Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Estrutura eletrônica e dinâmicas de
spins aplicadas a multicamadas
metálicas e sistemas nanoestruturados**

Ivan de Paula Miranda

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Helena Maria Petrilli

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela Burlamaqui Klautau

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física como requisito parcial para a ob-
tenção do título de Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Helena Maria Petrilli (orientadora) – IFUSP

Prof. Dr. Luis Gregório Godoy de Vasconcellos Dias da Silva – IFUSP

Prof. Dr. Roberto Bechara Muniz – UFF

Prof. Dr. Julio Criginski Cesar – LNLS

Prof. Dr. Rubem Luis Sommer – CBPF

São Paulo

2021

University of São Paulo

Physics Institute

**Electronic structure and spin
dynamics applied to metallic multilayers
and nanostructured systems**

Ivan de Paula Miranda

Supervisor: Prof. Dr. Helena Maria Petrilli

Co-supervisor: Prof. Dr. Angela Burlamaqui Klautau

Thesis submitted to the Physics Institute of
the University of São Paulo in partial fulfill-
ment of the requirements for the degree of
Doctor of Science

Examining Committee:

Prof. Dr. Helena Maria Petrilli (supervisor) – IFUSP

Prof. Dr. Luis Gregório Godoy de Vasconcellos Dias da Silva – IFUSP

Prof. Dr. Roberto Bechara Muniz – UFF

Prof. Dr. Julio Criginski Cesar – LNLs

Prof. Dr. Rubem Luis Sommer – CBPF

São Paulo

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Miranda, Ivan de Paula

Estrutura eletrônica e dinâmicas de spins aplicadas a multicamadas metálicas e sistemas nanoestruturados. São Paulo, 2021.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Helena Maria Petrilli

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Física do Estado Sólido; 2. Magnetismo; 3. Fenômenos Magnéticos; 4. Física Estatística.

USP/IF/SBI-005/2021

*À meus pais, Nina e José,
e à minha esposa, Juliana,
com carinho.*

Agradecimentos

Terminar uma tese de doutorado no contexto de uma pandemia não foi fácil. O presente trabalho é fruto de uma ação conjunta, e de uma extensa rede de apoio. Sendo assim, agradeço:

à Deus pela paz nos momentos difíceis, e por guiar minha vida;

à Prof^a. Dr^a. Helena Maria Petrilli, que teve a coragem de me aceitar como aluno mesmo sabendo que eu estive fora da vida acadêmica por alguns anos, os quais me dediquei às atividades bancárias e educacionais. Como orientadora dedicada, pacientemente me ensinou como ser um pesquisador, e me mostrou que a Ciência não progride apenas com números, mas também com palavras;

à Prof^a. Dr^a. Ângela Burlamaqui Klautau Crispino, pela co-orientação, por sempre me receber da melhor forma em Belém, e por acreditar em minha carreira científica. Com certeza nossas discussões foram fundamentais para a construção do meu conhecimento;

ao Prof. Dr. Olle Eriksson, por me aceitar como aluno durante 6 meses na Universidade de Uppsala e confiar em meu trabalho, e aos Drs. Anders Bergman, Danny Thonig, Attila Szilva, e Manuel Pereiro, pelas discussões científicas, e por fazerem de minha estadia na Suécia a melhor possível;

à meus pais, Nina de Paula Brito de Miranda e José Augusto Brito de Miranda, por me ensinarem que com honestidade e companheirismo chega-se longe na vida. Serei eternamente grato pelo pão de cada dia, e pelo seu amor e dedicação imensos, em todos os momentos;

à minha esposa, Juliana Santos Oliveira, pelo carinho, companheirismo, e conselhos verdadeiros. Também por me incentivar na carreira científica, dando sempre o melhor de si por mim. Este trabalho não considero meu, mas nosso;

aos meus avós maternos, Maria Fomin de Paula e Sebastião de Paula, por me ensinarem

a trabalhar duro para conseguir realizar os meus sonhos. Também por me educarem com sacrifício durante meus anos escolares;

à família da minha esposa, Raimundo Oliveira, Maria de Fátima, e Ricardo Oliveira, por cederem um espaço em sua casa para que eu e a Juliana pudéssemos morar, e por todo o carinho e dedicação que sempre apresentaram para conosco;

aos meus avós paternos (*in memoriam*), Maria Conceição Bastos Brito de Miranda e José Benício Nunes de Miranda, pela generosidade e companhia às minhas estadias em Campinas ;

à minha família de Campinas/Cosmópolis/Rio de Janeiro, Therezinha, Cristina, Chico, Renata, Afonso, Raoni e Carlos Alberto, pelos agradáveis natais e momentos juntos;

aos colegas (eventuais ou não) do Departamento de Física dos Materiais, que muito me ajudaram nesta jornada e por tornarem o ambiente de trabalho agradável: Pamela Costa, Bruno Ipaves, Eduardo Suárez, Ana Valencia, Bruna Shinohara, Arles Rebaza, Filipe Dalmatti, Marcos Brown, Ricardo Igarashi, Michel Lacerda, Samuel Silva e Luiz Eleno;

aos amigos do *Ångström Laboratory*, Rodrigo Carvalho, Ageo Andrade, José Silva, Josene Toldo, e Yocef Hattori, pelas conversas, pelas risadas, e por me darem todo o suporte físico e emocional durante a minha estadia em Uppsala;

aos funcionários do Departamento, em especial à Sandra, à Rosana, e ao Luiz por toda ajuda administrativa e conversas de corredor;

à Prof^a. Dr^a. Lucy Vitória Credidio Assali, por toda a orientação em *perovskitas*, e por me transmitir uma outra visão sobre a Física do estado sólido e cálculos de estrutura eletrônica;

aos demais professores do Departamento de Física dos Materiais, pelo conhecimento transmitido, pela motivação, e por ajudarem também a tornar o ambiente de trabalho agradável;

aos amigos do IFUSP, Uiran, Stevan, Jullian, Evandro, Thiago, Nimay, Hugo, Lari, Daniel, Ari, Rodrigo, Guilherme, Felipe, Suigh, Vini, Ribolli, Marcelo e outros, por fazerem dos meus anos de graduação os mais divertidos e loucos que alguém poderia desejar;

aos meus amigos do Albert Sabin, Richard, Tiago Bardella, Rheda, Ivan, Caio, Guilherme Lopes, Flávio, Guilherme Vargas, Guilherme Nascimento, Renato, André Ericsson, André Filipe, Portella, Tiago Bardella, Toni, Kirita, Gabriel Arruda, e muitos outros pelos

inesquecíveis anos de colégio;

aos professores do Albert Sabin, que muito me ensinaram, e formaram a base de tudo o que sei hoje;

ao antigo Laboratório de Computação Científica Avançada da USP (LCCA-USP), ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-Unicamp), ao *National Supercomputer Centre* (NSC-Suécia), e ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC-MCTI), e seus respectivos funcionários, pela disponibilização dos recursos computacionais necessários para a execução deste trabalho; e, finalmente,

às agências de fomento à pesquisa, FAPESP, CNPq, e ao INEO pelo indispensável apoio financeiro (dentro e fora do Brasil) e pela concessão de auxílios para conferências. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“The beauty of a living thing is not the atoms that go into it, but the way those atoms are put together”

CARL SAGAN

Resumo

Neste trabalho, apresentamos o estudo teórico de vários materiais magnéticos nanoestruturados. Para estes sistemas investigamos a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas, via cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e/ou dinâmica da magnetização no contexto da construção atomística de *spins*.

Para o magnetismo de superfície (ou sistemas de baixa dimensionalidade), apresentamos cálculos *ab-initio* da estrutura eletrônica de bicamadas de Pd/Fe e Pd/Co sobre um substrato de Ir(111), com o foco na investigação dos mecanismos microscópicos responsáveis pela formação de configurações magnéticas de spin não-colineares. Utilizando os momentos magnéticos e parâmetros de troca isotrópicos e anisotrópicos (Dzyaloshinskii-Moriya) obtidos via cálculos de primeiros princípios, realizamos simulações da dinâmica de spins baseadas na aproximação atomística (modelo de Landau-Lifshitz-Gilbert) nestes e em outros sistemas de interesse, visando analisar os efeitos de temperatura e/ou da aplicação de campo magnético nas texturas magnéticas destes sistemas e comparar com dados experimentais, se existentes.

Adicionalmente, implementamos o cálculo do *damping* (α) no método de primeiros princípios no espaço-real **Real Space-Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation** (RS-LMTO-ASA). As potencialidades desta metodologia foram exploradas no estudo da anisotropia de *damping* na superfície de Fe₅₀Co₅₀(100) e da influência causada por defeitos 4d e 5d na multicamada Pd/Fe/Ir(111), de forma a ter uma descrição mais precisa deste parâmetro em sistemas com quebra de simetria como aglomerados embebidos em superfícies.

Esta é a primeira vez que o cálculo *ab-initio* de espaço-real para a interação de Dzyaloshinskii-Moriya é aplicado em conjunto com a dinâmica atomística de *spins* a fim de se estudar *skyrmions* a temperatura e campo finitos. Além disso, é inédita a investigação do *damping* em sistemas heterogêneos e/ou aglomerados contendo impurezas.

Abstract

Here we present theoretical investigation of several nanostructured magnetic materials. The electronic structure and magnetic properties are obtained via first-principles calculations based on the Density Functional Theory (DFT), and/or magnetization dynamics in the context of the atomistic spins framework.

For the surface magnetism (or low dimension systems), we present *ab-initio* calculations of the electronic structure of the Pd/Fe and Pd/Co bilayers deposited on Ir(111), focusing on the investigation of the microscopic mechanisms which are responsible for the formation of noncollinear magnetic configurations. Using the magnetic moments, and isotropic and anisotropic (Dzyaloshinskii-Moriya) parameters obtained via first-principles calculations, we performed simulations of the spin dynamics based on the atomistic approximation (Landau-Lifshitz-Gilbert model) in these and others systems of interest, aiming to analyze the effects of temperature and/or the application of an external magnetic field in the magnetic textures of these systems and compare with experimental data, if available.

Additionally, we implemented the damping (α) calculation in the first-principles real-space method **Real Space-Linear Muffin Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation** (RS-LMTO-ASA). The potential of this methodology was explored in the study of the damping anisotropy in the Fe₅₀Co₅₀(100) surface and in the influence of *4d* and *5d* defects on the Pd/Fe/Ir(111) multilayer, to have a more precise description of this parameter in systems with lack of inversion symmetry, such as clusters embedded in surfaces.

This is the first time that a real-space *ab initio* calculation for the Dzyaloshinskii-Moriya interaction is used together with atomistic spin dynamics simulations to study skyrmions subjected to finite temperature and external magnetic fields. Furthermore, the investigation of the damping parameter in heterogeneous systems and clusters containing impurities is new on literature.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Tópicos em magnetismo	7
2.1	A interação de troca	7
2.2	Ordenamentos magnéticos: colinear e não-colinear	9
2.3	Magnetismo geometricamente frustrado	11
2.4	Acoplamento <i>spin</i> -órbita	12
2.5	Interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)	14
2.6	<i>Skyrmions</i>	15
2.6.1	Carga topológica q	19
2.7	Energia de anisotropia magnética (MAE)	24
3	O método RS-LMTO-ASA	27
3.1	Teoria do Funcional da Densidade e métodos aproximativos	27
3.1.1	Esquema de Kohn-Sham	29
3.1.2	Escolha do funcional de troca-correlação (E_{xc})	31
3.2	Formalismo LMTO-ASA no espaço direto (RS-LMTO-ASA)	32
3.2.1	Preâmbulo	32

3.2.2	Implementação do RS-LMTO-ASA	34
3.2.3	Processo autoconsistente para sistemas bidimensionais (superfícies) no RS-LMTO-ASA	39
3.2.4	Processo autoconsistente para defeitos em superfícies no RS-LMTO- ASA	42
3.2.5	Cálculo da interação de troca ($\mathcal{J}_{ij}$)	44
3.2.6	Cálculo da interação de Dzyaloshinskii-Moriya	47
4	Dinâmica atomística de <i>spins</i>	52
4.1	Equação de movimento	52
4.2	Efeitos de temperatura: dinâmica de Langevin	55
4.3	Método de Monte Carlo (clássico)	57
5	<i>Skyrmions</i> em filmes ultrafinos	59
5.1	Pd/Fe/Ir(111)	59
5.1.1	Preâmbulo	59
5.1.2	Propriedades eletrônicas da bicamada de Pd/Fe/Ir(111)	60
5.2	Pd/Co/Ir(111)	87
5.3	Comparação entre as bicamadas	96
5.4	Influência de defeitos no sistema Pd/Fe/Ir(111)	106
5.5	<i>Skyrmions</i> em outras multicamadas	108
6	<i>Damping</i> no espaço-real	114
6.1	Formalismo	114
6.1.1	<i>Damping</i> de Gilbert para materiais com diferentes tipos atômicos .	120
6.2	Primeiros testes em sistemas <i>bulk</i>	122

6.2.1	<i>Bulk</i> de Ni <i>fcc</i>	122
6.2.2	<i>Bulk</i> de Co <i>fcc</i>	127
6.2.3	<i>Bulk</i> de Fe <i>bcc</i>	129
6.3	Ligas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$	132
6.4	Tabela de comparação	135
6.5	Cálculo do <i>broadening</i> (Λ_{RS})	137
6.6	<i>Damping</i> nas superfícies de Pd/Fe e Pd/Co em Ir(111)	140
6.6.1	Influência de impurezas de Ir (5 <i>d</i>) e Pd (4 <i>d</i>) no <i>damping</i> local . . .	141
6.7	Anisotropia de <i>damping</i> : o caso da superfície de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$	145
7	Conclusões	161
A	Interação de DM como efeito do <i>spin</i>-órbita	181
B	Formalismo LMTO-ASA	183
B.1	Orbitais lineares do tipo <i>muffin-tin</i> (LMTO) e o formalismo LMTO-ASA no espaço $\mathbf{k}$	183
B.1.1	Matrizes Hamiltoniana ($\mathcal{H}$) e de <i>overlap</i> ($\mathbf{O}$)	184
B.1.2	Potenciais do tipo <i>muffin-tin</i>	185
B.1.3	Aproximação da esfera atômica (ASA)	189
B.1.4	Obtenção da base canônica $\{\chi_{RL}^0\}$	191
B.1.5	Formalismo LMTO-ASA na base genérica	198
B.1.6	Base <i>tight-binding</i> (TB)	201
B.1.7	Base ortogonal	203
B.1.8	Representação ortogonal da matriz $\mathcal{H}$ em termos de parâmetros da base TB	205

B.2 O Método de Recorrência	207
C Formalismo LKAG perturbado	212
D Arquivo de entrada damping.in	215
E Propriedades eletrônicas do Ir <i>bulk</i>	217
F UppASD com defeitos: implementação	221
F.1 Repetição de impurezas no espaço	221
F.2 Impureza isolada	223

Capítulo 1

Introdução

Conhecido desde a antiguidade, o fenômeno do magnetismo sempre acompanhou a evolução do conhecimento e o avanço tecnológico da humanidade. Desde Tales de Mileto ($\sim 624 - 546$ a.C.), filósofo e matemático grego que atribuiu a existência de uma *alma*, e, portanto, vida aos materiais magnéticos [1], até as pesquisas mais recentes, que tratam o magnetismo como uma propriedade naturalmente emergente da configuração eletrônica e das interações de origem quântica entre os elétrons, é certo que a investigação de materiais magnéticos nos levou a importantes progressos ao longo da história, apresentando aplicações em diversas áreas, tais como: em medicina [2–5], na catalização de reações químicas [6], na extração de petróleo [7], em nanotecnologia [8–11], e outras. No entanto, não há dúvidas que um dos principais interesses na aplicação do magnetismo, sobretudo a partir da segunda metade do século XX, seja em dispositivos de gravação e leitura digital, que desempenharam um papel decisivo no desenvolvimento dos computadores em geral, além de aparelhos de áudio e vídeo [12].

De modo simultâneo a esses avanços na utilização do magnetismo em dispositivos de gravação e leitura, ocorreu o aprimoramento das técnicas experimentais [13], capazes de manipular e caracterizar fisicamente estruturas inclusive de extensão atômica. Dentre essas técnicas, destacam-se: (i) o microscópio de força atômica (AFM - **A**tom**i**c **F**orce **M**icroscope), baseado na detecção de forças da ordem de 10^{-18} N [14]; (ii) o microscópio de corrente de tunelamento (STM - **S**canning **T**unneling **M**icroscope) [15], e sua variação com polarização de *spin* (SP-STM) [13]; (iii) a técnica de **X-Ray Magnetic Circular Dichroism** (XMCD) [16], que permite a obtenção experimental dos valores de momento magnético de *spin* e orbital, além da energia de anisotropia magnética do sistema, a partir das regras de soma [17]; entre outros. Ademais, não podemos deixar de mencionar a inerente evolução assistida pelas próprias técnicas de fabricação dos dispositivos, o que

permitiu dobrar (ou até triplicar) sua capacidade de gravação a cada ~ 2 anos [18].

O princípio fundamental do armazenamento e da leitura de dados é que a informação pode ser decomposta em *unidades binárias* (ou *bits*), sendo que a criação ou aniquilação dos *bits* em um meio magnético depende, direta ou indiretamente, da utilização de materiais que apresentam magnetização espontânea – ou, no mínimo, controlável. A existência desta característica em sólidos regulares, ligas, ou estruturas de menor dimensão (mono/multicamadas e pequenos aglomerados atômicos) está relacionada, necessariamente, à presença de efeitos microscópicos na amostra. Por exemplo, o ferromagnetismo de sistemas metálicos, em especial os que incluem metais de transição, está sujeito a uma dualidade aparente no comportamento dos elétrons da camada *d* [19]: por um lado, a natureza itinerante do estado fundamental desses elétrons pode ser descrita por teoria de bandas [20]; por outro, em temperaturas finitas, esses mesmos portadores de carga apresentam propriedades que inicialmente eram atribuídas apenas a sistemas com momento magnético localizado. O mesmo se aplica aos dispositivos eletrônicos tradicionais, nos quais toda a informação está baseada no transporte da carga eletrônica, e sua interpretação no processamento conjunto de inúmeras portas lógicas.

A relativamente recente possibilidade de utilizar o *spin* do elétron, ao invés de apenas a sua carga, como unidade fundamental de informação foi essencial ao desenvolvimento de novos dispositivos que combinam a microeletrônica usual com efeitos relacionados ao *spin* e seus graus de liberdade, ramo denominado *spintrônica* [21]. Um dos desafios atualmente existentes na *spintrônica* é o desenvolvimento de dispositivos de memória baseados no controle, por meio de correntes elétricas, da configuração magnética do material em escala nanométrica [22]. Essa solução mostra-se particularmente interessante por integrar vantagens como baixo custo, densa capacidade de gravação, não-volatilidade [23] e alta performance – características que não são observadas conjuntamente em dispositivos eletrônicos existentes no mercado, como os discos rígidos (HDDs) convencionais. Sendo assim, observou-se nos últimos anos um intenso esforço de pesquisa de estruturas magnéticas capazes de serem controladas no material sob essas condições, tais como: defeitos topológicos em forma de vórtice conhecidos como *skyrmions* [22, 24–27], ou paredes de domínio [28–31]. Ambas as propostas estão relacionadas ao fenômeno conhecido como **magnetismo não-colinear**.

Dentre as manifestações do magnetismo em escala nanométrica, um dos mais extraordinários é o surgimento de texturas não-colineares de *spin*, isto é, um ordenamento altamente correlacionado no qual os momentos de *spin* não se alinham a uma única direção no espaço – mas apresentam rotações ao longo de toda ou parte da extensão do material.

A natureza desse tipo de configuração magnética em sistemas de estado sólido é bastante rica, e diferentes expressões do magnetismo não-colinear foram observadas graças ao esforço conjunto de pesquisas teóricas e experimentais: além das supracitadas, podemos ainda mencionar outras texturas complexas de *spin* [32–36], efeitos de paridade [37, 38], e demais configurações circulares em nanoestruturas magnéticas [39, 40].

Particularmente no contexto dos *skyrmions*, ao qual será direcionado nosso foco neste trabalho, a existência de propriedades topológicas confere a essas estruturas uma enorme robustez morfológica, o que os transforma em candidatos promissores para sua atuação como portadores de unidades de informação magnética [41]. Embora experimentalmente sua observação tenha ocorrido primeiro em materiais *bulk*, como nos cristais de MnSi (de estrutura cúbica do tipo B20) [42], as pesquisas atuais têm se concentrado majoritariamente na investigação de sistemas bidimensionais, isto é, de materiais organizados em mono ou multicamadas. Uma das principais razões para isso é que as recentes propostas de aplicação de *skyrmions* estão baseadas em dispositivos de gravação do tipo *racetrack* [27, 43–45] (veja a Figura 1.1, abaixo), que intrinsecamente seguem a simetria bidimensional.

Figura 1.1: Proposta de um dispositivo de gravação e leitura magnética do tipo *racetrack* baseado em *skyrmions*. Aqui, a presença de cada defeito topológico está associada ao *bit* “1” de informação. Os *skyrmions* são movimentados pela ação de correntes elétricas aplicadas ao material, e interpretados pelo cabeçote de leitura do dispositivo (posicionado ao fim da faixa de deslocamento). Figura reproduzida da referência [27].

As primeiras evidências de *skyrmions* nessa classe de sistemas ocorreram em 2011, quando Heinze *et al.* [46] reportaram a obtenção de uma rede dessas estruturas topológicas como estado fundamental de uma monocamada de Fe depositada em Ir(111). A explicação dada pelos autores para a estabilidade dessa configuração magnética foi

atribuída à atuação conjunta das interações de troca (no modelo de Heisenberg [47]), Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [48, 49], e *four-spin*. O segundo termo (DM) se refere a uma interação quiral que emerge naturalmente em um ambiente com quebra de simetria de inversão espacial, e que é influenciada pelos efeitos do acoplamento *spin*-órbita [50]. Já o terceiro termo (*four-spin*) se refere a um acoplamento associado ao efeito do *hopping* eletrônico em 4 sítios adjacentes [51], e que confere uma simetria quadrada aos *skyrmions* emergentes no material.

Dois anos mais tarde, Romming *et al.* [52] propuseram incluir uma camada de Pd acima do Fe no sistema de Fe/Ir(111), justamente para possibilitar o controle do surgimento de *skyrmions* por meio da aplicação de um campo magnético externo, e por argumentarem que, devido à elevada polarizabilidade do Pd, a bicamada de Pd/Fe se comportaria como uma única entidade magnética. Esse trabalho foi especialmente importante, pois nele se demonstrou, de forma pioneira na literatura, que a criação/aniquilação de um único *skyrmion* é viável experimentalmente por meio da introdução de correntes locais ao sistema através de um microscópio de corrente de tunelamento com polarização de *spin* (SP-STM [13]). Assim, a bicamada de Pd/Fe/Ir(111) configura-se como um dos materiais conhecidos que apresentam uma fase de *skyrmions*, no qual o estado fundamental é caracterizado por uma configuração magnética em espiral (de *spin*) [53, 54]. Quando esse sistema é sujeito à ação de um campo magnético perpendicular à superfície (da ordem de $\sim 1 - 2$ T [52, 55], à baixas temperaturas), observa-se a emergência de uma rede de *skyrmions*.

Assim, um importante problema atualmente em aberto é o entendimento das origens microscópicas e das condições favoráveis para o surgimento do magnetismo não-colinear em um dado material, em especial para aquele que apresenta uma fase de *skyrmions* – e, devido às suas propriedades magnéticas, a bicamada de Pd/Fe/Ir(111) desponta como uma proposta bastante adequada para este fim. As explicações teóricas mais comuns presentes na literatura para a estabilização do ordenamento não-colinear em sistemas bidimensionais envolvem frustrações magnéticas [56], a existência de interações não-desprezíveis do tipo Dzyaloshinskii-Moriya na interface [57], e um correto balanço entre o preenchimento das bandas e o *exchange splitting* do material [58] – ou ainda, uma ação conjunta dessas três características, já que, em certo nível, pode-se dizer que estão inter-relacionadas. Embora já existam alguns trabalhos publicados que investiguem o comportamento magnético da bicamada de Pd/Fe/Ir(111) [52–55, 59, 60], pouco ainda foi explorado sobre as origens microscópicas do ordenamento não-colinear nesse sistema.

A fim de preencher essa lacuna, neste trabalho nós realizamos, em um primeiro mo-

mento, a comparação entre as bicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111). Esta última apresenta um estado fundamental ferromagnético [61], e suas propriedades magnéticas *locais* não foram completamente investigadas até o presente momento, via métodos teóricos. Além destas duas bicamadas, aproveitamos o método desenvolvido aqui para o estudo de outras multicamadas metálicas, que podem também apresentar propriedades interessantes (e com potencial aplicação tecnológica) e trazer novos *insights* sobre a origem dos *skyrmions* em superfícies magnéticas.

Por outro lado, um segundo foco deste trabalho será a investigação da dinâmica de magnetização nestes sistemas. Nesse sentido, o estado-da-arte no estudo teórico de sistemas magnéticos baseia-se na realização de cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica, e a posterior utilização de métodos para a investigação da dinâmica de *spins* [62]. Como é sabido na literatura, um modelo fenomenológico importante para este tipo de análise é a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert [63]. No contexto deste modelo, destaca-se a consideração de um amortecimento (*damping*) no movimento dos *spins*, que tem atraído bastante atenção de uma parte da comunidade de física do estado sólido devido à sua recente possibilidade de cálculo via primeiros princípios [64–68]. O entendimento do *damping* é fundamental para futuras aplicações que procuram explorar o grau de liberdade do *spin* eletrônico, uma vez que este parâmetro pode afetar tanto a energia necessária quanto a velocidade que um dispositivo pode operar. Sendo assim, no presente trabalho de pesquisa, além da implementação do *damping* no espaço-real, pretendemos estudá-lo em sistemas variados, de maneira a trazer novas compreensões sobre os mecanismos que o conduzem nestas situações.

A presente tese está organizada da seguinte maneira. No Capítulo 2, resumimos os tópicos em nanomagnetismo mais relevantes para o entendimento dos resultados obtidos. Já no Capítulo 3, descrevemos o método autoconsistente de primeiros princípios no espaço direto utilizado na realização de nossos cálculos, o RS-LMTO-ASA, além da forma como são incluídas as interações de troca e de DM nesse contexto. Por sua vez, o formalismo do qual esse método é derivado, o LMTO-ASA, é desenvolvido em detalhes no Apêndice B, em termos das bases canônica, genérica, ortogonal e mais localizada (ou *tight-binding*). A parte de metodologia é encerrada com o capítulo 4, no qual descreve-se a dinâmica atômica de *spins*, método utilizado para se obter um diagrama preliminar de fases magnéticas para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111). Nos Capítulos 5 e 6, apresentamos nossos resultados. Usando o método RS-LMTO-ASA discutimos o papel de cada tipo de interação (de troca e DM) na configuração dos distintos estados fundamentais, além de sua natureza de longo alcance, e as principais diferenças que favorecem a existência de estados não-colineares estáveis e metaestáveis no Pd/Fe/Ir(111), obtendo também

via **Uppsala Atomistic Spin Dynamics** (UppASD) um diagrama de fases com base no cálculo da carga topológica associada a cada par de campo magnético e temperatura (B, T) . Além disso, fazemos uma análise da influência de um defeito de Ir na multicamada Pd/Fe/Ir(111), bem como do comportamento magnético de outras multicamadas na presença de um campo magnético externo e temperaturas finitas. O amortecimento (*damping*), sua implementação, testes, e aplicação em sistemas e situações inéditas também são apresentados neste Capítulo. Finalmente, no Capítulo 7, apresentamos e discutimos as conclusões obtidas.

Além das pesquisas apresentadas na presente tese, foram publicados também trabalhos referentes a outros temas como resultado do período de doutoramento, que podem ser encontrados nas referências [69–71].

Capítulo 2

Tópicos em magnetismo

A interação entre *spins* eletrônicos é a base não só para o estabelecimento do ordenamento magnético em um material como também para toda teoria quântica do magnetismo. Ao que se sabe, os fenômenos de origem magnética são governados pelos elétrons existentes em um sistema, e a grande variedade de efeitos observada experimentalmente ou prevista pela teoria se deve ao enorme conjunto de arranjos espaciais e elementos que podem ser escolhidos ao se formar um sistema.

Portanto, a análise de sistemas que vão desde corpos extensos (*bulk*) até nanoestruturas pode passar por pelo menos um modelo de interação eletrônica apresentado neste capítulo. Em vista da investigação desenvolvida no presente trabalho, o entendimento dos tipos de ordenamento, da origem da anisotropia magnética, e dos modelos teóricos que são capazes de explicar determinados arranjos de *spins*, será útil para a discussão dos resultados obtidos.

2.1 A interação de troca

A ideia de uma interação entre átomos vizinhos i e j com *spins* eletrônicos $\mathbf{s}_i$ e $\mathbf{s}_j$ – denominada interação de *troca* – surge naturalmente do tratamento quântico de elétrons como partículas indistinguíveis, e está relacionada tanto à superposição da função de onda ψ desses elétrons quanto à necessidade de tornar ψ uma função antissimétrica, de acordo com o princípio de Pauli.

Tomando a situação com dois elétrons apenas, a dependência da energia total do sistema com a orientação relativa dos *spins* pode ser introduzida por um termo escalar

$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ na Hamiltoniana, multiplicada por constante de proporcionalidade $-\mathcal{J}_{12}$ (parâmetro de troca):

$$\mathcal{H}_{exc} = -\mathcal{J}_{12}(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2). \quad (2.1)$$

Em um sólido, a presença de átomos individuais e mais complexos que o hidrogênio favorece uma aproximação conceitual simples, mas poderosa: a definição da Hamiltoniana de Heisenberg (Eq. 2.1) a partir dos **spins atômicos** totais, isto é, a substituição $\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{S}$ [72]. Obviamente, ao se aplicar essa ideia em um material finito, o termo de energia de troca deve conter todas as interações entre os átomos, tomadas dois a dois. Assim, aproveitando a notação estabelecida anteriormente:

$$\mathcal{H}_{exc} = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j). \quad (2.2)$$

A consideração dos *spins* atômicos no modelo deixa-o mais próximo do esboço elaborado por Weiss [73], no qual o campo molecular origina-se das interações entre os momentos magnéticos dos átomos. Embora a substituição $\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{S}$ facilite de forma considerável a resolução da Hamiltoniana da Eq. 2.1, ainda o elevado número de sítios não equivalentes no sólido cristalino (isto é, com interações assimétricas entre *spins*) impede a demonstração de uma solução única e geral deste modelo.

A Eq. 2.2 é amplamente utilizada na descrição de sistemas magnéticos, e em geral trata de forma satisfatória estruturas com momentos magnéticos *localizados*, para os quais a interação com vizinhos mais distantes pode ser desprezada ($\mathcal{J}_{ij} \sim 0$, se d_{ij} é muito grande) – em especial, os materiais isolantes [74]. É importante ressaltar que os momentos magnéticos dos metais de transição (MT), quando formam *ligações metálicas*, são basicamente diferentes dos momentos em átomos livres, e, por apresentarem estados eletrônicos não-localizados, neste caso seus momentos magnéticos não são dados por um número inteiro de elétrons com *spins* desemparelhados [75]. De fato, a elaboração de critérios rigorosos para a validade do modelo de Heisenberg para um dado sistema é uma tarefa extremamente difícil, e usualmente supõe-se que este modelo seja aplicável no mapeamento teórico das propriedades magnéticas. No caso de sistemas ferromagnéticos com elétrons itinerantes, entretanto, o alcance das interações de troca podem ser significativamente maiores, e a aproximação $\mathcal{J}_{ij} \sim 0$ não deve ser empregada considerando-se uma extensão maior de vizinhos [76]. Para um dado material, seguindo essa definição, o estado ferromagnético (FM) entre dois *spins* nos sítios i e j ocorre quando $\mathcal{J}_{ij} > 0$, e o estado antiferromagnético (AFM) ocorre quando $\mathcal{J}_{ij} < 0$.

Neste trabalho, o comportamento magnético das bicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e de Pd/Co/Ir(111) é discutido à luz do modelo clássico de Heisenberg, implementado na forma sugerida por Liechtenstein *et al.* [77], que dá origem à abordagem incluída no método RS-LMTO-ASA (descrito de forma detalhada na seção 3.2.5).

2.2 Ordenamentos magnéticos: colinear e não-colinear

A associação de dois ou mais constituintes atômicos induz o *overlap* entre as funções de onda, dando origem ao chamado **magnetismo coletivo**. Por outro lado, nos sólidos metálicos (como também em outros materiais) a aproximação de um grande número de átomos produz, por atuação do princípio de exclusão de Pauli, níveis de energia muito próximos uns dos outros, o que leva à formação das *bandas de energia*. Portanto, o comportamento magnético dos materiais em estado sólido não se torna mais tão previsível como o de um átomo livre, e está sujeito à tendência de *hopping* dos elétrons entre sítios vizinhos (hibridização de estados eletrônicos), à geometria local, e às competições entre as interações de troca, responsáveis pela magnetização espontânea de certas regiões da amostra. Assim, por exemplo, ainda que localmente os átomos possuam um momento magnético considerável, se a interação $\mathcal{J}_{ij}$ é suficientemente fraca, não haverá um ordenamento global de longo alcance no material. Em contrapartida, interações de Heisenberg intensas entre os constituintes pode gerar uma vasta gama de configurações magnéticas em nível microscópico.

Figura 2.1: Tipos de ordenamento magnético: (a) ferromagnético (FM); (b) antiferromagnético (AFM); (c) ferrimagnético (FI); e (d) não-colinear. As setas representam as direções dos momentos de *spin* atômicos.

Assim, denomina-se *magnetismo colinear* a situação na qual os momentos magnéticos

de *spin* dos átomos se alinham ao longo de um *único* eixo global de quantização. A orientação paralela entre os *spins* de sítios vizinhos caracteriza o estado ferromagnético (FM), como pode ser visto na Fig. **2.1(a)**. O caso antiferromagnético (AFM), por sua vez, ocorre quando os momentos de *spin* alinham-se antiparalelamente (Fig. **2.1(b)**), de forma que a magnetização total para grandes extensões no material seja nula. Por fim, existe também o ordenamento *ferrimagnético* (FI), no qual os momentos são antiparalelos, embora apresentem magnitudes distintas (Fig. **2.1(c)**).

