < 0$). Sendo o arranjo AFM estável para os dímeros de Cr e Mn sobre o Cu(001). De forma análoga e utilizando o mesmo método verificou-se que o Fe e Co apresentam um acoplamento FM sobre o Cu(111), o Cr e Mn um acoplamento AFM sobre o Cu(111) [36, 37] e para dímeros de Cr adsorvidos sobre o Au(111) também se verificou um arranjo AFM [38].

Nesta seção, é apresentado um estudo das propriedades magnéticas de dímeros de metais $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), via o método RS-LMTO-ASA, onde o objetivo principal foi investigar como estas propriedades, incluindo a interação de troca, J_{ij} , entre os sítios dos dímeros, são modificadas quando variamos a distância entre seus sítios de primeiro a quinto vizinhos. Desta forma, pode-se avaliar o alcance da interação entre os átomos sobre o substrato Pt(111) e para qual distância os dímeros passam a apresentar comportamento magnético análogo ao *adátomo*.

Como citado na seção 2.2.5, no cálculo da interação de troca (“exchange”) J_{ij} via o método RS-LMTO-ASA uma determinada configuração magnética entre dois átomos é considerada estável contra rotações de spin quando a integral de $J_{ij} > 0$, enquanto que se $J_{ij} < 0$ este estado é instável, independentemente de qual tenha sido o estado inicial considerado, FM ou AFM.

Os cálculos do acoplamento de troca (“exchange”) J_{ij} entre os sítios dos dímeros $3d$ sobre a superfície de Pt(111) foram realizados variando a distância entre os átomos, de $2,77 \text{ \AA}$ (primeiros vizinhos) a $8,32 \text{ \AA}$ (referente à distância de quintos vizinhos na superfície). Na figura 3.15, tem-se um esquema representando estas distâncias, onde $d_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 2,77 \text{ \AA}$ é a distância entre primeiros vizinhos, $d_2 = a\sqrt{\frac{3}{2}} = 4,80 \text{ \AA}$ a distância entre segundos vizinhos e assim por diante, $d_3 = a\sqrt{2} = 5,54 \text{ \AA}$, $d_4 = a\sqrt{\frac{7}{2}} = 7,33 \text{ \AA}$ e $d_5 = \frac{3a\sqrt{2}}{2} = 8,32 \text{ \AA}$.

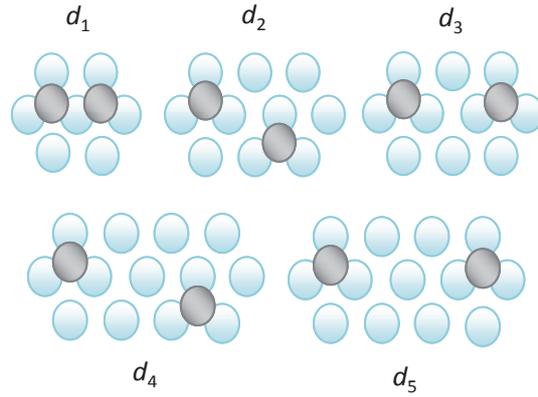


Figura 3.15: Representação das distâncias d_1 , d_2 , d_3 , d_4 e d_5 entre dois átomos de metais de transição $3d$ adsorvidos sobre um mesmo plano de uma superfície fcc na direção (111).

Inicialmente calculamos a condição de estabilidade J_{ij} para dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni sobre a Pt(111), tendo-se entre os átomos a distância d_1 de primeiros vizinhos. Conforme apresentado na figura 3.16(a), verificamos que o estado FM é estável para o Fe, Co e Ni ($J_{ij} > 0$), mas instável no caso do Cr e Mn ($J_{ij} < 0$). Portanto, para o Cr e Mn calculamos J_{ij} para uma configuração AFM e encontramos que este estado é estável com os valores para J_{ij} de $6.1 mRy$ e $3.0 mRy$ para o Cr e Mn, respectivamente.

Os momentos magnéticos de spin correspondentes para os dímeros $3d$ sobre a Pt(111), a uma distância d_1 , são apresentados na figura 3.16(b).

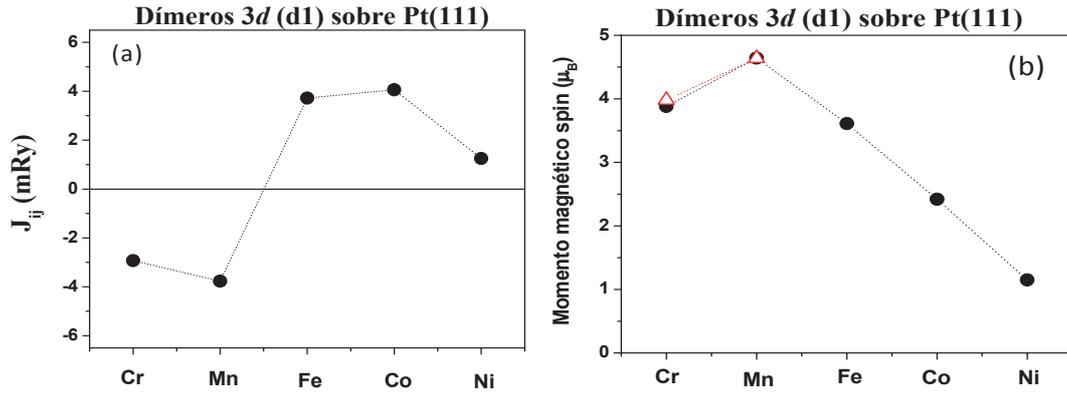


Figura 3.16: (a) J_{ij} ($mRy/\text{átomo}$) para dímeros $3d$ sobre a Pt(111), localizados a uma distância de primeiros vizinhos (d_1) (os cálculos foram realizados partindo de uma configuração FM). (b) Momentos magnéticos de spin (em μ_B) nos sítios dos dímeros d_1 , os valores correspondentes a configuração estável são apresentados como círculos e os triângulos para as configurações instáveis.

Dando prosseguimento realizamos cálculos para os dímeros $3d$ sobre a Pt(111) com diferentes distâncias entre os átomos. Na figura 3.17 apresentamos os valores de J_{ij} calculados partindo de uma configuração FM como função da distância, variando de d_1 a d_5 . Nota-se que a interação relevante refere-se ao caso em que os átomos estão a uma distância de primeiros vizinhos. Quando os sítios dos átomos $3d$ que constituem os dímeros são separados a distâncias de segundos, terceiros, quartos ou quintos vizinhos o valor de J_{ij} , torna-se oscilante em torno de zero.

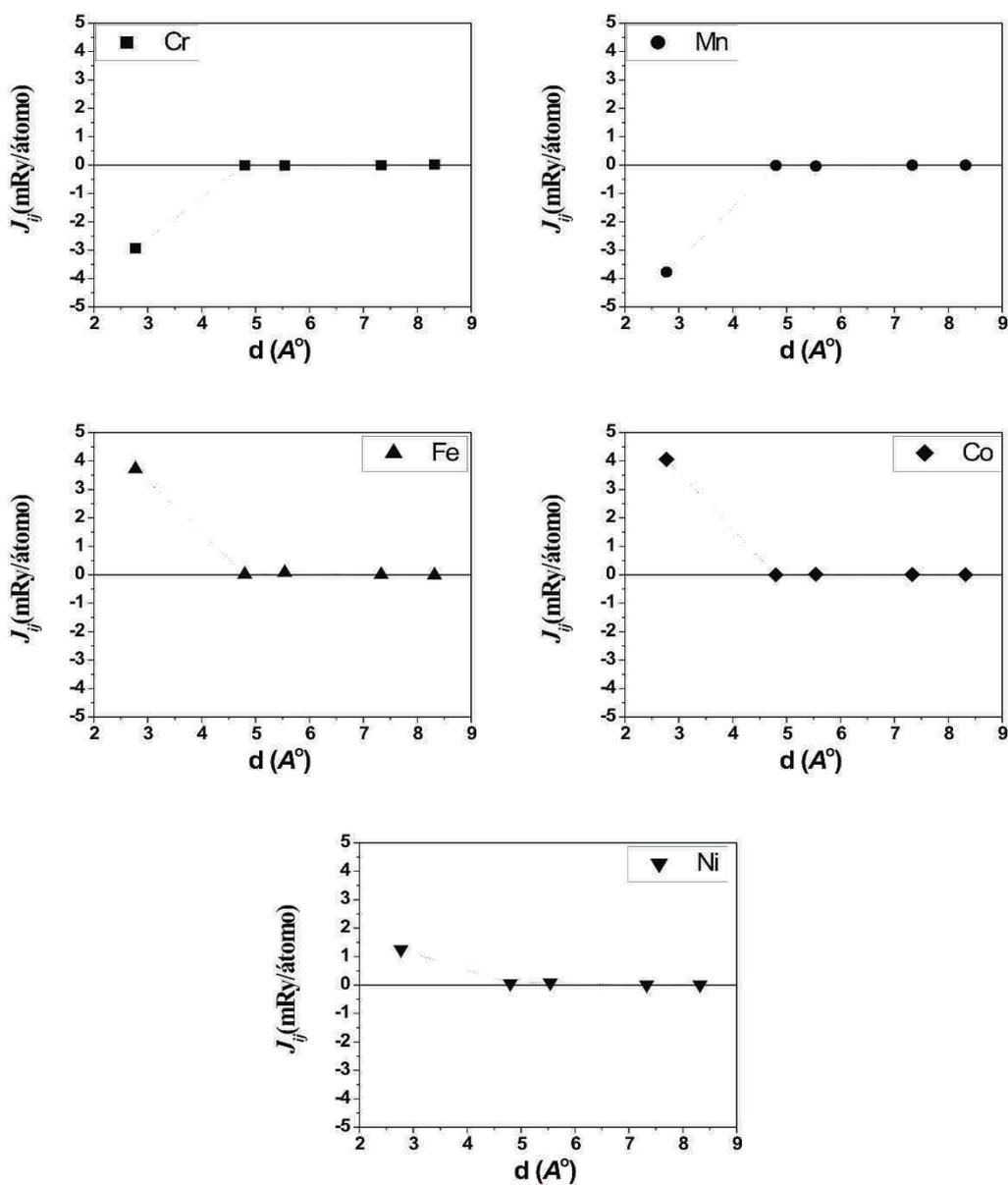


Figura 3.17: Interação de troca (“exchange”) J_{ij} ($mRy/\text{átomo}$) em função da distância entre os sítios dos dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, sobre a superfície de Pt(111).

Na figura 3.18, apresentamos o momento magnético de spin nos sítios dos dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni sobre a Pt(111) como função da distância.

Comparando aos *adátomos* sobre a Pt(111), nota-se que o momento magnético de spin local nos dímeros quando separados à distância d_1 é um pouco inferior ao momento obtido para o *adátomo*. À medida que se separa os dímeros o momento de spin em seus sítios tende rapidamente ao valor do momento de spin do *adátomo*.

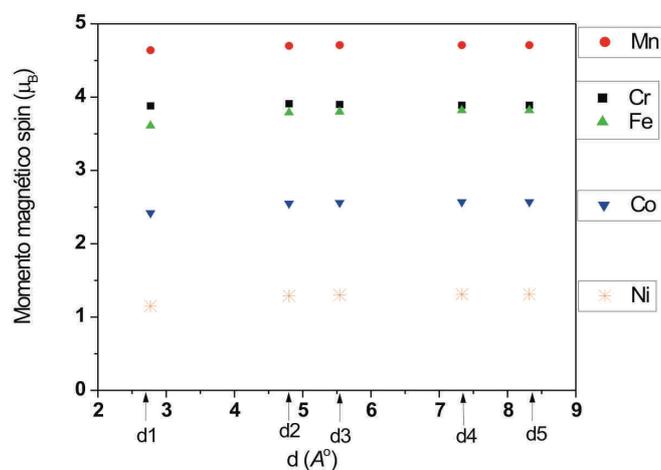


Figura 3.18: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ sobre a superfície de Pt(111), para as diferentes distâncias entre os átomos.

Os momentos induzidos na Pt são da mesma ordem dos obtidos para os *adátomos* e não são mostrados aqui.

Nas figuras 3.19 e 3.20, apresentamos o momento magnético orbital sem (NO-OP) e com polarização orbital (OP), respectivamente, nos sítios dos dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni sobre a Pt(111) como função da distância. Análogo ao momento de spin, para a distância d_2 ou distâncias maiores o momento orbital é bem próximo do obtido para o respectivo *adátomo*. No entanto, para os dímeros à distância d_1 verifica-se que o momento orbital é bastante reduzido se comparado com o valor obtido para os *adátomos*.

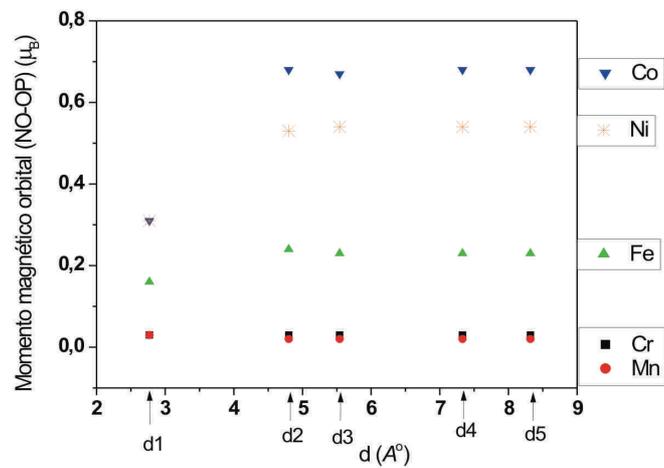


Figura 3.19: Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ na superfície de Pt(111).

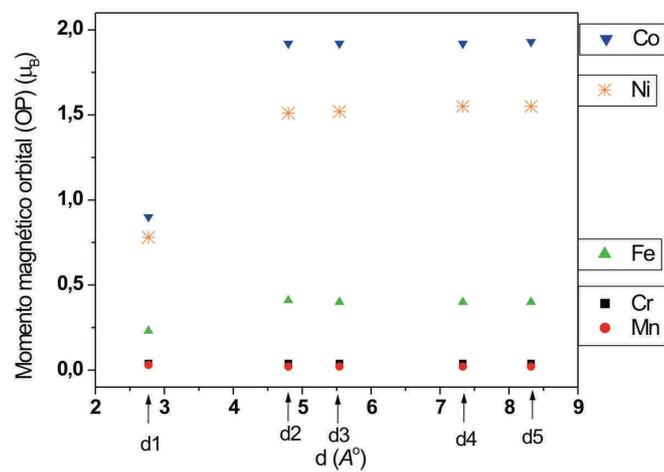


Figura 3.20: Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ na superfície de Pt(111).

Cabe ressaltar que no caso do dímero de Fe e Co (d_1) sobre a Pt(111), nossos resultados para o momento de spin e orbital estão em boa concordância com resultados experimentais e teóricos anteriores [3, 26, 31].

Nas figuras 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 e 3.25 apresentamos as LDOS para os dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, para as distâncias d_1 a d_5 entre os átomos.

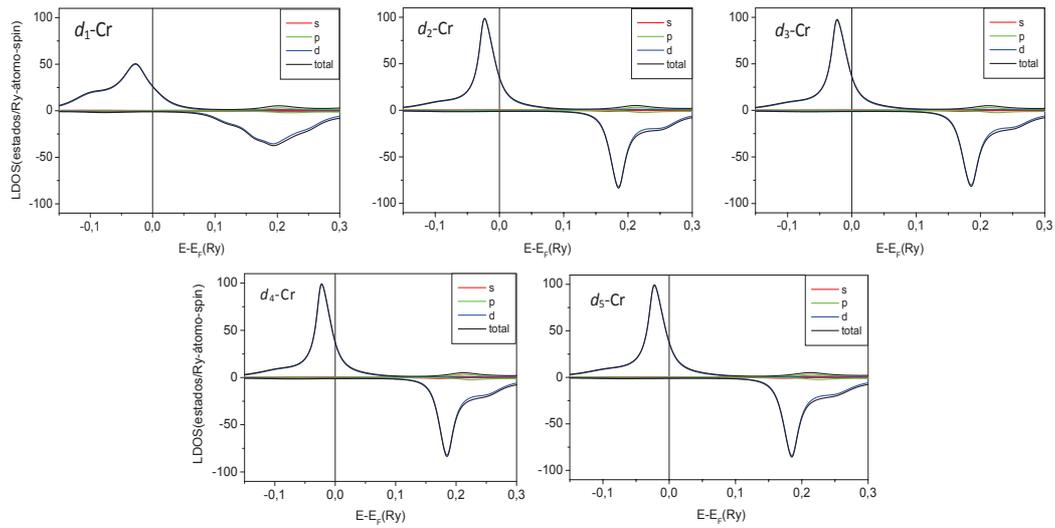


Figura 3.21: LDOS dos dímeros de Cr sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Cr.

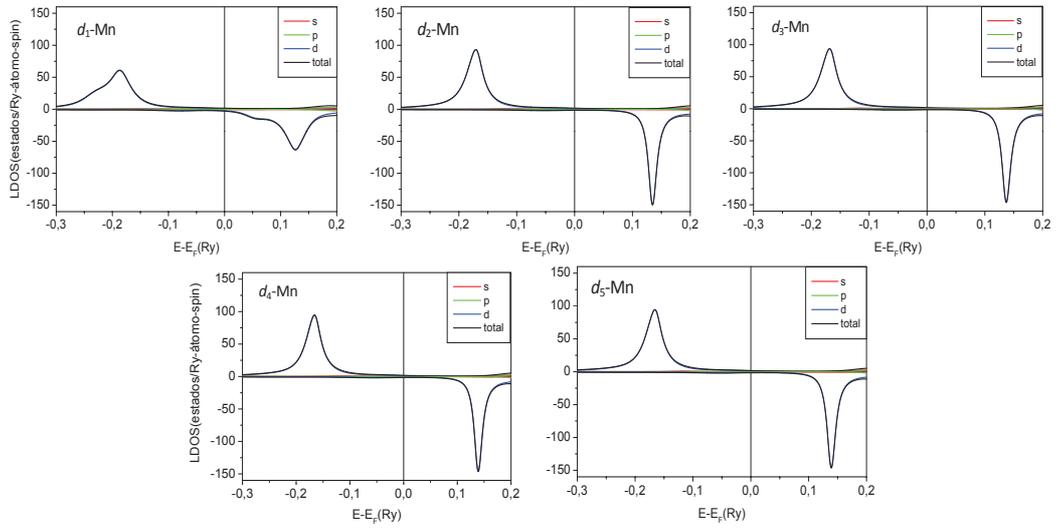


Figura 3.22: LDOS dos dímeros de Mn sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Mn.

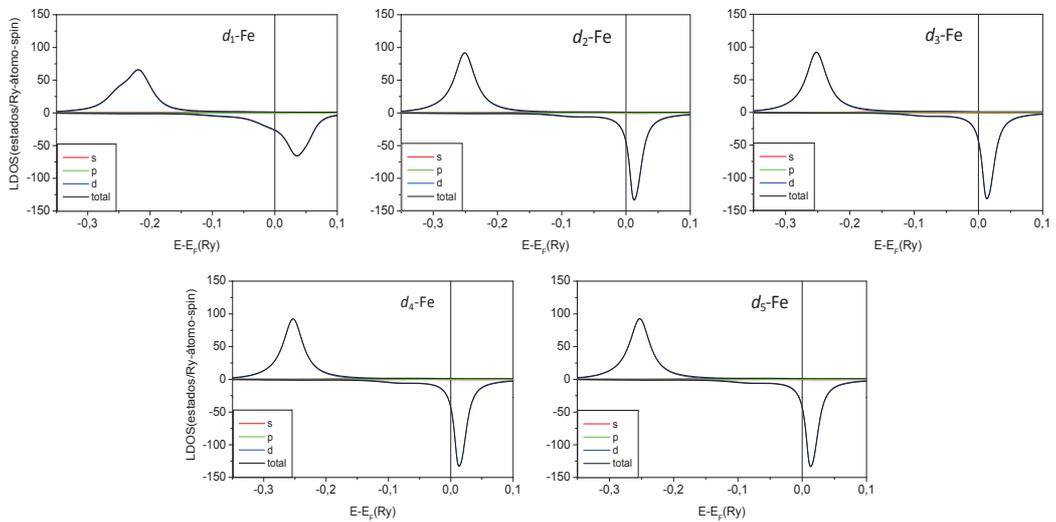


Figura 3.23: LDOS dos dímeros de Fe sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Fe.

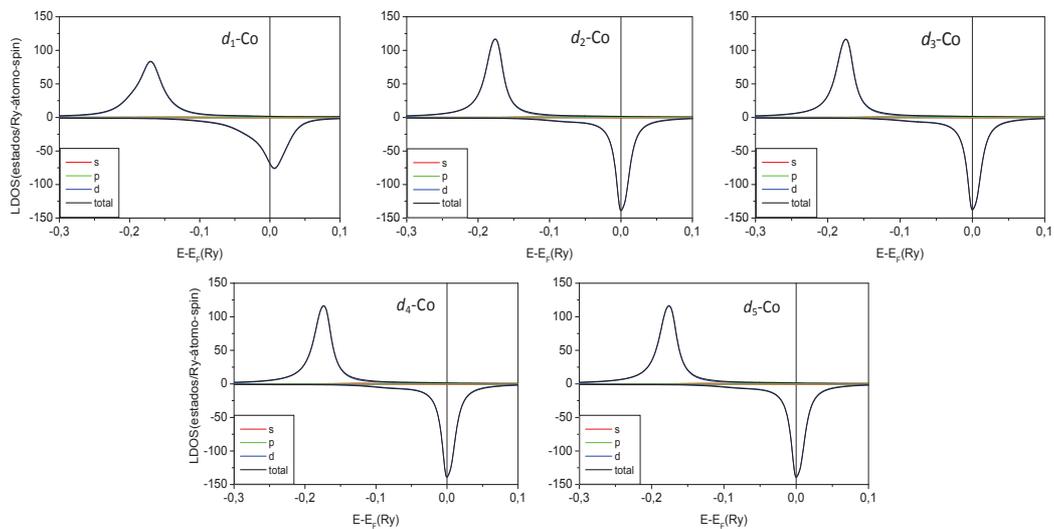


Figura 3.24: LDOS dos dímeros de Co sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Co.