O **critério de Stoner** [78] é um modelo que qualitativamente estabelece que o material será ferromagnético se [19]

$$In(E_F) > 1, \quad (2.3)$$

onde I é o chamado parâmetro de Stoner (ou energia de *exchange*), uma quantidade que varia lentamente ao longo da tabela periódica, e $n(E_F)$ é a densidade de estados não-magnética no nível de Fermi. O modelo de Stoner, do qual deriva a Eq. **2.3**, é baseado na estatística de Fermi e trata as interações elétron-elétron na aproximação de campo médio. Levando em conta a susceptibilidade magnética dada por $\chi = \frac{2\mu_B^2 n(E_F)}{[1 - In(E_F)]}$ [19, 79], e a magnetização induzida por um campo externo uniforme $\mathbf{H}$, com $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, nos materiais em que se observa o fenômeno de *magnetização espontânea*, a tendência ao alinhamento dos momentos de *spin* em qualquer situação é expressa pelo limite $\lim_{|\mathbf{H}| \rightarrow 0} |\mathbf{M}| > 0$, ou seja, válido para um campo $\mathbf{H}$ arbitrariamente pequeno. Isto só ocorre se $\chi \rightarrow \infty$, ou $In(E_F) \rightarrow 1$, o que delimita o critério para o surgimento do estado FM espontâneo na teoria de Stoner. Modelos análogos podem ser apresentados para justificar o ordenamento AFM. De fato, outras teorias podem ser empregadas para descrever a preferência do sistema em questão por um ordenamento particular, como é o caso da competição entre os mecanismos de *kinetic exchange* [80] e *double exchange* [81, 82], que favorecem, respectivamente, os acoplamentos AFM e FM entre os sítios.

Caso não haja um eixo global de magnetização, então a configuração de interesse é classificada como *não-colinear* (Fig. **2.1(d)**). Embora seja razoável atribuir as causas dos ordenamentos FM e AFM a teorias bem estabelecidas, a origem do comportamento não-colinear ainda não é completamente compreendida. Uma das possibilidades, explorada no presente trabalho, é a presença de interações antissimétricas de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [48, 49] não-desprezíveis, mediadas pelo acoplamento *spin*-órbita (acoplamento *spin*-órbita). O termo de DM favorece a existência de estruturas magnéticas espacialmente rotacionadas, tendo como referência uma direção de rotação específica governada pelo vetor $\mathbf{D}_{ij}$ (seção **2.5**). Em sistemas cristalinos com simetria de inversão, entre eles os materiais *bulk* mais simples, as interações antissimétricas são nulas ou relativamente in-

significantes, uma vez que o espalhamento dos elétrons no processo de *hopping*, conduzido pelo acoplamento *spin*-órbita, é isotrópico [50]. Por outro lado, em sistemas cuja simetria de inversão é quebrada, a sequência de espalhamento de elétrons com *spin* polarizado entre os sítios, por exemplo, $i \rightarrow j \rightarrow i$ e $j \rightarrow i \rightarrow j$ torna-se não-comutativa, aumentando a relevância do termo de DM em relação à interação de troca proposta pelo modelo de Heisenberg (Eq. 2.2) – e podendo, inclusive, conduzir à estrutura final não-colinear dos momentos de *spin*. Outra possível causa da configuração não-colinear em sistemas de estado sólido é a presença de frustrações magnéticas com origem nas interações de troca, e que serão explicadas na próxima seção.

2.3 Magnetismo geometricamente frustrado

Figura 2.2: Representação esquemática de uma rede triangular AFM frustrada [83]. Se a interação de troca J entre os momentos de *spin* é sempre negativa, não há alinhamento colinear trivial que resolva a Hamiltoniana de Heisenberg e leve à configuração de menor energia.

As explicações teóricas mais comuns para o ordenamento não-colinear espontâneo envolvem os efeitos de **frustração geométrica dos spins** (ou, simplesmente, *frustração magnética*) [37, 39, 58]. Este fenômeno está associado ao fato de, em determinadas situações, não existirem soluções para o Hamiltoniano de Heisenberg que satisfaçam a preferência pelo ordenamento colinear AFM entre todos os vizinhos mais próximos de um dado sítio – particularmente devido à configuração espacial do sistema. O caso clássico é o de três átomos dispostos nos vértices de um triângulo equilátero (Fig. 2.2). Se $\{1, 2, 3\}$ são os índices que representam as posições destes átomos, e $\mathcal{J}_{ij} < 0$ para $\forall i, j \in \{1, 2, 3\}$, então os ângulos colineares *triviais* entre os momentos de *spin* ($\vartheta_{ij} = \pi$ e $\vartheta_{ij} = 0$) não são os que minimizam a Hamiltoniana da Eq. 2.2, na sua representação *clássica*. Esta afirmação é demonstrada como se segue. Para fins de simplificação, suponha que $\mathcal{J}_{ij} \equiv J$,

onde J é uma constante negativa expressa em unidades de energia, e que os *spins* XY $\mathbf{S}_{i,j}$ dispostos nesta configuração, tenham magnitude S fazendo um ângulo θ_i com o eixo x . Logo, a energia E associada a este sistema será dada por [84]:

$$\begin{aligned} E &= J \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) \\ &= JS^2 [\cos(\theta_1 - \theta_2) + \cos(\theta_2 - \theta_3) + \cos(\theta_3 - \theta_1)] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Portanto, a fim de encontrar os valores de θ_1 , θ_2 , e θ_3 que minimizam a função $E \equiv E(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ (Eq. 2.4), basta tomar sua primeira derivada em relação a cada ângulo θ_i ($i = 1, 2, 3$) e forçá-la ser zero, isto é:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial \theta_1} = -JS^2 [\sin(\theta_1 - \theta_2) - \sin(\theta_3 - \theta_1)] = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \theta_2} = -JS^2 [\sin(\theta_2 - \theta_3) - \sin(\theta_1 - \theta_2)] = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \theta_3} = -JS^2 [\sin(\theta_3 - \theta_1) - \sin(\theta_2 - \theta_3)] = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

As três relações da Eq. 2.5 são simultaneamente satisfeitas se $(\theta_1 - \theta_2) = (\theta_2 - \theta_3) = (\theta_3 - \theta_1) \Rightarrow \theta_i = \frac{2\pi}{3}$ (ou $\theta_i = \frac{4\pi}{3}$), levando, obviamente, a uma configuração magnética na qual não há um eixo global de magnetização, ou **não-colinear**. Outra maneira de demonstrar a não-colinearidade entre os momentos de *spin* dispostos em uma rede triangular equilátera é reescrever $J \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -\frac{3}{2}JS^2 + \frac{J}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2$, que é minimizada se $(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 \equiv 0$ – produzindo a estrutura com os momentos de *spin* inclinados 120° em relação ao eixo x [84]. A frustração magnética também pode ser encontrada em outros sistemas simples, como em um rede linear com condições periódicas de contorno.

2.4 Acoplamento *spin*-órbita

Sob um ponto de vista clássico, o acoplamento *spin*-órbita pode ser entendido a partir da referência de um elétron em movimento com velocidade $\mathbf{v}$, sujeito a um campo elétrico externo $\mathbf{E}$. Relativamente ao núcleo, o movimento da carga eletrônica leva à indução de um campo magnético $\mathbf{B} \sim \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$, que se acopla ao momento intrínseco ao elétron, na forma $\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$, e produz um termo adicional na sua Hamiltoniana. Embora associado ao cenário clássico mencionado, o acoplamento *spin*-órbita é um efeito **relativístico**, e surge do tratamento da equação de Dirac. Assim, convém apresentar de maneira introdutória a derivação deste termo de correção, que será importante na discussão dos resultados não-

colineares para os sistemas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), no capítulo 5. Considere a equação de onda relativística proposta por Paul Dirac em 1928 [85] para um elétron (*spin* $\frac{1}{2}$, carga $-e$, e massa de repouso m) submetido a um potencial escalar $V(\mathbf{r})$ e a um potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

com

$$\mathcal{H} \equiv -eV(\mathbf{r}) + \beta mc^2 + \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

Aqui p representa o vetor momento, e $\boldsymbol{\alpha}$ um vetor de matrizes 4×4 construídas a partir das matrizes de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{bmatrix}$, e $\beta = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix}$. As autofunções da Eq. 2.6 são os quadrivetores usualmente escritos como

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \zeta(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

em que os bivectores $\varphi(\mathbf{r})$ e $\zeta(\mathbf{r})$ são componentes da função de onda. Inserindo a Eq. 2.8 na Eq. 2.6 e utilizando a Eq. 2.7, obtêm-se duas equações diferenciais

$$[E - 2mc^2 + eV(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \zeta(\mathbf{r}) \quad (2.9a)$$

$$[E + 2mc^2 + eV(\mathbf{r})] \zeta(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.9b)$$

A substituição de uma expressão na outra permite elaborar a equação para a componente $\varphi(\mathbf{r})$, também chamada de equação de Pauli. Assumindo que $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbb{0}$, e supondo o limite de $v \ll c$, a equação de Pauli se reduz à relação de Schrödinger com um termo $\mathcal{H}_{SO}$ adicional na Hamiltoniana ($e = 1$, $\hbar = 1$):

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{1}{4m_{\text{rel}}^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \quad (2.10)$$

em que a massa de repouso m do elétron é substituída pela massa relativística m_{rel} . Se $\mathbf{m}_l$ é o momento orbital do elétron, então utilizando as transformações $\boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{m}_l$ e $\mathbf{s} \equiv \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2}$, a Eq. 2.10 resulta na expressão para o acoplamento *spin*-órbita:

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{1}{2m_{\text{rel}}^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{m}_l \cdot \mathbf{s} \quad (2.11)$$

Para elementos mais leves, $\mathbf{m}_l$ pode ser desprezível em comparação à contribuição do momento de *spin*. Já em elementos mais pesados, os efeitos relativísticos tornam-se gradativamente mais relevantes, aumentando a importância do acoplamento *spin*-órbita. Por sua vez, o coeficiente $\xi(r) \equiv \frac{1}{2m_{\text{rel}}^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$ é denominado fator de *strength* (ou, simplesmente, constante de acoplamento *spin*-órbita). Nos cálculos autoconsistentes, o termo da Eq. 2.11 é adicionado à Hamiltoniana do problema em cada etapa variacional.

2.5 Interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)

Na seção 2.1, introduziu-se o modelo de Heisenberg para o cálculo da interação de troca magnética entre os momentos localizados nos sítios genéricos i e j . Uma importante propriedade desta interação é ser *isotrópica* devido à possibilidade de transformação $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_i$. Desta forma, por exemplo, as configurações magnéticas $(\uparrow\downarrow)$ e $(\downarrow\uparrow)$ apresentam a mesma energia. Entretanto, Dzyaloshinskii [48] e Moriya [49] observaram que este acoplamento de troca pode conter, também, um termo *anisotrópico*. Baseado em argumentos de simetria e na teoria de Landau [86], Dzyaloshinskii previu uma correção no Hamiltoniano original da forma $\mathcal{H}' \propto \mathbf{D}_{12} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$, capaz de promover uma magnetização líquida não-nula em cristais ferromagnéticos com baixa simetria, tais como MnCO_3 ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O modelo de Dzyaloshinskii, portanto, foi originalmente **fenomenológico**. Moriya, por sua vez, identificou o acoplamento *spin*-órbita como o mecanismo responsável por este termo extra antissimétrico, a partir da expansão da teoria de Anderson para o acoplamento de *superexchange* [87] visando incluir a interação *spin*-órbita. Assim, considerando todos os sítios i e j que compõem o material em questão, de modo similar à Eq. 2.2 pode-se escrever o termo $\mathcal{H}' \equiv \mathcal{H}_{DM}$ como:

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.12)$$

intrinsecamente distinto à Hamiltoniana de Heisenberg, pois $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j = -\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i$. Na equação acima, $\mathbf{D}_{ij}$ é denominado vetor de Dzyaloshinskii-Moriya. Sua relação com o acoplamento *spin*-órbita é brevemente explorada no Apêndice A.

A interação de DM está no âmago do processo de formação de texturas complexas de *spin*, essencialmente por desestabilizar os estados colineares e favorecer estruturas magnéticas construídas em torno de um eixo preferencial de rotação [88]. Entre elas, pode-se citar: (i) espirais de *spin* [89, 90]; e (ii) *skyrmions* [26, 46, 60, 91] (seção 2.6), que serão amplamente explorados neste trabalho. Em cristais que apresentam simetria de

inversão, tais como os materiais *bulk* mais simples, o acoplamento do tipo DM é suprimido, e o termo de *exchange* isotrópico é dominante [92]. Por outro lado, em superfícies ou outros sistemas cuja simetria de inversão é quebrada [93], é possível que sua intensidade se torne relativamente importante, em especial quando induzida por espécies atômicas com elevado acoplamento *spin*-órbita. Neste sentido, uma das propostas da literatura é a análise da razão $\frac{\mathcal{J}}{D}$ [91] – na qual $D \equiv |\mathbf{D}_{ij}|$ é a constante de Dzyaloshinskii – capaz de fornecer uma explicação qualitativa preliminar para a eventual configuração *não-colinear* verificada para o sistema.

2.6 Skyrmions

O conceito de *skyrmion* originou-se do trabalho de Tony Skyrme [94], na década de 1960. Partindo de suas investigações em teoria não-linear de campos para píons interagentes, Skyrme demonstrou que uma das soluções desse tipo de teoria englobava configurações quantizadas e topologicamente protegidas em meio a um campo contínuo, e que apresentavam um caráter tipo-partícula. Embora essa ideia tivesse se originado de uma tentativa de explicação para a existência de prótons e nêutrons, a solução de Skyrme foi posteriormente adaptada para diversas áreas da Física, envolvendo desde o estudo de partículas elementares até cristais líquidos, condensados de Bose-Einstein, e gases bidimensionais que exibem o efeito Hall quântico [95].

Em poucas palavras, no contexto do nanomagnetismo podemos definir os *skyrmions* como pequenos defeitos topológicos na textura (não-colinear) magnética do material, para os quais há um sentido único de rotação dos *spins*. Assim, é importante ressaltar que os *skyrmions* caracterizam-se como estruturas magnéticas **locais**. Uma ilustração representativa da estrutura de um *skyrmion* é apresentada na Figura 2.3. Na maioria dos sistemas de estado sólido, essa configuração de *spins* é determinada e estabilizada por interações anisotrópicas do tipo de DM, e sua competição com os acoplamentos de troca ($\mathcal{J}_{ij}$) entre os diferentes sítios no material [96]. Portanto, embora existam outras espécies de texturas magnéticas não-colineares locais que podem ser estabilizadas sem o auxílio das interações de DM¹, uma diferença fundamental desse tipo de estrutura é que não há uma quiralidade bem definida, base de muitas das propriedades topológicas dos *skyrmions* [98]. Assim, é usual classificar os *skyrmions* em duas categorias distintas: (i) os do tipo de Néel (Fig. 2.4(a)); e (ii) os do tipo de Bloch (Fig. 2.4(b)), ambos com diferenças nas simetrias das interações entre *spins*, que resultam em sentidos distintos de rotação. Para cada uma

¹Podem ser, por exemplo, estabilizadas apenas por interações dipolares, de mais longo alcance [97].

dessas disposições dos *spins* no espaço associa-se uma quantização inteira denominada *carga topológica*, que será abordada de forma mais detalhada na seção 2.6.1.

Figura 2.3: Estrutura de um *skyrmion* bidimensional, tal como aqueles encontrados em sistemas de estado sólido. As setas representam as direções locais dos *spins* nos sítios atômicos. Figura retirada da referência [99].

Figura 2.4: Configurações de *skyrmions* observadas em sistemas magnéticos, em dois tipos distintos: (a) de Néel, cuja rotação dos *spins* ocorre em um plano perpendicular à direção radial; e (b) de Bloch, cuja rotação dos *spins* ocorre no plano radial. Os *skyrmions* do tipo de Néel comumente surgem em sistemas nos quais as interações de DM ocorrem na interface entre dois materiais, isto é, organizados em multicamadas [100]. Figura adaptada da referência [95].

Em condições ideais, os *skyrmions* se manifestam em redes regulares de texturas circulares ou quase circulares, demonstrando uma curiosa semelhança com a estrutura de vórtices encontrada nos supercondutores do tipo-II, quando na presença de um campo magnético externo [101]. Embora sua existência estivesse inicialmente associada apenas às condições de não-equilíbrio no sistema – tais como a aplicação de campos magnéticos externos e defeitos topológicos –, Rössler *et al.* [57] mostraram pela primeira vez em 2006, utilizando um modelo fenomenológico, que *skyrmions* podem ocorrer espontaneamente como estado magnético fundamental em determinados materiais, desde que esses sistemas apresentem uma quebra espontânea de simetria de inversão. Em especial, essa quebra de simetria é intrínseca a sistemas com dimensionalidade reduzida, tais como filmes finos, monocamadas (multicamadas) e nanoestruturas [23]. Como previsto, *skyrmions*

espontâneos foram observados experimentalmente para uma monocamada de Fe/Ir(111) [46, 102].

Mas o que tem chamado tanto a atenção de parte da comunidade científica da área de nanomagnetismo para essas estruturas com características topológicas? A resposta para essa pergunta reside no fato de que os *skyrmions* podem ser facilmente conduzidos pelo material com a aplicação de correntes elétricas com baixas densidades ($\sim 10^6$ A/m²) [25, 26], cerca de 10^5 vezes menos intensas do que as densidades de corrente típicas necessárias para se movimentar paredes de domínio [25, 28]. E é justamente na movimentação dos *spins* (ao invés da movimentação física do próprio material) que está a grande aposta da *spintrônica* para os novos dispositivos de gravação magnética: os atuais discos rígidos (HDDs), por exemplo, apresentam um custo econômico atrativo, mas uma severa limitação pelo fato de eles serem intrinsecamente lentos, com tempos de acesso típicos da ordem de milissegundos [28]. Essa movimentação de regiões limitadas de magnetização, ou de texturas complexas locais de *spin* como os *skyrmions* ocorre essencialmente por ação do efeito conhecido como **Spin Transfer Torque** (STT) [103]. Quando um elétron de condução passa através dessas estruturas magnéticas, seu momento de *spin* adapta-se constantemente à magnetização local conduzido pelas interações com os demais *spins* do ambiente (Figura 2.5), induzindo forças que atuam tanto na estrutura magnética quanto no próprio elétron; um termo adicional na equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) foi incluído por Slonczewski em 1996 [104] para levar em conta o efeito de STT. Assim, por conservação de momento angular, a diferença entre as direções do momento de *spin* de um elétron incidente e da magnetização local gera um torque, sendo que ambas as direções sofrem uma rotação [103]. Isso torna possível movimentar um *skyrmion* por meio da aplicação de uma corrente elétrica no sistema sem dificuldade; por outro lado, o fato de os *skyrmions* exibirem propriedades topológicas favorece uma dinâmica sem que ocorra alterações em sua morfologia. Essa característica é particularmente interessante, pois torna viável o projeto e a construção de memórias do tipo *racetrack* baseadas em *skyrmions*, nas quais cada estrutura topológica pode representar um *bit* de informação [27, 105]. Ademais, a emergência de um campo magnético local (i.e. confinado) da ordem de 100 T [106] é uma propriedade fundamental dos *skyrmions*, e que torna possível a sua leitura.

Figura 2.5: Variação do momento de *spin* de um elétron ao passar por um *skyrmion*. A direção do momento é representada por um código de cores, que vai do vermelho (orientação para cima) ao azul (orientação para baixo). Figura retirada da referência [107].

Experimentalmente, os *skyrmions* já foram obtidos tanto em sistemas do tipo *bulk* [42, 108] quanto em sistemas organizados em multi/monocamadas [52, 55, 96, 98, 109, 110]. Como já mencionado, S. Heinze *et al.* [46] observaram a formação de uma rede espontânea de *skyrmions* em uma monocamada de Fe depositada em Ir(111), atribuindo sua origem microscópica à atuação conjunta das interações de troca, DM, e *four-spin*¹. A mesma rede de *skyrmions* serviu como suporte para a mediação de um acoplamento de longo alcance (da ordem de nanômetros) entre compostos orgânicos individuais depositados sobre a monocamada de Fe/Ir(111) [102]. Por outro lado, Romming *et al.* [52] obtiveram o importante controle local de criação e aniquilação de *skyrmions* introduzindo pequenas correntes elétricas através de uma ponta de STM com polarização de *spin* (SP-STM) [13]. Apesar de demonstrarem a possibilidade de gravação de informação utilizando *skyrmions*, a bicamada de Pd/Fe depositada em Ir(111) exibe uma fase com essas estruturas magnéticas apenas à baixas temperaturas, da ordem de $T = 4,2$ K. Nesse sentido, Wiesendanger [96] recentemente apresentou em seu trabalho um resumo dos principais sistemas bidimensionais nos quais *skyrmions* foram encontrados, sempre emergindo à baixas temperaturas, quando possuem pequenas dimensões (ideal), ou com um tamanho muito grande, quando estabilizados à temperatura ambiente.

Por fim, em relação à reprodutibilidade experimental dos *skyrmions*, Jiang *et al.* [110]

¹Termo na Hamiltoniana de *spin* que representa o efeito do *hopping* eletrônico em 4 sítios adjacentes [51].

propuseram um método bastante eficaz. Partindo da geração de domínios magnéticos na forma de fitas na multicamada de Ta(5 nm)/Co₂₀Fe₆₀B₂₀(1,1 nm)/TaO_x(3 nm), e da aplicação de uma densidade de corrente não-homogênea provocada por uma constrição geométrica no material, os autores demonstraram ser possível formar *skyrmions* como resultado de forças efetivas (associado ao efeito Hall de *spin* [111]) nas bordas desses domínios. Assim, por serem topologicamente protegidos, os recém-formados *skyrmions* mantêm sua estrutura e são movimentados graças à própria densidade de corrente aplicada ao material. Esse método apresenta grande semelhança com a formação de bolhas a partir de filmes finos de sabão, e mostra-se muito mais simples quando comparado ao método de criação/aniquiação proposto por Romming *et al.* [52], dois anos antes.

As pesquisas mais recentes têm mostrado que, para materiais com anisotropia cúbica, há a possibilidade de existir duas diferentes fases de *skyrmions* para a mesma amostra, termodinamicamente desconexas [112].

Essa breve análise da literatura exemplifica a importância dos *skyrmions* no âmbito de pesquisa de fronteira em magnetismo e permite esboçar a lacuna existente na literatura sobre o conhecimento dos sistemas e condições ideais para a emergência desse tipo de estrutura. No presente trabalho, nosso foco será voltado, em um primeiro momento, à pesquisa de tais condições (tomando como base duas bicamadas modelo), e, em um segundo momento, à investigação de materiais com propriedades interessantes visando novas propostas para futuras aplicações em dispositivos de gravação magnética.

2.6.1 Carga topológica q

Os *skyrmions* na Física dos Materiais, tal como mencionado anteriormente, são definidos na forma de estruturas magnéticas complexas (não-triviais), conhecidas – em conjunto com outras entidades físicas, como os *sólitons* e as paredes de domínio – como *defeitos topológicos*, justamente porque sua estabilidade por ser compreendida a partir de argumentos de topologia. Assim, com a finalidade de estabelecer de forma mais concreta como os conceitos de topologia se inserem no contexto de materiais magnéticos, introduziremos a chamada **carga topológica** q , um número inteiro associado a cada *skyrmion* que pode ser interpretado como a quantidade de voltas que a direção de magnetização local dá ao redor de uma esfera de raio unitário (esfera de Bloch).

Certamente, a interpretação matemática de q não é simples à primeira vista, mas podemos imaginar as seguintes situações. Um estado ferromagnético puro, dito *trivial* sob o ponto de vista de topologia, é caracterizado pelo alinhamento dos momentos magnéticos

de *spin* a uma *única* direção no espaço. Neste caso, ao tentarmos “preencher” a esfera de Bloch com as diferentes orientações que os *spins* podem assumir ao longo de toda a extensão do material, permaneceremos em um único ponto da esfera. Dessa forma e pela definição, o estado ferromagnético é caracterizado pela carga topológica $q = 0$, visto que a magnetização do sistema não foi suficiente para completar nenhuma volta na esfera de Bloch.

O mesmo pode ocorrer para texturas não-colineares de *spin*. Nesse sentido, suponha que um sistema apresenta a configuração magnética com os *spins* arranjados em uma espiral. Agora, ao contrário do que ocorre com o estado ferromagnético, os *spins* locais assumem diferentes direções ao longo da extensão do material, mas que não são suficientes para preencher um número inteiro de voltas na esfera de Bloch. Por esse motivo, considera-se também a espiral de *spin* como um estado magnético trivial, caracterizado pela carga $q = 0$. Por outro lado, os *skyrmions*, por se tratarem de estruturas nas quais há um senso único de rotação em todas as direções, apresentam $q \neq 0$ – e essa diferença permite classificar a carga topológica como uma boa quantidade para se caracterizar a presença de *skyrmions* em um sistema. Uma representação esquemática do preenchimento de *spins* pertencentes a um único *skyrmion* na esfera unitária é apresentada na Figura 2.6. Explicitamente, a carga q pode ser definida como

$$q = \frac{1}{4\pi} \int \int_S \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{n}}}{\partial x} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{n}}}{\partial y} \right) \cdot \hat{\mathbf{n}} ds \quad (2.13)$$

onde $\hat{\mathbf{n}}$ é um vetor unitário paralelo à direção local do *spin* e ds é o elemento de área.¹

Figura 2.6: Representação de um *skyrmion* do tipo “*hedge-hog*” tal como proposto inicialmente por Tony Skyrme na década de 1960. Nele, a magnetização aponta para todas as direções na esfera unitária. A projeção dessa configuração em duas dimensões gera o *skyrmion* definido na Fig. 2.3. Figura reproduzida da referência [99].

¹Note que essa definição é válida tanto para *skyrmions* que surgem em materiais bidimensionais como tridimensionais, sendo que, para estes últimos, deve-se considerar a sua projeção no plano.

Embora tenhamos apresentado uma definição formal da carga topológica na Eq. **2.13**, em um material real – sobretudo se estamos investigando pequenas regiões (da ordem de nanômetros ou menos) – a magnetização $\mathbf{m}(x, y, z) = \mathbf{m}(\mathbf{r})$ deve ser tratada como um campo vetorial *discreto*, no qual os *spins* localizam-se em posições bem definidas no espaço. Isto é, grosso modo, não é mais correto realizar o cálculo de q pela sua definição para sistemas contínuos. Pensando nisto, B. Berg e M. Lüscher [113] resolveram esse impasse utilizando o seguinte raciocínio. Antes de prosseguir, porém, cabe destacar que os autores da referência [113] consideraram um sistema plano de *spins* configurado como uma rede quadrada (grupo pontual C_{4h})¹; entretanto, conforme mostraremos mais adiante, a mesma dedução pode ser expandida para qualquer matriz de *spins* que preencha o espaço bidimensional por completo (redes de Bravais), porém com alguns cuidados.

Como no modelo contínuo (Eq. **2.13**), a carga topológica total Q de uma rede discreta de *spins* pode ser obtida pela soma de todas as densidades topológicas locais $q(x^*)$, isto é

$$Q = \sum_{x^*} q(x^*), \quad (2.14)$$

em que essa quantidade $q(x^*)$ está vinculada ao sítio x^* e aos *spins* localizados em sua primeira vizinhança, como pode ser visto na Figura **2.7**.

Figura 2.7: Representação do sítio x^* para uma rede quadrada, localizando-se no centro da primeira vizinhança com *spins* s_1, s_2, s_3 , e s_4 . Figura reproduzida da referência [113].

Mais precisamente, para uma rede quadrada, $q(x^*)$ será uma função dos quatro *spins*

¹Sendo nossos materiais de interesse bidimensionais, o desenvolvimento matemático nesta seção será realizado considerando-se uma rede plana de *spins*.

$\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3, \mathbf{s}_4$ primeiros vizinhos de x^* :

$$q(x^*) = \frac{1}{4\pi} [(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) + (\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_3, \mathbf{s}_4)], \quad (2.15)$$

onde $(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3)$, por exemplo, denota a área do triângulo esférico com vértices $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$, e $\mathbf{s}_3$ (veja a Figura 2.8). Em outras palavras, a quantidade $4\pi Q$ define a área total da superfície formada pela junção de todos os triângulos esféricos elementares com vértices $\mathbf{s}_1(x^*)$, $\mathbf{s}_2(x^*)$, $\mathbf{s}_3(x^*)$, e $\mathbf{s}_1(x^*)$, $\mathbf{s}_3(x^*)$, $\mathbf{s}_4(x^*)$, respectivamente.

Figura 2.8: Representação de um triângulo esférico com área A formado pelos *spins* $\mathbf{s}_1$, $\mathbf{s}_2$, e $\mathbf{s}_3$.

É justamente nesta definição que reside a possibilidade de expandirmos a dedução do cálculo de q para qualquer rede de Bravais bidimensional. Para um polígono convexo de n lados formado a partir da primeira vizinhança de *spin* do sítio x^* , sua área total pode ser expressa como uma soma de $(n-2)$ triângulos, bastando ordenar ciclicamente $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_n$ de tal maneira que as funções (σA) estejam associadas a triângulos distintos. Portanto, $q(x^*)$ (Eq. 2.15) será calculado como uma soma de $(n-2)$ termos, ao invés de apenas dois. Cabe ressaltar também que a carga topológica total Q não é bem determinada para configurações exageradamente excêntricas de *spin*¹, mas em geral caracteriza-se como um observável bem definido [113]. Logo, para o caso de uma rede hexagonal, pode-se generalizar a Eq. 2.15 para:

$$q(x^*) = \frac{1}{4\pi} [(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3) + (\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_3, \mathbf{s}_4) + (\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_4, \mathbf{s}_5) + (\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_5, \mathbf{s}_6)]. \quad (2.16)$$

Uma expressão explícita para a área $(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3)$ não é difícil de se obter, para quaisquer que sejam os *spins* $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$, e $\mathbf{s}_3$. Sabe-se que a área A de um triângulo esférico

¹Como veremos, por exemplo, no caso da fase paramagnética da bicamada de Pd/Fe/Ir(111).

com ângulos internos $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ (em uma esfera de raio unitário) é escrita diretamente a partir do excedente angular

$$A = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \pi \quad (2.17)$$

com orientação definida por $\sigma = \text{sign}[\mathbf{s}_1 \cdot (\mathbf{s}_2 \times \mathbf{s}_3)] = \pm 1$ (para $A \neq 0, 2\pi$). Longe dos arranjos não-triviais, temos que $\mathbf{s}_1 \cdot (\mathbf{s}_2 \times \mathbf{s}_3) = 0$, o que estende a função $(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3)$ para uma função analítica e real cujos valores de A podem variar no intervalo $-2\pi < A < 2\pi$. Combinando, então, as relações derivadas para σ e A (Eq. 2.17), chegamos na expressão final que relaciona a área com os três *spins* $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$, e $\mathbf{s}_3$ de um triângulo esférico [113]:

$$\exp\left(\frac{1}{2}i\sigma A\right) = \frac{1}{\rho} [1 + \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_3 \cdot \mathbf{s}_1 + i\mathbf{s}_1 \cdot (\mathbf{s}_2 \times \mathbf{s}_3)], \quad (2.18)$$

na qual $\rho = \sqrt{2(1 + \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)(1 + \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{s}_3)(1 + \mathbf{s}_3 \cdot \mathbf{s}_1)} > 0$. Logo, existindo uma relação explícita para $(\sigma A)(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3)$, temos naturalmente uma expressão para $q(x^*)$ e também para a carga total Q do sistema, seguindo a Eq. 2.14. Conforme mencionado anteriormente, a fim de se obter Q em uma rede não-quadrada, é suficiente estender a definição da Eq. 2.15 para levar em conta *toda* a primeira vizinhança formada pelos *spins* $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_n$.

Na prática, para o cálculo de Q em uma rede de *spins*, podemos considerar x^* como sendo cada sítio não-equivalente dessa rede, apenas tomando o cuidado de dividir o somatório final por um fator inteiro m que representa quantas vezes a área determinada pela primeira vizinhança de x^* foi contada repetidamente. Assim, para uma rede quadrada, e seguindo esta definição, $m = 2$. Já para uma rede hexagonal, temos que $m = 3$. Um programa em Python3 foi implementado para o cálculo de Q , e suporta tanto redes quadradas como hexagonais (a simetria dos sistemas de *spins* de interesse no presente trabalho). As direções locais dos *spins* obtidas de cada passo da simulação dinâmica tornam possível também calcular a carga topológica total Q como uma função do tempo, isto é, $Q = Q(t)$. Assim, o desenvolvimento deste código em Python3, bem como a generalização da Eq. 2.15 para uma rede hexagonal são parte dos resultados obtidos no presente trabalho.

A partir da quantidade $q(x^*)$ podemos construir mapas de densidades de *skyrmions*, que mostram as regiões mais prováveis no sistema *spins* nas quais podem existir esse tipo de estrutura magnética. A Figura 2.9, abaixo, apresenta uma comparação entre um sistema de *spins* modelo (rede quadrada) e sua densidade calculada de *skyrmions*,

utilizando a definição da Eq. 2.15. É importante notar que, para o caso da Fig. 2.9(a), obtivemos o valor $Q = -20$, indicando a existência de 20 *skyrmions* com carga topológica individual $q = -1$.

Figura 2.9: Comparação entre: (a) matriz quadrada composta por 72×72 spins, com parâmetros fictícios $\mathcal{J} = 10,88$ meV, $|\mathbf{D}| = 4,31$ meV (interações apenas entre primeiros vizinhos), e $B = 55$ T (aplicado perpendicularmente ao plano); e (b) densidade $q(x^*)$ calculada para todos os sítios do sistema utilizando a definição da Eq. 2.15.

2.7 Energia de anisotropia magnética (MAE)

Os cristais – e particularmente também os sistemas de menor dimensão – possuem eixos de *fácil* e de *difícil* magnetização. Isto é, ao longo de determinadas direções cristalográficas é necessário um menor ou maior campo $\mathbf{B}$ aplicado para que o sistema seja magnetizado. A Fig. 2.10 mostra este efeito para os cristais de Fe, Co, e Ni. Essa *anisotropia* magnética pode ter diversas origens: o formato da amostra, o *stress* no material, a segregação atômica, entre outras. Em todas as suas variações conhecidas (uniaxial, cúbica, e outros), o termo adicional de energia (MAE) vinculado à existência de eixos preferenciais de alinhamento dos momentos magnéticos depende exclusivamente do ângulo relativo ao eixo de fácil magnetização, e deve ser invariante com a troca de sinal dos cossenos diretores que o compõem. Logo, as potências ímpares destes cossenos não podem aparecer na expressão final. Além disso, as permutações entre os cossenos devem resultar na *mesma* energia de anisotropia [114].

Figura 2.10: Magnetização relativa nos *bulks* de Fe (*bcc*), Co (*hcp*) e Ni (*fcc*) para campos externos aplicados em diferentes direções, demonstrando a existência da anisotropia magnética. Figura retirada da referência [114].

Em determinados materiais, supõe-se válida a aproximação de que a MAE é uma função apenas do ângulo θ entre a direção de magnetização e um dado eixo considerado; trata-se, portanto, da *anisotropia uniaxial*. Esta aproximação descreve bem sistemas cristalinos *hcp*, tais como o *bulk* de Co [114]. Nela, a energia total pode ser expressa da seguinte forma [115–117]:

$$E(\theta) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} K_n \sin^{2n}(\theta) \sim K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) \quad (2.19)$$

onde os coeficientes K_n têm dimensão de energia. Note que os termos proporcionais a $\sin^6(\theta)$, $\sin^8(\theta)$, $\dots$, são desprezíveis para ângulos θ pequenos e foram desconsiderados na Eq. 2.19.

A energia de anisotropia surge pelo fato de as funções de onda atômicas dos íons magnéticos, quando em um meio no qual há acoplamento *spin*-órbita, muitas vezes não apresentarem simetria esférica, tais como os orbitais *d* nos metais de transição. Em decorrência disto, os orbitais tendem a se acomodar segundo o campo cristalino ao qual o sítio em questão está sujeito. Definem-se, assim, certas direções *preferenciais* ao alinhamento dos momentos magnéticos elementares. Localmente, os *spins* sentem a anisotropia por meio da interação *spin*-órbita (seção 2.4), que os acopla ao movimento orbital de cada elétron.

Em cálculos de primeiros princípios, a MAE pode ser obtida de três principais maneiras, a saber:

- pela diferença de energia total (E) para o mesmo sistema calculado em duas diferentes direções de magnetização ($\hat{\mathbf{n}}_1$ e $\hat{\mathbf{n}}_2$, por exemplo): $E_{\text{MAE}} = E_{\hat{\mathbf{n}}_1} - E_{\hat{\mathbf{n}}_2}$;

- pelo teorema do torque [118], em que:

$$E_{\text{MAE}} = T(\theta = 45^\circ) = \sum_{\text{occ.}} \langle \psi_{i,\mathbf{k}}^{\text{SO}} | \frac{\partial H_{\text{SO}}}{\partial \theta} | \psi_{i,\mathbf{k}}^{\text{SO}} \rangle \Big|_{\theta=45^\circ}, \quad (2.20)$$

onde H_{SO} e ψ^{SO} denotam a Hamiltoniana e a função de onda do sistema considerando-se o acoplamento *spin*-órbita; e

- a partir da proporcionalidade da MAE com os valores de momento orbital nas duas direções de magnetização calculadas ($\hat{\mathbf{n}}_1$ e $\hat{\mathbf{n}}_2$, por exemplo) [119, 120]:

$$E_{\text{MAE}} = \frac{-\xi}{4\mu_B} \Delta m_L = \frac{-\xi}{4\mu_B} (m_{L\hat{\mathbf{n}}_1} - m_{L\hat{\mathbf{n}}_2}), \quad (2.21)$$

onde $m_{L\hat{\mathbf{n}}_1}$ e $m_{L\hat{\mathbf{n}}_2}$ são as projeções do momento orbital para dois diferentes eixos globais de quantização $\hat{\mathbf{n}}_1$ e $\hat{\mathbf{n}}_2$, ξ é a constante de acoplamento *spin*-órbita (em unidades de energia)¹, e E_{MAE} é a própria energia de anisotropia magnética (MAE), ou seja, a barreira energética para se mudar de um estado a outro. Um dos principais pressupostos para se derivar essa relação é que os elementos diagonais de *spin* da matriz associada ao acoplamento *spin*-órbita devem dominar a contribuição à MAE [121].

¹Não se observa variação significativa de ξ quando é modificado o eixo principal de magnetização.

Capítulo 3

O método RS-LMTO-ASA

3.1 Teoria do Funcional da Densidade e métodos aproximativos

A mecânica quântica estabelece que o comportamento estacionário microscópico da matéria, no caso não-relativístico, pode ser obtido por meio da solução da equação independente do tempo de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa a função de onda sujeita às posições eletrônicas $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e nucleares $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$, E simboliza a energia total, e $\mathcal{H}$ é um Hamiltoniano de muitos corpos, que concentra os termos cinético e potencial associados aos núcleos e elétrons de um sistema poliatômico. Definindo i, j como os índices para os N elétrons desse sistema, e A, B os índices relativos aos M núcleos, então a Hamiltoniana $\mathcal{H}$ pode

ser descrita pela seguinte expressão (em unidades atômicas de Rydberg¹, u.a.):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{Operador de energia cinética dos elétrons}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\text{Operador de energia cinética dos núcleos}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{\text{Termo de interação eletrostática elétron-núcleo}} \\
 & + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{Termo de interação eletrostática elétron-elétron}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}}_{\text{Termo de interação eletrostática núcleo-núcleo}}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Em geral, o desenvolvimento exato da Eq. 3.1 não é factível, tornando-se necessária a utilização de abordagens aproximativas. A primeira, chamada de separação de Born–Oppenheimer [122] (ou *adiabática*), considera os núcleos fixos face ao rápido movimento eletrônico $\left(-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = \epsilon_0\right)$, onde ϵ_0 é uma constante com dimensão de energia). Essa aproximação permite desacoplar a equação de Schrödinger independente do tempo em equações específicas para os movimentos nuclear e eletrônico, sendo este último governado pelo potencial efetivo obtido a partir da solução do Hamiltoniano $\mathcal{H}_{\text{ele}}$, associado ao deslocamento dos elétrons

$$\mathcal{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{ele}}(\mathbf{R}) \Psi_{\text{ele}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \tag{3.3}$$

na qual

$$\mathcal{H}_{\text{ele}} \equiv -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \tag{3.4}$$

é definido a menos de uma constante (em u.a.).

Grande parte do desenvolvimento na área de cálculos de estrutura eletrônica se deve ao advento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT: **D**ensity **F**unctional **T**heory), introduzida a partir dos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK) [123], em 1964. Em termos gerais, os teoremas de HK estabelecem que, dada a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$, exata do estado fundamental para um sistema com N elétrons, em princípio é possível obter a função de onda correspondente $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ também do estado fundamental

¹ $\hbar = 2m = \frac{e^2}{2} = 1$. As unidades do Sistema Internacional (SI) são *inconvenientes* para tratar das escalas atômicas, uma vez que podem surgir problemas de truncamentos quando os cálculos computacionais lidam com números demasiadamente pequenos.

deste sistema. Isto significa que Ψ_0 é um funcional *único* de n_0 ($\Psi_0 \Leftrightarrow n_0$), e todos observáveis físicos deste estado não-excitado são, da mesma forma, dependentes de n_0 .

Assim, para um potencial V_{ext} externo ao sistema eletrônico, o funcional de energia total ($E[n_0]$) pode ser escrito como uma soma dos funcionais cinético ($\hat{T}$) e potencial ($\hat{U} + \hat{V}$):

$$\begin{aligned} E[n_0] &= \hat{T}[n_0] + \hat{U}[n_0] + \hat{V}[n_0] = \hat{T}[n_0] + \hat{U}[n_0] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \hat{F}[n_0] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Um importante avanço na aplicabilidade da DFT baseou-se na ideia de W. Kohn e L. Sham (KS) [124], em 1965, de empregar um sistema de referência de elétrons não-interagentes cujo Hamiltoniano é conduzido por um potencial *local* efetivo $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, que inclui os efeitos do sistema de muitos corpos. Explicitamente, a estratégia de Kohn-Sham (KS) consiste em resolver a seguinte equação de Schrödinger monoelétrica¹ (em u.a.) [125]:

$$[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \psi_j(\mathbf{r}) = E_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

para uma dada autofunção $\psi_j(\mathbf{r})$ (orbital). É frequente na literatura a definição do Hamiltoniano de KS ($\mathcal{H}_{KS}$) com base na equação acima [126]:

$$\mathcal{H}_{KS} = [-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \quad (3.7)$$

Assim, a Eq. 3.6 reduz o problema inicial de múltiplas partículas a um formalismo de *partícula única*, capaz de descrever as propriedades do sistema multieletrônico investigado. A solução é, então, atingida por meio de um processo *autoconsistente* – denominado **esquema de KS** –, descrito na seção 3.1.1, a seguir. Uma das contribuições que compõem $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ é o potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$, definido a partir da derivada do funcional de troca e correlação ($E_{xc}[n_0]$): $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_0]}{\delta n_0}$.

3.1.1 Esquema de Kohn-Sham

O esquema de KS resolve a Eq. 3.6 por meio de um processo autoconsistente que leva à densidade eletrônica do estado fundamental para um gás de elétrons *interagentes* (n_0) a partir da solução do problema de referência *não-interagente*.

¹Este tipo de equação também é comumente referido pela literatura de *tipo-Schrödinger*.

Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência usual para o esquema de KS.

A Fig. **3.1** reproduz o ciclo de autoconsistência usual. Definida uma densidade inicial de carga $n_0^I(\mathbf{r})$, pode-se construir o potencial efetivo de Kohn–Sham ($V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$) pela soma das contribuições eletrônica ($V_e(\mathbf{r})$), de troca-correlação ($V_{xc}(\mathbf{r})$), e relativa ao núcleo do átomo considerado ($V_N(\mathbf{r})$), ou seja:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{eff}}[n_0^I] = V_e[n_0^I] + V_{xc}[n_0^I] + V_N(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

onde $V_e[n_0^I]$ é obtida como solução da equação de Poisson $\nabla^2 V_{\text{eff}}[n_0^I] = -8\pi n_0^I(\mathbf{r})$ (u.a.), $V_{xc}[n_0^I]$ depende do funcional de troca-correlação adequadamente escolhido, e $V_N(\mathbf{r}) = -\frac{2Z}{|\mathbf{r}|}$ (sendo Z o número atômico). Com o orbital $\psi_j(\mathbf{r})$ previamente estabelecido, e com $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ obtido pela Eq. **3.8** para a densidade $n_0^I \equiv n_0^I(\mathbf{r})$, torna-se, então, factível resolver a Eq. **3.6**. Este procedimento gera uma *nova* densidade de carga n_0^{I+1} , baseada no somatório das funções $|\psi_j(\mathbf{r})|^2$ sobre os estados ocupados, isto é

$$n_0^{I+1}(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3.9)$$

O processo iterativo segue até que n_0^I (entrada) e n_0^{I+1} (saída) difiram apenas de uma quantidade pré-estabelecida (critério de convergência), resultando na densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Por outro lado, caso esse critério não seja satisfeito, o ciclo autoconsistente continua com a construção de um novo potencial efetivo de KS a partir de n_0^{I+1} , ou seja, $V_{\text{eff}}[n_0^{I+1}]$.

3.1.2 Escolha do funcional de troca-correlação (E_{xc})

Dentre as abordagens disponíveis para resolver as equações de KS, uma possibilidade é tratar o potencial de troca-correlação segundo a denominada Aproximação da Densidade Local (LDA: *Local Density Approximation*), introduzida por Kohn e Sham na referência [124]. Trata-se da forma mais simples e historicamente relevante de $E_{xc}[n]$, a qual supõe que um sistema real não-homogêneo pode ser dividido em volumes infinitesimais com a mesma densidade eletrônica local $n(\mathbf{r})$, e reduz o sistema a um gás homogêneo de elétrons interagentes. Nesta aproximação, os termos de troca ($E_x^{\text{LDA}}[n]$) e correlação ($E_c^{\text{LDA}}[n]$) são obtidos separadamente:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = E_x^{\text{LDA}}[n] + E_c^{\text{LDA}}[n] \quad (3.10)$$

Embora se conheça a expressão exata para a energia de troca (ou *exchange*), em u.a.

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -\frac{3}{4} \sqrt{\left(\frac{3}{\pi}\right)} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

a energia de correlação é complexa e não pode ser determinada de modo analítico, nem mesmo para o caso do gás homogêneo de elétrons. Assim, o termo $E_c^{\text{LDA}}[n]$ é **parametrizado**, e as expressões *aproximadas* podem ser obtidas aplicando-se teoria de perturbação [127, 128]. A LDA é uma aproximação bem sucedida para diversos sistemas de interesse, mesmo quando estes se desviam significativamente do conceito do gás homogêneo de elétrons, referência para a construção deste funcional. Uma das razões para este sucesso é a sua natureza sistemática de cancelamento de erros: enquanto, em geral, $E_c^{\text{LDA}}[n]$ é subestimado, $E_x^{\text{LDA}}[n]$ é superestimado, revertendo-se em bons resultados para $E_{xc}^{\text{LDA}}[n]$. Isto não ocorre por acaso: para qualquer densidade $n \equiv n(\mathbf{r})$, deve-se satisfazer o vínculo $\int n_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1$ [129], exclusivamente possível se os erros integrados de n_x^{LDA} forem cancelados pelos erros integrados de n_c^{LDA} .

Quando o sistema apresenta polarização de *spin* ($n^\uparrow(\mathbf{r}) \neq n^\downarrow(\mathbf{r})$), é conveniente utilizar a Aproximação da Densidade Local por *Spin* (LSDA: *Local Spin Density Approximation*), para a qual uma das parametrizações disponíveis foi proposta por von Barth e Hedin [127], em 1972 – e que será utilizada neste trabalho como funcional de troca-correlação. Nela, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ é substituída por uma matriz densidade **generalizada** $\rho(\mathbf{r})$ que contém a informação a respeito dos *spins* dos elétrons, pois leva em conta a densidade de

magnetização $\mathbf{m}(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r})}{2} \mathbb{1}_{2 \times 2} + \frac{\mathbf{m}(\mathbf{r})}{2} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.12)$$

onde $\mathbb{1}_{2 \times 2}$ (ou simplesmente $\mathbb{1}$) simboliza a matriz unitária 2×2 , e $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli. Logo, o potencial efetivo de KS pode ser decomposto em duas partes: uma magnética, $\mathbf{b}$, e outra não-magnética, V_{NM} . O Hamiltoniano de KS (Eq. 3.7) é, então, reescrito no âmbito da LSDA da seguinte maneira [76]:

$$\mathcal{H}_{KS}^{\text{LSDA}} = [-\nabla^2 + V_{\text{NM}}(\mathbf{r})] \mathbb{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.13)$$

3.2 Formalismo LMTO-ASA no espaço direto (RS-LMTO-ASA)

3.2.1 Preâmbulo

Além da escolha do funcional, a definição do *método* é de extrema importância para a simulação teórica de materiais, e deve ser pautada tanto nas propriedades que se deseja investigar quanto nas características organizacionais intrínsecas ao sistema, como a existência ou não de quebra de simetria de inversão. Isto porque a determinação do método implica diretamente na forma como são descritas as funções $\psi_j(\mathbf{r})$ nas equações de KS, sejam elas expandidas em uma base de ondas planas, por exemplo, ou em orbitais do tipo atômico. No presente trabalho, a investigação das propriedades eletrônicas e magnéticas das bicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111) é desenvolvida com base no método linear de Andersen [130, 131], o **L**inear **M**uffin-**T**in **O**rbital (LMTO). Nele, o potencial considerado é do tipo “*muffin-tin*”, no qual, fora da região intersticial (constante), é descrito por uma função esfericamente simétrica; o sólido é, portanto, construído a partir da sobreposição de esferas centradas nos seus vários sítios. Já os autoestados da equação de KS (Eq. 3.6) são expandidos em torno de uma base de funções $\{\chi_{RL,i}\}$ independente da energia, construída a partir da combinação linear de soluções da equação *tipo-Schrödinger* e suas primeiras derivadas dentro das esferas *muffin-tin* para uma determinada energia E_ν . Assim, recai-se em um problema de autovalores cujos autoestados podem ser bem descritos por poucas funções de base que apresentam estas características.

O método LMTO na **A**tomic **S**phere **A**pproximation (LMTO-ASA), em qualquer uma das bases apresentadas na seção B.1, permite resolver o problema de autovalores (Eq. B.2) no espaço recíproco sem dificuldade. Este esquema é mais apropriado para sistemas

nos quais a simetria de inversão *não* é quebrada (ou seja, com periodicidade translacional). No entanto, as estruturas de interesse nesta dissertação são cadeias atômicas e aglomerados compactos finitos depositados em uma superfície, onde, pela quebra de simetria, é difícil a solução no espaço $\mathbf{k}$. Assim, para a obtenção da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas dos sistemas propostos, a utilização do método de primeiros princípios no espaço *real* (RS: **R**ead **S**pace) RS-LMTO-ASA [132–134] é bastante conveniente. Diferentemente do formalismo LMTO-ASA no espaço recíproco, no qual é fundamentado, o RS-LMTO-ASA calcula os autovalores da Eq. B.2 usando o Método de Recorrência de Haydock [135] em conjunto com o terminador de Beer–Pettifor [136] (seção B.2). Conforme apresentado pela Eq. B.2, o problema de autovalores é escrito como [137–140]:

$$(\mathcal{H} - E_\nu) \mathbf{u} = 0 \quad (3.14)$$

e a função de onda Ψ_E correspondente é dada por:

$$\Psi_E = \sum_{RL} [\varphi_{RL}(r) + (E - E_\nu) \dot{\varphi}_{RL}(r)] Y_L(\hat{\mathbf{r}}) u_{RL}(E) \quad (3.15)$$

Na Eq. 3.15, $\varphi_{RL}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ são, respectivamente, as soluções da equação *tipo-Schrödinger* radial para uma única partícula, e sua primeira derivada em relação à energia, definidas na seção B.1.4.

A Hamiltoniana na base ortogonal pode ser expressa em termos dos assim chamados parâmetros *tight-binding* (TB) como se segue:

$$\mathcal{H} = \bar{\mathbf{h}}(\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^{-1} + E_\nu \sim E_\nu + \bar{\mathbf{h}} (\mathbb{1} - \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \dots) \Rightarrow \mathcal{H}^{(1)} = E_\nu + \bar{\mathbf{h}} \quad (3.16)$$

Então, na aproximação de primeira ordem em $\bar{\mathbf{h}}$ e desprezando o termo $\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}$ [proporcional a $(E - E_\nu)^2$], a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ fica:

$$\mathcal{H}^{(1)} = \bar{\mathbf{C}} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{\mathbf{S}} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (3.17)$$

Aqui, $\bar{\mathbf{C}}$, $\bar{\Delta}^{1/2}$ são parâmetros de potencial e $\bar{\mathbf{S}}$ é a matriz de estrutura na base mais localizada (relativa às posições atômicas). Uma boa descrição das partes ocupadas das bandas *s*, *p* e *d* é atingida considerando-se apenas a Hamiltoniana de primeira ordem (Eq. B.87). Em geral, as mudanças na estrutura eletrônica causadas pela adição do termo de segunda ordem são pequenas [141], mas sua inclusão torna o processo autoconsistente muito mais custoso computacionalmente.

Nesta seção, o método LMTO de espaço direto na aproximação da esfera atômica (ASA: **A**tom**i**c **S**phere **A**pprox**i**mation) – o RS-LMTO-ASA [132–134] – será brevemente apresentado. Sua implementação computacional foi desenvolvida inicialmente na década de 80 pelo grupo da Prof^a. Dr^a. Sonia Frota-Pessôa, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, e tem sido desde então aperfeiçoada por outros grupos, em particular o da Prof^a. Dr^a. Ângela Burlamaqui Klautau (UFPA – Belém/PA) e o do Prof. Dr. Olle Eriksson (Universidade Uppsala – Suécia). Durante toda a descrição da metodologia serão apenas tratados os estados eletrônicos, imersos em um potencial associado aos núcleos (fixos) do material estudado, incluídos em $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Além disso, considerando o RS-LMTO-ASA uma abordagem que parte do formalismo de KS, o índice *KS* do Hamiltoniano será ocultado nas equações a seguir (i.e. $\mathcal{H}_{KS}^{\text{LSDA}} \equiv \mathcal{H}$).

3.2.2 Implementação do RS-LMTO-ASA

A implementação computacional do método de espaço direto RS-LMTO-ASA constitui-se de dois processos autoconsistentes entrelaçados, a *parte geral* e a *parte atômica*, respectivamente esquematizados pelas Figs. 3.2 e 3.3. Em termos gerais, a *parte atômica* encarrega-se da determinação do potencial e dos parâmetros ($C_{Rl}, \Delta_{Rl}, Q_{Rl}$) para cada sítio R não-equivalente considerado no cálculo. Nesse sentido, define-se a *equivalência* entre dois sítios se os parâmetros de potencial associados a cada um deles são os mesmos, levando à ocupações eletrônicas e densidades locais de estados idênticos. Por outro lado, na *parte geral*, o problema de autovalores (Eq. 3.14) é resolvido por completo, utilizando-se os parâmetros na base ortogonal encontrados ao longo da execução da *parte atômica*; com isso é obtida a estrutura eletrônica do sistema. A divisão do problema em duas partes é viável devido ao fato de os valores do parâmetro de mistura $\bar{Q}$ serem constantes e independentes do potencial. Sendo assim, nas subseções a seguir, serão apresentados em mais detalhes ambos o processos que constituem o RS-LMTO-ASA.

Parte geral

Figura 3.2: Fluxograma representativo da *parte geral* do método RS-LMTO-ASA [76].

Este processo inicia-se com duas etapas independentes: (i) o cálculo da matriz de estrutura $\bar{S}$, que depende apenas da organização espacial do material; e (ii) a obtenção dos *parâmetros de potencial* $\bar{C}$ e $\bar{\Delta}^{1/2}$. A segunda etapa consiste na conversão dos parâmetros C , $\Delta^{1/2}$, e Q , determinados na representação ortogonal durante a *parte atômica*, para a base TB, mediante a seguinte relação [131]:

$$\frac{\Delta_{Rl}^{1/2}}{\bar{\Delta}_{Rl}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q}_{Rl} - Q_{Rl}) \frac{\bar{C}_{Rl} - E_\nu}{\bar{\Delta}_{Rl}} = \frac{C_{Rl} - E_\nu}{\bar{C}_{Rl} - E_\nu} \quad (3.18)$$

Esta expressão pode ser facilmente derivada das Eqs. B.89, B.90, B.76, e B.77, e sua dedução foi desenvolvida em detalhes na referência [79]. Note que, na Eq. 3.18, utiliza-se a notação sem barra estabelecida na seção B.1.7 para a base ortogonal. O parâmetro $\bar{Q}$, independente da estrutura do material, relaciona a matriz S escrita na base ortogonal

com a da base TB, por meio da expressão:

$$\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{S}(\mathbb{1} - \bar{\mathbf{Q}}\mathbf{S})^{-1} \quad (3.19)$$

Os valores de $\mathbf{S}$ e $\bar{\mathbf{Q}}$ estão tabelados na literatura [130] e foram apresentados na seção **B.1.6**. Como a estrutura permanece invariante durante todo o processo autoconsistente, o parâmetro $\bar{\mathbf{S}}$, que possui dimensão $9N \times 9N$ (sendo N o número de constituintes no sistema cristalino, geralmente da ordem de 10^3), é obtida uma *única* vez. Entretanto, devido ao caráter *local* de $\bar{\mathbf{S}}$ pode-se considerar um aglomerado menor em torno de cada sítio, com cerca de 20 átomos [79], reduzindo o problema à inversão de uma matriz de dimensão 180×180 . Calculada a constante de estrutura do material com o auxílio da Eq. 3.19, concomitantemente se faz uma estimativa inicial dos elementos de matriz $\bar{C}_{Rl}$ e $\bar{\Delta}_{Rl}$ em cada esfera não-equivalente, obtidas a partir de cálculos da *parte atômica* para os momentos $m_{Rl}^{(q)}$ da LDOS (de ordem q) e do parâmetro P_l apropriados; os valores $\bar{C}_{Rl}$ e $\bar{\Delta}_{Rl}^{1/2}$ se modificam a cada iteração. De posse destas quantidades, é possível construir a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ na aproximação de primeira ordem em $(E - E_\nu)$, dada pela Eq. 3.17. Então, a partir do Método de Recorrência (seção **B.2**) são obtidos os *novos* autovalores e os momentos $m_{Rl}^{(q)}$, a saber:

$$m_{Rl}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_{\nu,Rl})^q N_{RL}(E) dE \quad (3.20)$$

onde q varia entre 0, 1 e 2 e $m_{Rl}^{(q)} \equiv m^{(q)}$ são relativos à energia escolhida $E_{\nu,Rl} \equiv E_\nu$. Por definição, o momento de ordem zero ($m^{(0)}$) representa a ocupação de cada orbital s , p e d . Por sua vez, assumindo o valor de E_ν como a energia do centro de gravidade da banda ocupada, o momento de primeira ordem ($m^{(1)}$) é, por construção, nulo. Na *parte geral*, também são obtidas as condições de contorno para cada esfera não-equivalente, definidas por meio dos parâmetros P_l [133, 138]:

$$\begin{aligned} P_l &= \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan(D_\nu) = \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \left\{ 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_\nu}{C_l - E_\nu - \Delta Q_l^{-1}} - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde $0 < P_l \leq 1$ e D_ν é a derivada logarítmica da solução da equação de KS impondo condições de continuidade no contorno da esfera [137]. Obtidos os momentos da LDOS ($m^{(0)}, m^{(1)} = 0, m^{(2)}$), o parâmetro P_l , e de posse da energia E_ν , a *parte atômica* (subseção a seguir) é, então, calculada. A *parte geral* alcança a convergência quando não existirem variações significativas entre os valores novos e antigos dos momentos da LDOS e de P_l

(veja a Fig. 3.2).

Parte atômica

Figura 3.3: Fluxograma representativo da *parte atômica* do método RS-LMTO-ASA [76].

Na *parte atômica*, esquematizada pela Fig. 3.3, são obtidos os *parâmetros de potencial* em cada esfera não-equivalente, posteriormente utilizados no esquema da *parte geral*. Inicialmente é feito o cálculo da média esférica da densidade eletrônica para cada sítio R considerado no cristal ou aglomerado, usando [131] ($m^{(1)} = 0$):

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[m_{RI}^{(0)} \varphi_{RI}^2 + m_{RI}^{(2)} (\dot{\varphi}_{RI}^2 + \varphi_{RI} \ddot{\varphi}_{RI}) \right] \quad (3.22)$$

onde $m_{RI}^{(q)}$ são os momentos definidos pela Eq. 3.20, e os φ_{RI} são as soluções das equações *tipo-Schrödinger* na região em que $|\mathbf{r}| \leq s$. A Eq. 3.22 é resolvida a partir de uma

estimativa inicial para φ_{Rl} e usando valores fixados de $m_{Rl}^{(0)}$ e $m_{Rl}^{(2)}$, obtidos em cada iteração da *parte geral*.

Com a densidade eletrônica calculada, o potencial eletrostático (V_e) também pode ser determinado através da solução da equação de Poisson. A este potencial é adicionado o termo de *troca e correlação* (V_{XC}) (obtido através da LSDA) e também a contribuição nuclear (V_N) do átomo em questão (com Z prótons no núcleo) dado simplesmente por $V_N(r) = -\frac{2Z}{r}$. Logo, o potencial total (ou efetivo) V_{eff} na esfera em $\mathbf{R}$ constitui-se da soma:

$$V_{\text{eff}} = V_e + V_{XC} + V_N = V_e + V_{CT} [n(\mathbf{r})] + V_N [n(\mathbf{r})] \quad (3.23)$$

Com o valor de V_{eff} e as condições de contorno expressas em termos do parâmetro P_l (Eq. 3.21) fixado no início do processo, resolve-se a equação *tipo-Schrödinger* radial a fim de se obter os novos orbitais calculados em torno da energia E_ν . Neste ponto da autoconsistência, verifica-se se a diferença entre o novo e o antigo valor da densidade eletrônica é menor que uma quantidade pré-estabelecida (critério de convergência). A comparação positiva encerra a *parte atômica*, e as funções φ_{Rl} , $\dot{\varphi}_{Rl}$, e P_l ficam determinadas. Enquanto esta diferença for maior que o critério escolhido, o processo continua com a *mistura* entre os dois valores de $n(\mathbf{r})$, conduzida pelo fator α ($0 \leq \alpha \leq 1$) por meio da seguinte substituição:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow \alpha n_{\text{novo}}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_{\text{antigo}}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

Tem-se, assim, uma nova estimativa para a densidade eletrônica. Atingida a convergência, encontram-se, então, os novos parâmetros de potencial na base ortogonal ($C_{Rl}, \Delta_{Rl}, Q_{Rl}$) para cada sítio não-equivalente do sistema. C_{Rl} e Δ_{Rl} estão relacionados, respectivamente, ao centro e à largura da banda, enquanto Q_{Rl} é calculado de tal forma que $\mathbf{o} \equiv \mathbf{0}$, mencionados nas seções precedentes. Entretanto, cabe lembrar que, no Método de Recorrência (seção B.2), é conveniente empregar estes parâmetros em uma base mais localizada. Portanto, com o auxílio da Eq. 3.18, obtêm-se facilmente os mesmos parâmetros na base TB ($\bar{C}_{Rl}, \bar{\Delta}_{Rl}, \bar{Q}_{Rl}$), passo que é realizado no decorrer da *parte geral*.

Paralelamente a este processo, é calculado o *potencial de Madelung* (V_{ES}), que corrige os efeitos provocados pela existência de carga nas esferas vizinhas e a contribuição eletrônica da esfera situada no próprio sítio. Isto porque, durante a execução da parte atômica, considera-se V_R nulo na superfície de cada esfera em $\mathbf{R}$. Ou seja, de fato deslocam-se a energia escolhida $E_{\nu, Rl}$ e os parâmetros C_{Rl} por uma quantidade expressa

pelo termo eletrostático:

$$V_{ES,i} = \sum_{j \neq i} \frac{2\Delta Q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{2\Delta Q_i}{s} \quad (3.25)$$

para sítios genéricos j vizinhos do sítio i de referência. Na Eq. 3.25, pela notação usual, $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ é a distância entre as posições i e j , s é o raio de Wigner–Seitz do átomo, e ΔQ_i representa a transferência de carga encontrada no sítio i , cuja obtenção será detalhada nas próximas seções para o caso de perturbações *locais*.

3.2.3 Processo autoconsistente para sistemas bidimensionais (superfícies) no RS-LMTO-ASA

Conforme mencionado, o esquema do processo autoconsistente do RS-LMTO-ASA é o mesmo para qualquer sistema metálico que se deseja investigar, podendo ser aplicado para estruturas cristalinas [132–134], impurezas e defeitos locais em hospedeiros metálicos [139, 142], e outros sistemas como superfícies limpas e com nanoestruturas depositadas [34, 39, 140, 143–145]. Entretanto, o potencial eletrostático (V_{ES}) e o nível de Fermi (E_F) devem ser determinados de acordo com o problema estudado.

No caso das superfícies metálicas, a região que representa o vácuo não é preenchida por funções que descrevem a carga encontrada fora da região definida pelas esferas de Wigner–Seitz (WS) [146]. Portanto, um artifício de cálculo amplamente utilizado no formalismo LMTO-ASA é a inclusão de um número finito de camadas de *esferas vazias* acima da superfície metálica (em geral, uma ou duas). Estas esferas possuem carga de valência nula ($Q_{\text{valência}} = 0$) e o mesmo raio de WS do material hospedeiro. De modo equivalente aos demais átomos, os parâmetros de potencial das esferas vazias são determinados de maneira autoconsistente. A presença de elétrons fora da superfície determina que a camada de esferas vazias seja carregada negativamente, ao passo que, devido ao princípio de conservação de carga, a camada atômica é carregada positivamente. Portanto, o sistema comporta-se como um capacitor de placas paralelas, modificando o potencial eletrostático em sítios distantes da superfície e deslocando o nível de Fermi até que a densidade de estados acomode o número reduzido de elétrons no metal [147].

A fim de evitar que o nível de Fermi seja deslocado a cada iteração, redefine-se a escala de energia, de forma que o potencial seja nulo em sítios distantes da superfície, dentro do material. Para tal, subtrai-se o valor de V_{ES} de todas as camadas pelo potencial eletrostático obtido para o *bulk* (V_{bulk}). Assim, para o cálculo da superfície limpa,

multicamadas, ou outros sistemas com simetria bidimensional, o valor de E_F é fixado naquele encontrado para o cálculo do *bulk*. Por definição, a energia de Fermi do material volumétrico é obtida utilizando a seguinte condição:

$$\sum_{RL} \int_{-\infty}^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_{\text{valência}} \quad (3.26)$$

onde $Q_{\text{valência}}$ é a carga de valência, e $N_{RL}(E)dE$ é a LDOS para cada orbital $L = (l, m)$ e cada sítio R na faixa de energia entre E e $E + dE$. Com o nível de Fermi fixado, é possível determinar a transferência de carga em cada sítio de maneira autoconsistente, inclusive para as esferas vazias.

Para sistemas cristalinos, o potencial é obtido pela soma de Ewald [148]. Este cálculo é mais simples em comparação à situação com falta de simetria de inversão, pois o número de átomos não-equivalentes é conhecido *a priori*, e depende apenas dos constituintes e de suas posições na célula primitiva do metal que se deseja calcular. Para o caso de uma superfície, por outro lado, as transferências de carga (ΔQ_{sup}) induzem potenciais eletrostáticos diferentes em todas as camadas – aumentando a quantidade e a complexidade dos sítios não equivalentes. Em 1991, H. L. Skriver *et al.* [147] introduziram alterações na soma de Ewald tridimensional, obtendo uma técnica para o caso bidimensional. O cálculo de superfícies utilizando o método RS-LMTO-ASA inclui as transferências de carga na expansão obtida por Skriver, resultando, assim, tanto no potencial de Madelung (Eq. 3.25) quanto no valor de V_{ES} em cada sítio do sistema. Como o valor de ΔQ_{sup} torna-se desprezível para as camadas mais internas, o processo autoconsistente apenas leva em consideração os planos próximos às esferas vazias, em quantidade definida pelo usuário nos arquivos de *input*. Para os demais sítios, os parâmetros de potencial, $\bar{\Delta}^{1/2}$ e $\bar{C}$, calculados do material *bulk* são empregados na construção da matriz Hamiltoniana.