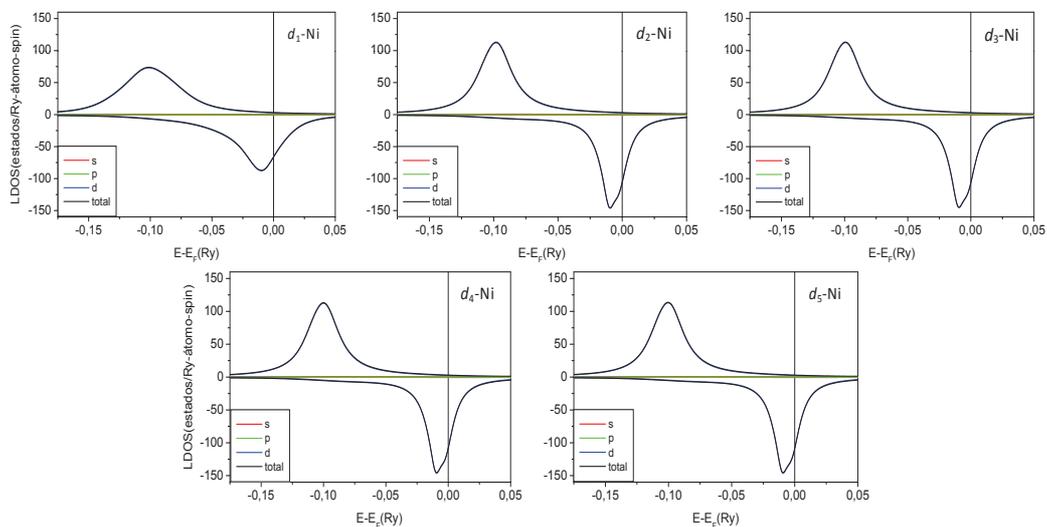


Figura 3.25: LDOS dos dímeros de Ni sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Ni.

Verifica-se que para a separação d_1 entre átomos, em todos os dímeros $3d$ em Pt(111) há uma forte hibridização entre os átomos $3d$ levando a um alargamento das bandas up e down, se comparado ao respectivo *adátomo* isolado em Pt(111), justificando a diminuição do momento de spin para os dímeros à distância d_1 se comparado ao respectivo *adátomo*. Este mesmo alargamento das bandas up e down leva em todos os casos a um menor valor da LDOS no nível de Fermi, levando, portanto, a um menor momento orbital (ver equação 3.1), se comparado aos valores obtidos para os *adátomos*.

Nota-se que para os dímeros como segundos vizinhos (distância d_2) e as demais distâncias d_3 , d_4 e d_5 a hibridização é pequena, tendo-se LDOS análogas as obtidas para os *adátomos*.

3.2.4 Trímeros triangulares e lineares de metais $3d$ em Pt(111)

Nesta seção são apresentados cálculos via o método RS-LMTO-ASA das propriedades magnéticas de trímeros $3d$ adsorvidos em Pt(111). Consideramos as geometrias lineares e triangulares para os trímeros tendo como objetivo avaliar como a interação de troca e os momentos locais nos sítios dos metais $3d$ variam como função das diferentes geometrias. Desta forma, podemos investigar como a forma estrutural pode determinar o tipo de arranjo magnético, i.e, avaliar se estes arranjos apresentam ou não frustrações que podem conduzir a configurações colineares ou não-colineares para os momentos locais.

Citamos aqui alguns trabalhos da literatura que nos motivaram. Conforme mencionamos no capítulo 1, o progresso das técnicas experimentais [3, 15] possibilitou o estudo de nanoestruturas como trímeros triangulares e lineares depositados sobre superfícies metálicas. O estudo teórico do comportamento magnético de aglomerados de Cr, Mn e Fe em Cu(111) [36, 37], via o método RS-LMTO-ASA, mostrou que trímeros de Fe (triangulares e lineares) apresentam um arranjo colinear FM entre os momentos locais. No caso dos trímeros de Cr e Mn, quando em geometria linear apresentam uma configuração magnética colinear AFM. No entanto, trímeros triangulares de Mn e Cr possuem um ordenamento magnético não-colinear com um ângulo de 120° entre as direções dos momentos de spin.

Tal comportamento foi explicado como sendo devido à frustração geométrica ditada pelo substrato Cu(111). Note-se que em sistemas magnéticos o termo “frustração” refere-se à inability de satisfazer a competição entre as interações de troca entre átomos vizinhos. Em outro estudo os mesmos autores realizaram cálculos das propriedades magnéticas de clusters de Cr sobre a superfície de Au(111), via o método RS-LMTO-ASA [38]. De forma análoga, determinou-se que a forma como os átomos de Cr são agrupados sobre a superfície de Au(111) conduz a um arranjo AFM colinear para clusters lineares, como trímeros por exemplo, e não-colineares para o caso de geometrias triangulares.

Para o caso da Pt(111) como substrato, há na literatura estudos para trímeros de Co sobre a Pt(111), mas não encontramos trabalhos para trímeros de Fe, Cr, Mn e Ni sobre este substrato. Desta forma, nesta seção comparamos os resultados por nós obtidos com os dados experimentais e teóricos do comportamento magnético de trímeros de Co [3, 26].

Na figura 3.26, tem-se um esquema representando a estrutura dos trímeros lineares e triangulares $3d$ em Pt(111). Os números inseridos nas figuras denotam os índices atribuídos aos sítios dos trímeros para que se possa determinar a posição dos átomos no cálculo da interação de troca J_{ij} .

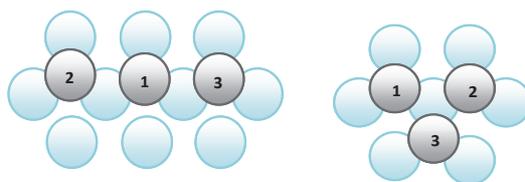


Figura 3.26: Geometria e notação atribuídas aos sítios dos trímeros lineares e triangulares dos elementos $3d$ em Pt(111), para o cálculo da interação de troca J_{ij} .

Trímeros de Fe, Co e Ni sobre a superfície de Pt(111)

Nas figuras 3.27, 3.28 e 3.29 apresentamos a estrutura magnética dos trímeros de Fe, Co e Ni, respectivamente, sobre a Pt(111). Independente da geometria dos trímeros verificamos que o ordenamento magnético nos clusters é sempre ferromagnético.

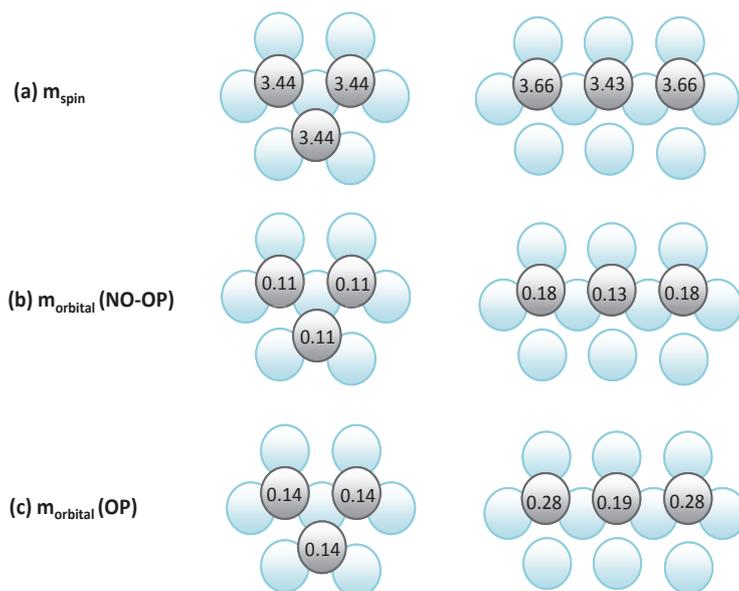


Figura 3.27: Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Fe em Pt(111).

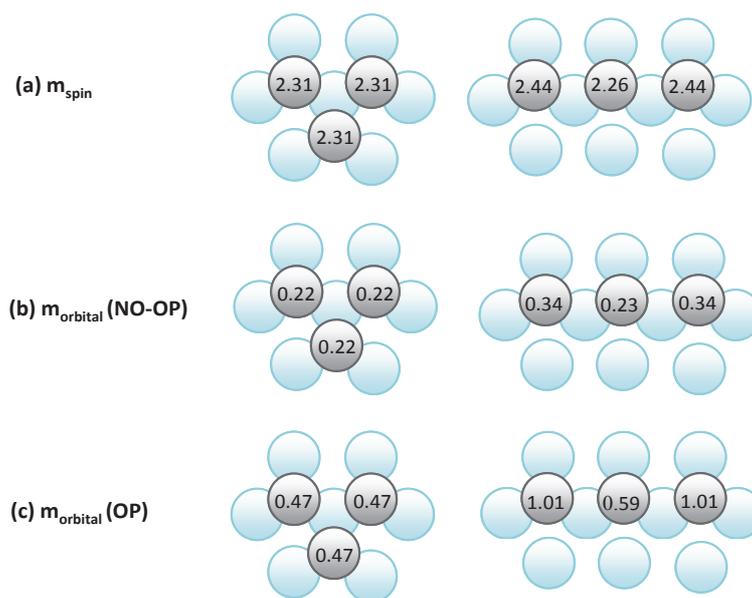


Figura 3.28: Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Co em Pt(111).

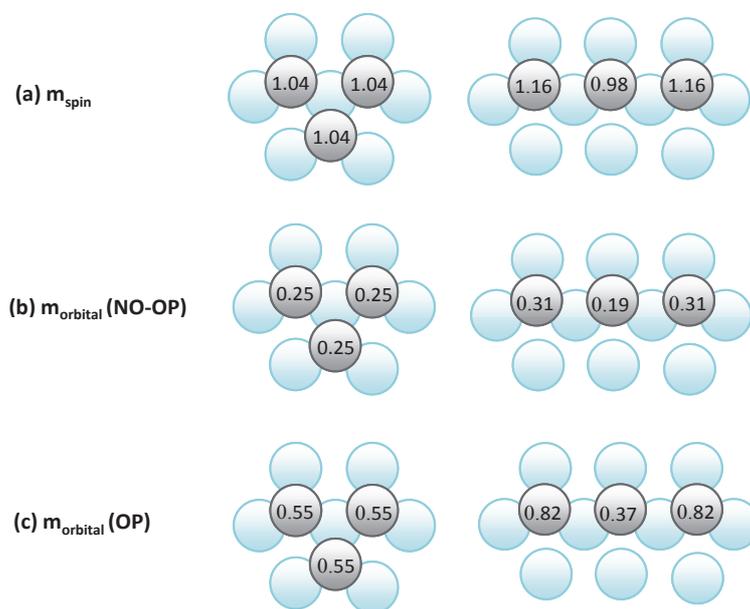


Figura 3.29: Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Ni em Pt(111).

Os momentos de spin nos átomos de Fe, Co e Ni nestes trímeros (figuras 3.27(a), 3.28(a) e 3.29(a)) apresentam um valor maior para os sítios com menor número de primeiros vizinhos, i.e., os sítios localizados nas extremidades dos trímeros lineares. De forma análoga os momentos orbitais nos sítios de Fe, Co e Ni mostram uma dependência com o número de primeiros vizinhos.

Comparando a magnitude dos momentos de spin nos sítios dos trímeros de Fe, Co e Ni com um mesmo número de vizinhos, nota-se que, de forma similar ao verificado para os *adátomos* e dímeros destes metais $3d$ em Pt(111), que o Fe apresenta o maior momento de spin seguido dos valores obtidos para o Co e Ni.

Referente aos momentos orbitais, também se verifica um comportamento análogo aos *adátomos* em Pt(111), onde segundo o modelo proposto por Ebert (já citado na seção 3.2.1) [92], o momento orbital é proporcional a diferença entre os valores da LDOS no nível de Fermi $n(E_F)$ das bandas up e down ($L_z \approx -\xi[n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)]$). Como exemplo apresentamos na figura 3.30 a LDOS para os trímeros triangulares de Fe, Co e Ni sobre a Pt(111). Nota-se que nestes três casos a LDOS up no nível de Fermi é nula. Assim, a magnitude do momento orbital será determinada pelo valor da LDOS down em E_F , tendo-se que o Fe apresenta um menor valor de LDOS em E_F para a banda down, seguido do Co e do Ni, em concordância com os valores dos momentos orbitais mostrados nas figuras 3.27, 3.28 e 3.29.

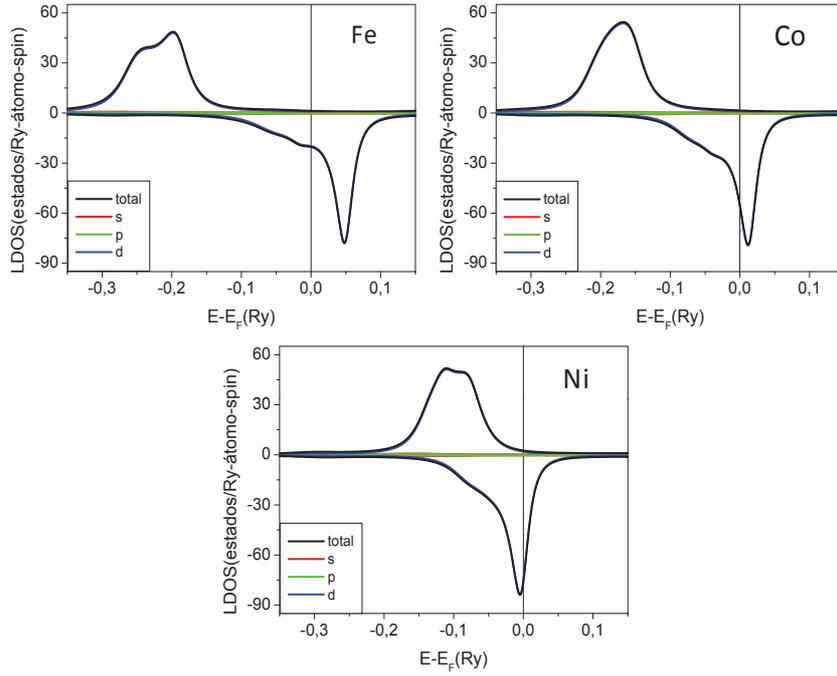


Figura 3.30: LDOS para os trimeros triangulares de Fe, Co e Ni em Pt(111).

Comparando nossos resultados com resultados da literatura verificamos que nossos valores de momento magnético para os trimeros de Co sobre a Pt(111) estão em boa concordância com os obtidos experimentalmente e teoricamente [3, 26]. Como exemplo, na referência [3], obteve-se um momento de spin para o trímero triangular de $2.10\mu_B$ e momentos orbital NO-OP e OP iguais a $0.25\mu_B/\text{átomo}$ e $0.43\mu_B/\text{átomo}$, respectivamente (ver figura 3.28).

Objetivando investigar a intensidade e alcance das interações de troca, nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 mostramos os valores calculados para J_{ij} nestes sistemas. Os cálculos de J_{ij} entre dois átomos quaisquer da nanoestrutura foram realizados considerando que o arranjo entre os momentos locais destes sítios fossem FM.

Trímero triangular de Fe em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		3.1	3.1
2	3.1		3.1
3	3.1	3.1	

Trímero linear de Fe em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		2.9	2.9
2	2.9		-0.4
3	2.9	-0.4	

Tabela 3.3: Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em ($mRy/átomo$) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.

Trímero triangular de Co em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		3.4	3.4
2	3.4		3.4
3	3.4	3.4	

Trímero linear de Co em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		3.0	3.0
2	3.0		0.2
3	3.0	0.2	

Tabela 3.4: Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em ($mRy/\text{átomo}$) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.

Trímero triangular de Ni em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		1.0	1.0
2	1.0		1.0
3	1.0	1.0	

Trímero linear de Ni em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		1.0	1.0
2	1.0		0.2
3	1.0	0.2	

Tabela 3.5: Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em ($mRy/átomo$) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Ni sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.

Pelas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 nota-se que as interações de troca são mais intensas e FM entre primeiros vizinhos (J_{12} e J_{13} para trímeros lineares). No caso do trímero linear de Fe, a interação entre os átomos das extremidades (J_{23}) é bem menos intensa que a de primeiros vizinhos e AFM. Porém, como o termo de troca entre primeiros vizinhos é bastante elevado, o arranjo FM prevalece sobre o arranjo AFM para o trímero linear de Fe em Pt(111). Para trímeros lineares de Co e Ni esta interação entre os átomos das extremidades (J_{23}) se mantém FM.

Trímeros de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111)

Nas figuras 3.31 e 3.32 apresentamos os momentos magnéticos locais de spin para trímeros triangulares e lineares de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Note-se que estes momentos dependem do número de primeiros vizinhos Cr ou Mn tendo-se que os átomos da extremidade do trímero linear, com apenas um átomo de Mn ou Cr como primeiro vizinho, apresentam valor superior de momento comparado ao valor de momento para o átomo central, que tem dois primeiros vizinhos. Os momentos orbitais nos sítios de Cr e Mn são pequenos, com valores em torno de $0.03\mu_B$ para os cálculos NO-OP e em torno de $0.04\mu_B$ para os cálculos com OP.

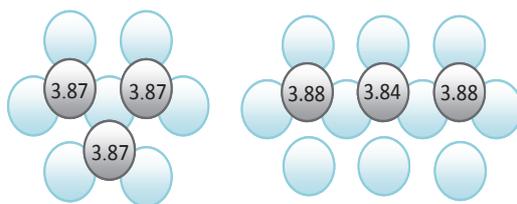


Figura 3.31: Momento magnético (em μ_B) de spin nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Cr em Pt(111).

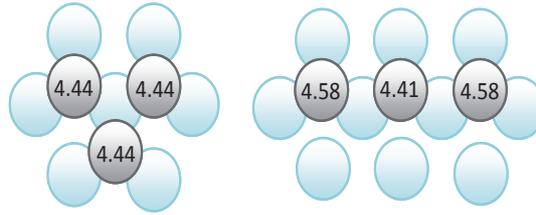


Figura 3.32: Momento magnético (em μ_B) de spin nos sítios dos trimeros (triangular e linear) de Mn em Pt(111).

Na figura 3.33 apresentamos a estrutura magnética obtida, via o RS-LMTO-ASA, para trimeros triangulares e lineares de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). No caso do trimerio linear (Fig. 3.33(b)), tanto para o Cr quanto para o Mn, cada átomo acopla seu momento magnético antiparalelo ao seu primeiro vizinho de uma forma colinear. Tal comportamento está em concordância com uma Hamiltoniana de Heisenberg com interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos. Nas tabelas 3.6 e 3.7 apresentamos os valores de J_{ij} obtidos para estes trimeros lineares considerando que o arranjo entre os momentos locais destes sítios fossem FM.

Na figura 3.33(a) mostramos que no caso de trimeros de Cr e Mn com geometria triangular a estrutura magnética é não-colinear. Tal fenômeno é conhecido na literatura como “frustração magnética” [108], onde para uma geometria triangular dois momentos magnéticos com interações antiferromagnéticas podem se acoplar antiparalelamente, mas o terceiro momento não pode ser simultaneamente antiparalelo aos dois primeiros, e, portanto, torna-se “frustrado”. Desta forma, cada momento forma um ângulo igual a 120° com seus vizinhos, onde o perfil de magnetização mostrado na figura 3.33(a) é uma consequência das interações antiferromagnéticas entre Cr-Cr e Mn-Mn. Nas tabelas 3.6 e 3.7 apresentamos os valores de J_{ij} para os trimeros triangulares de Cr e Mn tomando como referência o estado FM. Note-se que no caso do Cr os valores de J_{ij} são muito maiores para o trimerio triangular do que para o trimerio linear.

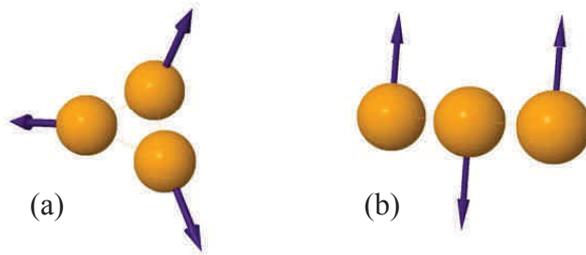


Figura 3.33: Ordenamento magnético para trímeros triangulares e lineares de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111).

Trímero triangular de Cr em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		-9.8	-9.8
2	-9.8		-9.8
3	-9.8	-9.8	

Trímero linear de Cr em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		-2.9	-2.9
2	-2.9		-0.3
3	-2.9	-0.3	

Tabela 3.6: Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em ($mRy/átomo$) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Cr sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.

Trímero triangular de Mn em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		-2.3	-2.3
2	-2.3		-2.3
3	-2.3	-2.3	

Trímero linear de Mn em Pt(111)			
i/j	1	2	3
1		-2.8	-2.8
2	-2.8		0.1
3	-2.8	0.1	

Tabela 3.7: Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em ($mRy/\text{átomo}$) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.

3.2.5 Nanofios de metais $3d$ sobre a superfície de Pt(111)

Nesta seção apresentamos um estudo das propriedades magnéticas de nanofios (cadeias de átomos) de estrutura linear e zig-zag de metais de transição $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidos na superfície de Pt(111), via o método RS-LMTO-ASA.

Conforme citamos no Capítulo 1, o estudo de estruturas magnéticas de quase uma dimensão tem sido nos últimos anos uma área de pesquisa bastante ativa, devido às propriedades físicas únicas destes materiais e as promissoras aplicações tecnológicas. Para o caso de cadeias de metais $3d$ adsorvidas sobre a superfície de Pt há trabalhos experimentais e teóricos para nanofios lineares de Fe e Co sobre a superfície plana de Pt(111) [3, 9, 18, 19, 25, 26, 31] e também para a superfície de Pt com degraus [1, 2, 20, 22, 23, 30]. Para o caso de cadeias de Ni sobre a Pt(111) há trabalhos experimentais [32] que investigam a estrutura destes sistemas, mas não há trabalhos teóricos ou experimentais referentes às propriedades magnéticas destes. Aqui trataremos os nanofios de Fe e Co sobre superfície de Pt(111) sem degraus, e para cadeias de Ni, procuramos simular a estrutura observada experimentalmente.