No formalismo RS-LMTO-ASA, a estrutura do sistema metálico semi-infinito é simulada por um aglomerado contendo alguns milhares de átomos, arranjados em vários planos atômicos paralelos ao plano cristalográfico desejado. A princípio, calcula-se de forma autoconsistente uma camada do metal [MT(*S*)] justaposta a uma camada de esferas vazias (ESF-1). Partindo das estimativas iniciais para os momentos da densidade de estados $m_{Rl}^{(0)}$, $m_{Rl}^{(1)} = 0$, $m_{Rl}^{(2)}$, e P_l associados aos átomos pertencentes à estes dois planos, obtém-se, seguindo o esquema para a parte atômica, os parâmetros C_{Rl} , Δ_{Rl} , e Q_{Rl} de cada sítio na base ortogonal, os quais podem ser relacionados aos parâmetros $\bar{\Delta}^{1/2}$ e $\bar{C}$ na base TB. A consideração de apenas duas camadas não equivalentes implica que os átomos contidos nos demais planos apresentam os mesmos parâmetros de potencial

obtidos para o material *bulk*. Dessa forma, assumindo a aproximação em primeira ordem, calcula-se a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$, e, a partir desta, o valor de P_l , a LDOS, e os respectivos novos momentos $m_{Rl}^{(q)}$, tanto para ESF-1 quanto para MT(S). Por outro lado, com as transferências de carga em ESF-1, MT(S) e na camada metálica adjacente, MT($S - 1$), obtém-se os potenciais eletrostáticos V_{ES} nos vários planos considerados no cálculo. A Fig. 3.4 mostra um exemplo de esquema de planos utilizados na convergência de uma superfície *fcc*(111).

Figura 3.4: Representação esquemática de um *cluster* construído no espaço real com a identificação dos planos que constituem a superfície (de Pt) *fcc*(111). Cada esfera retrata um átomo no *cluster*.

Obtida a autoconsistência, outra camada de esferas vazias (ESF-2) é incluída no cálculo. Dessa maneira, tornam-se três os átomos (ou sítios) não equivalentes considerados no processo: os pertencentes aos planos ESF-2, ESF-1 e MT(S). Os momentos $m_{Rl}^{(q)}$ e o parâmetro P_l de ESF-1 e MT(S) são mantidos, enquanto, para ESF-2, estes valores partem novamente de estimativas iniciais¹. Fixado e convergido o número de camadas de esferas vazias, resta a inclusão dos demais planos metálicos justapostos a MT(S) (MT($S - 1$), MT($S - 2$), ...), sucessivamente, até que os momentos $m_{Rl}^{(q)}$ da LDOS e os parâmetros P_l da última camada estejam de acordo com os obtidos para o material *bulk*. Esta conformidade envolve, essencialmente, a comparação efetiva entre as ocupações eletrônicas dos átomos da última camada e do *bulk*.

¹Devido à *sensibilidade* na convergência camadas metálicas junto às esferas vazias, por serem estas artifícios de cálculo, é importante determinar pequenos valores para o parâmetro α , que controla a mistura de $n(\mathbf{r})$, a fim de evitar uma elevada transferência de carga da superfície metálica (ou alta densidade eletrônica nas esferas vazias) – situação na qual dificilmente se atinge a autoconsistência.

3.2.4 Processo autoconsistente para defeitos em superfícies no RS-LMTO-ASA

Após a execução do processo autoconsistente para o sistema bidimensional ideal (seção 3.2.3), os valores dos potenciais eletrostáticos, das transferências de carga e dos parâmetros de potencial são definidos para os átomos distantes do defeito introduzido na superfície, cuja presença não afeta significativamente as propriedades daqueles sítios. Considera-se que o nível de Fermi permanece inalterado, pois a inserção (ou adsorção) de defeitos na superfície metálica não muda de forma considerável o número de elétrons do sistema; toma-se, portanto, a energia de Fermi do material *bulk*. Finalmente, os parâmetros de corte (LL) na recorrência são os mesmos utilizados na primeira etapa.

A presença de defeitos depositados ou impurezas embebidas em uma superfície perfeita causa perturbações locais, ou seja, em uma região determinada, tanto nas transferências de carga (ΔQ_{local}) como no potencial ($V_{ES_{local}}$). Se $V_{ES_{sup}}$ e ΔQ_{sup} são os valores correspondentes obtidos para o sistema bidimensional sem defeitos, enquanto V_{ES} e ΔQ são os parâmetros calculados para a superfície com impurezas introduzidas, estas quantidades estão relacionadas da seguinte maneira:

$$\begin{cases} \Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local} \\ V_{ES} = V_{ES_{sup}} + V_{ES_{local}} \end{cases} \quad (3.27)$$

posto que o princípio da superposição se aplica à energia potencial. Assim, suponha que para uma boa descrição do substrato livre foram necessárias duas camadas de esferas vazias (ESF-2 e ESF-1), quatro camadas metálicas não equivalentes ($MT(S)$, $MT(S-1)$, $MT(S-2)$, e $MT(S-3)$), e outras n camadas com as características do material *bulk*. Considerando uma impureza substitucional sem relaxação da rede, por exemplo, a matriz constante de estrutura $\bar{\mathbf{S}}$ e o aglomerado representativo da superfície são os mesmos utilizados na primeira etapa. Por outro lado, caso se queira investigar um átomo adsorvido (*adátomo*) nesta superfície substitui-se, então, um único sítio aproximadamente central (no *cluster*) de ESF-1 pelo átomo do metal de transição desejado.

A construção da Hamiltoniana requer uma estimativa inicial para os parâmetros de potencial no sítio do defeito, ao passo que, para todos os outros átomos das diversas camadas metálicas, os valores de $\bar{\mathbf{\Delta}}^{1/2}$ e $\bar{\mathbf{C}}$ são definidos naqueles obtidos para a superfície limpa. A partir do Método de Recorrência (seção B.2), calculam-se os valores de $N_{RL}(E)$, segundo os quais a transferência de carga total, ΔQ , é determinada pela Eq. 3.26. Dessa forma,

ΔQ_{local} é facilmente obtida pela Eq. **3.27**, pois o valor de ΔQ_{sup} é conhecido *a priori*. O excesso de carga é distribuído entre os primeiros vizinhos em torno do defeito, obedecendo a lei da conservação das cargas no sistema. Por sua vez, o potencial eletrostático local, $V_{ES_{local}}$, pode ser determinado a partir da configuração de ΔQ_{local} , e, usando a Eq. **3.27**, encontra-se o valor de V_{ES} . De posse desta quantidade, calculam-se novos parâmetros de potencial, logo após submetidos à mistura com os valores antigos, para, então, reiniciar o esquema autoconsistente. O processo iterativo termina com a convergência nas ocupações – ou nos momentos da LDOS – dos(s) defeito(s).

Com o cálculo de primeiros princípios de *sítio único* devidamente realizado, convém incluir os primeiros vizinhos da impureza pertencentes à superfície no processo como átomos não equivalentes. Para os sítios vizinhos ao adátomo, inicialmente usam-se os parâmetros de potencial obtidos no caso da superfície livre, enquanto, para a própria impureza, os mesmos parâmetros são definidos naqueles encontrados pela etapa de *sítio único* como estimativa preliminar. De maneira análoga ao cálculo de *sítio único*, a carga excedente é, agora, distribuída entre os *segundos* vizinhos do adátomo. Com esta nova distribuição de carga, então, obtém-se os novos potenciais V_{ES} relativos tanto à impureza quanto aos seus vizinhos mais próximos. Este processo dá origem a uma nova Hamiltoniana correspondente, cujos autovalores são determinados na *parte geral* do esquema autoconsistente (subseção **3.2.2**), e assim sucessivamente, até que se atinja a convergência da impureza junto à primeira vizinhança.

A inclusão de vizinhos mais distantes termina quando o último conjunto considerado apresentar as mesmas ocupações – dentro de uma tolerância previamente definida – dos átomos metálicos na superfície livre. Nestes sítios, os valores de ΔQ_{local} e $V_{ES_{local}}$ devem ser desprezíveis, levando a $\Delta Q \sim \Delta Q_{sup}$ e $V_{ES} \sim V_{ES_{sup}}$ pela Eq. **3.27**. A Fig. **3.5** apresenta de maneira ilustrativa o conjunto de primeiros e segundos vizinhos de um adátomo de Fe em uma superfície de Pt *fcc*(111). Com frequência, a inclusão de primeiros e/ou segundos vizinhos é suficiente para que as perturbações locais induzidas pela presença da impureza sejam aceitavelmente pequenas. Embora aqui estejamos representando um adátomo, o processo é o mesmo para defeitos/impurezas embebidas na superfície.

Figura 3.5: Representação esquemática de um adátomo de Fe depositado na superfície de Pt(111), em localização aproximadamente central do *cluster*. Os primeiros e segundos vizinhos da impureza em Pt(*S*) são evidenciados pelas cores amarela e verde das esferas, respectivamente. Os átomos de Pt são ilustrados pelas esferas cinzas translúcidas, enquanto o átomo de Fe é indicado pela esfera laranja, ambos sinalizados pelas legendas na figura.

3.2.5 Cálculo da interação de troca ($\mathcal{J}_{ij}$)

Oguchi *et al.* [149] apresentaram em 1983 um modo de calcular o parâmetro de troca baseado na diferença em energia de um determinado par de átomos quando em configurações FM e AFM, onde o parâmetro de Heisenberg é expresso como

$$\mathcal{J}_{ij} = -\frac{(\Delta E_{FM} - \Delta E_{AFM})}{2S^2} \quad (3.28)$$

sendo S a magnitude do *spin* atômico¹. A Eq. 3.28 é uma aplicação direta da Eq. 2.2, uma vez que os ângulos θ entre os *spins* valem 0 rad e $\pi \text{ rad}$ para as configurações FM e AFM, respectivamente, de modo que $\Delta E_{FM} = -\mathcal{J}_{ij}S^2$, $\Delta E_{AFM} = \mathcal{J}_{ij}S^2$, e $\mathcal{H}_{exc} = (\Delta E_{FM} - \Delta E_{AFM}) = -2\mathcal{J}_{ij}S^2$.

Em 1987, Liechtenstein *et al.* [77] propuseram uma abordagem na qual a simples diferença entre as energias nas configurações FM e AFM de um par de átomos não é mais suficiente para descrever quantitativamente $\mathcal{J}_{ij}$ – como na Eq. 3.28. Ao invés disso, os parâmetros de troca são obtidos por pequenas rotações dos momentos magnéticos nos sítios atômicos a partir da configuração que caracteriza o estado fundamental do sistema.

¹Se o material é formado por apenas um tipo de átomo, para sítios i e j tem-se, obviamente, a seguinte relação $|\mathbf{S}_i| = |\mathbf{S}_j| = S$, e pode-se assumir a existência de uma única magnitude de *spin*.

É importante enfatizar, no entanto, que o método de Liechtenstein-Katsnelson-Antropov-Gubanov (LKAG) é deduzido a partir da forma clássica da Hamiltoniana definida pela Eq. **2.2**. Assim, define-se $\mathcal{H}_{exc}$ segundo os versores $\mathbf{e}_i$ que apontam na direção dos momentos magnéticos de *spin*, produzindo $\mathcal{H}_{exc} = -2 \sum_{i < j} \mathcal{J}_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$. Uma variação angular θ do momento de *spin* em um determinado sítio m (estado excitado) provoca, *a priori*, não apenas uma mudança local na energia, mas modifica as interações daquele *spin* com o restante da estrutura. Assim, a esta rotação deve-se somar todas as contribuições dos demais sítios da rede. Sabendo que $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_m \equiv \cos \theta$, então:

$$\delta E_m = 2 \sum_i \mathcal{J}_{mi} (1 - \cos \theta) \quad (3.29)$$

onde $\mathcal{J}_{mi}$ representa o parâmetro de Heisenberg entre os sítios genéricos m e i . Se o ângulo θ for suficientemente pequeno, então $(1 - \cos \theta) \sim \frac{1}{2} \theta^2$ e a Eq. **3.29** pode ser reescrita como $\delta E_m \sim \sum_i \mathcal{J}_{mi} \theta^2$. Ou ainda, considerando $J_m = \sum_i \mathcal{J}_{mi}$ como uma constante *efetiva* de troca local no sítio n , $\delta E_m \sim J_m \theta^2$. É também necessário determinar a interação local $\mathcal{J}_{ni}$ entre o par de átomos nos sítios n e i , obtida variando-se os momentos de *spin* destes átomos em direções opostas ($\pm \frac{\theta}{2}$), e subtraindo, em seguida, suas energias de interação com o ambiente:

$$\delta E_{\text{par}} = \delta E_{ni} - \delta E_n - \delta E_i \sim \frac{1}{2} \mathcal{J}_{ni} \theta^2 \quad (3.30)$$

Logo, a conexão entre o cálculo dos parâmetros de troca $\mathcal{J}_{ij}$ e os métodos de primeiros princípios é feita a partir da determinação de variações na energia total do sistema devidas a pequenas perturbações na densidade de *spin*. Na referência [77], Liechtenstein *et al.* empregam o *Teorema da Força Local* (TFA) de Andersen [150, 151], que relaciona a alteração da energia total δE com a soma das variações nas energias de partícula única (ϵ) para os estados ocupados no potencial fixo do estado fundamental. Em primeira ordem de perturbação nas densidades de carga e de *spin*, chega-se na seguinte expressão [77]

$$\delta E = - \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon [\delta n(\epsilon)] d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\epsilon_F} [\delta N(\epsilon)] d\epsilon \quad (3.31)$$

onde $n(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon}$ é a densidade de estados eletrônicos, $N(\epsilon)$ é o número de estados, e ϵ_F é a energia de Fermi. Portanto, a fim de calcular $\delta N(\epsilon)$ na Eq. **3.31** correspondente a rotações dos momentos de *spin* nos sítios 1, 2, ..., k do sistema, emprega-se a abordagem denominada **espalhamento múltiplo** (ou *multiple scattering*) [152]¹. Assim, de acordo

¹A apresentação da equação de Liechtenstein *et al.* [77] tem caráter introdutório nesta monografia. Portanto, não será apresentada a abordagem *multiple scattering*, pois foge do escopo do texto. Uma descrição detalhada deste método pode ser encontrada nas referências [152, 153].

com a fórmula de Lloyd [152]

$$N(\varepsilon) = N_0(\varepsilon) + \frac{1}{\pi} \text{ImTr} \ln \tau \quad (3.32)$$

na qual $N_0(\varepsilon)$ é o número de estados no sistema sem perturbações na densidade de *spin*, e τ é o chamado *scattering path operator* [153], que compreende todos os eventos de espalhamento entre dois sítios específicos. A substituição da Eq. 3.32 na Eq. 3.31 e subsequentes desenvolvimentos teóricos considerando-se a perturbação do sistema pela rotação local dos *spins* resultam na fórmula de LKAG, que depende de sua função de Green.

No método RS-LMTO-ASA, o cálculo da interação de troca magnética segue uma abordagem bem similar à adotada por Liechtenstein *et al.*, por meio da relação [154] (ε é a variável de energia):

$$\mathcal{J}_{ij} = \frac{1}{4\pi} \text{ImTr} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon [\delta_i(\varepsilon) G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(\varepsilon) \delta_j(\varepsilon) G_{ji}^{\downarrow\downarrow}(\varepsilon)] \quad (3.33)$$

Note que os parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ são descritos em termos das funções de Green $G_{ij}^{\sigma\sigma}$, cuja dimensão é expressa pelo inverso da energia, e caracteriza-se como o propagador para os elétrons com *spin* σ entre os sítios i e j . Por sua vez, $\delta_i(\varepsilon)$ é uma matriz diagonal dentro do conjunto dos orbitais (s , p e d), composta pelos elementos:

$$\delta_{li} = \frac{C_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow} - C_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow} + (\Delta_{li}^{\downarrow} - \Delta_{li}^{\uparrow})E}{(\Delta_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow})^{1/2}}, \quad (3.34)$$

onde l são os números quânticos orbitais ($l = 0, 1$ e 2) associados aos elétrons, e $\{C_{li}^{\sigma}, \Delta_{li}^{\sigma}\}$ são os elementos dos parâmetros de potencial do sítio i na representação ortogonal (veja a seção B.1.7). A quantidade $\delta_i(E)$ é associada com o *exchange splitting* local no sítio i . Se $\Delta_i^{\downarrow} = \Delta_i^{\uparrow}$, a Eq. 3.34 torna-se independente da energia, e é reduzida a uma diferença entre os centros das bandas de energia dos *spins* $\uparrow$ e $\downarrow$ – condição frequentemente usada nas parametrizações TB.

Nos cálculos realizados no capítulo 5, os resultados de $\mathcal{J}_{ij}$ (Eq. 3.33) foram utilizados na verificação *qualitativa* da estabilidade das configurações magnéticas investigadas. Com este objetivo, partiu-se sempre de um determinado ordenamento magnético entre dois átomos: FM ou AFM (veja a seção 2.2). Assim, caso o valor da interação de troca seja positivo ($\mathcal{J}_{ij} > 0$) para um estado inicialmente FM, esta configuração é estável; por outro lado, um valor negativo ($\mathcal{J}_{ij} < 0$) indica a instabilidade do alinhamento paralelo entre os

momentos de *spin* nesta situação. Este mesmo procedimento pode ser usado para uma configuração inicial AFM. Ademais, nos casos em que os valores de $\mathcal{J}_{ij}$ são negativos tanto nas configurações FM quanto AFM, os resultados sugerem a possibilidade do ordenamento *não-colinear* como estado fundamental [155].

3.2.6 Cálculo da interação de Dzyaloshinskii-Moriya

No contexto do método RS-LMTO-ASA, o desenvolvimento de uma expressão formal para o cálculo das interações de DM seguiu um esquema semelhante ao realizado por Liechtenstein *et al.* [77] para os acoplamentos de troca ($\mathcal{J}_{ij}$). A implementação deste tipo de cálculo no pacote computacional utilizado no presente trabalho é bastante recente, sendo esta uma das primeiras aplicações a sistemas metálicos “reais” organizados em multicamadas. Analogamente à referência [77], as propriedades eletrônicas do sistema são obtidas através da Teoria de Espalhamento Múltiplo (TEM), uma técnica bastante eficiente para tal finalidade. Isto porque o formalismo da TEM relaciona-se diretamente à função de Green do sistema em questão, podendo então ser aplicada a diversas classes de problemas, dentre elas as investigações em magnetismo, transporte, e espectroscopia. Assim, parte do desenvolvimento apresentado nesta seção está baseado nas referências [156, 157].

Em poucas palavras, podemos definir a Teoria do Espalhamento Múltiplo como aquela que trata de descrever a propagação de uma onda (no caso, um elétron) através de um conjunto de centros de espalhamento (no caso, os íons ou sítios atômicos do material). A equação fundamental para a TEM escalar relativística pode ser escrita da seguinte maneira [153]:

$$(\tau_{ij}^{-1})_{L\sigma,L'\sigma'} = p_{iL\sigma\sigma'}\delta_{ij}\delta_{LL'} - G_{ij,LL'}^0\delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.35)$$

onde τ_{ij} denota o chamado *scattering path operator*, e $\mathbf{p}_i = \mathbf{t}_i^{-1}$ é o inverso do chamado *single site scattering operator*. Fisicamente, a matriz $\mathbf{t}$ descreve o espalhamento eletrônico em um potencial de único sítio (p. e., de um único íon na rede), enquanto o operador τ_{ij} é aquele que descreve todos os eventos de espalhamento possíveis entre dois sítios i e j do sistema (distintos ou não). Na Eq. 3.35, empregamos as notações $L = (l, m)$ para o par de números quânticos de momento angular e magnético, σ para o índice de *spin*, e $\mathbf{G}_{ij}^0$ para a função de Green relativa ao sistema não-interagente (isto é, com Hamiltoniana $\mathcal{H}^0$, e energia potencial nula). Como $\mathbf{G}_{ij}^0$ é calculada a partir da Hamiltoniana de partícula livre, então será independente de *spin*. Nas expressões a seguir, os termos em negrito

representarão as quantidades dependentes tanto de *spin* como no orbital (gerando matrizes 18×18 na base reduzida de funções *spd*), enquanto os termos sem o destaque em negrito são aqueles dependentes apenas do orbital, constituindo matrizes 9×9 na base de funções *spd*.

Considerando que os *spins* do sistema em questão podem assumir quaisquer direções dentro da esfera unitária (hipótese da não-colinearidade), então podemos separar a matriz $\mathbf{t}$ em duas principais contribuições: uma diagonal, independente de *spin*, e outra não-diagonal, dependente de *spin*. Explicitamente:

$$\mathbf{t}_i(\varepsilon) = t_i^0(\varepsilon)\mathbb{1} + t_i(\varepsilon)\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.36)$$

onde ε é a variável de energia, $\mathbf{e}_i$ é um vetor unitário na direção local do momento de *spin* no sítio i , $\boldsymbol{\sigma}$ representa o vetor formado pelas matrizes de Pauli, isto é, $\boldsymbol{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, e $\mathbb{1}$ é a matriz unitária no espaço de *spin*. É importante notar que, com essa separação, t_i^0 denota a parte não-magnética da matriz $\mathbf{t}$, e, portanto, está associada à contribuição da *carga*. Estando os operadores $\mathbf{p}$ e $\mathbf{t}$ relacionados, podemos introduzir uma separação de contribuições análoga à Eq. 3.36 para $\mathbf{p}$, a saber:

$$\mathbf{p}_i(\varepsilon) = p_i^0(\varepsilon)\mathbb{1} + p_i(\varepsilon)\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.37)$$

Assim, como resultado de pequenas rotações $\delta\mathbf{e}_i$ no momento de *spin* do i -ésimo átomo (sem, no entanto, mudar a sua magnitude), teremos também uma variação local no operador $\mathbf{p}_i$, que pode ser expressa por

$$\delta\mathbf{p}_i = p_i\delta\mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (3.38)$$

Finalmente, o *scattering path operator* terá também uma forma similar às matrizes $\mathbf{p}$ e $\mathbf{t}$, podendo ser escrita como a soma de duas contribuições

$$\tau_{ij} = T_{ij}^0\mathbb{1} + \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (3.39)$$

sendo T_{ij}^0 a componente de carga, e $\mathbf{T}_{ij} = (T_{ij}^x, T_{ij}^y, T_{ij}^z)$ a componente de *spin* do operador τ_{ij} . Nota-se ainda que, no limite de uma configuração colinear, naturalmente $\mathbf{T}_{ij} \rightarrow (0, 0, T_{ij}^z)$, e as componentes do *scattering path operator* para os canais majo-

ritário e minoritário de *spin* serão consequentemente definidas como $T_{ij}^\uparrow = (T_{ij}^0 + T_{ij}^z)$ e $T_{ij}^\downarrow = (T_{ij}^0 - T_{ij}^z)$, respectivamente. Portanto, as quantidades necessárias para o cálculo da variação na energia total δE_{ij} em um par fixo de momentos de *spin* nos sítios i e j , quando esses momentos são ligeiramente desviados da sua configuração magnética do estado fundamental, já foram todas determinadas. É possível mostrar que essa variação na energia depende da densidade de estados $N(\varepsilon)$, e, de acordo com a fórmula de Lloyd [152], o valor de $N(\varepsilon)$ é matematicamente expresso em termos do *scattering path operator*. Realizando os mesmos procedimentos formais reportados na referência [77], e considerando uma rotação simultânea dos *spins* em ambos os sítios, finalmente escreve-se δE_{ij} da seguinte maneira [158]:

$$\delta E_{ij} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr} (\delta \mathbf{p}_i \tau_{ij} \delta \mathbf{p}_j \tau_{ji}), \quad (3.40)$$

na qual ε_F simboliza a energia de Fermi do sistema. A interpretação física dessa equação não é trivial, mas podemos compreender a variação da energia total δE_{ij} como uma quantidade dependente dos espalhamentos eletrônicos tanto no próprio sítio quanto entre sítios distintos da rede no material. Uma representação do espalhamento eletrônico entre dois sítios i e j associado à rotação simultânea dos momentos de *spin* em ângulos θ_i e θ_j é apresentada na Fig. 3.6, a seguir.

Figura 3.6: Interação eletrônica entre dois sítios i e j no sistema, com momentos locais de direções $\mathbf{e}_i$ e $\mathbf{e}_j$. A rotação em relação ao estado colinear (em relação ao eixo z) está associada aos espalhamentos eletrônicos entre os sítios, cujos eventos possíveis são quantificados pelos operadores τ_{ij} e τ_{ji} . Figura gentilmente fornecida por Ramon Cardias.

Considerando, entretanto, os efeitos do acoplamento *spin*-órbita no formalismo apresentado acima (veja o Apêndice C para mais detalhes) finalmente encontramos (após

alguns cancelamentos) que

$$\delta E'_{ij} = -2 \left(A_{ij}^{00} - \sum_{\mu=x,y,z} A_{ij}^{\mu\mu} \right) \delta \mathbf{e}_i \cdot \delta \mathbf{e}_j - 4 \sum_{\mu,\nu=x,y,z} \delta e_i^\mu A_{ij}^{\mu\nu} \delta e_j^\nu - 2 \mathbf{D}_{ij} \cdot (\delta \mathbf{e}_i \times \delta \mathbf{e}_j), \quad (3.41)$$

com o operador A_{ij} e o vetor $\mathbf{D}_{ij}$ definidos pelos elementos ($\mu = x, y, z$)

$$\begin{aligned} A_{ij}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr} \left(p_i T_{ij}^\alpha p_j T_{ji}^\beta \right) \\ D_{ij}^\mu &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ReTr} \left(p_i T_{ij}^0 p_j T_{ji}^\mu - p_j T_{ji}^0 p_i T_{ij}^\mu \right). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Observa-se que, por estruturar-se no produto escalar com o termo vetorial ($\delta \mathbf{e}_i \times \delta \mathbf{e}_j$), o vetor $\mathbf{D}_{ij}$ (Eqs. 3.41 e 3.42) deve justamente representar o parâmetro de interação de DM. Além disso, a quantidade $\left(A_{ij}^{00} - \sum_{\mu=x,y,z} A_{ij}^{\mu\mu} \right)$, que se constitui como uma constante de proporcionalidade ao produto ($\delta \mathbf{e}_i \cdot \delta \mathbf{e}_j$), deve ser interpretada fisicamente como o próprio parâmetro de interação de troca ($\mathcal{J}_{ij}$), obtido para um sistema no qual foi assumida a hipótese da não-colinearidade entre os *spins*. Isso significa, de uma maneira simplificada, que o cálculo dos parâmetros de acoplamento magnético neste modelo dependem apenas da obtenção das matrizes p e T associadas aos sítios i e j de interesse no sistema.

Apesar de se constituir a linguagem natural para o método no espaço- $\mathbf{k}$ de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [159, 160], a TEM não possui uma conexão direta (trivial) com o método LMTO, e, portanto, é necessário traduzir os elementos apresentados na Eq. 3.42 para o formalismo utilizado no presente trabalho. Uma das maneiras de fazê-lo foi reportada por Schilfgaarde [161] e Antropov [162], em 1999. Os autores consideraram que as matrizes p e T , aqui com os índices orbitais suprimidos, podem ser fatoradas em termos dos parâmetros de potencial no formalismo LMTO da seguinte maneira (válido para a representação ortogonal):

$$T = \Delta^{\frac{1}{2}} G \Delta^{\frac{1}{2}}; \quad p = \frac{C - \varepsilon}{\Delta} \quad (3.43)$$

sendo G a função de Green e ε a variável de energia. Fazendo essa substituição para cada elemento do operador A_{ij} (Eq. 3.42), e, lembrando que no limite colinear podemos definir

matrizes $T_{ij}^{\uparrow}$ e $T_{ij}^{\downarrow}$ para os canais majoritário e minoritário de *spin*, além do fato de que, nesse regime magnético, o termo $\left(A_{ij}^{00} - \sum_{\mu=x,y,z} A_{ij}^{\mu\mu}\right)$ tende a $(A_{ij}^{00} - A_{ij}^{zz})$, é possível retomar a expressão anteriormente apresentada para o cálculo de $\mathcal{J}_{ij}$ (seção **3.2.5**) – e que foi reportada pela primeira vez no contexto do método RS-LMTO-ASA na referência [154].

As primeiras publicações envolvendo o cálculo do vetor de DM para sistemas magnéticos via RS-LMTO-ASA ocorreram em 2020 [157, 163], para tratar de átomos de Cr e Mn depositados em Au(111) e Ag(111) e do magnetismo do *bulk* de Mn_3Sn .

Capítulo 4

Dinâmica atomística de *spins*

Com a obtenção dos parâmetros de interação magnética via cálculos de primeiros princípios, em particular a interação isotrópica de Heisenberg e os acoplamentos anisotrópicos de DM, torna-se possível fazer uma conexão com a dinâmica de *spins* na aproximação atomística – tópico que será discutido neste capítulo. Essa conexão permite, com boa aproximação, investigar a resposta temporal da magnetização do sistema em análise, partindo da estrutura eletrônica calculada para seu estado fundamental. A equação principal que conduz a dinâmica de *spins* será derivada e discutida em detalhes, bem como o tamanho e a escala temporal adequadas para essas simulações.

Os cálculos apresentados neste capítulo foram realizados com a implementação computacional mais recente do pacote *Uppsala Atomistic Spin Dynamics* (UppASD) [164–166], desenvolvido na Divisão de Teoria dos Materiais da Universidade de Uppsala (Suécia).

4.1 Equação de movimento

A evolução temporal do i -ésimo momento magnético atômico ($\mathbf{m}_i$) em um sistema é governada pela equação de movimento de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) [63], a saber:

$$\frac{d\mathbf{m}_i}{dt} = -\gamma_L \mathbf{m}_i \times (\mathbf{B}_i + \mathbf{B}_i^s) - \gamma_L \frac{\alpha}{m_i} \mathbf{m}_i \times [\mathbf{m}_i \times (\mathbf{B}_i + \mathbf{B}_i^s)] \quad (4.1)$$

onde $\mathbf{B}_i = \mathbf{B}_i(t)$ é o campo magnético *efetivo* sentido pelo i -ésimo átomo da rede, e $\mathbf{B}_i^s$ representa um campo magnético estocástico. Além desses termos, a Eq. 4.1 também leva em conta a constante (isotrópica) de *damping* de Gilbert (α), e a razão giromagnética

eletrônica γ , cujo valor está indiretamente incluído no parâmetro γ_L , definido como

$$\gamma_L = \frac{\gamma}{(1 + \alpha^2)}. \quad (4.2)$$

É importante notar que o parâmetro de *damping* de Gilbert, por fundamentalmente reger a magnitude do segundo termo da Eq. 4.1 (isto é, se $\alpha = 0$, então $\frac{d\mathbf{m}_i}{dt} = -\gamma\mathbf{m}_i \times (\mathbf{B}_i + \mathbf{B}_i^s)$), fisicamente permite que a energia magnética e o momento angular sejam dissipados da caixa de simulação. Dessa forma, seu valor controla a rapidez com que o sistema de *spins* pode atingir um eventual equilíbrio termodinâmico, e afeta diretamente a velocidade com a qual o material de interesse pode operar [167]. Um exemplo claro da relevância do valor de α para as simulações é encontrado nos sistemas que apresentam rápidas mudanças na magnetização (da ordem de 10 ps ou menos) [168], promissores para o uso em tecnologias de leitura/escrita de informação baseadas em materiais magnéticos. A Figura 4.1, extraída da Ref. [165], mostra a evolução do momento magnético $\mathbf{m}$ no tempo sob a ação de um campo magnético efetivo $\mathbf{B}$.

Figura 4.1: Representação do movimento amortecido de precessão realizado pelo momento magnético $\mathbf{m}$ no tempo, tal como expresso pela Eq. 4.1 [165]. A seta mais grossa indica a direção instantânea de $\mathbf{m}$, enquanto as setas mais finas indicam as componentes perpendicular e paralela ao movimento.

Um aspecto fundamental da dinâmica atomística de *spins* é a definição do campo magnético efetivo sentido pelo i -ésimo *spin*. Naturalmente, esse campo deve conter as interações experimentadas pelos momentos magnéticos dos átomos – e, claro, o efeito de um campo magnético externo aplicado ao sistema, se houver. Dentre as interações magnéticas,

inevitavelmente a mais importante será a interação de troca $\mathcal{J}$. Entretanto, para alguns sistemas (sobretudo aqueles que apresentam quebra na simetria de inversão e elevado acoplamento *spin*-órbita [169]), o termo de Dzyaloshinskii-Moriya é não-desprezível, e precisa ser levado em conta no cálculo do campo magnético efetivo. Analogamente, demais termos como a anisotropia magnética, a interação dipolar (de longo alcance), o termo de interação *four-spin* [46], entre outros, também podem ser considerados na determinação do campo efetivo. Assim, a maneira mais geral e direta possível para determinar $\mathbf{B}_i$ em cada caso é expressá-lo em termos de uma Hamiltoniana efetiva de *spin* ($\mathcal{H}$). Matematicamente:

$$\mathbf{B}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{m}_i} \quad (4.3)$$

Para efeitos práticos, a Hamiltoniana de *spin* pode ser escrita como (desconsiderando-se o termo de anisotropia)

$$\mathcal{H} = - \underbrace{\sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}_{\substack{\text{Termo de} \\ \text{interação de troca} \\ (\textit{exchange})}} - \underbrace{\sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{m}_i \times \mathbf{m}_j)}_{\substack{\text{Termo de} \\ \text{Dzyaloshinskii-Moriya} \\ (\textit{anisotrópico})}} - \underbrace{\sum_i \mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{m}_i}_{\substack{\text{Termo de} \\ \text{interação Zeeman}}} \quad (4.4)$$

que está, pela Eq. 4.4, sujeito a um campo magnético externo $\mathbf{B}_{\text{ext}}$. Resolvendo, portanto, a Eq. 4.3 para o i -ésimo átomo, teremos $3N$ equações de movimento análogas à Eq. 4.1 para N sítios não-equivalentes pertencentes ao sistema de interesse. Obviamente, mais termos de interação ainda podem ser adicionados à Hamiltoniana da Eq. 4.4 (tais como a anisotropia magnética), desde que sejam fornecidos os parâmetros de acoplamento correspondentes.

A forma explícita das equações de LLG para a Hamiltoniana de *spin* definida na Eq. 4.4 pode ser facilmente obtida. Pela expressão do campo efetivo local (Eq. 4.3), e considerando que $\mathbf{m}_{i,j} = (m_{i,j}^x, m_{i,j}^y, m_{i,j}^z)$, $\mathbf{D}_{ij} = (D_{ij}^x, D_{ij}^y, D_{ij}^z)$, e $\mathbf{B}_{\text{ext}} = (B_{\text{ext}}^x, B_{\text{ext}}^y, B_{\text{ext}}^z)$,

então as componentes do campo $\mathbf{B}_i$ devem obedecer as seguintes relações

$$\begin{aligned} B_i^x &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i^x} = \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} m_j^x + \sum_{i \neq j} (D_{ij}^z m_j^y - D_{ij}^y m_j^z) + B_{\text{ext}}^x \\ B_i^y &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i^y} = \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} m_j^y + \sum_{i \neq j} (D_{ij}^x m_j^z - D_{ij}^z m_j^x) + B_{\text{ext}}^y \\ B_i^z &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial m_i^z} = \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} m_j^z + \sum_{i \neq j} (D_{ij}^y m_j^x - D_{ij}^x m_j^y) + B_{\text{ext}}^z. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Sabendo que, na Eq. 4.1, sempre podemos considerar um campo magnético *total* dependente do tempo ($\mathbf{B}_{\text{tot}}$) formado pelas contribuições efetiva ($\mathbf{B}_i$) e estocástica ($\mathbf{B}_i^s$), isto é, $\mathbf{B}_{\text{tot}}(t) = \mathbf{B}_i(t) + \mathbf{B}_i^s(t)$, então o momento magnético do i -ésimo átomo estará sujeito às seguintes equações de movimento:

$$\begin{aligned} \frac{dm_i^x}{dt} &= -\gamma_L (m_i^z B_{\text{tot}}^y - m_i^y B_{\text{tot}}^z) - \gamma_L \frac{\alpha}{m_i} [((m_i^x)^2 - m_i^2) B_{\text{tot}}^x + m_i^y B_{\text{tot}}^y + m_i^z B_{\text{tot}}^z] \\ \frac{dm_i^y}{dt} &= -\gamma_L (m_i^x B_{\text{tot}}^z - m_i^z B_{\text{tot}}^x) - \gamma_L \frac{\alpha}{m_i} [m_i^x B_{\text{tot}}^x + ((m_i^y)^2 - m_i^2) B_{\text{tot}}^y + m_i^z B_{\text{tot}}^z] \\ \frac{dm_i^z}{dt} &= -\gamma_L (m_i^y B_{\text{tot}}^x - m_i^x B_{\text{tot}}^y) - \gamma_L \frac{\alpha}{m_i} [m_i^x B_{\text{tot}}^x + m_i^y B_{\text{tot}}^y + ((m_i^z)^2 - m_i^2) B_{\text{tot}}^z], \end{aligned} \quad (4.6)$$

nas quais se nota uma clara interdependência. Essas expressões podem ser resolvidas com o auxílio de métodos numéricos, constituindo o tempo uma variável *discreta* na evolução dinâmica do sistema. No caso específico do pacote computacional UppASD, o método utilizado para resolver as equações estocásticas definidas em 4.6 foi proposto por J. Mentink *et al.* [170], com o intervalo temporal típico de $\Delta t = 10^{-16}$ s.

4.2 Efeitos de temperatura: dinâmica de Langevin

Na seção anterior, explicamos brevemente o movimento de precessão do *spin* e a sua dissipação da caixa de simulação, controlado pelo fator de *damping* de Gilbert (α). Também mencionamos que ao campo magnético efetivo $\mathbf{B}_i$, ao qual o i -ésimo átomo da rede está sujeito, adicionamos um termo estocástico $\mathbf{B}_i^s$, embora não tenhamos mencionado qualquer propriedade deste campo. Assim, é importante esclarecer que o campo estocástico $\mathbf{B}_i^s$ é justamente o termo responsável por introduzir os efeitos de tempera-

tura finita ($T > 0$) no sistema. A introdução deste campo flutuante na equação de LLG (Eq. 4.1) vem da necessidade de se levar em conta os efeitos da interação do momento local $\mathbf{m}_i$ com diversos outros graus de liberdade no sistema, tais como fônons, elétrons de condução, *spins* nucleares, entre outros, que causam flutuações na orientação do momento magnético ao longo do tempo [171]. De certa forma, esses graus de liberdade também estão relacionados ao amortecimento da precessão do *spin*, haja vista que os processos de dissipação (associado à constante de *damping*) e flutuação dos momentos magnéticos são ambos manifestações de um mesmo conjunto de interações do momento $\mathbf{m}_i$ com o seu ambiente. Portanto, por considerar o efeito de graus de liberdade ocultos por meio da introdução de um termo estocástico, dizemos que, neste trabalho, utilizamos a **dinâmica de Langevin** para encontrar as soluções dinâmicas da magnetização nos sistemas de interesse.

Os campos estocásticos flutuantes $\mathbf{B}_i^s$ são funções gaussianas modeladas como um “ruído branco”. Supõe-se um formato gaussiano para essas funções, pois as flutuações na magnetização devem emergir de interações com um grande número de graus de liberdade, que apresentam essencialmente as mesmas propriedades estatísticas. Por outro lado, com a escolha do modelo de “ruído branco”, essas funções estocásticas não são correlacionadas nem no tempo, nem no espaço, como veremos adiante. Isso pode ser matematicamente expresso pelos seguintes critérios [171]:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{B}_i^s(t) \rangle &= 0 \\ \langle B_{i\mu}^s(t) B_{j\nu}^s(t') \rangle &= 2D \delta_{\mu\nu} \delta(t - t') \\ D &= \frac{\alpha}{(1 + \alpha^2)} \frac{k_B T}{\mu_B m_i},\end{aligned}\tag{4.7}$$

onde $\langle \dots \rangle$ denota a média sobre todas as diferentes *realizações* do campo flutuante. Assim, o primeiro critério apresentado na Eq. 4.7 mostra que a média temporal de $\mathbf{B}_i^s$ deve ser sempre nula. Já o delta de Dirac $\delta(t - t')$, presente na segunda condição, bem como o delta de Kronecker $\delta_{\mu\nu}$ (com $\{\mu, \nu\}$ representando as coordenadas espaciais x, y, z), caracterizam o campo estocástico como não-correlacionado tanto no tempo quanto no espaço. A relação com a temperatura é formalmente expressa pela dependência da função de correlação $\langle B_{i\mu}^s(t) B_{j\nu}^s(t') \rangle$ com o parâmetro D , que, por sua vez, é diretamente proporcional a T . É também importante notar que D é dependente do parâmetro de *damping* de Gilbert, α , sendo que o vínculo entre D e a dissipação de energia no movimento dos *spins* é estabelecido pelo Teorema de Flutuação-Dissipação, formulado por H. Nyquist [172].

4.3 Método de Monte Carlo (clássico)

No contexto da Mecânica Estatística, as propriedades de equilíbrio de um sistema são expressas em termos de médias sobre todas as configurações possíveis, regidas pela estatística de Boltzmann. Admite-se como princípio fundamental que a probabilidade p de encontrar o sistema em um estado s qualquer depende de s apenas através de sua energia E_s , sendo então $p \propto e^{-\beta E_s}$, com $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Para sistemas razoavelmente extensos, essas médias tornam-se impraticáveis de se resolver computacionalmente, sobretudo porque existe uma grande variedade de microestados nos quais o sistema pode se encontrar. Ainda que tentássemos substituir, por exemplo, as médias exatas por médias sobre um número muito menor de estados possíveis, aleatoriamente escolhidos, o cálculo dificilmente seria considerado aplicável em termos práticos. Isso porque, de maneira inevitável, muito do tempo de cálculo seria dedicado à geração de estados com energias elevadas e que pouco contribuiriam na média térmica final.

Assim, o método de Monte Carlo configura-se como uma série de algoritmos dedicados à procura do estado mais provável para o sistema de interesse, segundo determinadas condições fornecidas *a priori*; trata-se, portanto, de um conjunto de técnicas de amostragem desenvolvidos para os casos nos quais há a influência de variáveis não controladas, mas que podem ser descritas como processos aleatórios. Em particular, Metropolis *et al.* [173] demonstraram, em 1953, que as configurações possíveis de um dado sistema são mais facilmente encontradas *recursivamente*, partindo de um estado inicial qualquer. Nesse algoritmo, a alteração, ou não, da configuração atual depende de uma probabilidade de transição que leva em conta a diferença de energia ΔE entre os estados inicial e final em cada passo da recursão. Note que, nesse sentido, o sucesso do algoritmo de Metropolis é fortemente dependente da geração rápida e eficiente de números aleatórios. Assim, a seguir detalharemos explicitamente o algoritmo de geração de estados, considerando um sistema de *spins*.

A dinâmica estocástica inicia-se com a escolha de um estado qualquer para o sistema, e de um sítio i . Em seguida, calcula-se a diferença de energia $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$ resultante a rotação do *spin* em i , considerando que a energia do sistema é representada por uma Hamiltoniana de *spin* (Eq. 4.4). A esta diferença de energia associa-se um número aleatório r_0 ($0 < r_0 < 1$), tal que, se $r_0 < e^{-\beta \Delta E}$, o estado cujo *spin* foi rotacionado é assumido nova configuração para a rede de *spins*. Esse processo é repetido um número grande de vezes, escolhendo-se sempre posições i' aleatórias da rede. Cabe ressaltar que, caso a variação de energia seja negativa ($\Delta E < 0$), então, por definição $e^{-\beta \Delta E} > 1 > r_0$

e automaticamente a rotação do *spin* no sítio i é aceita. A Figura 4.2, abaixo, mostra um esquema ilustrativo do esquema de Metropolis. Como o método de Monte Carlo (MC) será utilizado para encontrar a solução de um sistema de *spins* interagentes entre si via acoplamentos de troca (modelo de Heisenberg, $\mathcal{J}_{ij}$) e de DM, a princípio quaisquer rotações dentro da esfera unitária são permitidas.

Figura 4.2: Esquema recursivo do algoritmo de Metropolis, aplicado a um sistema de *spins*.

Capítulo 5

Skyrmions em filmes ultrafinos

5.1 Pd/Fe/Ir(111)

5.1.1 Preâmbulo

O sistema organizado em multicamadas de Pd/Fe/Ir(111) foi um dos primeiros – após a observação experimental de *skyrmions* em cristais contendo metais de transição, tais como o MnSi com simetria cúbica do tipo B20 [42, 174, 175] – a serem reportadas, em baixas temperaturas, estruturas ordenadas (redes) de *skyrmions* sob a aplicação de um campo magnético externo [52, 55, 59, 96]. Experimentalmente, utilizando um microscópio de corrente de tunelamento com *spin* polarizado (SP-STM) [13], observou-se a formação de uma rede de *skyrmions* em um campo magnético $\mathbf{B}$ com magnitude entre 1 T e 2 T, aplicado perpendicularmente ao plano da superfície, à $T = 4,2$ K [52]. É relevante notar que os *skyrmions* observados possuem um tamanho característico de cerca de 3 nm (embora seu tamanho dependa de $\mathbf{B}$ [55]), pequenos o suficiente para que possam ser simulados a partir de cálculos de primeiros princípios.

Simultaneamente às pesquisas de caráter experimental, foram conduzidas e publicadas investigações teóricas sobre as propriedades magnéticas do sistema Pd/Fe/Ir(111). Simon *et al.* [54] encontraram, por exemplo, a existência de fortes interações do tipo DM entre Fe primeiros vizinhos, o que sugeriram ser, em conjunto com a quebra de simetria de inversão, uma das causas da emergência de *skyrmions* nesse tipo de sistema. Além disso, com o auxílio de simulações baseadas na dinâmica atomística de *spins* (LLG), determinaram que o comprimento de onda das espirais de *spin* (estado fundamental da

multicamada Pd/Fe/Ir(111)) comporta-se de maneira inversamente proporcional ao aumento da relação $\frac{D}{J}$ entre primeiros vizinhos Fe-Fe; isso indica uma relação direta entre as interações do tipo DM e o surgimento de configurações não-colineares de *spin*. Cabe também citar que, pouco tempo depois, Rózsa *et al.* [53] determinaram o diagrama de fases do sistema Pd/Fe/Ir(111), sugerindo a presença de *skyrmions* com tempo finito de vida (meta-estáveis) à altas temperaturas ($T \gtrsim 100$ K).

Portanto, sendo a multicamada Pd/Fe/Ir(111) um sistema que conhecidamente apresenta uma fase magnética dominada por uma rede de *skyrmions*, iniciamos nosso estudo por esse sistema. A possibilidade de reproduzir certos resultados já publicados na literatura valida a metodologia aqui utilizada para, posteriormente, aplicarmos à sistemas semelhantes ainda não investigados. Por fim, vale a pena ressaltar que esta é a primeira vez que o método RS-LMTO-ASA é usado diretamente para estudar *skyrmions* em superfícies magnéticas.

Os cálculos aqui apresentados foram realizados com a implementação computacional de mesmo nome do método (RS-LMTO-ASA), utilizando os recursos computacionais de *High Performance Computing* da Universidade de São Paulo (HPC-USP, antigo LCCA), do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo da Universidade Estadual de Campinas (CENAPAD-UNICAMP), do *National Supercomputer Centre* (NSC-Suécia), e do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC-MCTI), do qual utilizou-se o supercomputador *Santos Dumont*.

5.1.2 Propriedades eletrônicas da bicamada de Pd/Fe/Ir(111)

Devidamente convergidos o nível de Fermi e os parâmetros de potencial do Ir *bulk* (veja o Apêndice E), partimos então para o modelamento da multicamada Pd/Fe/Ir(111). É importante ressaltar que, nesse sistema, consideramos que o Fe e o Pd acomodam-se idealmente na estrutura cristalina *fcc* do Ir, com o mesmo parâmetro de rede de 3,84 Å. A superfície foi, então, simulada por um *cluster* no espaço real contendo ~ 16.000 átomos, formada por uma camada de esferas vazias, uma monocamada de Pd, uma monocamada de Fe, e 5 camadas não-equivalentes de Ir, nesta ordem; para as demais camadas de Ir, os parâmetros de potencial foram fixados naqueles obtidos para o *bulk*. O critério adotado para a quantidade de camadas não-equivalentes de Ir constituiu-se na comparação entre as ocupações eletrônicas para um átomo típico da última camada calculada com as obtidas para o Ir *bulk*. Caso essa diferença seja da ordem de 10^{-3} elétron para cada orbital *s*, *p* ou *d* da base local, então consideramos que a densidade eletrônica da superfície está

convergida, sendo que as perturbações emergentes das camadas com elementos distintos (Fe e Pd) são progressivamente suprimidas com o aumento da distância. A Figura **5.1**, a seguir, apresenta as LDOS de um átomo típico das camadas de Pd, Fe, Ir₁ e Ir₅, onde Ir_{*n*} simboliza a *n*-ésima camada de Ir após a monocamada de Fe, bem como uma comparação entre as LDOS totais obtidas para o Ir₅ e para o Ir *bulk*.

Figura 5.1: LDOS totais e projetadas nos orbitais s , p , d para a superfície de Pd/Fe/Ir(111), para um sítio na: (a) camada de Pd; (b) camada de Fe; (c) primeira camada de Ir (Ir_1); (d) quinta camada de Ir (Ir_5); (e) comparação entre as LDOS totais da última camada de Ir não-equivalente e de um átomo típico do Ir *bulk* (*fcc*); (f) comparação entre as LDOS para os orbitais d de átomos típicos das camadas de Pd, Fe, e Ir_1 . As setas $\uparrow$ e $\downarrow$ indicam as ocupações por *spin* nas bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema ($= E_F$ para o Ir *bulk*).

Verifica-se que a contribuição dominante para as LDOS advém dos estados d para todos os elementos (Fe, Pd, Ir), como é de se esperar para metais de transição. Por sua vez, as assimetrias entre as densidades de estado para as bandas majoritárias ($\uparrow$) e minoritárias ($\downarrow$) dos átomos típicos das camadas de Fe, Pd, e Ir₁, claramente observadas nas Figs. 5.1(a)-(c), resultam em diferentes ocupações eletrônicas locais, e estão relacionadas à emergência de momentos magnéticos de *spin* locais não-nulos nessas camadas. A convergência da densidade eletrônica da superfície de Pd/Fe/Ir(111) é justificada pela Fig. 5.1(e), na qual se nota que as LDOS para a última camada não-equivalente de Ir (Fig. 5.1(d)) e para o Ir *bulk* apresentam apenas pequenas diferenças. Por fim, a Fig. 5.1(f) mostra que há uma grande faixa de energia na qual as LDOS do Pd e do Fe se sobrepõem, especialmente entre os estados majoritários de *spin*, indicando uma elevada hibridização entre os orbitais $3d - 4d$ de ambos. Além disso, nota-se que os estados $5d$ do Ir estendem-se por um maior intervalo de energia. Embora o Ir apresente uma densidade local de estados não-desprezível no nível de Fermi (Fig. 5.1(f)), o que levaria, em princípio, a um maior produto de Stoner, a redistribuição de carga devido à associação à camada de Fe é pequena quando comparada à configuração eletrônica do Ir *bulk* (*fcc*), gerando também um pequeno momento magnético de *spin* induzido nesse material. Como as bandas s e p não contêm uma parte expressiva da carga de valência para os sítios típicos nas camadas de Pd, Fe, e Ir, essas não foram consideradas na presente análise.

Os cálculos para diferentes configurações magnéticas colineares da superfície de Pd/Fe depositado em Ir(111), incluindo o acoplamento *spin*-órbita na autoconsistência, indicam, em princípio, que o estado fundamental do sistema é atingido quando os *spins* do Fe estão todos alinhados à uma mesma direção de magnetização (estado ferromagnético, FM). Nessa configuração, os momentos magnéticos de *spin* (m_S) e orbitais (m_L) obtidos para cada átomo típico do sistema Pd/Fe/Ir(111) estão resumidos na Tabela 5.1. É interessante observar que o valor de m_S calculado para o Pd é relativamente grande, demonstrando a elevada polarizabilidade magnética desse material. Esse foi justamente o motivo pelo qual Romming *et al.* [52] decidiram incluir a camada de Pd no sistema de Fe/Ir(111): até então, *skyrmions* espontâneos haviam sido observados experimentalmente na monocamada de Fe/Ir(111) [46], porém o controle de criação/aniquilação dessas configurações topológicas só poderia ocorrer em um sistema cujo estado fundamental não fosse composto por uma rede de *skyrmions*, e sim os estados excitados. Assim, os autores da referência [52] incluíram o Pd no topo do Fe, pois, devido à sua elevada polarizabilidade magnética [176], argumentaram que a bicamada PdFe se comportaria como uma única entidade magnética. Por outro lado, os momentos induzidos no Ir são baixos e preferem um alinhamento antiparalelo à magnetização do Fe. Como esperado, encontramos que, quanto maior a distância entre as camadas de Fe e Ir, mais os momentos magnéticos de

spin aproximam-se de zero. Entretanto, cabe ressaltar que, a partir da terceira camada de Ir, os momentos de *spin* tendem a ordenar-se *paralelamente* à m_S^{Fe} , exibindo, portanto, uma oscilação do alinhamento entre os momentos de *spin*. Esse mesmo tipo de comportamento já havia sido observado para o sistema similares, como o de Fe/W(001) [177] por exemplo, e pode ser entendido como uma consequência da hibridização entre os estados $3d-5d$ e, em menor extensão, do efeito geométrico de se haver uma única interface no sistema. Para todos os tipos atômicos, os momentos magnéticos orbitais (m_L) são bastante reduzidos, da ordem de $10^{-2} \mu_B/\text{átomo}$ (veja Tabela 5.1), ressaltando que as propriedades magnéticas e dinâmicas da multicamada Pd/Fe/Ir(111) são majoritariamente decorrentes dos *spins*.

Tabela 5.1: Momentos magnéticos de *spin* (m_S) e orbitais (m_L) calculados para um átomo típico de cada camada do sistema Pd/Fe/Ir(111). Os valores são dados em $\mu_B/\text{átomo}$.

Camada	m_S	m_L
Pd	0,31	0,02
Fe	2,69	0,09
Ir₁	-0,04	-0,04
Ir₂	-0,05	$< 10^{-2}$
Ir₃	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
Ir₄	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
Ir₅	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$

O processo autoconsistente para a simulação de sistemas metálicos bidimensionais (superfícies) implementado no código RS-LMTO-ASA considera que, para cada camada não-equivalente incluída no cálculo, os átomos pertencentes àquela camada têm todos as mesmas propriedades eletrônicas locais, e as transferências de carga dependem apenas da interação entre cada camada. Isso significa que para a convergência da estrutura eletrônica do sistema Pd/Fe/Ir(111) houve a necessidade de se considerar 8 (oito) sítios atômicos distintos na autoconsistência (veja Tabela 5.1), levando também em conta um átomo com carga de valência nula (esfera vazia) para simular os efeitos de vácuo no material (veja a seção 3.2.3). Logo, as interações mistas (Fe-Pd, Ir-Pd, Fe-Ir) mais distantes que primeiros vizinhos, e os acoplamentos entre átomos de mesmo elemento (Fe-Fe, Pd-Pd, Ir-Ir) em princípio não poderiam ser considerados no cálculo inicial.

A fim de contornar esse problema, recalculamos *ilhas* de átomos da superfície como *impurezas* inseridas na própria multicamada Pd/Fe/Ir(111), de forma a considerar sua presença como perturbações locais ao hospedeiro [134], e obter as propriedades eletrônicas e magnéticas átomo-a-átomo. Para a construção de cada ilha, seguiu-se o critério de, a

partir do átomo de Fe mais centralizado possível (para evitar efeitos de borda no aglomerado convergido), tomar o aglomerado formado pelos átomos tal que sua distância d ao Fe central fosse menor ou igual a uma distância $d_{\text{máx}}$ previamente definida ($d \leq d_{\text{máx}}$). Portanto, a ilha de primeiros vizinhos seguiu o vínculo $d \leq a\frac{\sqrt{2}}{2} \sim 2,72 \text{ \AA}$. Já a ilha de segundos vizinhos foi formada pelos átomos da superfície tal que $d \leq a = 3,84 \text{ \AA}$, e assim por diante. Repetimos esse procedimento e calculamos a estrutura eletrônica para ilhas até *décimos-quartos* vizinhos (no *bulk*), nos quais $d_{\text{máx}} = a\sqrt{6} \sim 9,41 \text{ \AA}$. Uma representação esquemática das ilhas para primeiros vizinhos do átomo de Fe central (um *cluster* contendo 13 átomos) e para *décimos-quartos* vizinhos do mesmo sítio de referência (um *cluster* contendo 188 átomos não-equivalentes) pode ser visualizada na Figura 5.2, abaixo.

Figura 5.2: Representação esquemática das ilhas (aglomerados) de átomos recalculados autoconsistentemente como impurezas na multicamada Pd/Fe/Ir(111), considerando cada sítio como não-equivalente: (a) primeiros vizinhos ($d_{\text{máx}} = 2,72 \text{ \AA}$); e (b) *décimos-quartos* vizinhos ($d_{\text{máx}} = 9,41 \text{ \AA}$) do átomo de Fe central.

Na Figura 5.3 são apresentados os valores das interações de troca ($\mathcal{J}_{ij}$) entre pares de átomos de Fe localizados em uma mesma camada para o cálculo considerando os *spins* alinhados a uma mesma direção de magnetização (cálculo colinear). Como se pode notar, os valores de $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$, para a *terceira* e *quarta* vizinhanças, tornam-se negativos, indicando uma preferência pelo acoplamento antiferromagnético (AFM) entre os momentos de *spin* dos átomos de Fe. De fato, definindo a contribuição efetiva das interações de troca para um determinado sítio atômico i como $\mathcal{J}_{ij}^{\text{eff}} = \sum_j \mathcal{J}_{ij}$, temos que $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{\text{eff}} = 147,03 \text{ meV}$ para os acoplamentos com a primeira vizinhança de Fe, e $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{\text{eff}} = -23,37 \text{ meV}$ para a terceira vizinhança, demonstrando uma contribuição não-desprezível dos valores de $\mathcal{J}_{ij}$ para interações com terceiros vizinhos Fe-Fe ($\sim 16\%$). Tratam-se, portanto, de interações de longo alcance, já que os terceiros vizinhos de Fe em uma mesma camada localizam-se a $\sim 5,43 \text{ \AA}$ do sítio de referência. Por outro lado, a presença não-desprezível de valores de $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$ negativos indica uma certa frustração magnética entre distintas camadas de

vizinhos.

Figura 5.3: Valores das interações de troca entre pares de átomos Fe-Fe localizados na mesma camada ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$), em função da distância entre os átomos do par.

Os resultados apresentados na Fig. 5.3 não levam em consideração possíveis relaxações entre as camadas do sistema Pd/Fe/Ir(111), e, portanto, os valores de $\mathcal{J}_{ij}$ obtidos são maiores do que os previamente reportados [54, 60]. Entretanto, o forte caráter FM para as interações de primeiros vizinhos Fe-Fe, obtido nas referências [54, 60], também é observado para o sistema ideal, isto é, sem considerar a otimização estrutural. Realizamos também cálculos para a superfície de Pd/Fe/Ir(111), utilizando o método de pseudopotenciais *Projector Augmented Wave* (PAW) [178, 179], tal como implementado no pacote computacional Quantum ESPRESSO [180, 181], sugerem as seguintes relaxações para as camadas, à pressão nula: $\sim 3,04\%$ para o Pd, em direção à camada adjacente de Fe, abaixo; $\sim 2,31\%$ para o Fe, em direção à camada adjacente de Ir, abaixo; e $\sim 0,85\%$ para o Ir, em direção à camada de Fe, acima. As diferenças verificadas para as distâncias interatômicas em relação ao sistema ideal ocorreram unicamente no eixo-z, mantendo a simetria original C_{3h} de cada plano da superfície.

Considerando as interações de troca entre camadas (Fe-Pd, Fe-Ir, e Pd-Ir), vale a pena mencionar o acoplamento não-desprezível entre primeiros vizinhos de Fe-Pd, com $\mathcal{J}_{\text{Fe-Pd}} = 3,00$ meV, o que sugere uma forte interação entre essas duas camadas adjacentes. Esse resultado corrobora com o fato de haver uma significativa hibridização entre

os orbitais $4d - 3d$ dos átomos de Pd e Fe, respectivamente (veja a Fig. 5.1(f)). O restante dos valores encontrados é pequeno, e não devem exercer significativa influência nas propriedades magnéticas da multicamada Pd/Fe/Ir(111).

Tratando, agora, das interações anisotrópicas do tipo Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [48, 49], as quais possuem um papel significativo na formação de texturas de *spin* complexas em sistemas bidimensionais (não-colineares) [50], encontramos que as interações entre os pares Fe-Fe são as mais proeminentes para o sistema Pd/Fe/Ir(111). Esse resultado era de certa forma esperado, já que podemos entender a interação de DM como uma consequência do *hopping* de elétrons de condução que estão sujeitos a um espalhamento dependente do acoplamento *spin*-órbita, em um campo cristalino sem simetria de inversão [50]. Esse efeito é conhecido e foi bem descrito teoricamente por Smith [182] e Fert [183]. Nesse caso, a forte interação $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$ entre primeiros vizinhos de Fe (Fig. 5.3) demonstra que os elétrons deste elemento são os que apresentam maior probabilidade de *hopping* entre orbitais de sítios adjacentes, e que, consequentemente, sofrerão maior influência do elevado acoplamento *spin*-órbita do Ir. Por outro lado, a presença de estados estendidos do Ir (orbitais $5d$) favorece o surgimento de interações de mais longas distâncias [34], tal como foi verificado para as interações de troca (isotrópicas), e como se espera nas interações anisotrópicas de DM.

A Figura 5.4(a) mostra o valor médio do módulo do vetor de DM ($|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}|$) entre pares de átomos Fe-Fe (mesma camada), em função da distância interatômica. Nota-se que, apesar de existir uma diminuição do valor de $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}|$ com o aumento da distância, há ainda interações expressivas para grandes separações (da ordem de 20% do acoplamento entre primeiros vizinhos), sobretudo para a *quinta* vizinhança, a uma distância de $\sim 8,15$ Å do átomo de referência. Em comparação com os resultados publicados na literatura, encontramos um valor de $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}| = 0,87$ meV entre primeiros vizinhos Fe-Fe, que está em bom acordo com estudos anteriores ($|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}| = 0,82$ meV para uma relaxação de 5% na camada de Fe em direção à superfície de Ir(111) [54] e $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}| = 1,0$ meV para o sistema Pd/Fe/Ir(111) ideal [60]), considerando as diferentes abordagens teóricas utilizadas.

Figura 5.4: Resultados para: (a) valores médios das magnitudes $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}|$ entre pares de átomos Fe-Fe, em função da distância interatômica; (b) componentes D_x , D_y , e D_z para a interação Fe-Fe entre vizinhos, na direção $[\bar{1}01]$, em função da distância interatômica.

Antes de prosseguirmos, porém, é importante recapitular que a convenção utilizada neste trabalho é a de que o termo do Hamiltoniano de *spin* para ambas as interações de troca e de DM já incluem em seus valores os momentos magnéticos, o restante da expressão depende apenas dos versores $\hat{\mathbf{e}}_{i,j}$ paralelos à direção local de magnetização no

sítio i, j [34, 77]:

$$\mathcal{H}_{spin} = - \sum_{(i,j)} \mathcal{J}_{ij} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j - \sum_{(i,j)} \mathbf{D}_{ij} \cdot [\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j]. \quad (5.1)$$

Em outras palavras, as magnitudes dos momentos locais foram *incorporadas* às constantes de troca $\mathcal{J}_{ij}$ e aos módulos dos vetores $|\mathbf{D}_{ij}|$ que caracterizam as interações magnéticas entre os sítios atômicos. Assim, quando nos referimos ao valor de $\mathcal{J}_{ij}$ ou de $|\mathbf{D}_{ij}|$ estamos, de fato, especificando o próprio termo de energia da respectiva interação.

Por sua vez, a Figura 5.4(b) mostra a variação das componentes D_x , D_y (ambas no plano) e D_z (fora do plano) do vetor $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}} = (D_x, D_y, D_z)$, considerando a direção $[\bar{1}01]$, para diferentes distâncias interatômicas. Verifica-se que as componentes no plano (especialmente D_x) exibem um comportamento oscilatório. O mesmo tipo de comportamento foi recentemente reportado por Khajetoorians *et al.* [184] para adátomos de Fe em Pt(111), e também por Simon *et al.* [54], para a multicamada Pd/Fe/Ir(111) considerando relaxações estruturais. Esse comportamento oscilatório, somado ao fato de que existe uma contribuição não-desprezível da quinta vizinhança para as interações de DM, demonstra a natureza de *longo alcance* dos acoplamentos anisotrópicos, mediados pelo *hopping* de elétrons através, principalmente, dos estados $5d$ estendidos do Ir. O forte acoplamento de DM observado na Fig. 5.4 indica que há condições favoráveis para a emergência de estruturas complexas (não-colineares) de *spin* no estado fundamental – diferentemente do que se conclui com base apenas em cálculos colineares (muito embora seja possível verificar uma clara frustração magnética).

Com os valores calculados das interações de troca e de DM entre pares de átomos Fe-Fe (mesma camada), é possível obter também a relação $\frac{|\mathbf{D}|}{J}$ para primeiros vizinhos, que tem sido bastante discutida na literatura como de importância fundamental para a formação de *skyrmions* sob condições favoráveis [54, 91]. Para o sistema ideal de Pd/Fe/Ir(111) encontramos $\frac{|\mathbf{D}|}{J} \sim 0,036$, que está de acordo com a referência [54], dada a tendência encontrada pelos autores de aumento da quantidade $\frac{|\mathbf{D}|}{J}$ conforme a camada de Fe é aproximada da camada adjacente de Ir. O aumento dessa relação também está diretamente relacionado à diminuição do comprimento de onda λ da espiral de *spin* que caracteriza o estado fundamental da multicamada Pd/Fe/Ir(111).

Uma recente investigação experimental sobre a multicamada Pd/Fe/Ir(111) [55] encontrou que a constante de interação D de DM para esse sistema tem o valor $D = (3,9 \pm 0,2)$ mJ/m², expressa como uma densidade de energia. Uma sugestão para tentar compa-

rar esse resultado aos cálculos de primeiros princípios desenvolvidos no presente trabalho é a seguinte. Cada átomo de Fe dentro da mesma camada está sujeito às interações anisotrópicas de DM com todos os seus átomos de Fe vizinhos (consideraremos os acoplamentos mistos Fe-Pd e Fe-Ir como desprezíveis). Portanto, é possível definir uma magnitude efetiva para os vetores de DM D^{eff} tal que incorpore todas as contribuições das interações do tipo DM entre pares Fe-Fe: $D^{\text{eff}} = \sum_i |\mathbf{D}_{1i}|$, onde "1" representa o sítio atômico de referência. Se examinarmos apenas as interações entre primeiros vizinhos (responsáveis pela maior contribuição à D^{eff}), a vizinhança resultante tem uma forma hexagonal (simetria C_{3h}), todos à mesma distância de $\sim 2,72 \text{ \AA}$ do átomo de Fe central, como pode ser visto na Figura 5.5, a seguir. Assim, se obtém uma magnitude efetiva para os acoplamentos de DM de $D^{\text{eff}} = 5,21 \text{ meV}$. A lista completa das componentes de cada interação, seguindo a numeração definida na Fig. 5.5, é apresentada na Tabela 5.2. O acoplamento efetivo de DM resulta em uma densidade D de

$$D = \frac{D^{\text{eff}}}{\left(\frac{3l^2\sqrt{3}}{2}\right)} = \frac{5,21 \text{ meV}}{19,16 \text{ \AA}^2} \sim 4,36 \text{ mJ/m}^2 \quad (5.2)$$

onde $l = a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2,72 \text{ \AA}$. Assim, o valor obtido está em bom acordo com o resultado experimental (inclusive dentro de três incertezas), considerando todas as aproximações envolvidas nessa comparação. Vale a pena também destacar que esse método é similar ao realizado pelos próprios autores da referência [55] (veja o Material Suplementar dessa referência), para a obtenção, a partir de cálculos *ab initio*, a saturação de magnetização do material – na qual foi assumida uma distribuição uniforme do momento magnético local para a bicamada de PdFe (onde $m_S^{\text{total}} = m_S^{\text{Fe}} + m_S^{\text{Pd}}$).