Quanto aos nanofios de Cr e Mn sobre a Pt(111) não encontramos trabalhos na literatura. No entanto, há diferentes trabalhos experimentais e teóricos referentes a cadeias monoatômicas finitas ou infinitas lineares [9, 20, 109-113] e zig-zag [7, 112] livres (i.e. não adsorvidas em substratos) de metais $3d$. Em trabalho teórico recente [112] foram calculadas, via o método *ab initio* FP-PAW (“*Full-Potential Projector Augmented-Wave*”, pacote VASP [113]), as propriedades estruturais e magnéticas de cadeias monoatômicas livres de metais $3d$. Em tal estudo, foi determinado que todas as cadeias zig-zag possuem uma energia total mais baixa que as cadeias lineares correspondentes, exceto as de Ni não-magnética (NM) e as cadeias de Fe antiferromagnéticas (AFM). Para as estruturas lineares de Fe, Co, e Ni, o estado FM representa o estado fundamental destes sistemas, enquanto que para as cadeias lineares de Cr e Mn, o estado AFM é o estado fundamental. Para as cadeias zig-zag determinou-se que o estado AFM é mais estável para Cr e o FM é o estado mais estável para o Mn, Fe, Co e Ni. Também foram determinados elevados

momentos magnéticos orbitais para as cadeias lineares FM de Fe, Co, e Ni, além de uma anisotropia magnética axial para a cadeia linear FM de Ni bastante elevada, sugerindo que os nanofios de Ni podem ter aplicações como mídias magnéticas de ultra-alta densidade em discos rígidos.

Tais estudos nos motivaram a investigar ambas as estruturas, linear e zig-zag, para os nanofios adsorvidos na superfície de Pt(111).

Outro aspecto relevante a ser investigado refere-se à estrutura magnética de cadeias de Mn e Cr sobre substratos metálicos. Estudos teóricos recentes [37] indicam que cadeias lineares de Cr sobre o substrato Cu(111), apresentam sempre (para qualquer tamanho do fio) uma estrutura magnética AFM, no entanto para o Mn verificou-se que no caso de cadeias finitas lineares com 5 átomos de Mn, tem-se uma estrutura magnética não-colinear, apesar de não haver para esta estrutura uma frustração devido a geometria do sistema.

Para todos os sistemas aqui apresentados calculamos o parâmetro de troca J_{ij} . Cabe ressaltar que considerando a aplicação técnica de aglomerados magnéticos, um aspecto importante é a estabilidade térmica de suas magnetizações. Apesar dos aglomerados aqui estudados serem muito pequenos para serem de interesse tecnológico, eles podem ser vistos como sistemas modelos. Sabe-se que enquanto a anisotropia magnética é a principal responsável pela orientação da magnetização de um dado aglomerado em uma direção preferencial (eixo fácil), a formação de um momento total finito para temperaturas finitas é determinada principalmente pelo acoplamento de troca [25]. Desta forma, apesar de neste estudo não fazermos uma investigação das propriedades térmicas de aglomerados de metais $3d$ sobre a superfície de Pt(111), apresentamos cálculos para J_{ij} , os quais mostram a variação da constante de acoplamento em função da distância e posições dos momentos acoplados, além destes valores de J_{ij} poderem ser usados futuramente como dados de entrada para simulações Monte Carlo e assim se determinar as curvas de magnetização e temperaturas críticas de aglomerados $3d$ depositados na superfície de Pt(111).

Na figura 3.34, tem-se um esquema representando a estrutura das cadeias lineares e zig-zag com 5 e 7 átomos de metais $3d$ em Pt(111). Os números inseridos nas figuras

denotam os índices atribuídos aos sítios dos nanofios para que se possa determinar a posição dos átomos no cálculo da interação de troca J_{ij} .

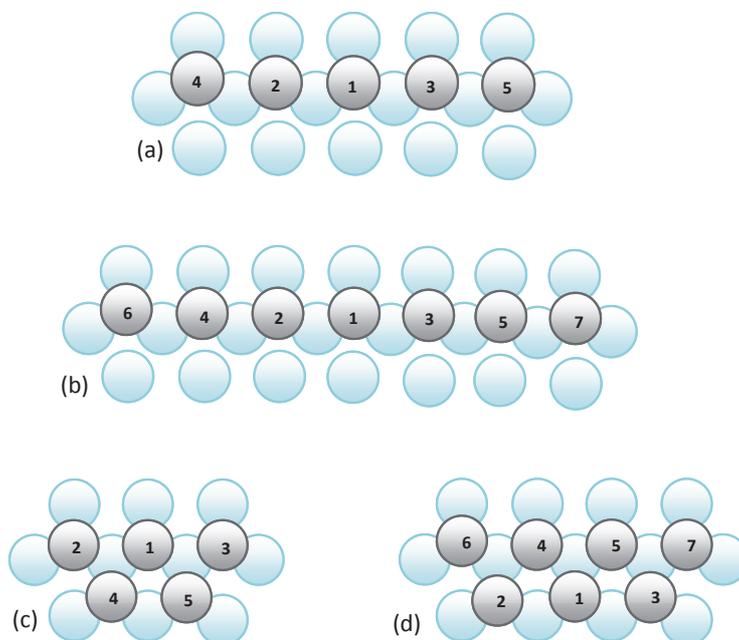


Figura 3.34: Geometria e notação atribuídas aos sítios dos fios lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e os zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos dos elementos $3d$ em Pt(111), para o cálculo da interação de troca J_{ij} .

Nanofios lineares e zig-zag de Fe e Co sobre a Pt(111)

Nas figuras 3.35 e 3.36 mostramos os momentos de spin das diferentes cadeias de Fe e Co sobre a superfície de Pt(111). Independente da geometria das estruturas de Fe e Co estudadas, encontramos que o ordenamento magnético nestas cadeias é sempre ferromagnético (FM). Para investigar o alcance e intensidade da interação de troca nestas cadeias, nas tabelas 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 apresentamos os valores de J_{ij} para os sistemas de Fe e Co esquematizados na figura 3.34. Em todos os casos pode-se ver que os valores de J_{ij} são elevados e positivos, caracterizando um ordenamento FM, entre primeiros vizinhos, e

entre sítios mais distantes os valores de J_{ij} são pequenos.

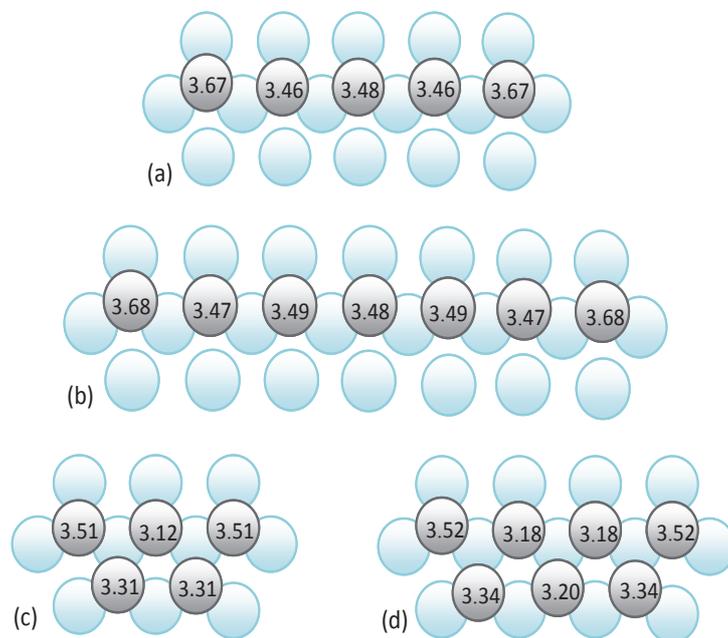


Figura 3.35: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) adsorvidos na superfície de Pt(111).

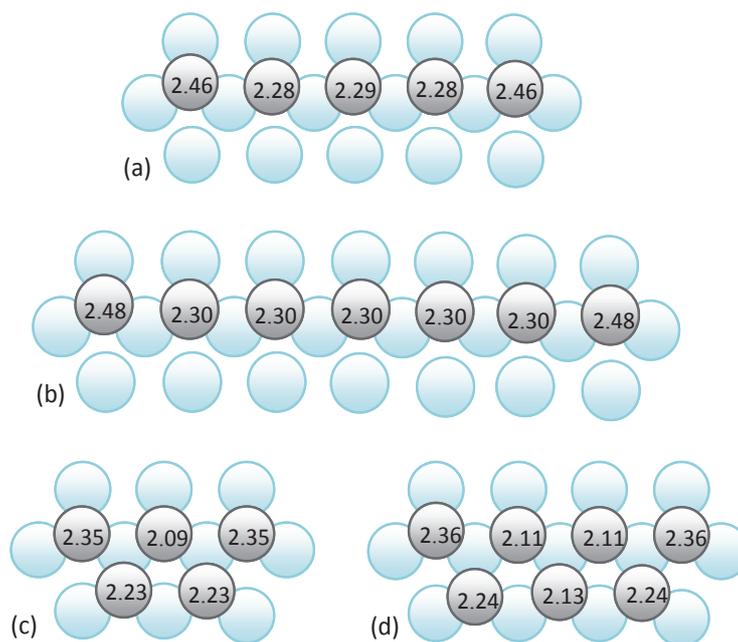


Figura 3.36: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) adsorvidos na superfície de Pt(111).

Cadeia linear de Fe com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		2.3	2.3	-0.2	-0.2
2	2.3		-0.1	3.0	0.01
3	2.3	-0.1		0.01	3.0
4	-0.2	3.0	0.01		-0.01
5	-0.2	0.01	3.0	-0.01	

Cadeia zig-zag de Fe com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		2.4	2.4	3.1	3.1
2	2.4		-0.3	3.4	-0.1
3	2.4	-0.3		-0.1	3.4
4	3.1	3.4	-0.1		2.8
5	3.1	-0.1	3.4	2.8	

Tabela 3.8: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 5 átomos de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios nos nanofios.

Cadeia linear de Fe com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		2.5	2.5	-0.1	-0.1	0.01	0.01
2	2.5		-0.1	2.3	0.004	-0.2	-0.003
3	2.5	-0.1		0.004	2.3	-0.003	-0.2
4	-0.1	2.3	0.004		-0.001	3.0	-0.01
5	-0.1	0.004	2.3	-0.001		-0.01	3.0
6	0.01	-0.2	-0.003	3.0	-0.01		0.003
7	0.01	-0.003	-0.2	-0.01	3.0	0.003	

Cadeia zig-zag de Fe com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		2.0	2.0	3.0	3.0	-0.1	-0.1
2	2.0		-0.3	3.2	-0.01	3.4	-0.02
3	2.0	-0.3		-0.01	3.3	-0.02	3.4
4	3.0	3.2	-0.01		1.7	2.5	-0.1
5	3.0	-0.01	3.3	1.7		-0.1	2.5
6	-0.1	3.4	-0.02	2.5	-0.1		-0.03
7	-0.1	-0.02	3.4	-0.1	2.5	-0.03	

Tabela 3.9: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 7 átomos de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios nos nanofios.

Cadeia linear de Co com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		2.3	2.3	-0.2	-0.2
2	2.3		0.2	3.1	-0.01
3	2.3	0.2		-0.01	3.1
4	-0.2	3.1	-0.01		-0.01
5	-0.2	-0.01	3.1	-0.01	

Cadeia zig-zag de Co com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		2.2	2.2	1.9	1.9
2	2.2		0.3	2.8	0.2
3	2.2	0.3		0.2	2.8
4	1.9	2.8	0.2		2.2
5	1.9	0.2	2.8	2.2	

Tabela 3.10: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 5 átomos de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios nos nanofios.

Cadeia linear de Co com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		2.4	2.4	0.2	0.2	-0.01	-0.01
2	2.4		0.2	2.3	-0.01	0.2	-0.004
3	2.4	0.2		-0.01	2.3	-0.004	-0.2
4	0.2	2.3	-0.01		-0.002	3.1	-0.001
5	0.2	-0.01	2.3	-0.002		-0.001	3.1
6	-0.01	0.2	-0.004	3.1	-0.001		-0.01
7	-0.01	-0.004	-0.2	-0.001	3.1	-0.01	

Cadeia zig-zag de Co com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		1.8	1.8	1.9	1.9	0.2	0.2
2	1.8		0.2	2.1	0.2	2.9	0.01
3	1.8	0.2		0.2	2.1	0.01	2.9
4	1.9	2.1	0.2		1.5	2.3	0.2
5	1.9	0.2	2.1	1.5		0.2	2.3
6	0.2	2.9	0.01	2.3	0.2		-0.04
7	0.2	0.01	2.9	0.2	2.3	-0.04	

Tabela 3.11: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 7 átomos de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios nos nanofios.

Os momentos de spin para os átomos de Fe nas estruturas mostradas na figura 3.35 variam entre $3.68\mu_B$ (figura 3.35(b)) para os átomos nas extremidades da cadeia linear com 7 átomos e $3.12\mu_B$ (figura 3.35(c)) para o átomo central do fio zig-zag com 5 átomos. Para as cadeias de Co (figura 3.36) os momentos de spin variam entre $2.48\mu_B$ e $2.09\mu_B$ e correspondem, respectivamente, aos sítios nas extremidades da cadeia linear com 7 átomos (figura 3.36(b)) e ao átomo central do fio zig-zag com 5 átomos (figura 3.36(c)). Na literatura já foi mostrado que para aglomerados de Fe e Co sobre a superfície de Cu(111) [37] e aglomerados de Co sobre a superfície de Cu(001) [40] o momento magnético de spin tem um comportamento linear como função do número de vizinhos em torno do aglomerado. Os momentos de spin nos sítios de Fe e Co para aglomerados destes metais sobre a Pt(111) apresentam uma tendência similar e tendem a decrescer quase linearmente com o aumento do número de primeiros vizinhos Fe ou Co, como pode ser visto na figura 3.37, onde incluímos todos os sistemas anteriormente apresentados. Note-se que em todas as nanoestruturas estudadas aqui cada sítio de Fe ou Co tem 3 primeiros vizinhos Pt localizados na camada da superfície (S). Portanto, a quantidade significativa para melhor entender as tendências é o número de vizinhos Fe ou Co em torno de cada sítio.

Outra análise interessante refere-se ao comportamento das propriedades magnéticas destas cadeias de Fe e Co sobre a Pt(111), à medida que elas crescem de um *adátomo* até nanofios finitos. Para investigar tal questão, apresentamos nas figuras 3.38(a) e 3.39(a) a contribuição de spin para o momento médio (M) por átomo de Fe ou Co no aglomerado como função do número de átomos de Fe ou Co, para todos os sistemas aqui considerados. Pelas figuras 3.38(a) e 3.39(a) pode-se ver que o momento médio dos átomos de Fe ou Co nos aglomerados sobre a Pt(111) não se comporta monotonicamente com o número de átomos no aglomerado, à medida que o tamanho do aglomerado aumenta. Como exemplo, a cadeia linear de Fe (ou Co) com 7 átomos (figuras 3.35(b) e 3.36(b)) apresenta um momento médio superior ao do fio zig-zag com 7 átomos (figuras 3.35(d) e 3.36(d)) e de forma análoga para estes sistemas com 5 átomos. Isto indica que o momento de spin nestas cadeias não é simplesmente governado pelo tamanho destas cadeias. Como verificado na figura 3.37, a magnitude do momento de spin em cada sítio individual de

Fe ou Co é fortemente correlacionada ao número de vizinhos Fe ou Co, e espera-se que haja uma correlação entre o momento médio (M) e o número médio de primeiros vizinhos Fe ou Co para cada sistema. Para verificar se esta correlação existe nas figuras 3.38(b) e 3.39(b) mostramos estes valores médios (M) como função do número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}) ou Co (N_{Co}) no aglomerado. O número médio de primeiros vizinhos (N) por aglomerado para os diferentes sistemas aqui estudados é apresentado na figura 3.40, e foi calculado somando o número de primeiros vizinhos Fe (ou Co) para cada átomo de Fe (ou Co) no aglomerado e dividindo o resultado pelo número de átomos de Fe (ou Co) no aglomerado. Por exemplo, para o trímero linear, onde o átomo central possui 2 primeiros vizinhos e cada átomo das extremidades 1 primeiro vizinho, tem-se que neste caso $N = (1 \times 2 + 1 \times 1 + 1 \times 1) / 3 = 1.33$. Pelas figuras 3.38(b) e 3.39(b) verifica-se que o momento médio (M) decresce linearmente com o número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}) ou Co (N_{Co}). Cabe ressaltar que tal análise nos permite inferir que uma cadeia linear infinita de Fe (que corresponde a $N_{Fe} = 2$) sobre a superfície de Pt(111) teria um momento de spin em torno de $3.47\mu_B$ e a de Co em torno de $2.31\mu_B$, uma vez que estes valores correspondem aos valores verificados nas figuras 3.38(b) e 3.39(b) quando o número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}) ou Co (N_{Co}) é igual a 2 e também são próximos aos valores de momento para os sítios centrais das figuras 3.35(b) e 3.36(b). No caso de uma cadeia zig-zag infinita, onde o número médio de primeiros vizinhos seria igual a 4, pode-se concluir pelas figuras 3.38(b) e 3.39(b) que o momento de spin para a cadeia de Fe será de $3.20\mu_B$ e de Co de $2.13\mu_B$.

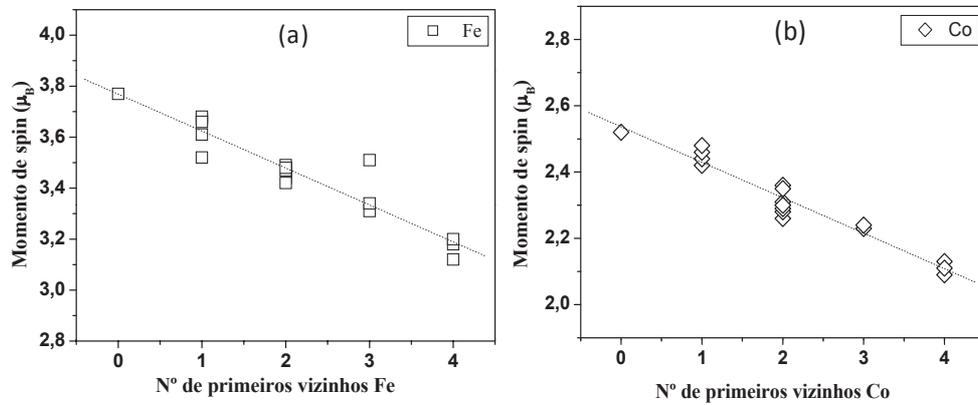


Figura 3.37: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios de Fe (a) e Co (b) como função do número de primeiros vizinhos Fe ou Co para as diferentes estruturas aqui apresentadas.

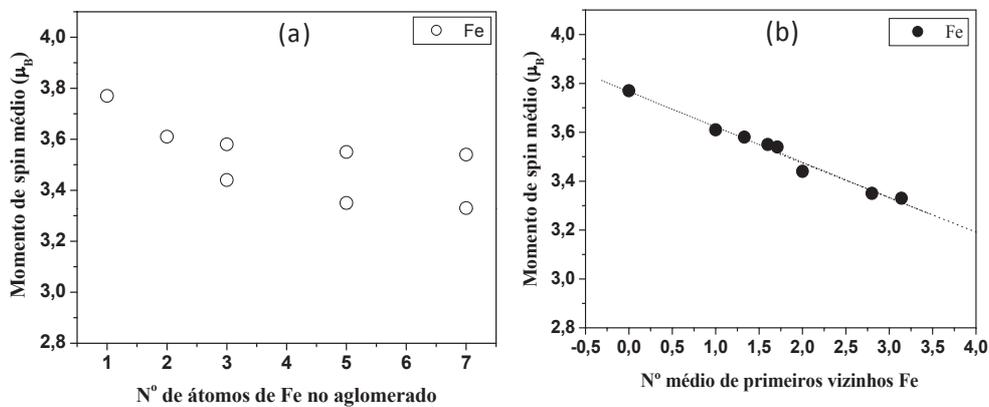


Figura 3.38: Momento magnético de spin médio (em μ_B) nos aglomerados de Fe como função (a) do número de átomos de Fe no aglomerado e (b) do número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}).

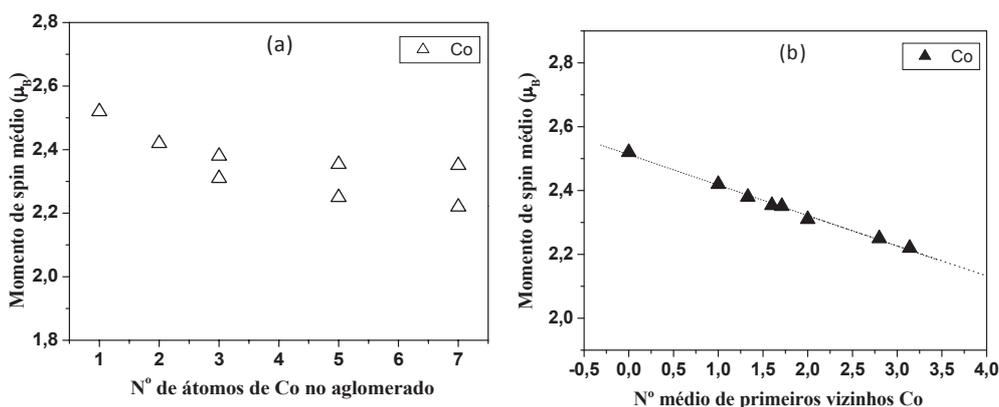


Figura 3.39: Momento magnético de spin médio (em μ_B) nos aglomerados de Co como função (a) do número de átomos de Co no aglomerado e (b) do número médio de primeiros vizinhos Co (N_{Co}).

														
0	1	1.33	1.6	1.71	2	2.8	3.14							

Figura 3.40: Número médio de primeiros vizinhos para as diferentes estruturas estudadas.

Nas figuras 3.41 e 3.42 mostramos os resultados para os momentos orbitais, na ausência e presença da polarização orbital (OP) nos sítios de Fe para as cadeias lineares e zig-zag com 5 e 7 átomos de Fe adsorvidas sobre a Pt(111) e nas figuras 3.43 e 3.44 os valores correspondentes para as mesmas estruturas de Co sobre a Pt(111). Como citado anteriormente os momentos de spin não são muito sensíveis a inclusão de OP, mas os momentos orbitais são consideravelmente aumentados, por um fator de 2-3 dependendo do sítio. As tendências na presença de OP são similares as verificadas na ausência de OP.

Como pode ser visto na figura 3.41 os momentos orbitais NO-OP exibem uma variação de $0.17\mu_B$ no caso do átomo na extremidade da cadeia linear com 5 átomos a valores da ordem de $0.08\mu_B$ para o sítio de Fe central da cadeia zig-zag com 5 átomos. Para o cálculo do momento orbital incluindo OP os valores correspondentes a estes sítios variam

de $0.25\mu_B$ a $0.10\mu_B$ (figura 3.42). Estes resultados sugerem que análogo aos momentos de spin o valor destes momentos orbitais decresce com o aumento do número de primeiros vizinhos Fe no sítio. Para o caso das cadeias de Co sobre a Pt(111) (figuras 3.43 e 3.44) tem-se um comportamento análogo. Desta forma, na figura 3.45 apresentamos como os valores médios dos momentos orbitais nos sítios de Fe e Co variam com o número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}) ou Co (N_{Co}) no aglomerado. Nesta análise incluímos todos os sistemas já apresentados nas seções anteriores.

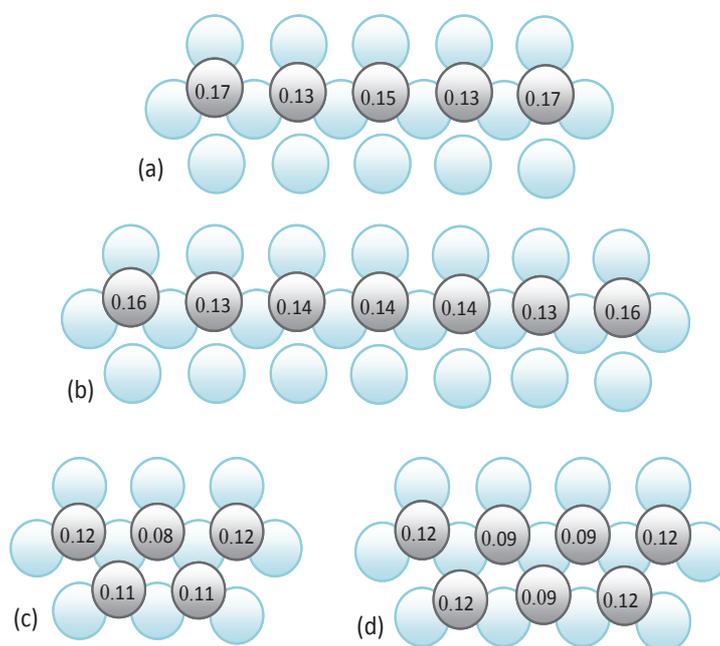


Figura 3.41: Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

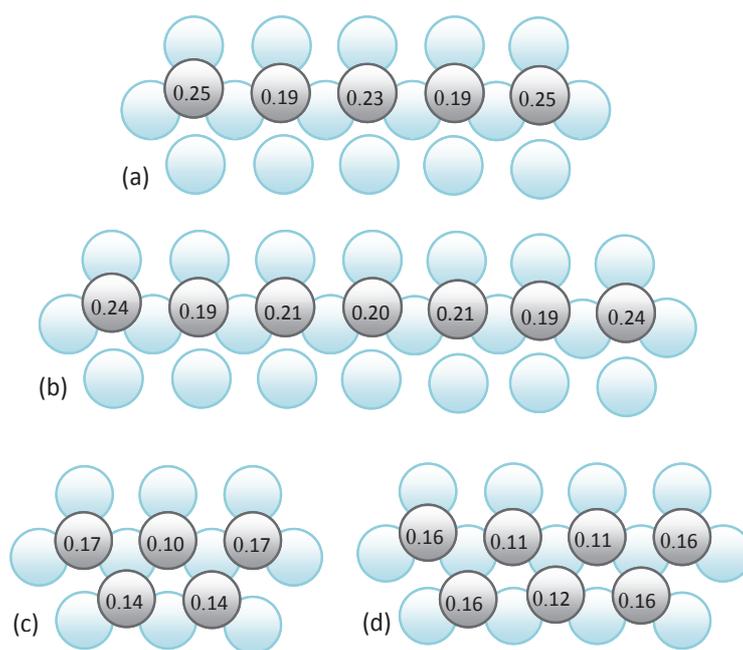


Figura 3.42: Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

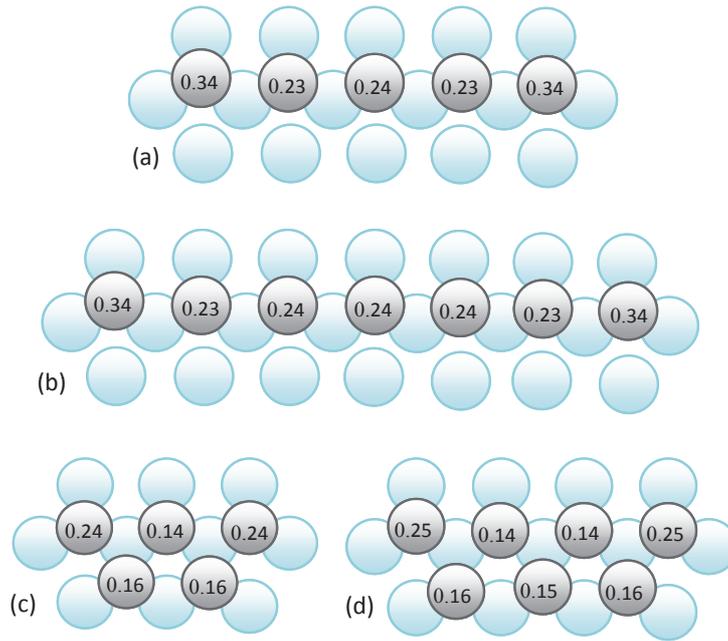


Figura 3.43: Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

Pela figura 3.45 verifica-se que tanto para nanoestruturas de Fe quanto para de Co sobre a Pt(111) o momento orbital médio (NO-OP e OP) decresce quase monotonicamente à medida que o número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}) ou Co (N_{Co}) aumenta. Note-se que este decaimento é muito mais acentuado para os momentos orbitais do que para os momentos de spin (figuras 3.38(b) e 3.39(b)). Usando a mesma análise apresentada para os momentos de spin, pela figura 3.45 podemos inferir que uma cadeia linear infinita de Fe (que corresponde a $N_{Fe} = 2$) sobre a superfície de Pt(111) teria um momento orbital em torno de $0.13\mu_B$ (NO-OP) e $0.18\mu_B$ (OP) e a de Co ($N_{Co} = 2$) em torno de $0.23\mu_B$ (NO-OP) e $0.55\mu_B$ (OP). No caso de uma cadeia zig-zag infinita, onde o número médio de primeiros vizinhos seria igual a 4, pode-se inferir pela figura 3.45 que o momento orbital para o Fe será em torno de $0.11\mu_B$ (NO-OP) e $0.14\mu_B$ (OP) e para a de Co em torno de $0.19\mu_B$ (NO-OP) e $0.33\mu_B$ (OP). Note-se que a cadeia zig-zag infinita pode ser também

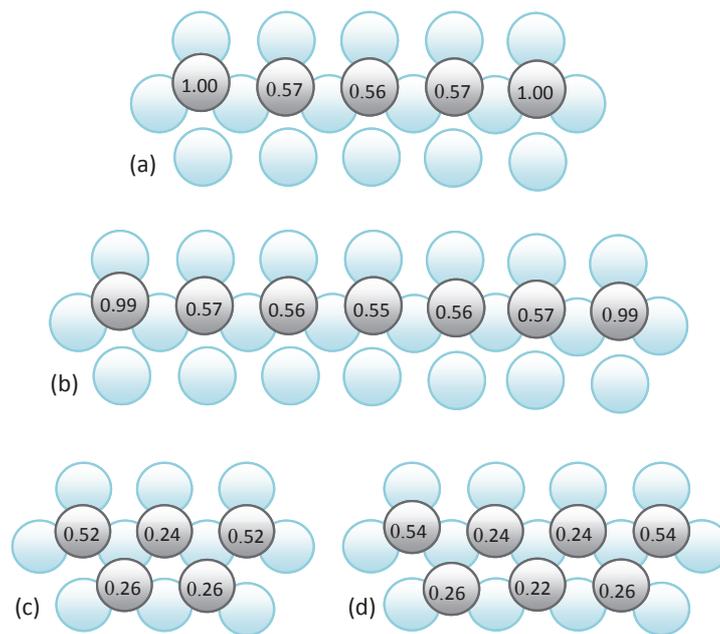


Figura 3.44: Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

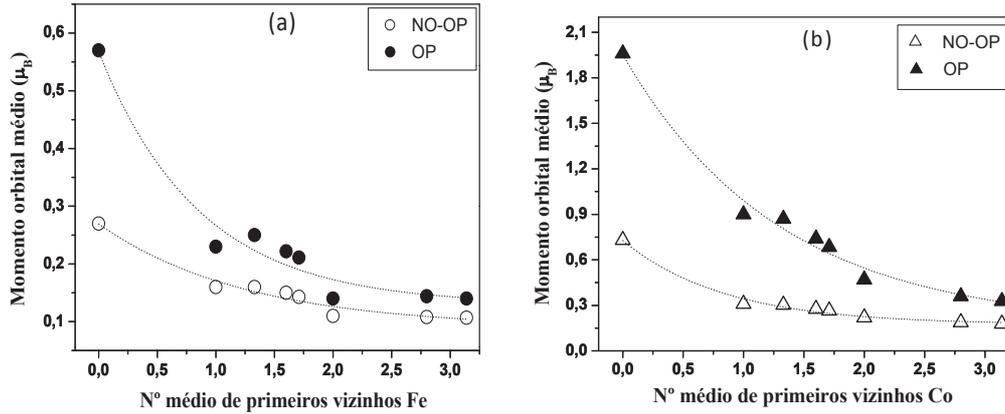


Figura 3.45: Momento magnético orbital médio (NO-OP e OP) (em μ_B) das estruturas de (a) Fe e (b) Co adsorvidas na superfície de Pt(111) como função do número médio de vizinhos Fe ou Co.

descrita como um nanofio linear infinito de largura $n = 2$, onde n é a largura do nanofio em átomos.

Na figura 3.46(a) comparamos os valores de momento orbital médio nas nanoestruturas de Co sobre Pt(111) obtidos via o RS-LMTO-ASA com os resultados experimentais [3]. Na figura 3.46(b) incluímos somente os resultados experimentais [3] para o momento orbital como função do tamanho médio (n) das ilhas de Co sobre a Pt(111), onde é interessante notar que as barras de erro na escala horizontal representam o desvio padrão da distribuição do tamanho das nanoestruturas, como determinado por STM (“*Scanning Tunneling Microscope*”) [3].

Pela figura 3.46(a) verifica-se que os valores experimentais para o momento orbital ficam entre as previsões teóricas calculadas com e sem OP, conforme já havia sido colocado anteriormente, onde se estabeleceu que os cálculos sem OP (NO-OP) subestimam os valores para a contribuição orbital, enquanto os cálculos com OP superestimam o momento orbital [66]. Referente aos resultados teóricos deste mesmo artigo [3], via o método KKR-GF, foram apresentadas nanoestruturas com até 5 átomos de Co sobre a Pt(111). Há também outros trabalhos teóricos mais recentes onde há resultados para os aglomerados com até 10 átomos de Co sobre a superfície de Pt(111) [9, 25, 26]. Todos

estes estudos incluindo os nossos mostram valores com as mesmas tendências, mas com pequenas diferenças quantitativas nos valores dos momentos que podem estar associadas aos diferentes parâmetros de rede utilizados, onde nos cálculos via RS-LMTO-ASA utilizamos o parâmetros de rede experimental da Pt “*bulk*” e nestes outros trabalhos foram utilizados os respectivos valores teóricos. Para o Fe sobre a Pt(111) nossos resultados concordam com os obtidos teoricamente para nanofios infinitos de Fe sobre a Pt(111) [31].

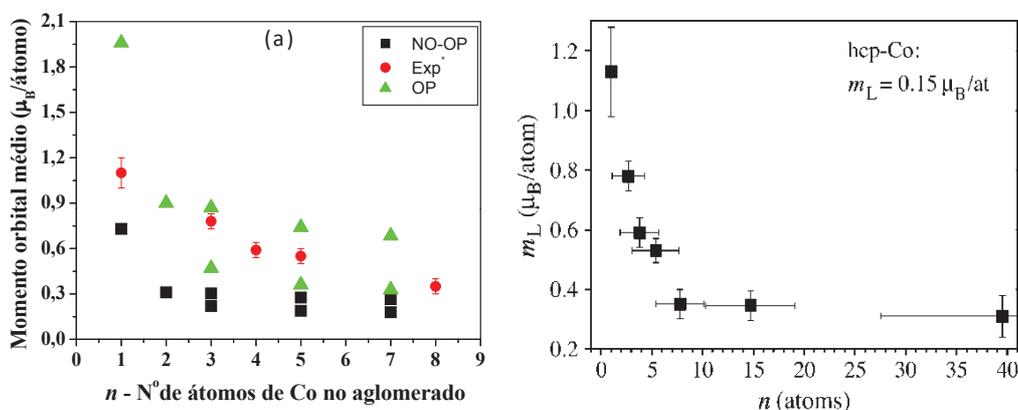


Figura 3.46: (a) Momento magnético orbital médio (NO-OP e OP) (em μ_B) das estruturas de Co adsorvidas na superfície de Pt(111) como função do número de átomos de Co na nanoestrutura, via o método RS-LMTO-ASA. (b) Os valores experimentais (Exp*) são da referência [3].

Resultados experimentais para nanofios de Co sobre a superfície de Pt(997) com degraus [1, 2] mostram que nanofios com largura $n = 2$ e $n = 1$, onde n é a largura do nanofio em átomos, apresentam um momento magnético orbital de $0.68 \pm 0.05 \mu_B/\text{átomo}$ e $0.37 \pm 0.04 \mu_B/\text{átomo}$, respectivamente. Apesar das diferenças estruturais, uma vez que não tratamos aqui superfícies com degraus, nossas previsões referentes aos momentos magnéticos dos nanofios infinitos de Co sobre a Pt(111) com largura $n = 2$ ($0.23 \mu_B$

(NO-OP) e $0.55\mu_B$ (OP)) e $n = 1$ ($0.13\mu_B$ (NO-OP) e $0.18\mu_B$ (OP)), mostram a mesma tendência.

Nanofios de Ni sobre a Pt(111)

Em trabalho experimental Gambardella *et al.* [32] mostraram via estudos de STM que no caso do Ni depositado sobre a superfície de Pt(111) com degraus há a formação de estruturas unidimensionais nos cantos dos degraus, sendo estas cadeias compostas por ligas ordenadas Ni-Pt. Uma representação pictórica destas estruturas é mostrada na figura 3.47. Conforme citado no trabalho experimental, dado a possibilidade de manipulação destes sistemas, é de interesse investigar as propriedades magnéticas destas estruturas. Desta forma, nesta seção apresentamos cálculos para diferentes nanofios de Ni sobre a superfície de Pt(111) com e sem degraus.

Na figura 3.48 apresentamos a estrutura geométrica dos diferentes sistemas aqui estudados e nas figuras 3.49, 3.50 e 3.51 os momentos magnéticos de spin e orbital sem e com OP nos sítios de Ni. Os primeiros vizinhos Pt em torno dos átomos de Ni foram calculados de forma autoconsistente e apresentam momentos induzidos em torno de $0.15\mu_B$ /átomo. Independente da geometria das estruturas de Ni estudadas, encontramos que o ordenamento magnético nestas cadeias é sempre ferromagnético (FM). As tendências para os valores do acoplamento de troca, J_{ij} , são análogas as obtidas para os nanofios de Fe e Co sobre a Pt(111), mas os valores de J_{ij} para as cadeias de Ni são inferiores. Por exemplo, a maior magnitude para interação de troca foi obtida entre os átomos das extremidades das cadeias com seus primeiros vizinhos, i.e., J_{42} e J_{35} (iguais a $1.0mRy$), no caso das cadeias lineares com 5 átomos e J_{46} e J_{57} (iguais a $1.0mRy$), no caso das cadeias com 7 átomos.

Os momentos de spin para os átomos de Ni nas estruturas mostradas na figura 3.48 variam entre $1.19\mu_B$ (figura 3.49(b)) para os átomos na extremidade da cadeia linear com 7 átomos e $0.70\mu_B$ (figura 3.49(g)) para o átomo central do fio tipo liga ordenada de Ni-Pt no canto da superfície de Pt com degrau. Note-se que nas nanoestruturas aqui estudadas cada sítio de Ni pode apresentar um número diferente de primeiros vizinhos Pt.

Portanto, para melhor entender as tendências devemos considerar o número de primeiros vizinhos Ni e Pt em torno de cada sítio. Na figura 3.52 mostramos os valores dos momentos de (a) spin e (b) orbital médios como função do número médio de primeiros vizinhos Ni e Pt, i.e. o número de coordenação médio do aglomerado. Incluímos neste gráfico todos os sistemas estudados referentes a estruturas de Ni adsorvidas na superfície de Pt(111). O momento de spin nos sítios de Ni para aglomerados deste metal sobre a Pt(111) apresenta uma tendência similar aos do Fe e Co sobre a Pt(111) e tende a decrescer quase linearmente com o aumento do número de primeiros vizinhos.

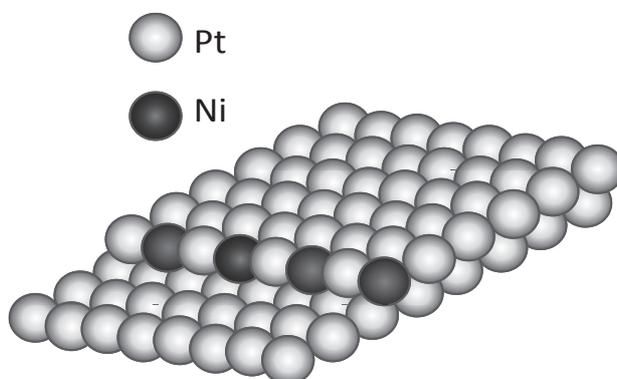


Figura 3.47: Representação da superfície de Pt com degraus (Pt(997)), tendo-se no canto de um degrau um nanofio composto por uma liga ordenada Ni-Pt.

Como pode ser visto na figura 3.50 os momentos orbitais NO-OP nos sítios de Ni sobre a Pt(111) exibem uma variação de $0.33\mu_B$ no caso dos átomos nas extremidades da cadeia linear com 7 átomos (Figura 3.50(b)) a valores da ordem de $0.09\mu_B$ para os sítios de Ni centrais da cadeia tipo liga Ni-Pt com 7 átomos (Figura 3.50(e)). Para o cálculo do momento orbital incluindo OP os valores correspondentes a estes sítios variam de $0.90\mu_B$ a $0.16\mu_B$ (figura 3.51). Pela figura 3.52 (b) verifica-se que os momentos orbitais por aglomerado decrescem de forma acentuada com o aumento do número médio de primeiros

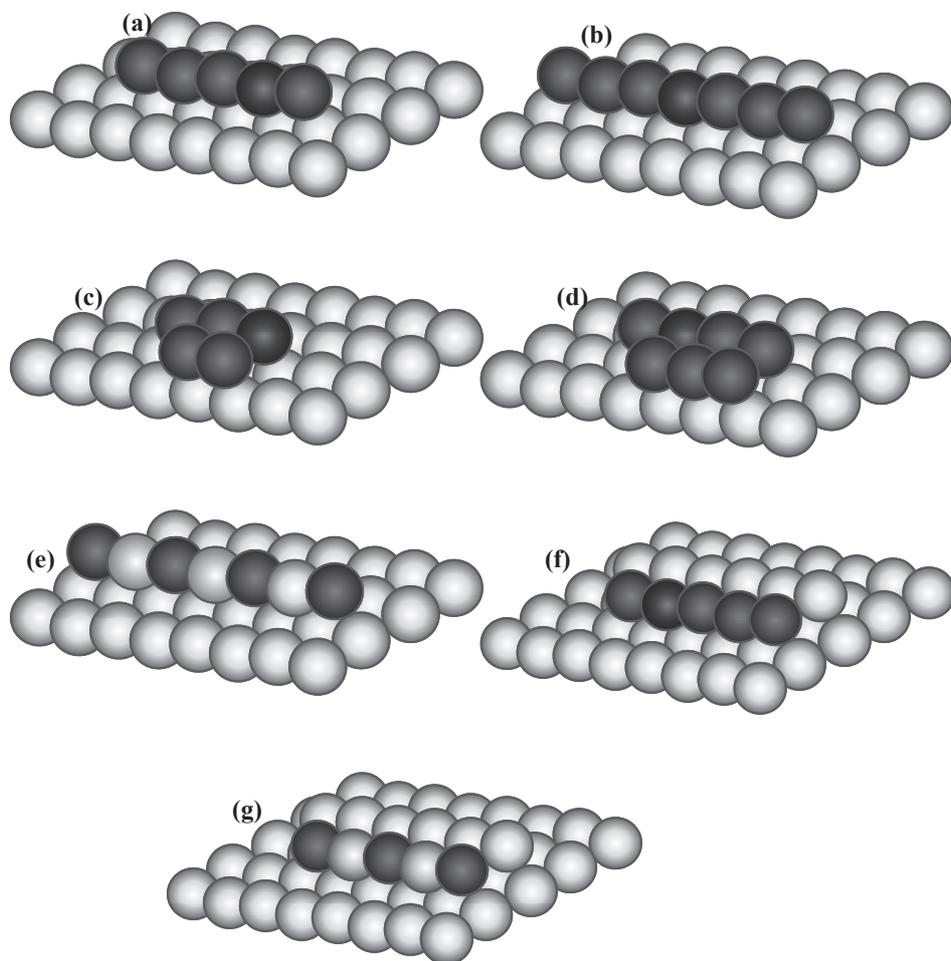


Figura 3.48: Representação esquemática das nanoestruturas de Ni sobre a superfície de Pt(111) calculadas via o método RS-LMTO-ASA. As esferas pretas representam átomos de Ni e as cinzas átomos de Pt.