Figura 5.5: Estrutura de primeiros vizinhos de um átomo de Fe ("1") em uma mesma camada, todos a uma distância $l = a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2,72 \text{ \AA}$ do átomo de referência. As esferas laranjas representam átomos de Fe, e as setas as interações consideradas.

Tabela 5.2: Componentes dos vetores de DM ($\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$), expressos em meV, para as interações entre primeiros vizinhos de pares Fe-Fe. A numeração segue a definição da Fig. 5.5.

(i, j)	D_x	D_y	D_z
(1, 2)	-0,48	-0,48	1,19
(1, 3)	0,39	-0,43	0,22
(1, 4)	0,43	-0,39	-0,22
(1, 5)	0,48	0,48	-1,19
(1, 6)	-0,39	0,43	-0,22
(1, 7)	-0,43	0,39	0,22

Uma inspeção minuciosa das componentes apresentadas na Tabela 5.2 nos permite verificar a equivalência entre os pares Fe-Fe opostos $(1, 2) \leftrightarrow -(1, 5)$, $(1, 3) \leftrightarrow -(1, 6)$, e $(1, 4) \leftrightarrow -(1, 7)$ (numerações definidas na Fig. 5.5), tal como esperada para o grupo de simetria C_{3h} da monocamada de Fe. Resultados similares foram encontrados na referência [54]. É relevante notar que os vetores de DM, como pode ser observado, são quase paralelos ao plano da superfície. De fato, se calcularmos o ângulo médio entre os vetores $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$ para primeiros vizinhos e o plano da superfície de Ir(111), definido aqui como $\bar{\phi}$, encontramos um pequeno valor de apenas $\bar{\phi} \sim 8^\circ$. Por outro lado, as interações com vizinhos de Fe mais distantes apresentam um comportamento completamente distinto. Ao invés de vetores $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$ sempre quase paralelos ao plano, em alguns casos os vetores de DM encontram-se mais próximos da direção perpendicular ao plano ($[111]$), com ângulos $\bar{\phi}$ que variam de $\bar{\phi} \sim 65^\circ$ (na segunda vizinhança) a $\bar{\phi} \sim 46^\circ$ (na sexta vizinhança), enquanto outros permanecem próximos ao plano de superfície. Entretanto, em todos os casos investigados se nota a equivalência esperada por simetria, tal qual verificada para as interações de primeiros vizinhos Fe-Fe. Uma representação esquemática dos vetores de DM (apenas as direções) obtidos via cálculos de primeiros princípios para primeiros e segundos vizinhos de um átomo de Fe na multicamada Pd/Fe/Ir(111) é apresentada na Figura 5.6. Vale a pena ressaltar que, embora os vetores $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$ estejam relacionados à interações de pares, na Figura 5.6 eles estão representados no sítio do segundo átomo do par – assumindo o primeiro átomo como sendo, em todos os casos, o Fe central.

Figura 5.6: Direções calculadas dos vetores $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$ (em vermelho) para interações de: (a) primeiros vizinhos; (b) segundos vizinhos com o átomo de Fe central (indicado). As esferas em laranja representam os átomos de Fe.

Note que, embora T. Moriya [49] tenha estabelecido algumas regras para se determinar a direção de $\mathbf{D}_{ij}$ com base em argumentos de simetria, A. Crèpieux e C. Lacroix [185] demonstraram minuciosamente que essas regras não são, de fato, suficientes para todo tipo de sistema – dentre eles, as superfícies do tipo $\text{fcc}(111)$. Assim, para o caso de *spins* $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{S}_j$ primeiros vizinhos, localizados em uma mesma camada de superfície $\text{fcc}(111)$, não é possível dizer, apenas pela simetria do sistema, que alguma das componentes de $\mathbf{D}_{ij}$ desaparece, sendo necessárias simulações caso-a-caso a fim de se determinar com certeza a direção do vetor de DM.

A competição entre as interações de troca, para as quais, dependendo da distância, há uma preferência pela configuração FM ou pelo alinhamento AFM dos momentos magnéticos de *spin*, além das fortes interações de DM encontradas (sobretudo para pares de primeiros vizinhos Fe-Fe), sugerem que a configuração magnética do estado fundamental para o sistema Pd/Fe/Ir(111) deve afastar-se do arranjo colinear (FM) obtido inicialmente, o que de fato ocorre. A fim de analisar essa possibilidade diretamente por métodos *ab initio*, realizamos cálculos que permitem a obtenção de arranjos não-colineares de *spin*. Assim, considerando o maior aglomerado de átomos não-equivalentes (Fig. 5.2(b)), os resultados finais para as camadas de Pd e Fe, considerando o efeito do acoplamento *spin*-órbita no cálculo autoconsistente, são apresentados na Figura 5.7.

Figura 5.7: Direções obtidas para os momentos de *spin* (em vermelho) atômicos nas camadas de Pd e Fe, considerando o cálculo para o aglomerado de átomos não-equivalentes representado na Fig. 5.2(b). As esferas laranjas representam átomos de Fe, enquanto que as esferas azuis representam átomos de Pd.

É interessante notar, por meio de simples inspeção visual, que a *não-colinearidade* dos *spins* na camada de Pd segue a tendência observada para a camada de Fe. A Tabela 5.3 contém os ângulos θ_n entre os n momentos magnéticos de *spin* contidos em uma mesma vizinhança com relação ao átomo central, tanto para a camada de Fe quanto para a camada de Pd. A proximidade entre os valores encontrados atesta quantitativamente que, de fato, há grande semelhança entre as texturas de *spin* obtidas para ambas as camadas. Isso é um reflexo direto do forte acoplamento de troca entre as camadas de Fe-Pd, bem como da acentuada hibridização dos estados $4d - 3d$ entre as duas espécies atômicas, que resulta na elevada polarizabilidade magnética do Pd. De um modo mais geral, esses resultados justificam entender a bicamada de Pd/Fe como uma única entidade magnética. As direções dos momentos de *spin* para as camadas de Ir surtem pouco efeito para a descrição do sistema, haja vista sua pequena magnitude em relação aos momentos calculados para as camadas de Pd e Fe.

Tabela 5.3: Ângulos θ_n calculados (em graus) entre o n -ésimo átomo da vizinhança com o átomo central, para as camadas de Pd e de Fe no sistema Pd/Fe/Ir(111). Para esse cálculo, foi considerado o aglomerado de átomos não equivalentes apresentado na Fig. 5.2(b).

Sistema	Vizinhança	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6
Fe	1 ^a	79°	63°	78°	63°	66°	62°
	2 ^a	140°	156°	132°	133°	127°	128°
	3 ^a	178°	153°	170°	163°	145°	152°
Pd	1 ^a	86°	89°	78°	74°	70°	77°
	2 ^a	145°	135°	116°	103°	121°	146°
	3 ^a	172°	142°	117°	116°	116°	151°

É conhecido na literatura [33] que, para pequenos *clusters* depositados em superfícies magnéticas, diferentes configurações não-colineares quase degeneradas podem ocorrer para o mesmo sistema, de maneira que o estado fundamental é caracterizado por flutuações entre essas configurações. Embora a multicamada Pd/Fe/Ir(111) investigada neste trabalho seja composta de um substrato não-magnético, verificamos a eventual existência (ou inexistência) de mínimos com energia muito próxima tomando diversos arranjos iniciais de momentos de *spin* para os cálculos não-colineares do aglomerado representado na Fig. 5.2(b), entre eles considerando, por exemplo: todos os momentos alinhados com o eixo- z ; todos os momentos alinhados com o eixo perpendicular ao plano de superfície; e configurações iniciais aleatórias de *spin*. Como resultado obtivemos que, em todos os casos investigados, o estado não-colinear final apresentou diferenças desprezíveis, tanto em energia (da ordem de 10^{-1} meV/átomo, certamente dentro do erro estimado para a aproximação ASA [186]) como na estrutura de *spins*, demonstrando ser essencialmente independente da escolha do arranjo inicial.

Embora seja visível a existência de uma configuração não-colinear de *spins* no estado fundamental da multicamada Pd/Fe/Ir(111), sua origem microscópica ainda não foi estudada em detalhes. Até agora, os resultados obtidos via cálculos de primeiros princípios mostraram que dois efeitos simultâneos podem ser responsáveis pela emergência de texturas complexas de *spin* no estado fundamental desse material, a saber: (i) a significativa frustração magnética de origem nas interações de troca; e (ii) o forte acoplamento de DM verificado para os pares de átomos Fe-Fe. De um modo mais geral, R. Lizárraga *et al.* [58] argumentam que o magnetismo não-colinear pode surgir em um material qualquer quando há um equilíbrio favorável entre o preenchimento e o *exchange splitting* das bandas majoritária e minoritária de *spin*. Assim, com a finalidade de isolar um desses efeitos, e lembrando que Moriya [49] descreve a interação anisotrópica entre *spins* como uma consequência do acoplamento *spin*-órbita, realizamos cálculos não-colineares *sem* considerar

o efeito desse acoplamento na autoconsistência. Conforme explicado na referência [187], o fato de não considerarmos o termo de acoplamento *spin*-órbita acarreta na inexistência de um eixo preferencial de magnetização no sistema, e a convergência ocorre para cada momento magnético de *spin* em relação a todos os outros no aglomerado. Portanto, caso todos os *spins* estejam voltados para uma mesma direção, essa configuração permanecerá até que se atinja a convergência. Da mesma forma que nos cálculos não-colineares anteriores, diversos arranjos iniciais de *spin* foram analisados – a fim de minimizar o risco de não encontrarmos uma configuração magnética correspondente ao mínimo de energia global. Entre esses arranjos, consideramos as seguintes situações: (i) todos os momentos de *spin* voltados para a direção perpendicular à superfície de Ir(111) ([111]); (ii) todos os momentos paralelos ao vetor [111], exceto o *spin* do átomo de Fe central, que foi deslocado para uma direção aleatória; e (iii) cada momento de *spin* voltado à direções aleatórias e diferentes entre si.

Para o caso (i), no qual todos os momentos de *spin* estão inicialmente arranjados em uma configuração colinear, o resultado final (convergado) preservou a colinearidade do sistema. Por outro lado, tanto ao se alterar a direção apenas do momento de *spin* do Fe central (caso (ii)), quanto ao se iniciar o cálculo com um arranjo aleatório de *spins* (caso (iii)), a autoconsistência resultou em soluções não-colineares como estado fundamental. A diferença de energia entre as soluções não-colineares e colinear encontradas é relativamente pequena, da ordem de ~ 5 meV/átomo em favor do estado colinear. Em outras palavras, essa análise nos indica que a frustração magnética devido à competição FM-AFM entre as interações de troca não é suficiente, sozinha, para conduzir o sistema ao estado não-colinear apresentado na Fig. 5.7, mas é significativamente grande para que as soluções não-colineares representem, neste cenário, mínimos locais *metaestáveis*. Nesse sentido, em sistemas similares, tais como a bicamada de $\text{Pt}_{1-x}\text{Ir}_x/\text{Fe}$ depositada em Pd(111), L. Rózsa *et al.* demonstraram recentemente [56] que as interações isotrópicas do tipo de Heisenberg, de fato, participam ativamente na criação de um estado fundamental caracterizado pela configuração em espiral de *spin*, e que a frustração magnética leva a forças atrativas entre *skyrmions* quando estes estão separados por pequenas distâncias.

Dessa forma, pode-se dizer que ambos os efeitos das interações de troca e de DM são importantes para a emergência do magnetismo não-colinear no sistema Pd/Fe/Ir(111).

Antes de prosseguirmos, porém, convém comentar um pouco sobre a anisotropia magnética dessa bicamada. Por se tratar essencialmente de um sistema bidimensional, assumimos aqui a existência de uma anisotropia *uniaxial* na qual, devido à simetria reduzida em uma das direções, o eixo de fácil magnetização deve direcionar-se paralela ou

perpendicularmente ao plano de superfície. Dado que Δm_L é definido como uma quantidade local, é numericamente viável obtê-la a partir de cálculos de primeiros princípios (tais como o RS-LMTO-ASA [120]), apresentando ainda a vantagem de se constituir um valor bem definido para o método adotado neste trabalho. A partir da Eq. 2.21, é direto verificar que o eixo de fácil magnetização do material será paralelo à direção de máximo momento orbital. Por outro lado, como é possível perceber pela Fig. 5.1(b), ao se calcular a energia de anisotropia da camada de Fe, nota-se que a banda majoritária de *spins* se encontra quase totalmente preenchida, de maneira que a maior contribuição à formação do momento orbital no Fe vem da banda minoritária de *spins* ($\sim 97\%$).

Com base em todas as considerações anteriores, e sobretudo na Eq. 2.21, calculamos as projeções do momento orbital de um átomo de Fe típico nos eixos globais de magnetização [111] (perpendicular à superfície) e $[1\bar{1}0]$ (paralelo à superfície). Como consequência, obtivemos que $E_{\text{MAE}} = \frac{-\xi_{\text{Fe}}}{4\mu_B} (m_{L[111]} - m_{L[1\bar{1}0]}) \sim 0,1$ meV por átomo de Fe em favor do estado cuja magnetização é *perpendicular* ao plano de superfície, concordando com o reportado pela literatura [54, 60, 98]. Apenas para registro, a constante de acoplamento *spin*-órbita do Fe, calculada na condição de uma monocamada no sistema Pd/Fe/Ir(111), é de $\xi_{\text{Fe}} = 107,7$ meV, apenas ligeiramente menor quando comparada à constante obtida para o Fe *bulk* (*bcc*), de $\xi_{\text{Fe}} = 108,5$ meV, utilizando o mesmo parâmetro de rede experimental de $2,87$ Å [188].

Com os parâmetros¹ obtidos via cálculos de primeiros princípios, realizamos posteriormente simulações da dinâmica atomística de *spins* baseadas na equação de movimento de LLG (veja seção 4). Para esse fim, utilizamos a versão mais recente do código **Uppsala Atomistic Spin Dynamics** (UppASD) [164, 165]. Inicialmente, estabilizamos a configuração magnética à temperaturas finitas via método de Monte Carlo (MC) (seção 4.3), para em seguida realizarmos os cálculos de dinâmica. Em termos práticos, as excitações no sistema são geradas por rotações clássicas nos *spins* atômicos individuais, de tal forma que sua energia satisfaça a estatística de Boltzmann (via algoritmo de Metropolis-Hastings). No estágio de aplicação do método MC, que chamaremos daqui em diante de *fase inicial* do sistema, a estabilização à uma temperatura final desejada $T_{\text{final}} > 0$ ocorreu, em todos os casos investigados, em 6 (seis) etapas de temperaturas decrescentes igualmente espaçadas em porcentagem, respeitando o seguinte algoritmo. Em um primeiro momento, um teste foi realizado para se estimar a temperatura de Curie do sistema (T_C^{est}), a qual para a monocamada de Fe no sistema Pd/Fe/Ir(111) foi estabelecida, por teoria de campo médio, em $T_C^{\text{est}} = 950,8$ K. Assim, se $T_{\text{final}} \leq 70$ K, então a primeira temperatura de estabilização (T_1) é tal que $T_1 = 200$ K ou $T_1 = 0,9 \cdot T_C^{\text{est}}$, o que fosse menor. No caso

¹Momentos magnéticos locais (de *spin*), interações de troca e de DM.

de $70 < T_{\text{final}} \leq 120$ K, adotou-se $T_1 = 300$ K ou $T_1 = 0,9 \cdot T_C^{\text{est}}$, considerando o menor valor dentre as duas possibilidades. Por fim, para $T_{\text{final}} > 120$ K, então $T_1 = 2,5 \cdot T_{\text{final}}$ ou $T_1 = 0,9 \cdot T_C^{\text{est}}$, o que fosse menor. Estabelecido o valor de T_1 , as temperaturas subsequentes envolvidas na fase inicial foram obtidas pela relação $T_n = T_1 \left(\frac{T_{\text{final}}}{T_1} \right)^{\frac{(n-1)}{5}}$, de forma que $T_6 \equiv T_{\text{final}}$. Esse procedimento foi realizado até a temperatura final máxima de $T_{\text{final}} = 400$ K. É relevante destacar que a descrição da fase inicial é de suma importância para a obtenção de uma boa simulação dinâmica da magnetização. Dependendo da fase inicial, para determinados valores de campo magnético externo a emergência de *skyrmions* é metaestável e pode coexistir com o estado de espiral de *spin* no material [54].

Sobre os cálculos de dinâmica de *spins* para esse sistema, é importante ressaltar que a simulação *apenas* da monocamada magnética (Fe) é suficiente para reproduzir os resultados observados experimentalmente [52]. De fato, sugerimos que a influência das demais camadas de Pd e Ir já está incorporada nos parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ obtidos via primeiros princípios, haja vista que a estrutura eletrônica local do Fe foi convergida considerando-se as camadas metálicas adjacentes. Logo, calculada a fase inicial do sistema para diferentes temperaturas ($0 < T_{\text{final}} \leq 400$ K), realizamos a dinâmica de *spins* descrita pela equação de movimento de LLG (Eq. 4.1) [63, 164]. Em todas as simulações, escolhemos um tempo total de 13 ps, sempre considerando intervalos de tempo de $\Delta t = 10^{-16}$ s para a solução numérica da equação diferencial. Após diversos testes, notamos que, para uma descrição magnética adequada do sistema, é necessário que a Hamiltoniana de *spin* inclua as interações de troca e de DM de mais longa distância. Por exemplo, ao se fazer um teste com os parâmetros até a terceira camada de vizinhos (isto é, com uma distância máxima de $\sim 5,43$ Å), encontra-se uma espiral de *spin* como estado fundamental, mas (a menos de uma situação instável na qual o campo externo aplicado é próximo de 12 T), não se obtém uma fase caracterizada por uma rede de *skyrmions* – apenas anti-*skyrmions* isolados e que não condizem com a observação experimental. Já ao se diminuir o raio de interações, considerando os acoplamentos até a *segunda* camada de vizinhos (a $\sim 4,70$ Å do átomo de Fe central, típico da superfície), encontramos um estado fundamental FM, como era de se esperar. Isso porque, apesar de considerarmos a interação de DM entre pares de primeiros vizinhos Fe-Fe (que, por estar direcionada quase no plano da superfície de Ir(111) induz uma rotação dos momentos de *spin* para fora do plano [54]), o acoplamento AFM com a terceira camada de vizinhos Fe-Fe não é incluído e, portanto, trata-se de um sistema no qual não há frustração magnética. Ademais, os cálculos de dinâmica confirmam o que já havia sido demonstrado por primeiros princípios (Fig. 5.7): o magnetismo não-colinear observado no Pd [52, 59] é induzido pela camada de Fe. Ao realizarmos um teste considerando apenas a camada de Pd com suas respectivas interações, o estado fundamen-

tal, independentemente da ação de um campo magnético externo, resultou em todos os cálculos incluindo acoplamento *spin*-órbita em uma configuração FM (já que $\mathcal{J}_{\text{Pd-Pd}} > 0$ para pares de primeiros vizinhos). Assim, considerando todo o raio de interações calculadas (Figs. 5.3 e 5.4), e para $T_{\text{final}} = 10^{-4}$ K ($T_{\text{final}} \sim 0$ K) e campo magnético externo nulo, o resultado foi compatível com o observado experimentalmente [52]: um estado fundamental caracterizado por uma espiral de *spin* (carga topológica total $Q = 0$). A Figura 5.8, abaixo, mostra uma representação esquemática da configuração obtida para uma matriz hexagonal contendo 100×100 sítios atômicos, cada um associado à um único *spin*. O comprimento de onda médio calculado para que os *spins* retornem à sua direção original é de $\bar{\lambda} \sim 10,7$ nm – um pouco maior que o observado experimentalmente, de 6 – 7 nm [52].

Figura 5.8: Resultado para a simulação de dinâmica atômica de *spins* no sistema Pd/Fe/Ir(111) (aqui mostrada apenas a textura magnética da camada de Fe) a $T \sim 0$ K e campo magnético nulo, considerando-se uma matriz de 100×100 *spins*.

Por outro lado, para um campo $\mathbf{B}$ de magnitude $\sim 1,6$ T, aplicado perpendicularmente à superfície de Ir(111), observamos a emergência de uma rede de *skyrmions*, como pode ser visto na Figura 5.9(a). Sob essas circunstâncias, favorece-se o surgimento de *skyrmions* com carga topológica $q = -1$ (calculado), nos quais o sentido único de rotação conduz gradualmente as direções dos momentos de *spin* para fora do plano (Fig. 5.9(a) *inset*), classificando-se como *skyrmions* do tipo Néel. Esses resultados estão de acordo com o reportado pela referência [53]. Nota-se, também que, devido às interações ligeiramente distintas (e com diferentes origens, como veremos mais adiante), os *skyrmions* apresentam

uma certa assimetria, com uma maior extensão em um dos eixos. De fato, seu formato no plano é elíptico e o eixo maior possui um comprimento médio de $\sim 13,2$ nm, enquanto que o eixo menor apresenta um comprimento médio de $\sim 9,6$ nm. Essa rede de *skyrmions* é, então, progressivamente rarefeita com o aumento da intensidade do campo magnético, até que se atinja um valor crítico B_c , a partir do qual o sistema se torna monodomínio (com os *spins* paralelos a $\mathbf{B}$). A partir das simulações realizadas neste trabalho, calculamos $B_c \sim 3$ T. Por sua vez, a Figura 5.9(b), para $B \sim 2,6$ T, retrata uma densidade menor de *skyrmions* na matriz de *spins*, devido ao aumento do campo magnético em relação à Fig. 5.9(a).

Figura 5.9: Resultado para a simulação de dinâmica atomística de *spins* no sistema Pd/Fe/Ir(111) (aqui mostrada apenas a textura magnética da camada de Fe) a $T \sim 0 \text{ K}$ e campos magnéticos (a) $B \sim 1,6 \text{ T}$; e (b) $B \sim 2,6 \text{ T}$ (ambos perpendiculares à superfície), considerando-se uma matriz de 100×100 *spins*.

É interessante verificar que, conforme o resultado apresentado na Fig. 5.9(b), o tamanho e o formato dos *skyrmions* são fortemente dependentes do campo magnético externo aplicado, um resultado análogo ao reportado pela referência [55]. Nesse caso específico, o aumento de $\sim 1 \text{ T}$ na magnitude de $\mathbf{B}$ modificou o formato elíptico dos

skyrmions para uma configuração essencialmente circular, com diâmetro de $\sim 9,5$ nm (isto é, manteve-se o comprimento do eixo menor e reduziu-se em $\sim 28\%$ o comprimento do eixo maior dos *skyrmions* sujeitos a $B \sim 1,6$ T), tal como mostra o *inset* da Fig. 5.9(b).

A obtenção de uma rede de *skyrmions* nas simulações utilizando o pacote UppASD, quando o sistema é sujeito à um campo magnético externo de magnitude semelhante à observada experimentalmente [52], motivou a elaboração de um diagrama de fases (magnéticas) para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111). Como mencionado anteriormente (seção 2.6.1), a carga topológica q configura-se como uma boa quantidade para se caracterizar a presença de *skyrmions* em um determinado arranjo não-colinear de *spins*, além de sua quiralidade. Portanto, uma forma de construir o diagrama de fases é calcular q para cada par (B, T) de campo magnético externo aplicado e temperatura, visando obter as regiões nas quais $q \neq 0$. Por outro lado, é importante lembrar que, a partir de determinada temperatura, os *skyrmions* tornam-se instáveis, isto é, com duração finita, sobretudo pelo efeito das flutuações térmicas. Assim, é natural que a carga topológica seja calculada dinamicamente, ou seja, como uma quantidade dependente do tempo ($q = q(t)$), e o diagrama de fases seja construído com base na *carga média* $\bar{q} = \frac{\sum_{t=0}^{t_{total}} q(t)}{t_{total}}$ ¹ para cada par (B, T) . Ademais, cabe ressaltar que, como bem exemplifica a Fig. 5.9(a), nem sempre haverá apenas 1 (um) *skyrmion* na matriz de *spins* considerada, e, ao se calcular a carga topológica total do sistema, o resultado será proporcional ao número de *skyrmions* presentes naquela configuração magnética. Em outras palavras, podemos definir uma carga topológica total $Q = nq$ para cada arranjo de *spins* sujeito à um campo magnético B e temperatura T , onde n é número de *skyrmions* existentes no sistema. Portanto, a melhor quantidade para se caracterizar um dado arranjo de *spins* é a carga média $\bar{Q} = n\bar{q}$ ². Nesse sentido, um diagrama de fases sugerido para o sistema Pd/Fe/Ir(111) é apresentado na Figura 5.10, na qual se verifica a clara predominância de *skyrmions* com carga topológica $q = -1$ (já que $\bar{Q}$ assume, em geral, um valor negativo nas regiões em que é não-nulo).

¹Aqui, t_{total} representa o tempo total da dinâmica de *spins* (13 ps), e cada termo do somatório é a carga topológica q calculada no tempo t atual, que varia com intervalos definidos pelo passo da simulação ($\Delta t = 10^{-16}$ s).

²De fato, essa definição é válida apenas para baixas temperaturas, nas quais o número de *skyrmions* no sistema não varia com o tempo. Para altas temperaturas (sobretudo na fase paramagnética), os *skyrmions* são extremamente instáveis e o número n é dependente do tempo e entra no somatório para se calcular a carga média como uma função $n(t)$: $\bar{Q} = \frac{\sum_{t=0}^{t_{total}} n(t)q(t)}{t_{total}}$.

Figura 5.10: Diagrama de fases $B - T$ para o sistema Pd/Fe/Ir(111) baseado no cálculo das cargas topológicas totais médias $\bar{Q}$, e na susceptibilidade magnética χ .

Os valores marcados em vermelho no gráfico da Fig. 5.10 são os pontos de inflexão das curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura $\chi(T)$, ou seja, o resultado de $\frac{\partial^2 \chi(T)}{\partial T^2} = 0$ para cada campo externo B fixo. É sabido da física estatística que as transições de fase ocorrem quando existe uma singularidade na energia livre ou em suas derivadas, caracterizando um comportamento não-analítico das grandezas físicas associadas. Dentre as quantidades que podem sofrer uma ruptura no comportamento analítico devido à transição de fase está a susceptibilidade magnética. Essa, por sua vez, pode ser definida em termos da magnetização média por sítio $\langle m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i$, e da magnetização quadrática média $\langle m^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i^2$ do sistema por

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2). \quad (5.3)$$

Isto posto, os pontos de inflexão da função $\chi(T)$ para cada campo B aplicado devem indicar a região na qual existe uma transição de fase magnética de segunda ordem no sistema. Essas funções foram obtidas tomando-se os valores de χ dependentes da temperatura para cada campo magnético (40 pontos no total), sendo posteriormente ajustada uma função quártica ($ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e$) a cada conjunto de pontos.

Verifica-se, pelo diagrama da Fig. 5.10, que a bicamada de Pd/Fe/Ir(111) apresenta uma região de valores (B, T) na qual a densidade de *skyrmions* é elevada, particularmente para campos magnéticos aplicados com magnitude de $1 \text{ T} \lesssim B \lesssim 3 \text{ T}$. Nessa região, tal como mostra a Fig. 5.9, a camada de Fe é caracterizada por uma rede de *skyrmions*, com estrutura aproximadamente regular e cada vez mais esparsa conforme se aumenta a intensidade do campo (veja também a referência [98]). Já para campos $B \gtrsim 3 \text{ T}$, o material torna-se um monodomínio FM até temperaturas $T \sim 250 \text{ K}$, sobretudo devido à saturação provocada pelo elevado valor de B e relacionado à significativa importância do termo Zeeman na Hamiltoniana de *spin* sob essas condições. Uma região caracterizada majoritariamente por espirais de *spin* também foi identificada para $B \lesssim 1 \text{ T}$, sendo que as soluções encontradas apresentam uma estrutura magnética semelhante à obtida para o estado fundamental do sistema (Fig. 5.8). Esses resultados estão de acordo com o reportado por L. Rózsa *et al.* [53].

As transições de fase de segunda ordem discutidas anteriormente e avaliadas de maneira quantitativa por meio da identidade $\frac{\partial^2 \chi(T)}{\partial T^2} = 0$ para cada campo B constituem uma fronteira no diagrama a partir da qual calculou-se uma carga topológica média $\bar{Q} \neq 0$ em quase todo o intervalo de campos aplicados, até $B = 10 \text{ T}$. Nessa região, as estruturas magnéticas tipo-*skyrmion* são metaestáveis e, em muitos casos, apresentam cargas

topológicas fracionárias – o que, portanto, condiz com a existência de uma fase paramagnética (PM), dominada pelos efeitos de flutuações térmicas. Entretanto, é interessante notar que, para temperaturas ligeiramente menores às calculadas para a transição à fase PM, encontramos *skyrmions* não-permanentes, isto é, com curto tempo de vida. Sendo os *skyrmions* entidades físicas com propriedades topológicas, a existência de estruturas temporárias pode ser facilmente verificada pela variação de Q no tempo ($Q(t)$), como pode ser observado na Fig. 5.11 para um campo fixo $B = 1,58$ T (perpendicular à superfície de Ir(111)). Ao contrário da fase PM, as estruturas magnéticas nessa região de transição apresentam apenas valores *inteiros* de Q (Fig. 5.11(b)), embora estes não permaneçam constantes no tempo, como esperado. O curto tempo de vida, suficiente para ser registrado pelas simulações baseadas na dinâmica atomística de *spins*, permite que estabeleçamos uma estimativa fundamentada nas diferenças que a carga topológica total Q do sistema assume ao longo do tempo. Para isso, é importante observar que, pela Fig. 5.11(b), o valor de Q varia apenas uma unidade em módulo durante toda a simulação, o que fisicamente caracteriza a criação ou aniquilação de apenas um *skyrmion* na matriz de *spins* considerada. Mais especificamente, como a aplicação de um campo magnético perpendicular (*out-of-plane*) à superfície de Ir(111) tende a produzir *skyrmions* com carga topológica $q = -1$ na bicamada de Pd/Fe/Ir(111), o aumento de uma unidade no valor de Q representa a aniquilação de um *skyrmion* no sistema, ao passo que a diminuição do valor de Q em uma unidade representa a criação de mais uma dessas estruturas magnéticas.

A fim de calcular o tempo de vida, nós sugerimos compreender o gráfico da Fig. 5.11(b) como aquele que contém o ciclo de vida completo de apenas *um skyrmion*, tal como esquematizado na Fig. 5.12. Assim, é possível estabelecer o tempo de vida para um *skyrmion* (τ_{sk}), à campo $B = 1,58$ T e temperatura $T = 226$ K, como $\tau_{sk} \sim 7,9$ ps. Esse tempo curto se deve, portanto, ao fato de analisarmos τ_{sk} próximo à temperatura de transição ao estado paramagnético. Devido à proposta de utilização dessas entidades físicas em novos dispositivos de gravação magnética, o estudo de sua estabilidade é algo fundamental e foi recentemente publicado na literatura [189], além de ter sido também investigado na Ref. [53]; entretanto, como não há uma regra geral, válida para todos os pares (B, T) do diagrama de fases, não é possível fazer uma comparação direta com nossos resultados. Podemos inferir, contudo, que o tempo τ_{sk} reportado no presente trabalho certamente segue a tendência encontrada em [53]. Como comparação, é discutido nesses trabalhos que o tempo de vida de um *skyrmion* varia como uma função exponencial com a temperatura (antes, é claro, que se atinja a fase paramagnética), embora esse modelo tenha sido empregado *apenas* para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111). Portanto, destacamos aqui uma lacuna no conhecimento do comportamento dinâmico dos *skyrmions*, e que se

estabelece como um passo importante para uma real possibilidade de aplicação dessas estruturas magnéticas em novas tecnologias: entender quantitativamente o processo de criação/aniquiação de *skyrmions* para diferentes sistemas metálicos, devido ao efeito das flutuações térmicas. Por fim, cabe destacar que nossos cálculos levaram em conta um fator de *damping* de Gilbert de $\alpha = 10^{-2}$ (adimensional). Essa informação é relevante, pois, como é sabido de trabalhos anteriores [167, 190], o *damping* afeta diretamente a velocidade com a qual o sistema pode operar, podendo influenciar no tempo de vida τ_{sk} .

A variação temporal de Q apresentada na Fig. 5.11(c), já no regime PM ($T = 308$ K), possibilita entender o porquê nessa região a carga topológica média ($\bar{Q}$) é diferente de zero, embora não se permita caracterizá-la como uma fase de *skyrmions*. Nota-se claramente que o valor de Q flutua de maneira aleatória como função do tempo, de forma que, para intervalos suficientemente longos (i.e., muito maiores que os considerados nas presentes simulações), $\bar{Q}$ deve se aproximar de zero. Em outras palavras, a fase paramagnética sugerida no diagrama da Fig. 5.10 exibe valores não-nulos de $\bar{Q}$ (como seria esperado) pelo simples motivo de realizarmos simulações *finitas*, tanto no tempo quanto no tamanho da matriz de *spins*, sendo enviesada para valores de $\bar{Q}$ negativos. Essa mesma particularidade pode ser observada no diagrama de fases indicado na referência [53], embora os autores também classifiquem a região de altas temperaturas ($T \gtrsim 250$ K) como paramagnética. Outra característica observada nestas condições de campo magnético e temperatura que permitem a sua classificação como uma fase PM é o cálculo de valores de $\bar{Q}$ *não-inteiros* (por exemplo $\bar{Q} = -\frac{5}{3}$), o que fisicamente representaria nem a existência de *skyrmions* ($q = \pm 1$), nem a existência de configurações magnéticas topologicamente triviais ($q = 0$).

Figura 5.11: Carga topológica total Q de um sistema de 100×100 *spins* com os parâmetros de interação da camada de Fe como função do tempo para diferentes temperaturas: (a) 10^{-4} K; (b) 226 K; e (c) 308 K.

Figura 5.12: Esquema sugerido da evolução temporal do sistema de *skyrmions* cuja carga topológica total Q é descrita pelo gráfico da Fig. 5.11(b). Cada retângulo em amarelo representa a matriz de *spins* e os círculos em vermelho, numerados, os *skyrmions* em ordem de criação/aniquilação. Por sua vez, a seta em zigue-zague representa a ocorrência de um rápido processo. Note que o único *skyrmion* cujo ciclo de vida foi completamente registrado é o identificado com o número "3".

5.2 Pd/Co/Ir(111)

Como mencionado na seção 5.1, o propósito de se estudar a multicamada Pd/Co/Ir(111) advém da necessidade de se entender os efeitos físicos que são provocados pela mudança da camada magnética no sistema, de Fe para Co. Em outras palavras, pretende-se investigar as diferenças nas propriedades eletrônicas e magnéticas com o sistema Pd/Fe/Ir(111), quando um elétron de valência $3d$ a mais é populado, em média, a cada orbital atômico d na camada de Fe¹. Até o presente momento, não há registros de investigações para a multicamada Pd/Co/Ir(111) na literatura, exceto o trabalho de L. V. Dzemiantsova *et al.* [61], que estabelece um estudo teórico e experimental das propriedades de átomos de Co sobre o sistema Pd/Co/Ir(111), tratando o Pd como um espaçador não-magnético. Ana-

¹Essa interpretação está diretamente associada à distribuição eletrônica de valência de cada um desses elementos (Fe, Co) na condição de átomos isolados: $4s^23d^6$ para o Fe, e $4s^23d^7$ para o Co.

logamente à multicamada Pd/Fe/Ir(111), todos os resultados apresentados nesta seção – exceto para a análise do sistema a partir de cálculos não-colineares – foram realizados considerando todos os momentos de *spin* paralelos a uma única direção de magnetização (estado colinear), incluindo o termo de acoplamento *spin*-órbita na autoconsistência.

O cálculo da superfície de Pd/Co/Ir(111) teve como ponto de partida o mesmo sistema de Ir *bulk* previamente apresentado. Outrossim, as características de convergência da superfície foram análogas às descritas para o Pd/Fe/Ir(111), necessitando exatamente do mesmo número de camadas não-equivalentes de Ir, e também sendo simulada por um *cluster* no espaço real contendo ~ 16.000 átomos. Portanto, a Figura 5.13, a seguir, apresenta as LDOS de um átomo típico das camadas de Pd, Co, Ir₁, e Ir₅, bem como uma comparação entre as LDOS para os orbitais *d* de átomos típicos das camadas de Co, Pd, e Ir₁, e entre as LDOS totais obtidas para o Ir₅ e para o Ir *bulk*.

Figura 5.13: LDOS totais e projetadas nos orbitais s , p , d para a superfície de Pd/Co/Ir(111), considerando as seguintes situações: (a) camada de Pd; (b) camada de Co; (c) primeira camada de Ir (Ir_1); (d) quinta camada de Ir (Ir_5); (e) comparação entre as LDOS totais da última camada de Ir não-equivalente e de um átomo típico do Ir *bulk* (*fcc*); (f) comparação entre as LDOS para os orbitais d de átomos típicos das camadas de Pd, Co, e Ir_1 . As setas $\uparrow$ e $\downarrow$ indicam as ocupações por *spin* nas bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema ($= E_F$ para o Ir *bulk*).

É possível verificar que, novamente, a contribuição dominante para as LDOS advém dos estados d de todos os elementos (Co, Pd, Ir) constituintes do sistema, como é de se esperar para metais de transição. A emergência de momentos magnéticos de *spin* não-nulos nas camadas de Pd e Ir estão relacionadas à existência de um *exchange splitting* entre as bandas majoritárias ($\uparrow$) e minoritárias ($\downarrow$) dos átomos típicos nessas camadas, claramente observado nas Figs. **5.13(a)-(c)**, resultando em ocupações eletrônicas locais que diferem da configuração dos sistemas *bulk* correspondentes. A convergência da densidade eletrônica da superfície de Pd/Co/Ir(111) é justificada pela Fig. **5.13(e)**, que evidencia apenas uma pequena diferença entre as LDOS da última camada não-equivalente incluída no cálculo (Ir₅) e do Ir *bulk* (*fcc*). Finalmente, de maneira similar à bicamada de Pd/Fe/Ir(111), observa-se na Fig. **5.13(f)** que há um significativo intervalo de energia no qual as LDOS dos Pd e do Co se sobrepõem, especialmente entre estados majoritários de *spin*, indicando uma elevada hibridização entre os orbitais $3d - 4d$ de ambos. Ademais, novamente a comparação da Fig. **5.13(f)** revela que os estados $5d$ do Ir são mais estendidos em energia que os demais. Embora ainda se verifique uma elevada densidade de estados do Ir no nível de Fermi ($E = E_F$), a pequena redistribuição de carga devido à associação com a camada de Co resulta em um valor m_S^{Ir} reduzido para esse sistema. A Tabela **5.4**, a seguir, lista os valores de m_S e m_L obtidos para cada átomo típico do sistema Pd/Co/Ir(111). Os resultados para as camadas de Pd, Co, e Ir₁ apresentam boa concordância com os correspondentes reportados na referência [61].

Tabela 5.4: Momentos magnéticos de *spin* (m_S) e orbitais (m_L) calculados para um átomo típico de cada camada do sistema Pd/Co/Ir(111). Os valores são dados em $\mu_B/\text{átomo}$.

Camada	m_S	m_L
Pd	0,28	0,03
Co	1,80	0,10
Ir₁	0,07	-0,01
Ir₂	-0,03	0,02
Ir₃	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
Ir₄	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
Ir₅	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$

Nota-se que o momento de *spin* da primeira camada de Ir (Ir₁), apesar de pequeno, alinha-se paralelamente à magnetização do Co. Conforme se aumenta a distância do Co, as camadas subjacentes de Ir apresentam um comportamento oscilatório quanto à direção de magnetização, ora alinhando-se paralelamente, ora ordenando-se de maneira antiparalela à m_S^{Co} . Esses momentos rapidamente decaem à zero com o aumento da distância à camada de Co, logo convergindo para a configuração eletrônica conhecida do Ir

bulk (*fcc*) – caracterizada pela ausência de *exchange splitting* entre as bandas majoritária e minoritária de *spin*.

Na Figura 5.14 são apresentados os valores médios das interações de troca ($\mathcal{J}_{ij}$) entre pares de átomos Co-Co como função da distância de separação entre os constituintes de cada par. Nota-se que, diferentemente do calculado para a camada de Fe, os parâmetros de troca demonstram uma rápida redução para pequenos valores com o aumento da distância do par Co-Co, existindo valores negativos inexpressivos, tais como o observado para a interação com a *quinta* vizinhança (a $\sim 8,15$ Å de distância), de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = -0,39$ meV (ou $\sim 3\%$ do valor médio de interação entre primeiros vizinhos, em termos absolutos). Nesse caso, a contribuição de troca efetiva é de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}^{\text{eff}} = 81,16$ meV para o acoplamento com a primeira vizinhança, e $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}^{\text{eff}} = -2,36$ meV para o acoplamento com a quinta vizinhança, o que corrobora com a conclusão anterior. Isso indica que não há tendência para frustração magnética entre os momentos de *spins* no sistema (pelo menos até a distância máxima de $\sim 9,41$ Å). É também importante ressaltar que os primeiros vizinhos Co-Co são fortemente acoplados ($\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 13,53$ meV).

Figura 5.14: Valores médios das interações de troca entre pares de átomos Co-Co localizados na mesma camada ($\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$), em função da distância entre os átomos do par.

Considerando as interações de troca entre camadas (Co-Pd, Co-Ir, e Pd-Ir), vale a pena

mencionar a interação não-desprezível entre primeiros vizinhos de Co-Pd, com $\mathcal{J}_{\text{Co-Pd}} = 1,88$ meV, sugerindo um acentuado acoplamento entre as camadas adjacentes de Co e Pd. Esse resultado está de acordo com o fato de haver uma significativa hibridização entre estados $4d - 3d$ dos átomos de Co e Pd, respectivamente, demonstrado na Fig. 5.13(f). Isso, somado ao fato de que os momentos magnéticos induzidos no Pd são relativamente altos, permite que seja possível considerar que a bicamada de Pd/Co comporta-se como uma *única* entidade magnética. Embora o valor absoluto de $\mathcal{J}_{\text{Co-Pd}}$ seja menor que o encontrado para a interação de troca entre pares Fe-Pd ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Pd}}$), verifica-se um ligeiro aumento quando se consideram esses mesmos valores *relativamente* ao acoplamento de primeiros vizinhos Co-Co ou Fe-Fe. O restante dos valores encontrados é pequeno, e não devem exercer significativa influência nas propriedades magnéticas da multicamada Pd/Co/Ir(111).

Além das interações de troca (isotrópicas), os acoplamentos anisotrópicos (de DM) no sistema Pd/Co/Ir(111) também sofrem algumas importantes alterações em relação à multicamada Pd/Fe/Ir(111). Para essa análise, consideraremos, em princípio, apenas as interações entre pares Co-Co (mesma camada), já que estas são as mais proeminentes. A Figura 5.15(a) mostra o valor médio do módulo do vetor $|\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}|$ entre pares de átomos Co-Co em função da distância interatômica. É possível notar que, embora haja uma tendência geral de diminuição no valor encontrado de $|\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}|$ com o aumento da separação entre os átomos de Co, existem dois "picos" nos quais a interação é maior quando comparada aos acoplamentos médios de vizinhanças adjacentes. Note-se também a forte interação média de DM entre primeiros vizinhos de Co, de $|\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}| = 0,57$ meV ($\sim 65\%$ do valor encontrado para as interações Fe-Fe). Isso resulta em uma relação $\frac{|\mathbf{D}|}{\mathcal{J}} \sim 0,042$, ainda maior do que a obtida para o sistema similar de Pd/Fe/Ir(111). Ademais, calculando a densidade D do acoplamento efetivo de DM, exatamente na forma descrita pela Eq. 5.2, encontramos para o Pd/Co/Ir(111) o inesperado valor de $D \sim 2,87$ mJ/m², cerca de 66% do obtido para o Pd/Fe/Ir(111) ($D \sim 4,36$ mJ/m²). Em princípio, e considerando a proximidade entre as propriedades observadas para ambas as superfícies, esses resultados indicam uma forte tendência a favor da emergência de configurações não-colineares de *spin* no estado fundamental do Pd/Co/Ir(111), e inclusive *skyrmions* em condições propícias, em acordo com as discussões feitas na referência [91].

Figura 5.15: Resultados para: (a) valores médios das magnitudes $|\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}|$ entre pares de átomos Co-Co, em função da distância interatômica; (b) componentes D_x , D_y , e D_z para a interação de DM entre pares Co-Co vizinhos, na direção $[\bar{1}01]$, em função da distância interatômica.

Por sua vez, as componentes D_x , D_y , e D_z do vetor de DM entre pares de Co-Co vizinhos ($\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$), avaliados para a direção *in-plane* $[\bar{1}01]$, são apresentados na Fig. 5.15(b).

Nota-se, particularmente para D_x , que um comportamento oscilatório é observado como função da distância de separação – embora a contribuição dessa componente para a interação de primeiros vizinhos seja pequena em relação à atribuída a D_y e D_z ; a lista completa das componentes de cada interação de DM entre vizinhos mais próximos, seguindo a numeração definida na Fig. 5.5, é apresentada na Tabela 5.5. Analisando esses resultados encontramos que, ao invés de vetores localizados quase no plano da camada, os acoplamentos entre pares de primeiros vizinhos de Co-Co são essencialmente conduzidos por vetores $\mathbf{D}$ localizados quase fora do plano (*out-of-plane*). De fato, o ângulo médio entre os vetores $\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$ para a primeira vizinhança e a superfície de Ir(111) é de aproximadamente $\bar{\phi} \sim 72^\circ$. Ao se afastar da primeira vizinhança, esse ângulo médio varia de $\bar{\phi} \sim 1^\circ$ (na segunda vizinhança) para $\bar{\phi} \sim 32^\circ$ (na sexta vizinhança). Portanto, uma orientação inversa de $\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$ é verificada para primeiros e segundos vizinhos, já que os vetores de DM passam de uma orientação *out-of-plane* para *in-plane* com o aumento da distância entre os pares de átomos Co-Co. Ainda pela Tabela 5.5, é importante destacar que as mesmas equivalências entre os pares opostos $(1, 2) \leftrightarrow -(1, 5)$, $(1, 3) \leftrightarrow -(1, 6)$, e $(1, 4) \leftrightarrow -(1, 7)$ são mantidas, respeitando, assim, a simetria C_{3h} da monocamada de Co. Entretanto, ao contrário do que se observa para o sistema Pd/Fe/Ir(111) (Tabela 5.2), no caso do Pd/Co/Ir(111) as componentes dos pares $(1, 2)$ e $(1, 5)$ são significativamente reduzidas em comparação com algumas outras, originando pequenas magnitudes $|\mathbf{D}|$ para esses pares em relação aos demais.

Tabela 5.5: Componentes dos vetores de DM ($\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$), expressos em meV, para as interações entre primeiros vizinhos de pares Co-Co. A numeração segue a definição da Fig. 5.5.

(i, j)	D_x	D_y	D_z
(1, 2)	0,10	0,09	0,10
(1, 3)	-0,12	-0,51	-0,57
(1, 4)	0,51	0,12	0,57
(1, 5)	-0,09	-0,10	-0,10
(1, 6)	0,12	0,51	0,57
(1, 7)	-0,51	-0,12	-0,57

A Figura 5.16, a seguir, apresenta as direções calculadas dos vetores de DM para as interações de primeiros (Fig. 5.16(a)) e segundos (Fig. 5.16(b)) vizinhos, sem considerar as diferentes magnitudes. Assim como na Fig. 5.6, esses vetores são representados no sítio do segundo átomo do par, assumindo que o primeiro átomo é, em todos os casos, o Co central.

Figura 5.16: Direções calculadas dos vetores $\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$ (em vermelho) para interações de: (a) primeiros vizinhos; (b) segundos vizinhos com o átomo de Co central (indicado). As esferas em rosa representam os átomos de Co.

Embora o forte acoplamento de DM observado para os pares de Co-Co no sistema Pd/Co/Ir(111) indique que há condições necessárias ao surgimento de texturas complexas de *spin* (ou ao menos pequenos desvios do estado colinear), a configuração final obtida ao se realizar cálculos não-colineares é, em todos os casos investigados, preferencialmente FM com um eixo de fácil magnetização normal à superfície de Ir(111); de fato, a energia de anisotropia magnética, aqui assumida como sendo uniaxial, é de aproximadamente $E_{\text{MAE}} \sim -0,03$ meV em favor da magnetização *perpendicular* ao plano de superfície, obtida utilizando a relação de Bruno [119] (Eq. 2.21), onde $\xi_{\text{Co}} = 142,2$ meV¹. A mesma configuração FM final é mantida quando não se consideram os efeitos do acoplamento *spin*-órbita nos cálculos não-colineares, produzindo sempre soluções colineares de mais baixa energia. Em outras palavras, diferentemente do obtido para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111), não se atingem mínimos locais metaestáveis não-colineares, e sim apenas configurações FM dos momentos magnéticos de *spin*. Esse resultado está de acordo com observações experimentais anteriores, à baixas temperaturas ($T = 8,0 \pm 0,5$ K), para esse sistema [61]. De uma maneira mais geral, o estado fundamental FM observado para a bicamada de Pd/Co/Ir(111) sugere que o aumento no número médio de elétrons de valência por sítio na camada magnética conduz o sistema de um estado de mais baixa energia descrito por uma espiral de *spin* (Fig. 5.8), isto é, não-colinear, para um estado FM (colinear). A mesma tendência já havia sido observada em estudos prévios [56, 191], entretanto considerando mudanças no número de elétrons de valência na camada de *revestimento*² ao invés de variações na estrutura eletrônica de valência da própria camada magnética.

¹O eixo de fácil magnetização *out-of-plane* encontrado está de acordo com as observações experimentais para a bicamada de Pd/Co/Ir(111) [61].

²Nos casos investigados no presente trabalho, a camada de revestimento é sempre composta por Pd.

Como esperado, os cálculos de dinâmica de *spins* para a monocamada de Co utilizando os parâmetros obtidos via primeiros princípios também resultaram em uma configuração FM para $T_{\text{final}} = 10^{-4}$ K ($T_{\text{final}} \sim 0$ K), tanto na ausência de campo $\mathbf{B}$ externo quanto para $|\mathbf{B}| \neq 0$, aplicado em diferentes direções. Nesse sentido, é importante destacar que, para testes realizados nos quais aumentamos artificialmente em até 100% as componentes dos vetores de DM obtidas pelos cálculos *ab initio*, não foram observadas alterações na textura magnética (nem com a influência de campo externo, seja *in-plane* ou *out-of-plane*), permanecendo o estado fundamental descrito por um arranjo colinear de momentos de *spin*. O aumento de temperatura da simulação conduz, naturalmente, à fase paramagnética, sendo a temperatura crítica (ou de Curie), obtida por teoria de campo médio, de $T_C = 708,3$ K. Baseado nas conclusões anteriores para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111) (seção 5.1), é possível estabelecer as seguintes inferências: (i) a inexistência de frustração magnética apreciável no sistema Pd/Co/Ir(111), tendo como origem as interações de troca, constitui uma diferença fundamental entre as duas bicamadas investigadas, de forma que o custo energético para se produzir soluções não-colineares na monocamada de Co é bastante elevado e não atingido pela interação com o campo magnético externo; e (ii) apesar do forte acoplamento de DM encontrado, as interações de troca são determinantes para o comportamento magnético do sistema Pd/Co/Ir(111).

Assim, o termo de acoplamento de DM desaparece, tornando as interações do tipo de Heisenberg como as principais entre os *spins* do sistema. Discutiremos esse efeito em detalhes na seção 5.3, a seguir, tendo como base a comparação entre as bicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111).

5.3 Comparação entre as bicamadas

A fim de analisarmos de maneira minuciosa a comparação entre as bicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), é útil relembrarmos que, similarmente à definição associada às interações de troca ($\mathcal{J}_{ij}$) [34, 154], a convenção utilizada para o cálculo do termo de energia vinculado aos acoplamentos de DM é escrito na forma

$$-\sum_{(i,j)} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j), \quad (5.4)$$

para todos os pares atômicos (i, j) não-equivalentes, sendo que $\hat{\mathbf{e}}_i$ representa o vetor unitário paralelo à direção do momento magnético local no sítio i . Portanto, à primeira

vista, é evidente que, além de uma elevada magnitude de interação $|\mathbf{D}_{ij}|$, o ângulo φ entre os vetores $\mathbf{D}_{ij}$ e $(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)$ de cada acoplamento é também muito importante para se realizar a análise da estabilidade de texturas de *spin* que desviam do estado colinear. Se φ é próximo de 90° , por exemplo, então $\cos \varphi \sim 0$, tornando desprezível o termo de energia definido na Eq. 5.4 em relação ao termo isotrópico de Heisenberg na Hamiltoniana de *spin*. Da mesma forma, os ângulos θ entre os momentos de *spin* locais (representados pelos vetores unitários $\hat{\mathbf{e}}_i$ e $\hat{\mathbf{e}}_j$), e o ângulo ϕ entre o vetor $\mathbf{D}_{ij}$ e a superfície de Ir(111) são fundamentais para se investigar as origens físicas para a emergência de soluções não-colineares de mais baixa energia na bicamada de Pd/Fe/Ir(111). Os ângulos θ , φ , e ϕ estão esquematicamente definidos na Figura 5.17.

Figura 5.17: Definição dos ângulos: (a) ϕ , entre o vetor $\mathbf{D}_{ij}$ e a superfície de Ir(111); (b) θ e φ , entre as direções locais dos momentos de *spin* nos sítios i e j , denotadas por $\hat{\mathbf{e}}_i$ e $\hat{\mathbf{e}}_j$, e entre o vetor $\mathbf{D}_{ij}$ e o produto vetorial $(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)$, respectivamente. As esferas em azul claro e na cor preta representam átomos genéricos de ambos os sistemas investigados.

O ângulo médio calculado $\bar{\varphi}$ entre $\mathbf{D}_{ij}$ e $(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)$, bem como os ângulos médios $\bar{\theta}$ e $\bar{\phi}$ e a magnitude do termo de DM na Hamiltoniana (Eq. 5.4) para as interações Fe-Fe e Co-Co nos sistemas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), respectivamente, estão apresentados na Tabela 5.6, a seguir. Nela, cada uma das entradas para os termos de DM pressupõem o valor absoluto do somatório definido na Eq. 5.4, para todos os pares atômicos não-equivalentes (i, j) pertencentes à vizinhança correspondente. Por sua vez, note que as magnitudes médias $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}|$ e $|\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}|$, também listadas na Tabela 5.6, são as mesmas traçadas nos gráficos das Figs. 5.4(a) e 5.15(a), nesta ordem.

Tabela 5.6: Ângulos médios $\bar{\varphi}$, $\bar{\phi}$, e $\bar{\theta}$ (esquematicamente definidos na Fig. 5.17), distância entre pares atômicos (em Å), termos de DM (Eq. 5.4), em meV, bem como a magnitude média dos vetores de DM (também em meV), calculados para os sistemas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111) nas interações entre átomos pertencentes às camadas magnéticas. Aqui, estendendo a notação já definida anteriormente, NN representa os primeiros vizinhos, NNN os segundos vizinhos, e $N^{(n)}$ a $(n - 1)$ -ésima vizinhança.

Pd/Fe/Ir(111)						
Vizinhança	Distância	$ \mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}} $	$\bar{\varphi}$	$\bar{\phi}$	$\bar{\theta}$	Termo de DM
NN	2,72	0,87	52°	8°	69°	0,58
NNN	4,70	0,24	66°	43°	44°	0,35
$N^{(4)}$	5,43	0,17	46°	24°	20°	0,09
$N^{(5)}$	7,18	0,14	56°	26°	42°	0,36
$N^{(6)}$	8,15	0,24	60°	38°	66°	0,63
$N^{(7)}$	9,41	0,06	60°	30°	49°	0,11

Pd/Co/Ir(111)						
Vizinhança	Distância	$ \mathbf{D}_{\text{Co-Co}} $	$\bar{\varphi}$	$\bar{\phi}$	$\bar{\theta}$	Termo de DM
NN	2,72	0,57	80°	72°	$< 1^\circ$	$\sim 10^{-3}$
NNN	4,70	0,14	37°	1°	$< 1^\circ$	$\sim 10^{-3}$
$N^{(4)}$	5,43	0,17	53°	47°	1°	$< 10^{-3}$
$N^{(5)}$	7,18	0,05	48°	28°	1°	$< 10^{-3}$
$N^{(6)}$	8,15	0,11	70°	26°	2°	$< 10^{-3}$
$N^{(7)}$	9,41	0,03	63°	32°	2°	$< 10^{-3}$

A partir desses resultados, é possível extrair algumas conclusões importantes. Em primeiro lugar, verifica-se que os ângulos médios $\bar{\varphi}$ entre $\mathbf{D}_{ij}$ e $(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)$ não são sempre próximos de 90° para as interações anisotrópicas (de DM) entre pares de Co-Co no sistema Pd/Co/Ir(111), exceto para o acoplamento de primeiros vizinhos, em que se obtém $\bar{\varphi} \sim 80^\circ$. De fato, se observam ângulos $\bar{\varphi}$ até algumas vezes menores do que os obtidos para a mesma vizinhança nas interações entre pares Fe-Fe na bicamada de Pd/Fe/Ir(111). Então qual seria a causa para a significativa atenuação dos termos de DM no caso da bicamada de Pd/Co/Ir(111)? Podemos entender os pequenos valores de energia para os termos de DM como resultado e consequência do próprio alinhamento FM entre os *spins* do Co, o que acarreta em $|(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)| \sim \sin(\theta) \sim 0$, praticamente anulando qualquer produto escalar com os vetores $\mathbf{D}_{ij}$, por maiores que sejam. Assim, os termos de DM para as interações Co-Co quase desaparecem, tornando o magnetismo em escala nanométrica predominantemente conduzido pelos acoplamentos isotrópicos de troca ($\mathcal{J}_{ij}$). Além disso, é importante ressaltar que, embora exista uma forte interação de DM sobretudo entre pares de primeiros vizinhos, o vetor $\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$ é quase perpendicular à superfície de Ir(111), o que favorece ainda mais uma configuração colinear de menor energia entre os momentos de *spin* dos átomos de Co, haja vista que o eixo de fácil magnetização é normal à superfície de Ir(111), propiciando um alinhamento dos *spins* orientado para fora do plano (*out-of-*

plane).

No caso da bicamada de Pd/Fe/Ir(111), a discussão torna-se um pouco mais complexa. Em princípio, nota-se que os ângulos médios $\bar{\theta}$ entre os momentos de *spin* locais são muito maiores que os encontrados para o sistema Pd/Co/Ir(111), e, portanto, o produto vetorial $|(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)| \sim \sin(\theta)$ não tem o mesmo efeito de anular o termo de DM associado às interações entre pares de vizinhos Fe-Fe. Conforme mencionado anteriormente, as soluções não-colineares obtidas sem considerar o efeito do acoplamento *spin*-órbita no processo autoconsistente mostraram-se muito próximas em energia à solução colinear do sistema, caracterizando, portanto, estados metaestáveis. Isso significa que, diferentemente do que ocorre com o sistema Pd/Co/Ir(111), no caso da camada de Fe a frustração magnética conduzida sobretudo pela interação AFM entre pares Fe-Fe terceiros vizinhos desempenha um papel importante na origem da não-colinearidade dos *spins*, favorecendo ângulos $\bar{\theta}_{\text{Fe-Fe}} \gg 0^\circ$. Na mesma linha de raciocínio, Okubo *et al.* [192] demonstraram a relevância da frustração magnética na formação de texturas complexas de *spin* em uma rede bidimensional triangular (simetria C_3), podendo inclusive ser responsável pela emergência de (anti-)skyrmions quando o sistema é submetido a certas magnitudes de campo magnético externo. Nesse trabalho, é interessante notar que soluções complexas aparecem quando $\frac{|\mathcal{J}_3|}{\mathcal{J}_1} > 25\%$, sendo $\mathcal{J}_3$ a interação entre terceiros vizinhos e $\mathcal{J}_1$ a troca entre primeiros vizinhos; nesse sentido, cabe lembrar que, a partir de nossos cálculos, obtivemos $\frac{|\mathcal{J}_3|}{\mathcal{J}_1} \sim 17\%$ para pares de átomos Fe-Fe, um valor muito próximo do limite mínimo previsto na referência [192] para a emergência de texturas não-colineares de *spin*. Também cabe mencionar que a referência [191] discute a importância da interação de troca efetiva entre primeiros vizinhos para a determinação de um estado de menor energia caracterizado por uma espiral de *spin*, a partir da análise de bicamadas metálicas semelhantes às investigadas no presente trabalho.

Concomitantemente ao efeito das interações de troca no sistema, um sentido de rotação nas direções locais dos *spins* é introduzido como consequência do elevado acoplamento *spin*-órbita do Ir (cerca de uma ordem de grandeza maior que o do Fe, e $\sim 2,5$ vezes maior que o do Pd), que, em conjunto com a quebra de simetria de inversão, naturalmente provocada pelo fato de o sistema ser uma superfície não-homogênea (i. e., formado por múltiplas camadas de metais de transição distintos), leva a uma forte interação de DM entre os pares de átomos Fe-Fe. Nesse sentido, é importante notar que a interação de DM mais significativa, entre primeiros vizinhos, é caracterizada por vetores $\mathbf{D}_{ij}$ quase paralelos à superfície de Ir(111), favorecendo uma rotação local dos momentos de *spin* na direção *in-plane*, e influenciando, assim, diretamente na emergência de um magnetismo não-colinear.

Além desse efeito conjunto, algumas interessantes características da bicamada de Pd/Fe/Ir(111) podem ser destacadas. Em primeiro lugar, nota-se que para a quinta vizinhança ($N^{(6)}$), localizados à uma distância significativa de $\sim 8,15 \text{ \AA}$ do átomo central de Fe, o termo de DM é ainda maior que o calculado para a contribuição de segundos vizinhos (NNN). Isso evidencia uma influência de longo alcance das interações de DM, mediadas pelo *hopping* dos elétrons de condução através das bandas estendidas $5d$ do Ir. A expressiva contribuição do termo de DM advinda das interações entre pares de quintos vizinhos Fe-Fe apresenta duas razões simples: (i) o somatório da Eq. 5.4 é definido para 12 pares de átomos distintos, ao invés de 6 pares definidos para todos os outros casos; e (ii) os resultados obtidos para $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}|$ não seguem uma diminuição monotônica, mas apresenta, como pôde ser observado na Fig. 5.4(a), um valor aumentado para a interação com 5^{os} vizinhos em relação às contribuições das bases de vizinhos mais próximos. Conforme indicado pela referência [54], a simulação de uma rede de *skyrmions* na bicamada de Pd/Fe/Ir(111) como solução da equação de LLG só foi possível quando considerado um grande número de vizinhos (ou seja, um extenso raio de interação), demonstrando indiretamente a significativa contribuição de longo alcance das interações de troca e de DM. Por sua vez, a segunda característica a ser destacada é a de que o termo de DM para a terceira vizinhança, a mesma na qual os átomos de Fe apresentam um acoplamento AFM com o Fe de referência, exibe o menor valor dentre todas as outras contribuições, sendo inclusive reduzida em relação à vizinhanças bem mais distantes. Esse efeito pode ser atribuído aos ângulos pequenos θ_{ij} entre os momentos de *spin* de sítios i e j distantes um do outro por um número inteiro ou semi-inteiro de comprimentos de onda (λ), característico de um estado de espiral de *spin*: se iniciarmos, por exemplo, com um *spin* perpendicular à superfície (direção [111]), em determinada distância ($\frac{\lambda}{2}$) existirá um outro *spin* na mesma direção, porém em sentido contrário. Nessa distância, o produto ($\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j$) é zero, desaparecendo completamente com o termo de DM correspondente. Entretanto, devemos lembrar que, tal como mostrado na Fig. 5.7, os *spins* não formam *exatamente* uma configuração em espiral como resultado do cálculo de primeiros princípios¹, mas verificam-se regiões (3^{os} vizinhos) nas quais os *spins*, de fato, estão quase na mesma direção do *spin* do átomo central (de referência), diminuindo significativamente o valor de $|\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j|$.

Considerando a relevância das interações de troca (isotrópicas) na formação de um estado fundamental não-colinear na bicamada de Pd/Fe/Ir(111) (e de uma rede de *skyrmions* nesse sistema quando aplicado um campo magnético de magnitude apropriada), estudaremos agora a natureza e o comportamento dessas interações em ambos os sistemas investigados. Uma proposta, que já foi utilizada em trabalhos anteriores [32, 36, 193], é

¹Isso se deve, provavelmente, à aproximação de tratarmos uma superfície homogênea, infinita em duas direções, como uma ilha finita no espaço real.

analisar a estrutura da curva $\mathcal{J}_{ij}(E)$, isto é, do parâmetro de troca entre os sítios i e j como função da energia. Nesse caso, devemos recordar que o valor com significado físico para essa interação é aquele avaliado na energia de Fermi, ou seja, $\mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J}_{ij}(E_F)$. A Figura 5.18, abaixo, mostra os resultados obtidos para $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}(E)$ e $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}(E)$, de primeiros a terceiros vizinhos. Nota-se que ambas as curvas, para as interações entre pares Fe-Fe e Co-Co, possuem perfis muito semelhantes entre si, e apresentam um comportamento oscilatório dependente da energia. Isso sugere que a localização da energia de Fermi é um fator determinante na presença ou não de valores negativos de $\mathcal{J}_{ij}$, indiretamente influenciando na existência de frustração magnética no sistema. Como se observa na Fig. 5.18(a), o valor calculado de E_F para a bicamada de Pd/Fe/Ir(111) encontra-se em uma região na qual a interação de troca para terceiros vizinhos Fe-Fe é negativa, ao contrário do que ocorre com a bicamada de Pd/Co/Ir(111) (Fig. 5.18(b)), em particular devido ao menor preenchimento da banda d do Fe (menor número de estados ocupados). Neste caso, portanto, é possível fazer uma análise análoga ao modelo de banda rígida para explicar os valores encontrados de $\mathcal{J}_{ij}$ em ambos os sistemas.

Figura 5.18: Parâmetros de troca $\mathcal{J}_{ij}$ como função da energia entre primeiros (NN), segundos (NNN), e terceiros ($N^{(4)}$) vizinhos de: (a) pares de átomos Fe-Fe, na bicamada de Pd/Fe/Ir(111); e (b) pares de átomos Co-Co, na bicamada de Pd/Co/Ir(111). E_F é a energia de Fermi correspondente a cada sistema.

Análise similar pode ser realizada com as componentes dos vetores $\mathbf{D}_{ij}$ como função da energia para ambos os sistemas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111). Os gráficos resultantes são apresentados na Fig. 5.19, para uma mesma sequência de vizinhos em ambas as multicamadas. É importante destacar que a implementação em FORTRAN90, que tornou possível obter $\mathbf{D}_{ij}(E)$, é parte dos resultados desta tese.

Figura 5.19: Componentes dos vetores de interação $\mathbf{D}_{ij}$ como função da energia entre primeiros (NN), segundos (NNN), e terceiros ($N^{(4)}$) vizinhos de: (a) pares de átomos Fe-Fe, na bicamada de Pd/Fe/Ir(111); e (b) pares de átomos Co-Co, na bicamada de Pd/Co/Ir(111). E_F é a energia de Fermi correspondente a cada sistema.