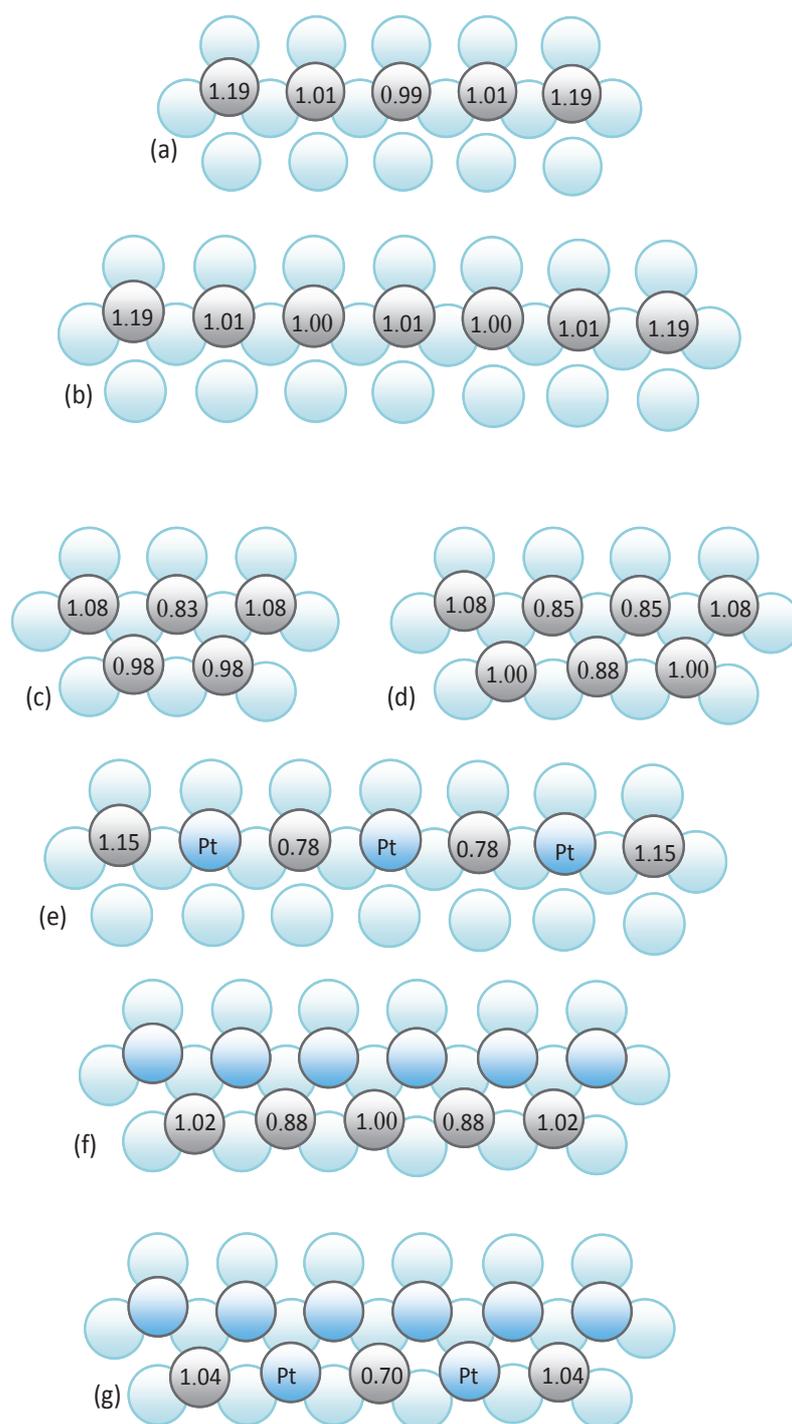


Figura 3.49: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.

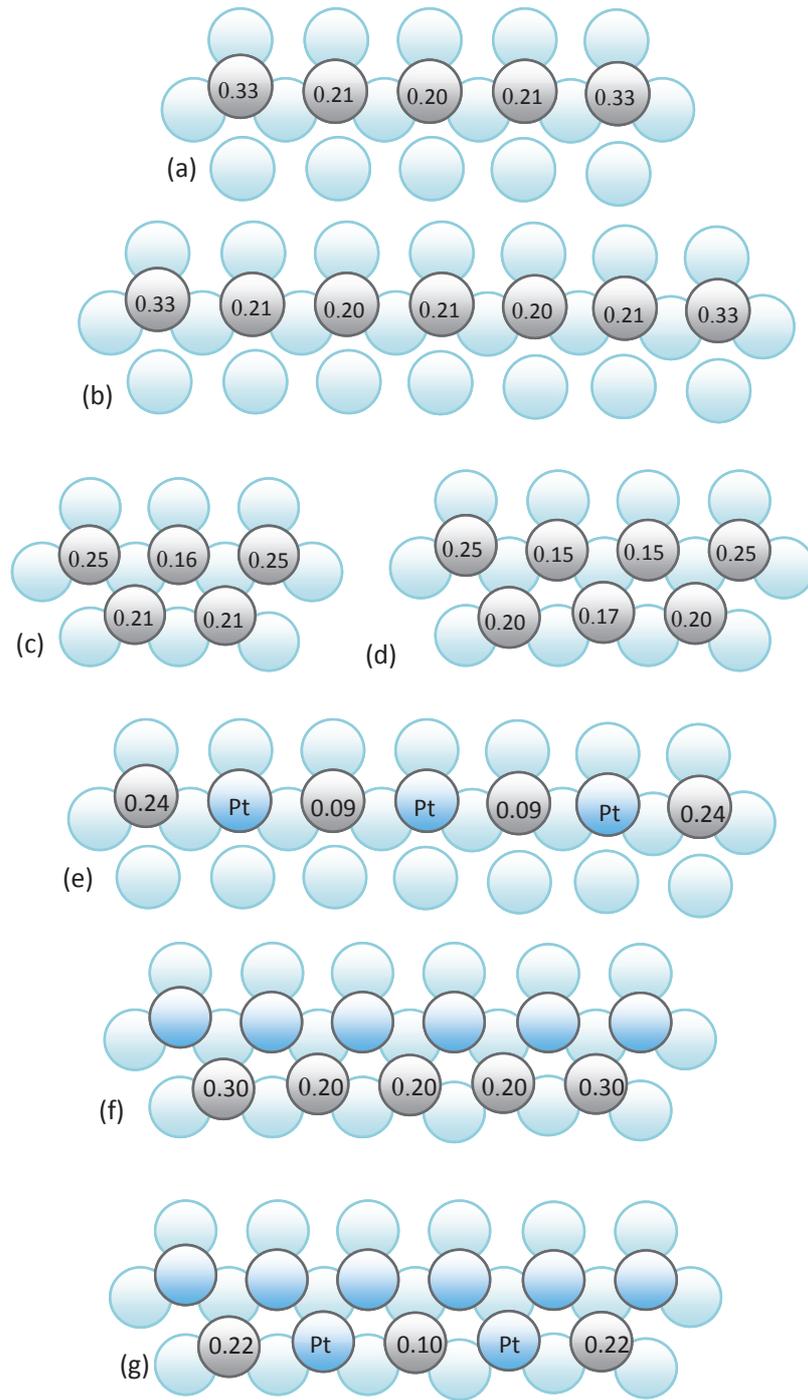


Figura 3.50: Momento magnético orbital (NO-OP) (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.

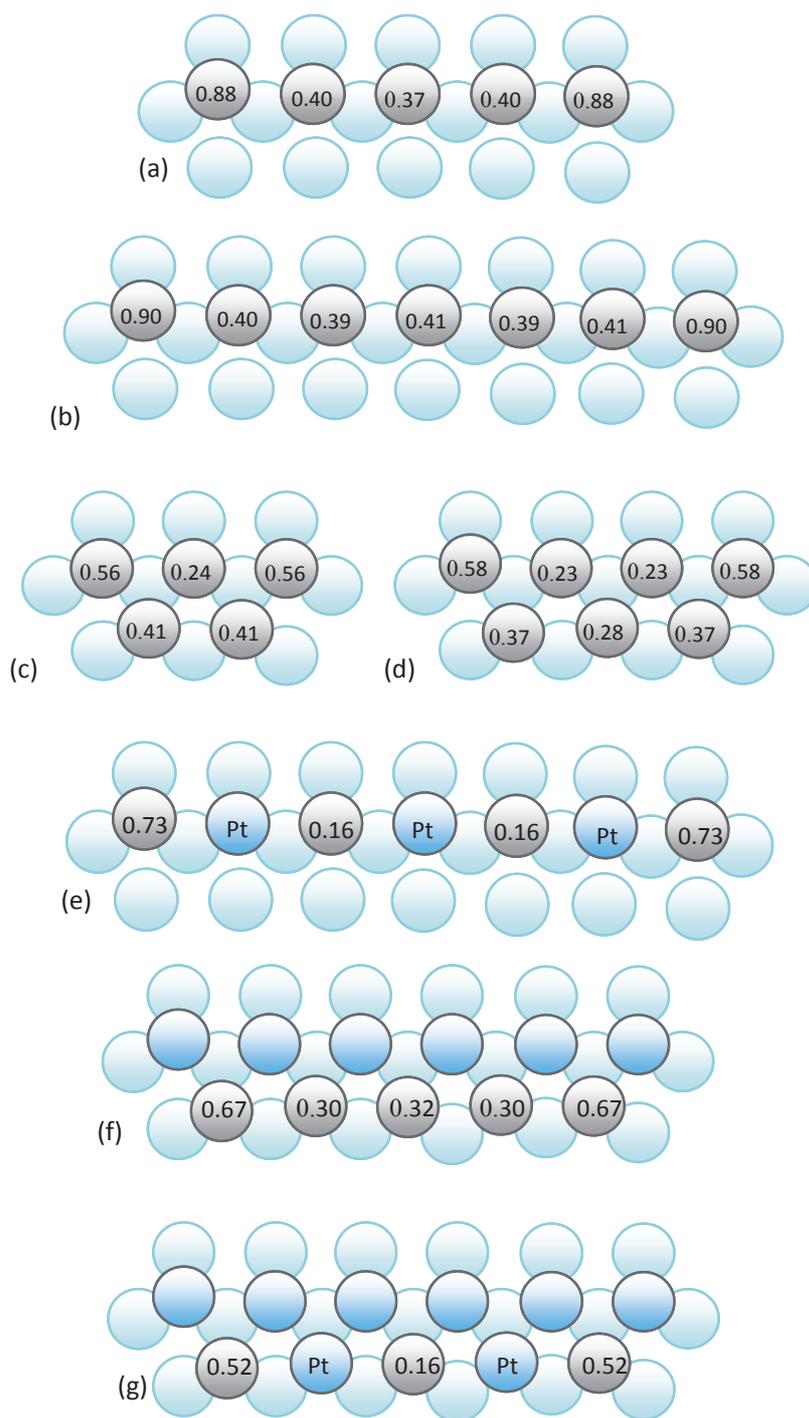


Figura 3.51: Momento magnético orbital (OP) (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.

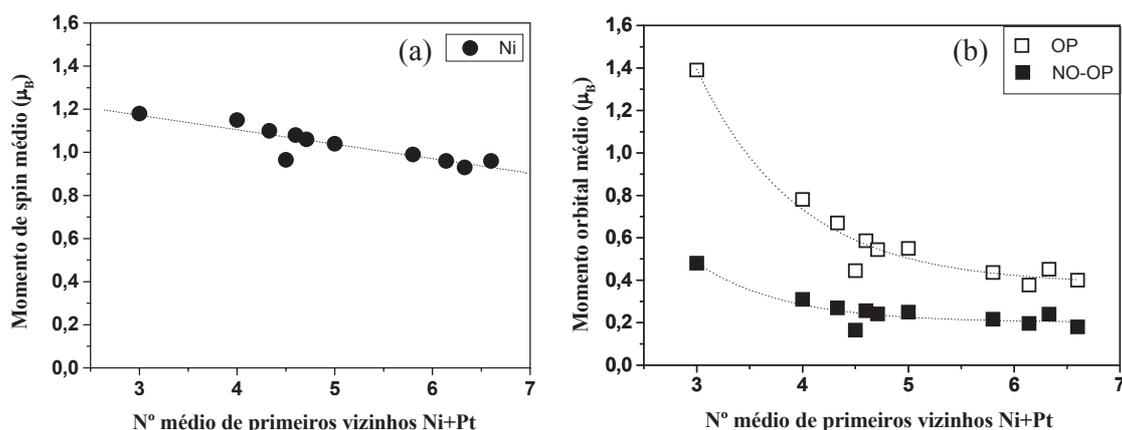


Figura 3.52: Momento magnético médio (em μ_B) nos aglomerados de Ni como função do número médio de primeiros vizinhos.

vizinhos do aglomerado.

Tendo por objetivo fazer previsões com relação a medidas experimentais, cabe ressaltar que conforme citamos anteriormente, comparações entre teoria e experiência freqüentemente indicam que cálculos com OP superestimam os momentos orbitais por um fator de 2. Foi sugerido que cálculos teóricos dos momentos orbitais são melhor comparados com os experimentais se a constante de Racah utilizada nos cálculo com OP for dividida por um fator de 2 [3] ou se for tomado teoricamente para o momento orbital resultados na média dos resultados com e sem o termo de OP [66]. Neste contexto, os resultados aqui apresentados predizem que um momento orbital em torno de $0.20\mu_B/\text{átomo}$ e $0.16\mu_B/\text{átomo}$ devem ser observados experimentalmente no limite de fios de Ni muito longos sobre a superfície de Pt(111) com e sem degraus, respectivamente. Note-se que um momento de $0.2\mu_B$ representa um aumento de 400% comparado com o valor do momento orbital do Ni *bulk* ($0.05\mu_B$) [114]. No caso de cadeias de Ni finitas, o momento orbital por átomo deverá ser mais elevado e predizemos que deverá ser observado experimentalmente para o *adátomo* isolado de Ni sobre a Pt(111) um momento orbital da ordem de $0.7\mu_B$, de $0.45\mu_B$ para os sítios de Ni nas extremidades de um nanofio linear de Ni sobre a Pt(111) e $0.34\mu_B$ para os sítios de Ni nas extremidades de um nanofio linear de Ni localizado no

canto da superfície de Pt(111) com degraus. No entanto, para cadeias formadas por ligas ordenadas Ni-Pt sobre a superfície de Pt(111) predizemos valores de momento orbital da ordem de $0.08\mu_B/\text{átomo}$.

Nanofios lineares e zig-zag de Cr e Mn sobre a Pt(111)

Nas figuras 3.53 e 3.54 apresentamos os momentos de spin para os nanofios lineares e zig-zag de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os momentos de spin nos sítios dos nanofios de Mn crescem do átomo central para os sítios localizados nas extremidades dos fios, ou seja, o momento de spin tende a ser menor nos sítios que possuem um número maior de primeiros vizinhos, como por exemplo, os átomos centrais. Uma mesma tendência é verificada para os nanofios de Cr da estrutura zig-zag, seguindo o que foi exposto anteriormente para o caso das cadeias de Fe, Co e Ni sobre a Pt(111). Para os nanofios lineares de Cr verificamos que as variações nos valores dos momentos nos diferentes sítios são pequenas. Os momentos orbitais nestas cadeias de Cr e Mn sobre a Pt(111) são pequenos e em torno de $0.03\mu_B$ para os cálculos NO-OP e em torno de $0.04\mu_B$ para os cálculos com OP.

Na figura 3.55 mostramos o arranjo magnético para as cadeias lineares de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Obtivemos para estas cadeias lineares que cada átomo de Cr ou Mn acopla seu momento magnético antiparalelo com seus primeiros vizinhos em uma forma colinear.

Para analisar estes resultados nas tabelas 3.12 e 3.13 apresentamos os valores da interação de troca (J_{ij}) entre os sítios dos nanofios lineares de Cr e Mn adsorvidos na superfície de Pt(111). Os índices atribuídos aos sítios referem-se aos indicados na figura 3.34.

O cálculo de J_{ij} entre os átomos dos nanofios lineares de Cr e Mn adsorvidos na superfície de Pt(111) indica que as interações de troca são mais fortes e AFM entre primeiros vizinhos. A maior magnitude para interação de troca foi obtida entre os átomos

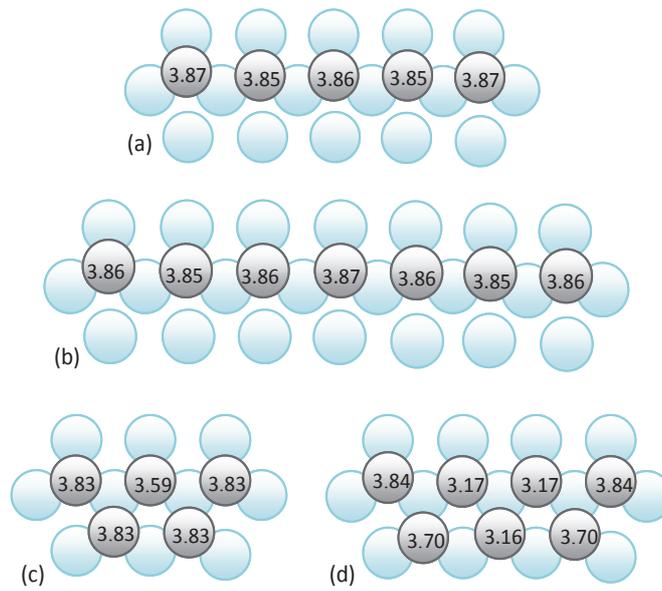


Figura 3.53: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Cr lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

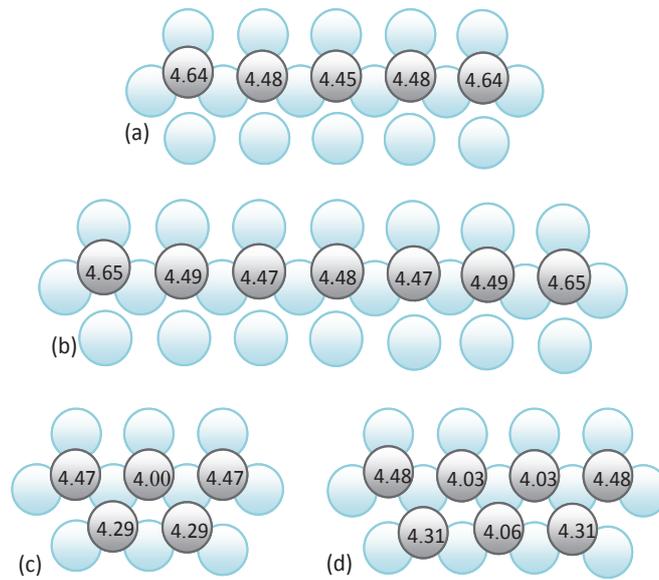


Figura 3.54: Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Mn lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).

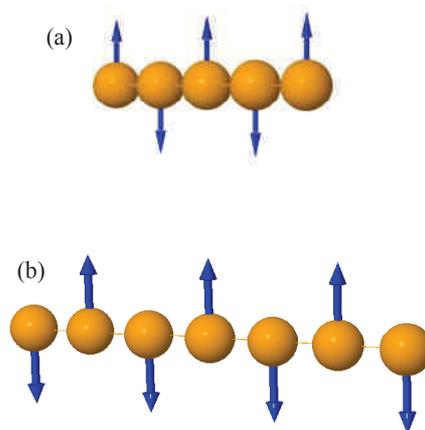


Figura 3.55: Ordenamento magnético para as cadeias lineares de Cr e Mn com 5 (a) e 7 (b) átomos sobre a superfície de Pt(111).

das extremidades das cadeias com seus primeiros vizinhos, i.e., J_{42} e J_{35} , no caso das cadeias com 5 átomos e J_{46} e J_{57} no caso das cadeias com 7 átomos. Note-se que o mesmo arranjo magnético foi obtido anteriormente para as cadeias lineares de Cr sobre a superfície de Cu(111) [37]. Para o caso das cadeias de Mn nossos cálculos indicam ausência de frustrações (competições entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas) que possam conduzir a um arranjo magnético não-colinear para os momentos locais destas estruturas, como verificado para fios de Mn em Cu(111) [37], mostrando a forte influência do substrato na estrutura magnética destes materiais. Esta diferença de comportamento da cadeia de Mn sobre os substratos Cu(111) e Pt(111) pode ser explicada pelos valores de J_{ij} calculados. No caso da cadeia linear de Mn com 5 átomos sobre a superfície de Cu(111) obteve-se que apesar das interações de primeiros vizinhos apresentarem a maior magnitude, as interações de longo alcance entre segundos vizinhos sempre pareceram se contrapor as interações entre primeiros vizinhos. Por exemplo, para um arranjo AFM colinear devemos ter valores de J_{ij} negativos entre primeiros vizinhos e positivos entre segundos vizinhos, ou negativos entre segundos vizinhos, mas com magnitude inferior a de primeiros vizinhos. No entanto, para o Mn com 5 átomos sobre a superfície de Cu(111) obteve-se valores de J_{ij} entre primeiros vizinhos ($J_{12} = -0.9\text{meV}$) muito próximo dos valores entre segundos vizinhos ($J_{23} = -0.8\text{meV}$) [37], e portanto a competição entre o ordenamento AFM de primeiros e segundos vizinhos resultou no estado magnético não-colinear [37]. Para os fios lineares de Mn com 5 e 7 átomos sobre a Pt(111), apesar de haver valores de J_{ij} negativos entre primeiros e segundos vizinhos, sempre os valores de J_{ij} entre primeiros vizinhos são mais elevados que os valores entre segundos vizinhos.

Cadeia linear de Cr com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		-3.8	-3.8	-0.1	-0.1
2	-3.8		-0.3	-4.0	0.2
3	-3.8	-0.3		0.2	-4.0
4	-0.1	-4.0	0.2		-0.3
5	-0.1	0.2	-4.0	-0.3	

Cadeia linear de Mn com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		-1.2	-1.2	-0.1	-0.1
2	-1.2		-0.5	-2.8	0.03
3	-1.2	-0.5		0.03	-2.8
4	-0.1	-2.8	0.03		-0.02
5	-0.1	0.03	-2.8	-0.02	

Tabela 3.12: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios no nanofio.

Cadeia linear de Cr com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		-4.7	-4.7	-0.1	-0.1	0.2	0.2
2	-4.7		0.2	-3.4	0.1	-0.1	-0.1
3	-4.7	0.2		0.1	-3.4	-0.1	-0.1
4	-0.1	-3.4	0.1		-0.01	-3.8	0.1
5	-0.1	0.1	-3.4	-0.01		0.1	-3.8
6	0.2	-0.1	-0.1	-3.8	0.1		-0.03
7	0.2	-0.1	-0.1	0.1	-3.8	-0.03	

Cadeia linear de Mn com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		-1.4	-1.4	-0.49	-0.49	0.02	0.02
2	-1.4		-0.3	-1.3	0.03	-0.04	-0.01
3	-1.4	-0.3		0.03	-1.3	-0.01	-0.04
4	-0.49	-1.3	0.03		-0.01	-2.9	0.003
5	-0.49	0.03	-1.3	-0.01		0.003	-2.9
6	0.02	-0.04	-0.01	-2.9	0.003		0.000
7	0.02	-0.01	-0.04	0.003	-2.9	0.000	

Tabela 3.13: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios no nanofio.

Nas tabelas 3.14 e 3.15 têm-se os valores da interação de troca entre os sítios dos nanofios zig-zag de Cr e Mn adsorvidos na superfície de Pt(111) partindo de uma configuração FM. Os índices atribuídos aos sítios referem-se aos indicados na figura 3.34. Os valores de J_{ij} entre os sítios dos nanofios zig-zag de Cr e Mn em Pt(111) indicam fortes acoplamentos AFM entre primeiros vizinhos. Verificamos em todos os casos uma estrutura magnética não-colinear, pois devido à geometria triangular destas cadeias zig-zag, dois momentos magnéticos com interações antiferromagnéticas podem se acoplar antiparalelamente, mas o terceiro momento não pode ser simultaneamente antiparalelo aos dois primeiros, e, portanto, torna-se “frustrado”. Desta forma, os momentos mostram-se inclinados com relação aos seus vizinhos tendo-se para estes nanofios zig-zag estruturas magnéticas não-colineares complexas. Na figura 3.56 mostramos os fios zig-zag de Cr e Mn com suas complexas estruturas magnéticas. Os valores dos ângulos referentes a estas estruturas são mostrados nas tabelas 3.16 e 3.17. Tomando como exemplo a figura 3.56(a) para o sistema com 5 átomos de Mn, temos que o momento magnético do átomo central (1) é aproximadamente perpendicular ($\sim 100^\circ$) aos átomos (4) e (5) e faz um ângulo de $\sim 120^\circ$ com seus átomos vizinhos das extremidades do aglomerado ((2) e (3)). Os átomos dos cantos ((2) e (3)) tem seus momentos magnéticos fazendo um ângulo de $\sim 120^\circ$ e os átomos (4) e (5) formam um ângulo de $\sim 156^\circ$. Já os átomos mais distantes entre si localizados em extremidades opostas ((3) e (4)) e ((2) e (5)) tem seus momentos aproximadamente paralelos ($\sim 19^\circ$). As figuras 3.56(b), (c) e (d) mostram uma complexidade análoga, calculada para os outros sistemas.

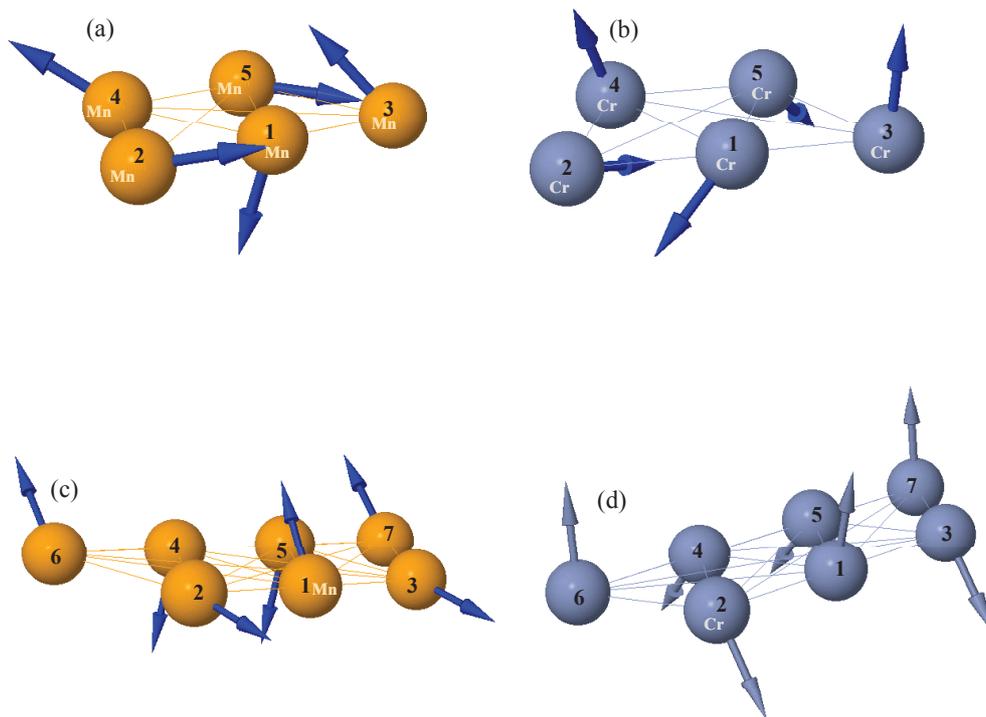


Figura 3.56: Ordenamento magnético calculado para cadeias zig-zag com 5 e 7 átomos de Mn ((a) e (c)) e Cr ((b) e (d)) sobre a superfície de Pt(111).

Cadeia zig-zag de Cr com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		-13.1	-13.1	-15.3	-15.3
2	-13.1		3.6	-12.2	1.0
3	-13.1	3.6		1.0	-12.2
4	-15.3	-12.2	1.0		-9.8
5	-15.3	1.0	-12.2	-9.8	

Cadeia zig-zag de Mn com 5 átomos sobre a Pt(111)					
i/j	1	2	3	4	5
1		-1.6	-1.6	-2.1	-2.1
2	-1.6		-0.2	-3.1	-0.1
3	-1.6	-0.2		-0.1	-3.1
4	-2.1	-3.1	-0.1		-3.4
5	-2.1	-0.1	-3.1	-3.4	

Tabela 3.14: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias zig-zag com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios no nanofio.

Cadeia zig-zag de Cr com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		-9.4	-9.4	-17.7	-17.7	0.1	0.1
2	-9.4		3.4	-13.6	0.9	-11.4	-0.4
3	-9.4	3.4		0.9	-13.6	-0.4	-11.4
4	-17.7	-13.6	0.9		-13.6	-8.7	3.3
5	-17.7	0.9	-13.6	-13.6		3.3	-8.7
6	0.1	-11.4	-0.4	-8.7	3.3		-1.0
7	0.1	-0.4	-11.4	3.3	-8.7	-1.0	

Cadeia zig-zag de Mn com 7 átomos sobre a Pt(111)							
i/j	1	2	3	4	5	6	7
1		-2.3	-2.3	-1.7	-1.7	-0.1	-0.1
2	-2.3		-0.2	-2.6	-0.3	-3.2	0.1
3	-2.3	-0.2		-0.3	-2.6	-0.1	-3.2
4	-1.7	-2.6	-0.3		-0.1	-2.2	-0.4
5	-1.7	-0.3	-2.6	-0.1		-0.4	-2.2
6	-0.1	-3.2	-0.1	-2.2	-0.4		-0.1
7	-0.1	0.1	-3.2	-0.4	-2.2	-0.1	

Tabela 3.15: Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias zig-zag com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios no nanofio.

Fio zig-zag de Cr com 5 átomos sobre a Pt(111)					
<i>Ângulo entre i,j</i>	1	2	3	4	5
1	0	126	126	100	100
2	126	0	108	134	25
3	126	108	0	26	133
4	100	134	26	0	159
5	100	25	133	159	0

Fio zig-zag de Mn com 5 átomos sobre a Pt(111)					
<i>Ângulo entre i,j</i>	1	2	3	4	5
1	0	120	121	103	101
2	120	0	119	138	19
3	121	119	0	19	138
4	103	138	19	0	156
5	101	19	138	156	0

Tabela 3.16: Ângulos entre os momentos de spin nos sítios dos fios zig-zag com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos átomos no nanofio.

Fio zig-zag de Cr com 7 átomos sobre a Pt(111)							
<i>Ângulo entre i,j</i>	1	2	3	4	5	6	7
1	0	128	128	153	153	18	18
2	128	0	0	79	79	146	146
3	128	0	0	79	79	146	146
4	153	79	79	0	0	135	135
5	153	79	79	0	0	135	135
6	18	146	146	135	135	0	0
7	18	146	146	135	135	0	0

Fio zig-zag de Mn com 7 átomos sobre a Pt(111)							
<i>Ângulo entre i,j</i>	1	2	3	4	5	6	7
1	0	131	131	137	137	12	12
2	131	0	0	92	92	143	143
3	131	0	0	92	92	143	143
4	137	92	92	0	0	125	125
5	137	92	92	0	0	125	125
6	12	143	143	125	125	0	0
7	12	143	143	125	125	0	0

Tabela 3.17: Ângulos entre os momentos de spin nos sítios dos fios zig-zag com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos átomos no nanofio.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho, apresentamos um estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição $3d$ (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) adsorvidas na superfície de Pt(111), via o método de primeiros princípios, autoconsistente RS-LMTO-ASA, o qual é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), dentro da aproximação LSDA e implementado para o cálculo de estruturas magnéticas não-colineares.

Para os *adátomos* $3d$ adsorvidos sobre a superfície de Pt(111) nossos resultados mostram que, devido ao reduzido número de coordenação, os *adátomos* apresentam elevados momentos de spin, comparados com seus valores como *bulk* ou como impurezas embebidas em Pt *bulk*. Referente aos momentos orbitais, obtivemos que os valores são mais elevados para os átomos do final da série $3d$ (Fe, Co e Ni). A tendência geral para os momentos orbitais pode ser explicada por um modelo simples “*Tight-Binding*”, que indica que os momentos orbitais são proporcionais a polarização de spin local na energia de Fermi. Verificamos que os *adátomos* de Cr e Mn apresentam valores muito pequenos para o momento orbital (em torno de $0.02\mu_B$). Para os átomos de Fe e Co os valores que calculamos para o momento orbital são bastante elevados e estão em boa concordância com resultados teóricos e experimentais da literatura [3, 91]. Para o *adátomo* de Ni predizemos para o momento orbital valores de $0.48\mu_B$ e $1.39\mu_B$ para os cálculos sem e com polarização orbital, respectivamente, sendo o valor obtido com polarização orbital superior ao valor do momento de spin.

Em nossos cálculos das propriedades magnéticas de dímeros $3d$ adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), verificamos que os dímeros de Fe, Co e Ni quando separados a uma distância de primeiros vizinhos exibem um ordenamento FM, enquanto o arranjo AFM é mais estável para os dímeros de Cr e Mn. Para estes dímeros os momentos de spin são pouco inferiores aos momentos obtidos para os respectivos *adátomos*, entretanto os momentos orbitais são bastante reduzidos se comparados com os resultados para os *adátomos*. Para dímeros separados a uma distância de segundos vizinhos ou distâncias maiores os seus valores de momentos de spin e orbital em seus sítios tendem rapidamente aos valores calculados para os *adátomos*. O acoplamento de troca entre os dímeros, para todos os casos, é elevado para primeiros vizinhos, decrescendo rapidamente à medida que a distância entre os dímeros aumenta.

Para aglomerados com três ou mais átomos, nossos estudos mostram que os clusters de Fe, Co e Ni apresentam um ordenamento ferromagnético, independente da geometria do cluster. Investigamos também para estes clusters de Fe, Co e Ni com até 7 átomos sobre a Pt(111) como as condições locais características de cada aglomerado (definidas em termos do número médio de primeiros vizinhos (N)) influenciam os momentos magnéticos nos sítios $3d$ (Fe, Co e Ni). Verificamos que os momentos de spin e orbital do Fe, Co e Ni tendem a decrescer com o aumento de N , sendo que os momentos de spin decrescem de forma linear e não acentuada e os momentos orbitais decrescem drasticamente com o aumento de N . Desta forma, em todos os casos os sítios centrais dos nanofios tendem a apresentar menores valores de momentos do que os sítios nas extremidades dos fios. Para os clusters de Fe e Co sobre a Pt(111) nossos resultados concordam com os dados experimentais e os resultados teóricos existentes na literatura.

Nossos cálculos predizem momentos orbitais extremamente elevados para o *adátomo* de Ni, e também mostram que os momentos orbitais do Ni são reduzidos em nanofios monoatômicos e mais ainda em nanofios com interdifusão Ni-Pt, sendo esta redução diretamente correlacionada com o número de coordenação dos sítios de Ni. Usando nossos resultados e algumas considerações empíricas, predizemos que devem ser observados experimentalmente momentos orbitais de $0.70\mu_B$ para o *adátomo* de Ni sobre a Pt(111), de

0.45 μ_B para os sítios de Ni nas extremidades de um nanofio linear de Ni sobre a Pt(111), 0.34 μ_B para os sítios de Ni nas extremidades de um nanofio linear de Ni localizado no canto da superfície de Pt(111) com degraus, 0.20 μ_B /átomo em um fio linear infinito de Ni sobre a Pt(111), 0.16 μ_B /átomo no caso do fio infinito para a superfície de Pt(111) com degraus e 0.08 μ_B /átomo para nanofios formados por ligas ordenadas Ni-Pt sobre a superfície de Pt(111).

Para os aglomerados de Cr e Mn com até 7 átomos, mostramos que as interações de troca antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos podem causar um ordenamento antiferromagnético colinear ou um ordenamento não-colinear, tendo-se que estruturas lineares (trímeros, nanofios lineares) mostram um arranjo colinear antiferromagnético e o ordenamento não-colinear ocorre quando a geometria do aglomerado (estruturas triangulares) é tal que o arranjo antiferromagnético torna-se frustrado. Nossos cálculos foram acompanhados por comparações referentes aos valores para as interações de troca efetivas (J_{ij}), as quais variam para diferentes átomos nos clusters, como resultado da diferente estrutura local. Em um trímero triangular equilátero de Cr ou Mn sobre a Pt(111) não é possível encontrar uma configuração na qual os momentos de todos os primeiros vizinhos apresentem um alinhamento antiferromagnético, e como um resultado obtém-se um ordenamento não-colinear com um ângulo de 120⁰ entre os momentos magnéticos do Cr (ou do Mn). Aglomerados maiores com 5 e 7 átomos de Mn e Cr sobre a Pt(111) e de geometria triangular, como os nanofios zig-zag, exibem uma estrutura magnética não-colinear complexa.

A forte influência do substrato foi mostrada quando comparado o comportamento magnético de nanofios lineares de Mn sobre o Cu(111) [37] e sobre a Pt(111). Mostramos que diferente do que foi verificado para nanofios lineares de Mn (com 5 átomos) sobre o Cu(111), os quais podem exibir configurações não-colineares, mesmo para clusters com geometria sem frustração, os nanofios lineares de Mn sobre a Pt(111) parecem preferir a solução colinear.

Esperamos que os cálculos *ab initio* aqui apresentados possam auxiliar na seleção de interessantes sistemas para investigações experimentais nestes tipos de materiais magnéticos.

Apêndice A

Formalismo LMTO-ASA

A.1 Introdução

O formalismo LMTO [73] pode ser descrito em termos de diferentes bases, e.g., na base canônica, base ortogonal, base mais localizada (*Tight Binding* (TB)). Para a descrição do método RS-LMTO-ASA as bases de maior interesse são a ortogonal, onde as funções de onda são ortogonais entre si (seção A.6), e a base *Tight Binding* (TB), onde as interações entre sítios vizinhos possuem o menor alcance possível (seção A.5).

Aqui focalizaremos nossos esforços na descrição dos detalhes específicos das bases *Tight Binding* e ortogonal. A formulação mais geral da base canônica e a descrição completa da mudança para uma base genérica e, a particularização para o caso da base mais localizada e ortogonal, podem ser encontradas na literatura [67, 115].

A.2 O problema de autovalor

Como mostrado no Capítulo 2 (seção 2.1.2), a Teoria do Funcional da Densidade nos fornece os meios adequados para reduzir o complicado problema de muitos corpos em um problema de um elétron se movendo num campo de interações efetivo. O modo mais comum de resolver a equação de Kohn-Sham (que aqui denominaremos equação tipo-*Schrödinger*) é escrevendo as funções de onda ψ_j em termos de um conjunto de funções

de base, χ_i , independente da energia:

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

onde $u_{i,j}$ são os coeficientes desta expansão. Substituindo estas funções na equação tipo-*Schrödinger* obtemos o seguinte problema de autovalores:

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

sendo H a matriz Hamiltoniana e O a matriz de “*overlap*” (sobreposição), ambas independentes da energia e dadas por:

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

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

No cálculo de estrutura eletrônica via o formalismo LMTO-ASA utilizam-se diferentes aproximações. A primeira é a aproximação da esfera atômica (ASA - “*Atomic Sphere Approximation*”) que considera o cristal totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo do material. Os interstícios e as regiões de sobreposição (“*overlaps*”) entre as esferas não são consideradas no cálculo. O raio de cada esfera, “ s ”, é escolhido de forma que a soma dos volumes de todas as esferas seja igual ao volume ocupado pelos átomos no material. No caso de um material com apenas um tipo de átomo este será igual ao raio de *Wigner-Seitz* do sólido. Cabe ressaltar que esta aproximação é apropriada para materiais densamente empacotados.

Outra aproximação está relacionada ao potencial, onde se considera para cada esfera centrada no sítio R um potencial V_R esfericamente simétrico.

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

A.3 Formalismo LMTO-ASA na base canônica

A escolha do conjunto de funções de base (χ_i) deve ser feita de maneira conveniente para que tenhamos uma matriz Hamiltoniana (eq. A.3) e uma matriz de sobreposição (eq. A.4)

com um conjunto mínimo de funções de base que seja suficiente para uma boa descrição do sistema. No caso dos metais de transição teremos nove orbitais por sítio (um “ s ”, três “ p ” e cinco “ d ”).

Para construirmos uma base com essas características consideramos inicialmente uma esfera isolada de raio “ s ” e centrada no sítio R . Tomamos um potencial “*muffin-tin*” (isolado) que no interior da esfera seja simétrico e que fora dela seja constante.

Defini-se conjunto de funções “*envelope*” àquele que sirva para estabelecer as condições de contorno nas esferas quando tomarmos soluções da equação tipo-*Schrödinger* para descrever o problema no interior das mesmas e lembrando que as funções de base devem ser contínuas e diferenciáveis em todo o espaço. Assim a função envelope associada ao sítio R em todo o espaço, K_{RL}^∞ , é obtida assumindo que fora da esfera R o termo cinético é nulo, e neste caso, a equação tipo-*Schrödinger* fora da esfera, reduz-se à equação de *Laplace*. Tomando a parte da solução que se estende nas esferas centradas em $R' \neq R$ como uma expansão em termos das soluções da equação de *Laplace* regulares na origem e centradas em cada sítio $R'L'$, tem-se:

$$K_{RL}^\infty = k_{RL}^{r_R} Y_L^{\hat{r}_R} - \sum_{R'L'} j_{R'L'}^0(r_{R'}) Y_{L'}^{\hat{r}_{R'}} S_{R'L',RL}^0, \quad (\text{A.6})$$

onde

$$k_{RL}(r_R) = \left| \frac{\vec{r}_R}{a} \right|^{-l-1}, \quad (\text{A.7})$$

e

$$j_{R'L'}^0(r_{R'}) = \left| \frac{\vec{r}_{R'}}{a} \right|^{l'} \frac{1}{2(2l' + 1)}. \quad (\text{A.8})$$

Os coeficientes da expansão, $S_{R'L',RL}^0$, dependem apenas das distâncias entre os sítios \vec{R} e \vec{R}' , anulando-se em $R' = R$. O termo S^0 é denominado de matriz de estrutura canônica, e seus elementos são coeficientes da expansão da função K_{RL} em torno de R' e são dados por:

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} G_{l'm',lm} \left| \frac{\vec{R} - \vec{R}'}{a} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1,m'-m}^{*R-R'}, \quad (\text{A.9})$$

onde

$$G_{l'm',lm} = (-1)^{l+m+1} \left[\frac{(2l' + 1)(2l + 1)(l + l' + m' - m)!(l + l' - m' + m)!}{(2l' + 2l + 1)(l' - m')!(l' - m')!(l + m)!(l - m)!} \right]^{1/2} \quad (\text{A.10})$$

Obtida a função envelope K_{RL}^∞ prossegue-se na realização do processo chamado “*augment*”, que consiste em substituir a parte da função envelope no interior das esferas por funções relacionadas às soluções da equação tipo-*Schrödinger* dentro delas, conservando as condições impostas pela função envelope. Desta forma, inicialmente resolvemos a equação tipo-*Schrödinger* radial para o potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera R não equivalente do material obtendo soluções normalizadas $\varphi_{Rl}(r, E)$. Em seguida são determinados os coeficientes da combinação linear que definem a função de base canônica, $\chi_{RL}^{0\infty}$, de forma que $\chi_{RL}^{0\infty}$ obedeça às condições de contorno impostas pela função envelope K_{RL}^∞ . Para isto, convém expressar $\chi_{RL}^{0\infty}$ em termos de funções centradas em R e de expansões em outras esferas R' , de forma análoga a K_{RL}^∞ (eq. A.6). Utilizando a notação da literatura temos [73]:

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{Rl}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'l'} \dot{\varphi}_{R'l'}^0(r_{R'})Y_{L'}(\hat{r}_{R'})h_{R'l',RL}^0, \quad (\text{A.11})$$

onde

$$\dot{\varphi}_{R'l'}^0(r_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'l'}^0(r_R) + \varphi_{R'l'}O_{R'l'}^0 \quad (\text{A.12})$$

ou

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{Rl}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'l'} [\dot{\varphi}_{R'l'}^0(r_R) + \varphi_{R'l'}O_{R'l'}^0] Y_{L'}(\hat{r}_{R'})h_{R'l',RL}^0, \quad (\text{A.13})$$

onde as funções φ_{Rl} e $\dot{\varphi}_{Rl}$ estão restritas à esfera centrada em R e o índice “ ∞ ” denota que a função se estende em todo o espaço.

Em notação vetorial de *Dirac* as expressões A.11, A.12 e A.13 ficam:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0, \quad (\text{A.14})$$

com

$$|\dot{\varphi}^0\rangle^\infty = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi^0\rangle o^0 \quad (\text{A.15})$$

ou

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle (1 + o^0 h^0) + |\dot{\varphi}\rangle h^0 \quad (\text{A.16})$$

onde $|\varphi\rangle$, $|\dot{\varphi}\rangle$, $|\chi^0\rangle^\infty$, etc. são vetores linha com componentes $|\varphi_{RL}\rangle$, etc. e h^0 e o^0 são matrizes. Nesta notação vetorial as partes angulares estão incluídas, e estas, dadas pelos por harmônicos esféricos em torno do sítio R estão normalizadas à unidade.

Para determinar as matrizes h^0 e o^0 devemos conectar as funções radiais da função envelope, $k_{RL}(r)$ e $j_{RL}^0(r)$, a uma combinação linear de $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ de tal forma que essas funções caiam uma sobre a outra no contorno da esfera, $r = s$.

Assim obtemos os seguintes valores para h^0 e o^0 :

$$h^0 = \left[\frac{-W(k, \varphi)}{W(k, \varphi^0)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^0, \varphi) S^0 W(j^0, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \right] \quad (\text{A.17})$$

e

$$o^0 = -\frac{W(j^0, \dot{\varphi})}{W(j^0, \varphi)} \quad (\text{A.18})$$

Nestas expressões os índices RL foram omitidos. O coeficiente h^0 é uma matriz com elementos $h_{RL,R'L'}^0$ e o^0 é uma matriz diagonal com elementos o_{RL}^0 .

De posse dos coeficientes h^0 e o^0 , a base canônica está completamente determinada.

No LMTO-ASA é comum escrever o coeficiente h^0 da função de base separado em termos que dependem do potencial e outros que não dependem. Com este fim introduzimos os parâmetros C^0 e Δ^0 na equação para h^0 , ou seja:

$$h_{RL,R'L'}^0 = (C_{RL}^0 - E_{\nu RL}) \delta_{R,R'} \delta_{L,L'} + \Delta_{RL}^{0\frac{1}{2}} S_{RL,R'L'}^0 \Delta_{R'L'}^{0\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.19})$$

onde

$$C_{RL}^0 = E_{\nu RL} \frac{-W(k_{RL}, \varphi_{RL})}{W(k_{RL}, \dot{\varphi}_{RL})} \quad (\text{A.20})$$

e,

$$\Delta_{RL}^{0\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j_{RL}^0, \varphi_{RL}). \quad (\text{A.21})$$

A partir das funções de base podemos obter a matriz Hamiltoniana H^0 e a de “*overlap*” O^0 nesta base canônica:

$$H^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle^\infty, \quad (\text{A.22})$$

e

$$O^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | \chi^0 \rangle^\infty. \quad (\text{A.23})$$

Substituindo-se $|\chi^0\rangle^\infty$ nas expressões A.22 e A.23 e, usando-se propriedades das funções $|\varphi\rangle$ e $|\dot{\varphi}\rangle$ obtemos H^0 e O^0 em termos de h^0 e o^0 , ou seja:

$$H^0 = h^0 + (o^0 h^0)^+ h^0 + E_\nu O^0, \quad (\text{A.24})$$

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^+ + (o^0 h^0)^+ o^0 h^0. \quad (\text{A.25})$$

Nessas equações termos muito pequenos, da ordem de $(h^0 + ph^0)$ com $p_{RL} = |\dot{\varphi}_{RL}^2\rangle$, foram desprezados.

Usando as equações para H^0 e O^0 podemos escrever a equação secular do LMTO:

$$(H^0 - E_j O^0) u_j^0 = 0, \quad (\text{A.26})$$

a partir da qual encontramos os autovalores para o caso particular da base canônica.

A.4 Base genérica

Procedendo de modo exatamente análogo ao apresentado para a base canônica, pode-se definir a função de base $|\chi^G\rangle^\infty$ na representação geral em termos de parâmetro h^G e o^G , a saber:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle h^G \quad (\text{A.27})$$

e

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^G. \quad (\text{A.28})$$

Ou na forma:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle (1 + o^G h^G) + |\dot{\varphi}\rangle h^G \quad (\text{A.29})$$

Nesta base genérica os parâmetros h^G e o^G são dados por:

$$h^G = \frac{-W(k, \varphi)}{W(k, \varphi^G)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^G, \varphi) S^G W(j^G, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \quad (\text{A.30})$$

e

$$o^G = -\frac{W(j^G, \dot{\varphi})}{W(j^G, \varphi)} \quad (\text{A.31})$$

onde o^G é uma matriz diagonal com elementos o_{Rl}^G e h^G é uma matriz com elementos $h_{RL,R'L'}^G$ (os índices Rlm foram suprimidos).

Utilizando a expressão de $|\chi^G\rangle^\infty$ em termos de h^G e o^G pode-se determinar as matrizes Hamiltoniana (H^G) e de “overlap” (O^G) na base genérica:

$$H^G = {}^\infty \langle \chi^G | -\nabla^2 + V | \chi^G \rangle^\infty = h^G + (o^G h^G)^+ h^G + E_\nu O^G, \quad (\text{A.32})$$

e

$$O^G = {}^\infty \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty = 1 + o^G h^G + (o^G h^G)^+ + (o^G h^G)^+ o^G h^G. \quad (\text{A.33})$$

A.5 Base mais localizada - *tight binding*

Tendo-se a liberdade de escolha do parâmetro de mistura, Q^G , podemos convenientemente determinar valores para este termo de forma que a base em questão seja a mais localizada possível, ou seja, que as interações entre os vizinhos mais próximos sejam suficientes para uma boa descrição do sistema. Assim a matriz Hamiltoniana descrita em termos dessa base mais localizada possibilita que façamos uso do método de recorrência [62] (ver Apêndice B), o qual é muito conveniente para o tratamento de problemas no espaço direto.

Os valores para o parâmetro de mistura, Q^G , que tornam a matriz de estrutura, $S^G = S^0(1 - Q^G S^0)^{-1}$, mais localizada possível, foram determinados por O. K. Andersen e O. Jepsen [61]. Os valores obtidos são independentes do tipo de estrutura considerada e a matriz de estrutura obtida para esses valores decai exponencialmente com a distância entre os sítios. Os valores encontrados são:

$$\bar{Q}_s = 0,3485 \quad (\text{A.34})$$

$$\bar{Q}_p = 0,05303 \quad (\text{A.35})$$

$$\bar{Q}_d = 0,010714 \quad (\text{A.36})$$

onde $Q^G = \bar{Q}$ denotam os parâmetros da base “*tight-binding*”.

Na base “*tight-binding*” a equação de autovalores é dada por:

$$(\bar{H} - \bar{E}\bar{O}) \bar{u} = 0. \quad (\text{A.37})$$

E trocando h^G e o^G respectivamente por \bar{h} e \bar{o} , nas equações A.32 e A.33, obtemos:

$$(\bar{H} - \bar{E}\bar{O}) \bar{u} = [\bar{h} + \bar{h}^+ \bar{o}^+ \bar{h} + E_\nu \bar{O} - E\bar{O}] \bar{u} = 0 \quad (\text{A.38})$$

$$\left[\bar{h} + \bar{h}^+ \bar{o}^+ \bar{h} + (E_\nu - E) \left(1 + \bar{o}\bar{h} + (\bar{o}\bar{h})^+ + (\bar{o}\bar{h})^+ \bar{o}\bar{h} \right) \right] = 0. \quad (\text{A.39})$$

A.6 Base ortogonal

A base ortogonal é encontrada exigindo-se que a matriz de “*overlap*” seja igual à matriz identidade e para determiná-la tomamos $o^G = 0$. Notando-se que esta base é de interesse por simplificar a determinação dos autovetores e autovalores da equação $(H^G - EO^G)u^G = 0$.

Denotando a base ortogonal por parâmetros sem índice superior, pode-se mostrar que a matriz Hamiltoniana na base ortogonal é dada por:

$$H = h + E_\nu, \quad (\text{A.40})$$

e portanto a equação de autovalores será escrita na forma:

$$Hu = Eu, \quad (\text{A.41})$$

ou

$$(h + E_\nu)u = Eu. \quad (\text{A.42})$$

Tendo-se que:

$$h = E - E_\nu. \quad (\text{A.43})$$

Escrevendo H em termos dos chamados parâmetros de potencial na base ortogonal (C , Δ e Q) obtemos a expressão:

$$H = C + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2}, \quad (\text{A.44})$$

onde

$$C = E_\nu - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi})} \quad (\text{A.45})$$

e

$$\Delta^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j, \varphi). \quad (\text{A.46})$$

A matriz de estrutura S será dada por:

$$S = S^0 (1 - QS^0)^{-1}, \quad (\text{A.47})$$

com o parâmetro Q , obtido para a escolha $o^G = 0$:

$$Q = \frac{W(j, \dot{\varphi})}{W(k, \varphi)}. \quad (\text{A.48})$$

As funções de base na base ortogonal são dadas por:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h. \quad (\text{A.49})$$

Substituindo-se o valor de $h = H - E_\nu$ obtemos:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (H - E_\nu). \quad (\text{A.50})$$

Escrevendo-se a equação acima em termos dos autovalores de H , ficamos com:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (E - E_\nu). \quad (\text{A.51})$$

É interessante notar que no LMTO-ASA as funções de base na base ortogonal são dadas por uma expansão em série de “*Taylor*” até primeira ordem em energia das ondas parciais $|\varphi(E, r)\rangle$ em torno de uma dada energia E_ν .

A.7 Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana expressa em termos de parâmetros da representação *tight-binding*

Para cálculos no espaço direto observamos que tanto a base ortogonal, que simplifica o problema de autovalores, quanto a base *tight-binding*, que possibilita o uso do método de recorrência, apresentam características vantajosas para o tratamento deste problema.

Portanto, para obtermos uma Hamiltoniana ortogonal em termos de parâmetros de potencial na representação *tight-binding* devemos usar aproximações que possibilitem este procedimento.

A Hamiltoniana ortogonal, $H = h + E_\nu$, pode ser expressa em termos da base geral, obtendo-se:

$$h = h^G (1 + o^G h^G)^{-1}. \quad (\text{A.52})$$

Nota-se que esta relação é válida para qualquer base $|\chi^G\rangle^\infty$. Portanto a Hamiltoniana na base ortogonal em termos da base *tight-binding* pode ser escrita como:

$$H = E_\nu + \bar{h} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}. \quad (\text{A.53})$$

Para $(\bar{o}\bar{h})$ muito pequeno, podemos expandir $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$ em série de potências de $\bar{o}\bar{h}$.

$$H = E_\nu + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots, \quad (\text{A.54})$$

onde \bar{h} é uma matriz hermitiana expressa em termos de parâmetros *TB*, dada por:

$$h = C - E_\nu + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}. \quad (\text{A.55})$$

Aqui, \bar{o} , \bar{C} e $\bar{\Delta}$, são parâmetros de potencial na base *TB* e \bar{S} é a matriz de estrutura nesta representação.

Tomando termos até primeira ordem em $(E - E_\nu)$, a Hamiltoniana pode ser expressa como:

$$H^{(1)} \approx E_\nu + \bar{h} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}. \quad (\text{A.56})$$

Quando a aproximação de segunda ordem é usada, desprezamos termos da ordem de $(E - E_\nu)^3$ ou maiores, e a Hamiltoniana resultante, neste caso, é:

$$H^{(2)} = H^{(1)} - \bar{h}\bar{o}\bar{h}, \quad (\text{A.57})$$

onde $H^{(1)}$ é a Hamiltoniana de primeira ordem. Cabe enfatizar que, para uma boa descrição da parte ocupada das bandas *s*, *p* e *d*, é necessário utilizar somente a Hamiltoniana de primeira ordem $H^{(1)}$. No entanto, para se descrever bem os estados desocupados, os

termos de segunda em $(E - E_\nu)$, i.e., $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$ devem ser incluídos na Hamiltoniana. A utilização dos termos de segunda torna o processo autoconsistente muito mais custoso e para propriedades tais como momento magnético, a inclusão do termo de segunda ordem não acarreta diferenças significantes nos resultados. Já quando se tem por objetivo estudar propriedades como número de estados desocupados nos sítios, a inclusão do termo de segunda ordem na Hamiltoniana se faz necessária.

No espaço direto, dentro do formalismo LMTO-ASA, utilizamos para a Hamiltoniana a representação ortogonal escrita em termos dos parâmetros de potencial *tight-binding*, \bar{Q} , \bar{C} , $\bar{\Delta}$ e \bar{S} dados por:

$$\bar{C} = E_\nu - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \bar{\varphi})} \quad (\text{A.58})$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(\bar{j}, \varphi). \quad (\text{A.59})$$

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q}S^0)^{-1}, \quad (\text{A.60})$$

Os parâmetros da base mais localizada (ou de uma base genérica) podem ser escritos em termos dos parâmetros da base ortogonal (C , Δ e Q), de acordo com a seguinte relação [73]:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_\nu}{\Delta}\right] = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu}. \quad (\text{A.61})$$

O cálculo da Hamiltoniana H expressa em termos de parâmetros da base *tight-binding* pode ser separado em duas partes. Uma parte depende do potencial em cada esfera e consiste na obtenção dos parâmetros \bar{C} e $\bar{\Delta}$. A outra parte depende da estrutura do material, e consiste no cálculo da matriz de estrutura \bar{S} .

Apêndice B

Método de recorrência e o terminador de Beer-Pettifor

Neste apêndice apresentamos de forma breve o método de recorrência e o terminador de Beer-Pettifor utilizados no método RS-LMTO-ASA.

Dentro do formalismo LMTO-ASA, pode-se escrever a Hamiltoniana em uma base ortogonal em termos de parâmetros *tight-binding*. No método RS-LMTO-ASA utilizamos tal Hamiltoniana para calcular as densidades de estados utilizando o método de recorrência, introduzido por *R. Haydock et al.* [62], que consiste em efetuar uma mudança de base de tal forma que na nova base, (u_m) , a matriz Hamiltoniana tenha a forma tridiagonal (*matriz de Jacobi*), como apresentado abaixo:

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

Para obter os valores (a_n, b_n) , escolhe-se o orbital inicial $|u_0\rangle$ de forma que sua base esteja associada ao sítio em que se queira calcular a densidade de estados local. Assim as

novas funções de base ortogonais, $|u_n\rangle$, são definidas pela seguinte relação de recorrência:

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

Note-se que de acordo com esta nova base, cada elemento $|u_n\rangle$ interage somente com o elemento anterior $|u_{n-1}\rangle$ e o posterior $|u_{n+1}\rangle$, onde H é a Hamiltoniana LMTO-ASA na base ortogonal escrita em termos de parâmetros *tight-binding*.

Impondo-se a ortonormalidade da base $|u_n\rangle$ e considerando que $|u_{n-1}\rangle = 0$, pode-se escrever a relação de recorrência (equação B.1) para $n = 0$ como:

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

Multiplicando-se a equação (B.2) escalarmente por $\langle u_0|$ e usando a ortonormalidade, tem-se:

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

Após obter a_0 , pode-se também calcular b_1 , que será dado por:

$$b_1 = \langle u_0| (H - a_0)^+ (H - a_0) |u_0\rangle^{1/2}. \quad (\text{B.4})$$

Com b_1 determinado, pode-se a partir deste calcular $|u_1\rangle$:

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

Calculando-se os valores de a_0 , b_1 e $|u_1\rangle$, pode-se a partir destes determinar os valores de a_1 , b_2 e $|u_2\rangle$, e de maneira análoga os demais termos de ordem n também são calculados:

$$a_n = \langle u_n| H |u_n\rangle, \quad (\text{B.6})$$

$$b_{n+1}^2 = [\langle u_n| (H - a_n)^+ - \langle u_{n-1}| b_n^+] [(H - a_n) |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle] \quad (\text{B.7})$$

e

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(H - a_n) |u_n\rangle - b_n |u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}}. \quad (\text{B.8})$$

Os termos da Hamiltoniana na nova base, serão dados por:

$$H_{m,n} = \langle u_m| H |u_n\rangle = a_n \delta_{m,n} + b_{n+1} \delta_{m,n+1} + b_n \delta_{m,n-1} \quad (\text{B.9})$$

ou na forma matricial:

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

Pela equação (B.8), nota-se que os orbitais $|u_n\rangle$ são obtidos através de sucessivas aplicações de H a $|u_0\rangle$, e portanto, a medida que n cresce, o orbital se estende por uma região muito grande ($n+1$ vizinhos) e a influência dos orbitais $|u_{n+1}\rangle$ sobre $|u_0\rangle$ vai diminuindo, tendo pouca importância num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. No processo auto-consistente a transformação se encerra quando, para determinado n , tem-se $b_{n+1} = 0$. No entanto, para $n > LL$ (chamado parâmetro de corte) as contribuições de $|u_n\rangle$ são muito pequenas e os coeficientes a partir de $n = LL$ são desprezados. O valor escolhido para LL depende do tamanho do aglomerado considerado e da precisão desejada. Para $n > LL$ a contribuição dos coeficientes a_n e b_n podem ser simulados através de um terminador [116].

Para tornar a densidade de estados contínua, usa-se um terminador. Portanto, será apresentado aqui uma descrição de como se pode obter uma densidade de estados contínua a partir da Hamiltoniana tridiagonalizada, usando-se a função de *Green* em forma de uma “fração continuada”.

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

$$N_0(\epsilon) = LDOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_0(\epsilon)], \quad (\text{B.10})$$

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

$$G_0(\epsilon) = \langle u_0 | (\epsilon - H)^{-1} | u_0 \rangle, \quad (\text{B.11})$$

com

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

Para se obter os elementos da inversa da matriz $(\epsilon - H)$, toma-se a razão entre a matriz cofatora e o determinante desta matriz. Definido $D_n(\epsilon)$ como o determinante da matriz com as n primeiras linhas e colunas suprimidas, tem-se:

$$G_0(\epsilon) = \frac{D_1(\epsilon)}{D_0(\epsilon)}. \quad (\text{B.12})$$

Expandindo $D_0(\epsilon)$ nos elementos da primeira linha, obtém-se

$$G_0(\epsilon) = \frac{D_1(\epsilon)}{D_0(\epsilon)} = \frac{D_1(\epsilon)}{(\epsilon - a_0)D_1(\epsilon) - b_1^2 D_2(\epsilon)}, \quad (\text{B.13})$$

onde se usou a propriedade de determinantes de uma matriz $n \times n$.

De forma generalizada, tem-se

$$D_n(\epsilon) = (\epsilon - a_n) D_{n+1}(\epsilon) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(\epsilon). \quad (\text{B.14})$$

Nota-se, portanto, que $G_0(\epsilon)$ pode ser expresso em termos de uma fração continuada,

$$G_0(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon - a_0) - \frac{b_1^2}{(\epsilon - a_1) - \frac{b_2^2 D_3(\epsilon)}{D_2(\epsilon)}}}. \quad (\text{B.15})$$

Esta fração continuada (eqn. B.15) pode ser finalizada em determinado ponto, produzindo assim um espectro discreto, ou continuar indefinidamente, gerando uma distribuição contínua. Neste caso, costuma-se escrever a fração na seguinte forma:

$$G_0(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon - a_0) - b_1^2 \frac{1}{(\epsilon - a_1) - b_2^2 \frac{1}{(\epsilon - a_{n-1}) - b_n^2 \frac{1}{(\epsilon - a_n) - t(\epsilon)}}}}}. \quad (\text{B.16})$$

Nesta equação $t(\epsilon)$ é chamado de terminador da fração continuada e representa a contribuição dos termos para $n > N$.

Para calcular $t(\epsilon)$ utilizamos um procedimento descrito por Beer e Pettifor [116], onde se utiliza a_n e b_n constantes para $n > N$ e como a fração é infinita pode-se escrever:

$$t(\epsilon) = \frac{b_N^2}{\epsilon - a_N - t(\epsilon)}. \quad (\text{B.17})$$

Desta forma a equação para $t(\epsilon)$ é dada por:

$$[t(\epsilon)]^2 - (\epsilon - a_N) t(\epsilon) + b_N^2 = 0. \quad (\text{B.18})$$

E a solução desta equação de 2º grau para $t(\epsilon)$ é:

$$t(\epsilon) = \frac{1}{2} \left[(\epsilon - a_N) \pm \sqrt{(\epsilon - a_N - 2b_N)(\epsilon - a_N + 2b_N)} \right]. \quad (\text{B.19})$$

A equação (B.19) quando substituída na fração continuada gera um espectro contínuo para a densidade de estado local dentro do intervalo:

$$a_N - 2b_N < \epsilon < a_N + 2b_N. \quad (\text{B.20})$$

Desta forma, calculamos a densidade de estados total, somando-se as contribuições das densidades de estados obtidas para todos os orbitais de um dado sítio.

Lista de Figuras

2.1	Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Atômica. . . .	26
2.2	Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Geral.	27
2.3	Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica perfeita (sem inclusão de defeitos).	30
2.4	Representação esquemática de uma superfície genérica com a inclusão de um <i>adátomo</i> substitucional na camada de esferas vazias. Cálculo autoconsistente de <i>sítio único</i> no RS-LMTO-ASA.	32
2.5	Representação esquemática de uma superfície genérica, com a inclusão de um <i>adátomo</i> substitucional na camada de esferas vazias e tendo-se este <i>adátomo</i> e seus primeiros vizinhos incluídos, de forma autoconsistente, nos cálculos RS-LMTO-ASA.	33
3.1	Esquema simplificado da estrutura eletrônica da Pt “ <i>bulk</i> ”. Tem-se uma rede cúbica de face centrada (fcc) com o átomo central e seus 12 primeiros vizinhos.	41
3.2	Densidade local de estados (LDOS) da Pt “ <i>bulk</i> ”.	41
3.3	Plano traçado na direção [111] de uma rede fcc.	42
3.4	Esquema dos planos da superfície de Pt (fcc) na direção [111].	43
3.5	Densidade local de estados (LDOS), para (a) um sítio do plano Pt(S), (b) um sítio da camada Pt(S-1), (c) para as camadas seguintes Pt(S-2) e (d) Pt(S-3) da superfície de Pt(111).	44

3.6	Comparação dos momentos magnéticos locais de spin para <i>adátomos 3d</i> em diferentes superfícies metálicas Pt(001), Pd(001), Cu(001) e Ag(001) [34].	46
3.7	Momento de spin e orbital para <i>adátomos 3d</i> em Au(001) e Ag(001) [35].	46
3.8	Representação da estrutura do sistema formado por um átomo <i>3d</i> adsorvido na superfície de Pt(111).	48
3.9	Momento magnético de spin e orbital NO-OP e OP (em μ_B) nos sítios dos <i>adátomos 3d</i> na superfície de Pt(111).	48
3.10	LDOS para os <i>adátomos</i> de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, em Pt(111).	50
3.11	Esquema de uma impureza substitucional <i>3d</i> em matriz fcc de Pt “ <i>bulk</i> ” com seus 12 primeiros vizinhos.	52
3.12	Momento magnético de spin e orbital (NO-OP e OP) (em μ_B) no sítio das impurezas substitucionais dos metais de transição <i>3d</i> embebidas em Pt “ <i>bulk</i> ”.	53
3.13	Momento magnético de spin e orbital médio das aproximações NO-OP e OP (em μ_B) no sítio das impurezas substitucionais dos metais de transição <i>3d</i> embebidas em Pt “ <i>bulk</i> ” e para <i>adátomos 3d</i> em Pt(111).	54
3.14	LDOS das impurezas de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, embebidas em Pt “ <i>bulk</i> ”.	55
3.15	Representação das distâncias d_1 , d_2 , d_3 , d_4 e d_5 entre dois átomos de metais de transição <i>3d</i> adsorvidos sobre um mesmo plano de uma superfície fcc na direção (111).	57
3.16	(a) J_{ij} ($mRy/\text{átomo}$) para dímeros <i>3d</i> sobre a Pt(111), localizados a uma distância de primeiros vizinhos (d_1) (os cálculos foram realizados partindo de uma configuração FM). (b) Momentos magnéticos de spin (em μ_B) nos sítios dos dímeros d_1 , os valores correspondentes a configuração estável são apresentados como círculos e os triângulos para as configurações instáveis.	58

3.17	Interação de troca (“exchange”) J_{ij} ($mRy/\text{átomo}$) em função da distância entre os sítios dos dímeros de Cr, Mn, Fe, Co e Ni, respectivamente, sobre a superfície de Pt(111).	60
3.18	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ sobre a superfície de Pt(111), para as diferentes distâncias entre os átomos.	61
3.19	Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ na superfície de Pt(111).	61
3.20	Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos dímeros $3d$ na superfície de Pt(111).	62
3.21	LDOS dos dímeros de Cr sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1, d_2, d_3, d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Cr.	63
3.22	LDOS dos dímeros de Mn sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1, d_2, d_3, d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Mn.	63
3.23	LDOS dos dímeros de Fe sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1, d_2, d_3, d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Fe.	64
3.24	LDOS dos dímeros de Co sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1, d_2, d_3, d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Co.	64
3.25	LDOS dos dímeros de Ni sobre a superfície de Pt(111) como função da distância (d_1, d_2, d_3, d_4 , e d_5 , respectivamente) entre os átomos de Ni.	65
3.26	Geometria e notação atribuídas aos sítios dos trímeros lineares e triangulares dos elementos $3d$ em Pt(111), para o cálculo da interação de troca J_{ij}	67
3.27	Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Fe em Pt(111).	68
3.28	Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Co em Pt(111).	68
3.29	Momento magnético (em μ_B) de (a) spin e orbital (b) NO-OP e (c) OP nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Ni em Pt(111).	69
3.30	LDOS para os trímeros triangulares de Fe, Co e Ni em Pt(111).	70

3.31	Momento magnético (em μ_B) de spin nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Cr em Pt(111).	74
3.32	Momento magnético (em μ_B) de spin nos sítios dos trímeros (triangular e linear) de Mn em Pt(111).	75
3.33	Ordenamento magnético para trímeros triangulares e lineares de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111).	76
3.34	Geometria e notação atribuídas aos sítios dos fios lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e os zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos dos elementos $3d$ em Pt(111), para o cálculo da interação de troca J_{ij}	80
3.35	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) adsorvidos na superfície de Pt(111).	81
3.36	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) adsorvidos na superfície de Pt(111).	82
3.37	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios de Fe (a) e Co (b) como função do número de primeiros vizinhos Fe ou Co para as diferentes estruturas aqui apresentadas.	89
3.38	Momento magnético de spin médio (em μ_B) nos aglomerados de Fe como função (a) do número de átomos de Fe no aglomerado e (b) do número médio de primeiros vizinhos Fe (N_{Fe}).	89
3.39	Momento magnético de spin médio (em μ_B) nos aglomerados de Co como função (a) do número de átomos de Co no aglomerado e (b) do número médio de primeiros vizinhos Co (N_{Co}).	90
3.40	Número médio de primeiros vizinhos para as diferentes estruturas estudadas.	90
3.41	Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	91

3.42	Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Fe lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	92
3.43	Momento magnético orbital NO-OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	93
3.44	Momento magnético orbital OP (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Co lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	94
3.45	Momento magnético orbital médio (NO-OP e OP) (em μ_B) das estruturas de (a) Fe e (b) Co adsorvidas na superfície de Pt(111) como função do número médio de vizinhos Fe ou Co.	95
3.46	(a) Momento magnético orbital médio (NO-OP e OP) (em μ_B) das estruturas de Co adsorvidas na superfície de Pt(111) como função do número de átomos de Co na nanoestrutura, via o método RS-LMTO-ASA. (b) Os valores experimentais (Exp*) são da referência [3].	96
3.47	Representação da superfície de Pt com degraus (Pt(997)), tendo-se no canto de um degrau um nanofio composto por uma liga ordenada Ni-Pt.	98
3.48	Representação esquemática das nanoestruturas de Ni sobre a superfície de Pt(111) calculadas via o método RS-LMTO-ASA. As esferas pretas representam átomos de Ni e as cinzas átomos de Pt.	99
3.49	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.	100
3.50	Momento magnético orbital (NO-OP) (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.	101

3.51	Momento magnético orbital (OP) (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Ni adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), referentes aos sistemas mostrados na figura 3.48.	102
3.52	Momento magnético médio (em μ_B) nos aglomerados de Ni como função do número médio de primeiros vizinhos.	103
3.53	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Cr lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	105
3.54	Momento magnético de spin (em μ_B) nos sítios dos nanofios de Mn lineares com 5 (a) e 7 (b) átomos e zig-zag com 5 (c) e 7 (d) átomos adsorvidos na superfície de Pt(111).	106
3.55	Ordenamento magnético para as cadeias lineares de Cr e Mn com 5 (a) e 7 (b) átomos sobre a superfície de Pt(111).	106
3.56	Ordenamento magnético calculado para cadeias zig-zag com 5 e 7 átomos de Mn ((a) e (c)) e Cr ((b) e (d)) sobre a superfície de Pt(111).	111

Lista de Tabelas

3.1	Momento magnético induzido (em μ_B) nos sítios dos primeiros vizinhos Pt dos <i>adátomos</i> 3 <i>d</i> na superfície de Pt(111), via o método RS-LMTO-ASA.	51
3.2	Momentos magnéticos de spin induzidos (em μ_B) nos sítios da 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a camadas de vizinhos Pt em torno das impurezas 3 <i>d</i> , via o método RS-LMTO-ASA. <i>n</i> denota o número de átomos de Pt em cada camada de vizinhos.	55
3.3	Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em (<i>mRy</i> /átomo) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.	71
3.4	Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em (<i>mRy</i> /átomo) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.	72
3.5	Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em (<i>mRy</i> /átomo) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Ni sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.	73
3.6	Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em (<i>mRy</i> /átomo) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Cr sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.	76
3.7	Parâmetros de troca (“exchange”) J_{ij} em (<i>mRy</i> /átomo) entre os sítios dos trímeros (triangular e linear) de Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2 e 3 denotam as posições dos sítios do trímero.	77

3.8	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 5 átomos de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios nos nanofios.	83
3.9	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 7 átomos de Fe sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios nos nanofios.	84
3.10	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 5 átomos de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios nos nanofios.	85
3.11	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares e zig-zag com 7 átomos de Co sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios nos nanofios.	86
3.12	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios no nanofio.	108
3.13	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias lineares com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios no nanofio.	109
3.14	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias zig-zag com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos sítios no nanofio.	112
3.15	Parâmetros de troca J_{ij} (em $mRy/\text{átomo}$) calculados entre os sítios das cadeias zig-zag com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos sítios no nanofio.	113
3.16	Ângulos entre os momentos de spin nos sítios dos fios zig-zag com 5 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 denotam as posições dos átomos no nanofio.	114

3.17 Ângulos entre os momentos de spin nos sítios dos fios zig-zag com 7 átomos de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111). Os índices 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 denotam as posições dos átomos no nanofio. 115

Referências Bibliográficas

- [1] P. Gambardella *et al.*, Nature 416, 301 (2002).
- [2] P. Gambardella *et al.*, Phys. Rev. Lett. 93, 077203 (2004).
- [3] P. Gambardella *et al.*, Science 300, 1130 (2003).
- [4] H. J. Elmers *et al.*, Phys. Rev. Lett. 73, 898 (1994).
- [5] J. Shen *et al.*, Phys. Rev. B 56, 2340 (1997).
- [6] J. Hong and R. Q. Wu, Phys. Rev. B 67, 020406 (2003); J. Hong and R. Q. Wu, Phys. Rev. B 70, 060406 (2004).
- [7] D. Spisak and J. Hafner, Phys. Rev. B 65, 235405 (2002).
- [8] B. Lazarovits *et al.*, Phys. Rev. B 68, 024433 (2003).
- [9] B. Lazarovits *et al.*, Phys. Rev. B 67, 024415 (2003).
- [10] R. Félix-Medina, J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor, New J. Phys. 4, 100 (2002).
- [11] R. Pentcheva and M. Scheffler, Phys. Rev. B 61, 2211 (2000).
- [12] H. A. Dürr *et al.*, Phys. Rev. B 58, R11853 (1998).
- [13] A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 70, 193407 (2004).
- [14] S. Rusponi *et al.*, Nature Materials 2, 546 (2003).
- [15] T. Jamneala, V. Madhavan and M. F. Crommie, Phys. Rev. Lett. 87, 256804 (2001).

- [16] M. Tischer *et al.*, Phys. Rev. Lett. 75 1602 (1995).
- [17] S. Pick *et al.*, J. Phys. Condens. Matter 19, 446001 (2007).
- [18] F. Meier *et al.*, Phys. Rev. B 74, 195411 (2006).
- [19] F. Meier *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1306 (2007).
- [20] M. Komelj *et al.*, Phys. Rev. B 73, 134428 (2006).
- [21] Y. Xie *et al.*, Phys. Rev. B 74, 054401 (2006).
- [22] A. B. Shick *et al.*, Phys. Rev. B 69, 212410 (2004).
- [23] S. Baud *et al.*, Surf. Sci. 600, 4301 (2006).
- [24] C. Etz *et al.*, Phys. Rev. B 77, 184425 (2008).
- [25] J. Minár *et al.*, Appl. Phys. A 82, 139 (2006).
- [26] O. Sipr *et al.*, J. Phys. Condens. Matter 19, 096203 (2007).
- [27] P. Bruno, Phys. Rev. B 39, 865 (1989).
- [28] G. van der Laan, J. Phys. Condens. Matter 10, 3239 (1998).
- [29] B. Lazarovits *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 16, 5833 (2004).
- [30] A. B. Shick *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 290, 257 (2005).
- [31] M. Tsujikawa, A. Hosokawa and T. Oda, J. Phys.: Condens. Matter 19, 365208 (2007).
- [32] P. Gambardella *et al.*, Surf. Sci. 475, L229 (2001).
- [33] T. Kishi *et al.*, Surf. Sci. 566, 1052 (2004).
- [34] V. S. Stepanyuk, W. Herget, K. Wildberger, R. Zeller and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 53, 2121 (1996).

- [35] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 65, 054414 (2002).
- [36] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 73, 174434 (2006).
- [37] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 75, 224425 (2007).
- [38] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *J. Phys. Cond. Matter* 19, 156226 (2007).
- [39] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* 69, 104401 (2004).
- [40] A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, *Surf. Sci.* 579, 27 (2005).
- [41] A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, *Surf. Sci.* 497, 385 (2002).
- [42] S. Frota-Pessôa, A. B. Klautau and S. B. Legoas, *Phys. Rev. B* 66, 13241 (2002).
- [43] S. B. Legoas, A. A. Araujo, B. Laks, A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* 61, 10417 (2000).
- [44] A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* 60, 3421 (1999).
- [45] A. B. Klautau, P. R. Peduto and S. Frota-Pessôa, *J. Magn. Magn. Mater.* 186,223 (1998).
- [46] S. Frota-Pessôa, L. A. de Mello, H. M. Petrilli and A. B. Klautau, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4206 (1993).
- [47] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *Surf. Sci.* 600, 4838 (2006).
- [48] S. Frota-Pessôa and A. B. Klautau, *International Journal of Modern Physics B* 20, 5281 (2006).

- [49] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *J. Phys. Cond. Matter* 19, 156226 (2007).
- [50] R. Robles, A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau and O. Eriksson, *J. Phys. Cond. Matter* 20, 015001 (2008).
- [51] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa and O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 1173 (2008).
- [52] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* 36, 1318 (2006).
- [53] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [54] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [55] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [56] V. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972)
- [57] M. S. S. Brooks and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1708 (1983); O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975); D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10, 3107 (1977).
- [58] “Solid State Physics”, N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [59] “Electronic Structure and the Properties of Solids”, Walter A. Harrison (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980).
- [60] O. Eriksson, M. S. S. Brooks and B. Johansson, *Phys. Rev. B* 41, 7311 (1990); O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring and M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. B* 42, 2707 (1990).
- [61] O. K. Andersen, O. Jepsen and O. Goetzl, in “Highlights of condensed matter theory”, ed. por F. Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi (Worth-Holland, Amsterdam, 1985).

- [62] R. Haydock, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Acad. Press, New York, 1980), Vol. 35, p. 215; R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly, *J. Phys. C* 8, 2591 (1975).
- [63] P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa and Michael S. Methfessel, *Phys. Rev. B* 44, 13283 (1991).
- [64] P. R. Peduto and S. Frota-Pessôa, *Brazilian Journal of Physics* 27, 574 (1997).
- [65] A. Bergman *et al.*, *Phys. Rev. B* 70, 174446 (2004).
- [66] W. D. Brewer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 93, 077205 (2004).
- [67] A. B. Klautau, “Estudo de propriedades locais de impurezas substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr”, *Dissertação de Mestrado - IFUSP* (1995).
- [68] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* 43, 9538 (1991).
- [69] M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard and B. Johansson, *Phys. Rev. B* 46, 6303 (1992); M. Aldén, H. L. Skriver, S. Mirbt and B. Johansson, *Surf. Sci* 315, 157 (1994).
- [70] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz and J. Kudrnovský, *Phys. Rev. B* 62, 09 (2000).
- [71] M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, *J. Appl. Phys.* 85, 4827 (1999).
- [72] O. K. Andersen *et al.*, in *Linearized Band Structure Methods*, edited by M. Yussouff Springer, New York, (1987).
- [73] O. K. Andersen *et al.*, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi and M. P. Tosi -North-Holland, Amsterdam, (1985).
- [74] L. M. Sandratskii, *Adv. Phys.* 47, 91 (1998).
- [75] L. Nordström and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4420 (1996).
- [76] S. Uzdin, V. Uzdin and C. Demangeat, *Europhys. Lett.* 47, 556 (1999).

- [77] C. C. Cornea and D. C. A. Stoeffler, *J. Magn. Magn. Mater.* 282, 198 (1999).
- [78] R. Robles, E. Martinez, D. Stoeffler and A. Vega, *Phys. Rev. B* 68, 094413 (2003).
- [79] S. Lounis, S. Mavropoulos, P. H. Dederichs and S. Blugel, *Phys. Rev. B* 72, 224437 (2005).
- [80] J. Kübler, K. H. Höck, J. Sticht and A. R. Williams, *J. Phys. F: Met. Phys.* 18, 469 (1988).
- [81] L. M. Sandratskii and P. G. Guletskii, *J. Phys. F: Met. Phys.* 16, L43 (1986).
- [82] H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 135 (1990).
- [83] C. Nex, *Comp. Phys. Comm.* 53, 141 (1989).
- [84] K. K. Saha and A. Mookerjee, *J. Phys. Condens. Matter* 17, 287 (2005).
- [85] Nesta seção utilizamos como base livros textos [58] e um trabalho apresentado pela Profa. Dra. Sonia Frota-Pessôa na I Escola Brasileira de Magnetismo (EBM'98), intitulado "Magnetismo em Metais".
- [86] B. Nonas, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, T. Huhne and H. Ebert, *Phys. Rev. Lett.* 86, 2146 (2001).
- [87] D. V. Dimitriev and V. Ya. Krivnov, *Phys. Rev. B* 77, 024401 (2008).
- [88] R. Cheng *et al.*, *Phys. Rev B* 72, 014409 (2005).
- [89] R. Cheng *et al.*, *J. Appl. Phys.* 100, 073911 (2006).
- [90] D. Repetto *et al.*, *Phys. Rev B* 74, 054408 (2006).
- [91] C. Etz *et al.*, *Phys. Rev. B* 77, 184428 (2008).
- [92] H. Ebert *et al.*, *J. Appl. Phys.* 67, 4576 (1990).
- [93] K. D. Gross *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 65, 3044 (1990).

- [94] G. J. Niewenhuys, *Adv. Phys.* 24, 515 (1975); J. C. Ododo, *J. Phys. F* 13, 1291 (1985).
- [95] R. P. Peters *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1108 (1984).
- [96] G. G. Low and T. M. Holden, *Prog. Phys. Soc. London* 89, 119 (1966).
- [97] A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit and R. J. Sherwood, *Phys. Rev.* 125, 541 (1962).
- [98] P. A. Wolff, *Phys. Rev.* 124, 1030 (1961).
- [99] P. Mohn and K. Schwarz, *J. Phys. Cond. Matter* 5, 5099 (1993); A. Oswald, R. Zeller and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. Lett.* 56, 131419 (1986); P. Mohn and K. Schwarz, *J. Phys. Cond. Matter* 5, 5099 (1993).
- [100] F. Y. Fradin *et al.*, *Phys. Rev. B* 12, 5570 (1975), e referências aí contidas.
- [101] P. Wahl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 98, 056601 (2007).
- [102] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz and A. J. Heinrich, *Science* 312, 1021 (2006).
- [103] K. Wildberger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 75, 509 (1995).
- [104] V. S. Stepanyuk *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* 165, 272 (1997).
- [105] V. S. Stepanyuk *et al.*, *Phys. Rev. B* 59, 1681 (1999).
- [106] J. Izquierdo *et al.*, *Phys. Rev. B* 63, 140413 (2001).
- [107] B. Lazarovits *et al.*, *Phys. Rev. B* 65, 104441 (2002).
- [108] S. T. Bramwell and M. J. O. Gingras, *Science* 294, 1495 (2001).
- [109] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* 91, 096801 (2003).
- [110] A. Dallmeyer *et al.*, *Phys. Rev. B* 61, R 5133 (2000).

- [111] C. Ederer *et al.*, Phys. Rev. B 68, 052402 (2003).
- [112] J. C. Tung and G. Y. Guo, Phys. Rev. B 76, 094413 (2007).
- [113] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996).
- [114] M. B. Stearns in *3d, 4d and 5d Elements, Alloys and Compounds*, edited by H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group 3, Vol. 19 (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [115] A. B. Klautau, “Cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de sistemas metálicos bidimensionais”, Tese de Doutorado, IFUSP - Universidade de São Paulo (2000).
- [116] N. Beer and D. G. Pettifor, “*The Electronic Structure of Complex Systems*”, ed. W. Temmermon and P. Phariseau, Plenum N. Y., 1984.