Analogamente ao verificado no caso de $\mathcal{J}_{ij}(E)$ (Fig. 5.18), nota-se curvas semelhantes entre as componentes D_x , D_y e D_z – em particular para D_z . Assim, para o caso das interações de DM, a localização de E_F também se mostra um fator importante para a determinação do vetor $\mathbf{D}_{ij}$, e a existência ou não de valores negativos/positivos (i.e., na direção do vetor de interação de DM em relação à superfície).

Recentemente, Y. O. Kvashnin *et al.* [194] caracterizaram o estado fundamental FM do Fe *bcc* (*bulk*) investigando as interações *on-site* entre as representações irreduzíveis e_g (composta dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$, bidegenerada) e t_{2g} (composta dos orbitais d_{xy} ,

d_{xz} , d_{yz} , tridegenerada), e suas contribuições para a composição de cada acoplamento de troca. Portanto, podemos aprofundar nossa investigação sobre a natureza das interações de troca analisando a decomposição de cada valor $\mathcal{J}_{ij}$ nas suas contribuições por orbital. Antes de prosseguirmos, porém, cabem aqui algumas observações. A primeira delas é que nos metais de transição o potencial de troca que atua nos estados d é muito maior em comparação aos que atuam nos estados s e p , produzindo um maior *exchange splitting* entre as bandas d majoritárias e minoritárias. Assim, levando em conta o fato que o cálculo de $\mathcal{J}_{ij}$ no formalismo adotado neste trabalho [154] depende da quantidade $\delta_i(E)$, que tem unidades de energia e pode ser associada ao *exchange splitting* local no sítio i (dependente da energia E), então é aceitável considerar os valores $\mathcal{J}_{ij}$ constituídos apenas das contribuições advindas dos orbitais d (embora, na prática, esses orbitais já tenham certa influência $s - p$, já que o cálculo de primeiros princípios foi realizado inicialmente com *todos* os orbitais presentes). De fato, em conformidade com a referência [154], encontramos que as contribuições das interações entre orbitais $d - d$ correspondem a mais de 90% do valor total de $\mathcal{J}_{ij}$, em todos os casos investigados. A segunda observação é que, diferentemente do realizado na referência [194], nossos cálculos incluem o efeito do acoplamento *spin*-órbita na autoconsistência, e, portanto, não podemos mais separar os orbitais d nas representações bi- e tridegenerada e_g e t_{2g} . Logo, tomamos como válida a seguinte relação:

$$\mathcal{J}_{ij} \sim \sum_{\alpha, \beta} \mathcal{J}_{ij}^{d_\alpha - d_\beta} \quad (5.5)$$

onde $\alpha, \beta = xy, yz, xz, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$, e $\mathcal{J}_{ij}^{d_{xy} - d_{yz}}$, por exemplo, simboliza a contribuição da interação $\mathcal{J}_{ij}$ advinda do acoplamento *on-site* entre o orbital d_{xy} do sítio i e o orbital d_{yz} do sítio j . Cabe ressaltar que, devido às variações na estrutura eletrônica local, as interações de troca entre sítios atômicos equidistantes não são necessariamente equivalentes em termos das contribuições orbitais, como veremos mais adiante.

Sendo assim, as decomposições das interações $\mathcal{J}_{ij}$ para ambos os pares de átomos Fe-Fe e Co-Co, de primeiros a terceiros vizinhos, são listadas na Tabela 5.7, na qual destacamos apenas as maiores contribuições de um total de 10 interações distintas entre orbitais $d - d$ (considerando que $\mathcal{J}_{ij}^{d_\alpha - d_\beta} = \mathcal{J}_{ji}^{d_\beta - d_\alpha}$). Analisando a Tabela 5.7, claramente se nota o papel decisivo que os termos denominados *mistos* ($d_\alpha - d_\beta$, com $\alpha \neq \beta$) têm na composição de $\mathcal{J}_{ij}$, tanto para primeiros vizinhos como para interações de mais longa distância. Essa mesma propriedade também foi verificada, por exemplo, para o *bulk* de α -Fe na fase paramagnética [195], e está intimamente relacionada a efeitos não-locais. Vale

a pena também destacar que as contribuições dos orbitais d para a formação do valor total de $\mathcal{J}_{ij}$ não preserva por completo a simetria C_{3h} das camadas de Fe ou de Co, e o acoplamento dos sítios identificados como "3" e "6" apresentam diferentes contribuições principais, advindas de orbitais que não correspondem ao verificado para os demais tipos de sítio na vizinhança. Isso está vinculado, direta ou indiretamente, à existência de dois vetores $\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}$ na segunda vizinhança do sistema Pd/Fe/Ir(111) que não seguem a tendência dos demais e direcionam-se paralelamente ao plano da superfície de Ir(111) (veja a Fig. 5.6(b)), enquanto os demais voltam-se quase na direção perpendicular ao plano (*out-of-plane*). Para a interação AFM mais expressiva entre pares Fe-Fe (3^{os} vizinhos), verifica-se que todas as principais contribuições são negativas, embora se originem de interações mistas para os sítios atômicos "2", "4", "5", e "7", e de interações *puras* ($d_\alpha - d_\alpha$) nos sítios atômicos "3" e "6".

Tabela 5.7: Principais componentes que constituem os parâmetros de troca em termos das interações entre orbitais d ($\mathcal{J}_{ij}^{d_\alpha-d_\beta}$) para ambos os sistemas investigados: Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), nas suas respectivas camadas magnéticas. As interações são consideradas entre um átomo típico de cada camada com os sítios definidos na Fig. 5.5 (para a primeira vizinhança), sendo análogos para a segunda e para a terceira bases de vizinhos. Os números em parêntesis indicam as contribuições efetivas advindas das interações entre os orbitais $d_\alpha - d_\beta$ correspondentes, em meV.

Camada	Vizinhança	Sítios 2/4/5/7	Sítios 3/6
Fe	1 ^{os} ($\sim 2,72 \text{ \AA}$)	$d_{3z^2-r^2}-d_{yz}$ (4,87)	$d_{3z^2-r^2}-d_{xy}$ (9,87)
		$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (4,57)	$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (4,87)
		$d_{xz}-d_{xz}$ (4,18)	$d_{xz}-d_{xz}$ (2,61)
	2 ^{os} ($\sim 4,70 \text{ \AA}$)	$d_{xz}-d_{xz}$ (0,25)	$d_{3z^2-r^2}-d_{x^2-y^2}$ (-0,34)
		$d_{3z^2-r^2}-d_{3z^2-r^2}$ (0,13)	$d_{xy}-d_{yz}$ (-0,29)
		$d_{3z^2-r^2}-d_{x^2-y^2}$ (-0,12)	$d_{xy}-d_{x^2-y^2}$ (0,27)
		$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (-1,04)	$d_{3z^2-r^2}-d_{3z^2-r^2}$ (-1,00)
		$d_{yz}-d_{xy}$ (-0,32)	$d_{xy}-d_{xy}$ (-0,91)
	3 ^{os} ($\sim 5,43 \text{ \AA}$)	$d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ (-0,30)	$d_{3z^2-r^2}-d_{xz}$ (-0,26)
Co	1 ^{os} ($\sim 2,72 \text{ \AA}$)	$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (2,16)	$d_{3z^2-r^2}-d_{xy}$ (4,29)
		$d_{xy}-d_{x^2-y^2}$ (1,89)	$d_{yz}-d_{x^2-y^2}$ (1,27)
		$d_{3z^2-r^2}-d_{yz}$ (1,74)	$d_{3z^2-r^2}-d_{xz}$ (1,04)
	2 ^{os} ($\sim 4,70 \text{ \AA}$)	$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (0,34)	$d_{xy}-d_{yz}$ (0,31)
		$d_{yz}-d_{x^2-y^2}$ (0,31)	$d_{3z^2-r^2}-d_{x^2-y^2}$ (0,21)
		$d_{xy}-d_{yz}$ (0,18)	$d_{xz}-d_{xz}$ (-0,18)
		$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (0,26)	$d_{3z^2-r^2}-d_{xy}$ (0,26)
		$d_{xz}-d_{xz}$ (-0,17)	$d_{xy}-d_{yz}$ (0,12)
	3 ^{os} ($\sim 5,43 \text{ \AA}$)	$d_{xz}-d_{yz}$ (0,16)	$d_{x^2-y^2}-d_{yz}$ (-0,12)

5.4 Influência de defeitos no sistema Pd/Fe/Ir(111)

A análise anterior contemplou comparações entre as superfícies de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), com o intuito de investigar as origens de uma espiral de *spins* como estado fundamental da superfície de Pd/Fe/Ir(111) e de uma rede de *skyrmions* quando um campo magnético perpendicular é aplicado a esta superfície. Entretanto, se desejamos de fato utilizar os *skyrmions* – em superfícies como o Pd/Fe/Ir(111) – como meios de armazenamento e transporte de informação, faz-se necessário entender como essas estruturas interagem com defeitos que podem eventualmente ocorrer em amostras e materiais reais. Por exemplo, recentemente verificou-se que vórtices magnéticos contendo milhares de átomos de Fe ($\sim 10^4$) podem ser sucessivamente presos em defeitos de escala atômica quando guiados por campos magnéticos *in-plane* [196].

Esforços têm sido empregados no sentido de resolver este problema, sobretudo baseados em modelos micromagnéticos e fenomenológicos [197–199]. Contudo, pouco ainda foi explorado na literatura sobre a interação de defeitos com *skyrmions* via cálculos de primeiros princípios em conjunto com dinâmica atomística de *spins*. Fernandes *et al.* [200] analisaram teoricamente o movimento de *skyrmions* no sistema de Pd/Fe/Ir(111), considerando a inclusão de defeitos 3d (Cr, Mn, Co) e 4d (Nb, Tc, Ru) na camada de Pd. Independentemente do caráter da interação *skyrmion*-defeito, os autores encontraram um movimento girotrópico, com uma trajetória no sentido horário para as impurezas de *pinning* e anti-horário para as impurezas de interação repulsiva com os *skyrmions*. Além disso, Arjana *et al.* [201], demonstraram a existência de uma vasta gama de tipos de interação *skyrmion*-defeito, ditadas sobretudo pelo sítio de empilhamento do(s) defeito(s), sua geometria, tamanho, e natureza química.

Visando preencher esta lacuna na literatura e aprofundar o entendimento da interação *skyrmion*-defeito no espaço-real, investigamos a multicamada Pd/Fe/Ir(111) com um defeito de Ir (5d) localizado no centro da camada de Fe. Considerou-se, portanto, um *cluster* contendo 188 átomos não-equivalentes (e calculados de forma autoconsistente), tal qual o apresentado na Fig. 6.13¹, imerso em um meio cujos parâmetros de potencial são idênticos aos da superfície pura de Pd/Fe/Ir(111). Obtidos os valores *ab-initio* dos momentos magnéticos e dos $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ entre todos os pares de átomos $\{i, j\}$ do *cluster*, iniciou-se então o desafio de descrever o Ir como um defeito isolado no pacote UppASD (veja a Figura 5.20) – desenvolvido para tratar de forma eficiente sistemas com condições periódicas de contorno. Como um dos resultados do presente trabalho, a solução desse

¹No sítio de esfera verde localiza-se a impureza de Ir.

problema envolveu um extenso código em `Python3`, sendo apresentada com mais detalhes no Apêndice **F**.

Figura 5.20: Representação esquemática de uma impureza de Ir (esfera verde) embutida na camada de Fe de um substrato perfeito de Pd/Fe/Ir(111), como assumida nos cálculos de dinâmica atômica de *spins* (via UppASD). As esferas laranjas (translúcidas) representam a região em que os momentos magnéticos, e os parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ foram considerados aqueles advindos da superfície pura de Pd/Fe/Ir(111). Já as esferas cinzas (opacas) representam a região não-equivalente considerada no cálculo de primeiros princípios (via RS-LMTO-ASA).

Imagens das simulações de dinâmicas de *spin* para este caso são mostradas na Fig. 5.21. Nota-se, pela Fig. 5.21(a), que a presença da impureza de Ir induz um estrangulamento local na largura da espiral de *spin* (estado fundamental do sistema). Quando, por outro lado, aplica-se um campo magnético externo perpendicular à superfície (Fig. 5.21(b)), nota-se o surgimento de um *skyrmion* exatamente na vizinhança do defeito, caracterizando um efeito de *pinning*. Além disso, em concordância com o reportado na referência [200], a influência da impureza se dá também no perfil do *skyrmion*, deformando-o. Isso ocorre, essencialmente, pela alteração local dos momentos magnéticos e interações $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ provocadas pela presença do defeito, com parâmetros de Heisenberg Fe-Fe ligeiramente menores e parâmetros de DM Fe-Fe modestamente maiores quando comparados aos mesmos valores obtidos para a multicamada Pd/Fe/Ir(111) limpa. Mais adiante, o estudo do *damping* nesta mesma configuração trará uma outra perspectiva sobre o efeito de *pinning* provocado pelo Ir, relacionado ao acoplamento *spin*-órbita.

Figura 5.21: Resultados da dinâmica atomística de *spins* para a multicamada Pd/Fe/Ir(111) com um defeito de Ir na camada de Fe. Situações apresentadas para: (a) campo magnético externo nulo; e (b) campo $B = 1,6$ T, aplicado perpendicularmente à superfície, ambos à baixas temperaturas ($T = 10^{-4}$ K). No centro do círculo vermelho em cada imagem localiza-se o defeito de Ir.

5.5 *Skyrmions* em outras multicamadas

Aproveitando a metodologia desenvolvida no presente trabalho para a investigação das multicamadas Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), e seus diagramas de fase baseados na dinâmica atomística de *spins*, estudamos a configuração magnética de outras superfícies puras (i.e., sem a presença de defeitos), a fim de tentar catalogar sistemas ainda não reportados na literatura ou apenas observados experimentalmente. Essa investigação sistemática, portanto, teve como principal objetivo encontrar multicamadas com propriedades interessantes e/ou comuns para o surgimento (ou não) de *skyrmions* nesses sistemas. Os resultados obtidos estão condensados na Tabela 5.8.

A partir dos dados exibidos na Tabela 5.8, vale a pena destacar que as multicamadas com estrutura *fcc*(111) demonstraram uma maior chance de apresentar *skyrmions* em seu diagrama de fase. Sugere-se, então, que a falta de regras específicas de Moriya [49, 185] para os vetores de DM nas superfícies do tipo *fcc*(111) esteja diretamente relacionada a este fato. Interessante também notar que o substrato não precisa gerar um forte acoplamento *spin*-órbita para que se originem *skyrmions* nas camadas mais externas, tal como no caso da multicamada Co/Ni/Cu(111) (cujo substrato é o Cu(111)), embora estes *skyrmions* tenham maiores dimensões.

Tabela 5.8: Sistemas multicamadas puros investigados via RS-LMTO-ASA com dinâmica atomística de *spins* (UppASD), as configurações magnéticas obtidas e a comparação com os resultados teóricos e/ou experimentais disponíveis na literatura.

Sistema	<i>Skyrmions</i>	Condições	Observações
Pd/Fe/Ir(111)	Sim	$1 \text{ T} \lesssim B \lesssim 3 \text{ T}$ e $T \lesssim 250 \text{ K}$	Concorda com a literatura [52–54] e outras
Co/Ni/Cu(111)	Sim	Com $T = 10^{-4} \text{ K}$ e $B = 100 \text{ mT}$, e uma rede contendo pelo menos 1300×1300 <i>spins</i>	Não há literatura para este sistema ainda
Ni/Ir _n /Pt(111)	Sim	Para $\mathbf{n} = \mathbf{1}$, $0,4 \text{ T} \lesssim B \lesssim 1 \text{ T}$ (também ocorrendo para $B = 0 \text{ T}$) e $T \lesssim 50 \text{ K}$; para $\mathbf{n} = \mathbf{2}$, $0 \text{ T} \lesssim B \lesssim 0,4 \text{ T}$ e $T \lesssim 40 \text{ K}$	Não há literatura para estes sistemas ainda. Os <i>skyrmions</i> surgem espontaneamente no sistema Ni/Ir ₁ /Pt(111), e convivem em um estado misto com espirais de <i>spin</i> no estado fundamental
Fe/Rh/Ir(111)	Sim	Em $T = 10^{-4} \text{ K}$, e $0,2 \lesssim B \lesssim 0,5 \text{ T}$	Não há literatura para este sistema ainda. Porém Romming <i>et al.</i> [202] reporta um estado fundamental de espiral de <i>spin</i> para a multicamada Rh/Fe/Ir(111) (<i>stacking fcc</i>), com período de $\sim 1,5 \text{ nm}$, e um estado $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ para o <i>stacking hcp</i> por causa de interações de <i>spin</i> de ordem superior (<i>four-spin</i> [203] ou termo biquadrático)

Co/Os(0001)	Talvez	Talvez seja possível observar <i>skyrmions</i> em grandes escalas ($\sim 8 \times 10^5$ spins de largura), sugerido pela relação entre os <i>stiffness</i> de J e D (por enquanto foi obtido um estado fundamental FM)	Não há literatura específica para este sistema ainda. Belabbes <i>et al.</i> [204] reporta uma diferença de energia muito pequena $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}} \approx 0,3$ meV/átomo entre os estados FM e AFM e uma intensidade de interação DM não desprezível
Pd/Co/Ir(111)	Não	—	Concorda com a referência [61]
Co/Ru(0001)	Não	—	Concorda parcialmente com a literatura , pois os <i>skyrmions</i> são metaestáveis [109], com $B \sim 150$ mT (não se observou para esse campo) – são necessários testes com escalas maiores
Fe/Os(0001)	Não	—	Concorda com a literatura , formando uma espiral de <i>spin</i> AFM no estado fundamental [205] (veja a Fig. 5.22)
Fe/Pd/Fe/Ir(111)	Não	—	Parcialmente concorda com a literatura , pois na Ref. [191] os autores concluem que o sistema de Pd/Fe/Pd/Fe/Ir(111) apresenta uma forte interação FM, evitando a formação de <i>skyrmions</i>

Co/Ni/Cu(001)	Não	—	Na referência [206], <i>skyrmions</i> artificiais ¹ foram criados incorporando-se um disco <i>in-plane</i> de Co/Ni em um ambiente de Ni/Cu(001) <i>out-of-plane</i> – formando um caso particular do sistema Co/Ni/Cu(001)
Fe/Ru(0001)	Não	—	Concorda com a literatura , pois obtivemos uma espiral de <i>spin</i> AFM (próxima a um estado de Néel) como estado fundamental (Fig. 5.22). As referências [207, 208] reportaram uma preferência para o estado de Néel (com pequena diferença de energia para a configuração AFM do tipo <i>row-wise</i>), considerando apenas os parâmetros de troca
Mn/Ir(111)	Não	—	Concorda com a literatura . Baseado nas referências [204, 209], espera-se um estado de Néel bastante forte – justamente o obtido pelos cálculos <i>ab-initio</i> (Fig. 5.22)

¹Considera-se um *skyrmion* artificial aquele que é criado modificando-se as condições naturais de um sistema, como a constrição de um disco no material para a formação dessas estruturas.

Mn/Re(0001)	Não	—	Concorda com a literatura. Na referência [210], recentemente os autores observaram um estado <i>row-wise</i> AFM para a superfície de Mn/Re(0001) (<i>stacking fcc</i>)
-------------	-----	---	--

Em alguns sistemas não foi verificada a presença de *skyrmions*, porém obteve-se configurações magnéticas interessantes, a saber: espirais de *spin* AFM (Fe/Os(0001) e Fe/Ru(0001)), *row-wise* AFM (Mn/Re(0001)), e estados fundamentais de Néel (Mn/Ir(111)). A Figura 5.22 mostra uma relação verificada entre esses materiais: a evolução da configuração de espiral de *spin* AFM (com comprimento de onda λ cada vez menor) ao estado de Néel se dá, entre outros fatores, com o aumento da magnitude AFM da interação $\mathcal{J}_{ij}$ e da relação $\frac{\mathcal{J}}{|\mathbf{D}|}$ (em uma ordem de grandeza) entre vizinhos magnéticos mais próximos (Fe-Fe ou Mn-Mn). Nestes casos, a aplicação de um campo magnético externo perpendicular não foi capaz de alterar a textura magnética (avaliou-se campos de até 100 T). Isso porque, devido à presença de duas sub-redes e a consequente compensação da magnetização, o efeito do campo é cancelado [211].

Assim, o caminho mais comum para a estabilização de *skyrmions* magnéticos (espiral de *spin* $\rightarrow$ rede de *skyrmions*) não é satisfeito nos sistemas AFM analisados. Uma das soluções propostas na literatura para a observação de *skyrmions* AFM (SkAFM) é a inserção de uma camada magnética de *bias* [211], que providencia um acoplamento eletrônico adicional entre as camadas, desbalanceando o equilíbrio proporcionado pelas sub-redes (já que este acoplamento ocorre de forma diferente para cada rede). Os sistemas AFM analisados e encontrados na presente tese, portanto, podem ser utilizados em trabalhos futuros neste mesmo arranjo (em conjunto com uma camada de *bias*) para a formação de SkAFM. Como bem explica a referência [212], a vantagem deste tipo de *skyrmion* em relação ao FM convencional é o fato de os SkAFM não apresentarem um desvio do movimento por *Skyrmion Hall Effect* [213], que pode ser um desafio para aplicações que requerem um movimento paralelo dos *skyrmions* ao longo da direção da corrente aplicada [214].

Figura 5.22: Resultados da dinâmica atomística de *spins* para as multicamadas Fe/Os(0001) (espiral de *spin* AFM), Fe/Ru(0001) (espiral de *spin* AFM), e Mn/Ir(111) (estado de Néel). Em todas as situações considerou-se o regime de baixas temperaturas ($T = 10^{-4} \text{ K}$) e campo magnético externo nulo (embora não haja alteração para $B > 0$ T).

Capítulo 6

Damping no espaço-real

6.1 Formalismo

O formalismo utilizado para o cálculo do parâmetro de *damping* no espaço-real, brevemente apresentado neste tópico, é baseado no modelo de *torque-correlação* (TC) introduzido inicialmente por Kamberský [215, 216] e mais tarde elaborado por Gilmore *et al.* [217]. Esse modelo, por sua vez, pode ser considerado tanto uma generalização como uma extensão do modelo de *Breathing Fermi Surface* (BFS) [218, 219], proposto em 1976, que relaciona o *damping* (isto é, a perda de energia e a transferência de momento angular do sistema magnético para o ambiente) com a mudança no formato da superfície de Fermi do material quando a direção do momento magnético é variada. Tal como apontado na literatura, o modelo de torque-correlação é equivalente ao formalismo de Kubo, utilizado, por exemplo, por Ebert *et al.* [65]. É importante ressaltar que o desenvolvimento teórico apresentado nesta Seção – mais especificamente a passagem do formalismo do espaço- $\mathbf{k}$ para o espaço-real, e a dedução de um valor *efetivo* para o *damping* em sistemas com mais de uma espécie atômica – é parte dos resultados obtidos no presente trabalho (e está resumido no Material Suplementar da referência [220]).

O ponto inicial é o fato de que a derivada da energia com relação ao momento local ($\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \mathbf{e}}$, quantidade presente no modelo BFS) pode ser calculada utilizando o teorema de Hellmann-Feynman:

$$\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \mathbf{e}} = \langle \psi_{\mathbf{k},n} | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{e}} | \psi_{\mathbf{k},n} \rangle, \quad (6.1)$$

onde $\mathbf{k}$ é o vetor de onda e n é um índice genérico de banda (estados de Bloch com energia $\epsilon_{\mathbf{k},n}$). Por causa do acoplamento *spin*-órbita, a variação na magnetização $\hat{\mathbf{m}}$ por uma pequena quantidade $\delta\hat{\mathbf{m}}$ gera uma população eletrônica fora de equilíbrio que demora um tempo τ para relaxar. Esse tempo τ depende do caminho livre médio dos elétrons. Assim, utilizamos o ângulo θ para representar a rotação da direção de magnetização $\delta\hat{\mathbf{m}}$. É possível mostrar que a variação de energia devido ao acoplamento *spin*-órbita é dada por $\epsilon_{\mathbf{k},n}(\mathbf{e}) = \epsilon_{\mathbf{k},n}(\theta) = \langle \psi_{\mathbf{k},n} | e^{i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \theta} \mathcal{H}_{so} e^{-i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \theta} | \psi_{\mathbf{k},n} \rangle^1$, que a derivada com respeito a θ ($\frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \equiv \frac{\partial}{\partial \theta}$) da energia resulta em:

$$\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \mathbf{e}} = i \langle \psi_{\mathbf{k},n} | e^{i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \theta} [\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}_{so}] e^{-i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \theta} | \psi_{\mathbf{k},n} \rangle, \quad (6.2)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é o vetor de matrizes de Pauli 2×2 ($\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$), $\hat{\mathbf{n}}$ a direção ao redor da qual o momento local foi rodado, e $\mathcal{H}_{so}$ a Hamiltoniana de *spin*-órbita. Avaliando a derivada da Eq. 6.2 no ponto de equilíbrio ($\theta = 0$), fica-se com $\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \mathbf{e}} = i \langle \psi_{\mathbf{k},n} | [\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}_{so}] | \psi_{\mathbf{k},n} \rangle$. No regime colinear, em que todos os *spins* estão alinhados na direção z , denominamos $\hat{T}^\mu = [\sigma^\mu, \mathcal{H}_{so}]$ o **operador de torque** para uma rotação em torno da direção $\mu = \{x, y, z\}$. Com esse resultado, e inserindo a expressão de $\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \mathbf{e}}$ no modelo BFS, no qual se define um **tensor** de *damping* (adotando-se a aproximação isotrópica de tempo de relaxação, i.e. $\tau_{\mathbf{k},n} \rightarrow \tau$) dado por

$$\alpha^{\nu\mu} = \frac{g\pi}{m_t} \sum_{n,m} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \eta(\epsilon_{\mathbf{k},n}) \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},n}}{\partial \theta} \right)_\nu \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k},m}}{\partial \theta} \right)_\mu \frac{\tau}{\hbar}, \quad (6.3)$$

onde g é o fator de Landé, m_t é o momento total ($m_t = m_S + m_L$), $\nu, \mu = \{x, y, z\}$ são índices de coordenadas cartesianas, $\eta(\epsilon_{\mathbf{k},n}) = \left. \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_{\mathbf{k},n}}$ é a derivada com respeito à energia da função de distribuição de Fermi, $f(\epsilon)$, avaliada em $\epsilon_{\mathbf{k},n}$, e m, n são índices de banda, pode-se escrever a expressão final para o parâmetro de *damping* $\alpha^{\nu\mu}$ no espaço recíproco como:

$$\alpha^{\nu\mu} = \frac{g\pi}{m_t} \sum_{n,m} \int \Gamma_{nm}^\nu(k) \Gamma_{nm}^\mu(k) W_{nm}(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (6.4)$$

na qual $\Gamma_{nm}^\mu(k) \equiv \langle \psi_{\mathbf{k},n} | \hat{T}^\mu | \psi_{\mathbf{k},m} \rangle$, e $W_{nm}(\mathbf{k})$ é um *fator de peso* nos eventos de espalhamento que depende da derivada da distribuição de Fermi-Dirac $f(\epsilon)$ com respeito à energia, e autoestados da equação de Kohn-Sham, representados por uma forma ligeira-

¹Rotação dos estados dentro da esfera de Bloch pela aplicação do operador de rotação $e^{i\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \theta}$.

mente mais geral de uma função espectral, $A(\epsilon)^1$. Explicitamente, escreve-se o fator de peso W_{nm} como $W_{nm}(\mathbf{k}) = \int d\epsilon \eta(\epsilon) A_{\Lambda}^{\mathbf{k},n}(\epsilon) A_{\Lambda}^{\mathbf{k},m}(\epsilon)$. Assim, sendo a largura das funções espectrais $A_{\Lambda}^{\mathbf{k},n}(\epsilon)$ e $A_{\Lambda}^{\mathbf{k},m}(\epsilon)$ determinado pelo parâmetro $\Lambda = \frac{h}{\tau}$ (sendo h a constante de Planck)², e sabendo que W_{nm} (e, portanto, $\alpha^{\mu\nu}$) é não-nulo para $n \neq m$ apenas quando existe uma *interseção* entre as distribuições Lorentzianas, então o *damping* de Gilbert depende diretamente desse parâmetro Λ (e pode ter contribuições *não-locais*, desde que exista uma região de interseção entre as funções espectrais). Portanto, é possível definir dois tipos de contribuições para o *damping* em um determinado sítio m do material: (i) uma contribuição *onsite*, no qual basta tomar $n = m$ na Eq. 6.4; e (ii) uma contribuição *não-local*, quando $n \neq m$. Isso nos induz a definir um valor total para o *damping* em um determinado sítio m do material, α_m^{tot} (que deve existir para cada elemento $\nu\mu$ do tensor, aqui suprimida a notação), calculado pelo somatório de todos os valores *onsite* e *não-locais* nesse sítio, a saber:

$$\alpha_m^{tot} = \sum_n \alpha_{nm}, \quad (6.5)$$

definido para cada elemento $\nu\mu$ do tensor de *damping*, α .

Usando a representação de Lehmann para as funções de Green $\hat{G}^{\pm}$ retardadas ($\hat{G}^+$) ou avançadas ($\hat{G}^-$), reescreve-se a função espectral como [67]

$$\text{Im } \hat{G}^{\pm}(\mathbf{k}, \epsilon \pm i\Lambda) = \mp \sum_n |\psi_{\mathbf{k},n}\rangle \langle \psi_{\mathbf{k},n}| A_{\Lambda}(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k},n}), \quad (6.6)$$

e a Eq. 6.4 então fica:

$$\alpha^{\nu\mu} = \frac{g}{m_t \pi} \int \int \eta(\epsilon) \text{Tr} \left(\hat{T}^{\nu} \text{Im } \hat{G}^+ \hat{T}^{\mu} \text{Im } \hat{G}^+ \right) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} d\epsilon, \quad (6.7)$$

já bastante semelhante ao formalismo de Kubo para o cálculo do mesmo parâmetro (veja, por exemplo, a referência [65]). Nesse caso, a forma explícita para a $A_{\Lambda} \equiv A_{\Lambda}^{\mathbf{k},n} \equiv$

¹Com a derivação da forma final de $\alpha^{\mu\nu}$ (Eq. 6.4), a função espectral $A(\epsilon)$ tem a forma de uma distribuição Lorentziana centrada na energia ϵ .

²Por esse motivo, refere-se a esse termo como o *broadening* Λ da função espectral.

$A_\Lambda(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k},n})$ será uma função Lorentziana do tipo:

$$A_\Lambda(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k},n}) = \frac{\Lambda}{(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k},n})^2 + \Lambda^2} \quad (6.8)$$

cuja integral em todo o espaço $\int_{-\infty}^{\infty} A_\Lambda(\epsilon) d\epsilon = \pi$, independentemente do valor de Λ . Essa propriedade torna possível derivar a expressão 6.7 para os elementos do tensor de *damping*. Além disso, a partir da Eq. 6.8, tem-se uma expressão explícita para as funções A_Λ que compõem o fator de peso $W_{nm}(\mathbf{k})$ no espaço-recíproco. A Figura 6.1, abaixo, mostra as transições *intrabandas* (que dão origem ao *damping onsite*) e as transições *interbandas* (que dão origem ao *damping* não-local) como dependentes do *overlap* das funções Lorentzianas. Quanto maior for a região de *overlap* (proporcional à largura Λ , sobretudo no caso do *damping onsite*), maior será o fator de peso W_{nm} , e, portanto, o valor da componente de *damping* $\alpha^{\nu\mu}$ (Eq. 6.4). A largura Λ das funções Lorentzianas, por sua vez, é proporcional ao acoplamento elétron-fônon no material [165].

Figura 6.1: Transições interbanda (que dão origem ao *damping* não-local) e intrabanda (que dão origem ao *damping onsite*) no modelo de torque-correlação. Aqui, Λ representa a largura das funções Lorentzianas A_Λ centradas nas energias $\epsilon_{\mathbf{k},n}$ (Eq. 6.8).

As transições intrabanda estão em atual discussão na literatura. No modelo de Kamberský, Costa e Muniz [221] demonstraram que, no caso de sistemas perfeitos (e particularmente em ambientes com elevado acoplamento *spin*-órbita), o valor de $\alpha \rightarrow \infty$ devido ao espalhamento intrabanda. No mesmo período, Ma *et al.* [222] concluíram, a partir de experimentos em filmes de FePt, que não há indicação da existência de um termo intrabanda em α . Logo em seguida, Edwards [223] demonstrou que é possível reduzir o formalismo proposto por Costa e Muniz ao de Kamberský, mas com o termo de espalhamento intrabanda (de ordem ξ^3) ausente, resolvendo a inconsistência existente entre os dois métodos. Entretanto, recentemente os experimentos Khodadadi *et al.* [224] mos-

traram que o espalhamento intrabanda no Fe epitaxial é um mecanismo importante para o *damping*, apresentando um excelente acordo com os cálculos de Gilmore *et al.* [217] e Mankovsky *et al.* [66], ambos baseados no modelo de Kamberský.

A expressão 6.7 ainda é válida para o espaço-recíproco. No entanto, a tradução para o espaço-real é direta, e o parâmetro de *damping* $\alpha_{ij}^{\mu\nu}$ entre os sítios i e j do material pode ser definido como (a $T = 0$ K)¹:

$$\alpha_{ij}^{\mu\nu} = \frac{g}{\pi m_t} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(\epsilon) \text{Tr} \left(\hat{T}_i^\mu \text{Im} \hat{G}_{ij}^+ \hat{T}_j^\nu \text{Im} \hat{G}_{ji}^+ \right) d\epsilon, \quad (6.9)$$

na qual ϵ_F é a energia de Fermi do sistema, e $\text{Im} \hat{G}_{ij}^+ \equiv \text{Im} \hat{G}_{ij}^+(\epsilon)$ é a parte imaginária da função de Green retardada (não-local) entre os sítios i e j calculada pelo método RS-LMTO-ASA [134]. De um ponto de vista prático, considera-se a própria função $\hat{G}_{ij}^+$ obtida pela autoconsistência para o cálculo da componente $\alpha_{ij}^{\mu\nu}$ tal como na Eq. 6.9. Note que, embora a propriedade para função Lorentziana A_Λ seja de integração em todo o espaço, a Eq. 6.9 leva em conta a integração apenas até ϵ_F , pois estamos tratando o sistema no estado fundamental². Levando em conta a forma explícita da Hamiltoniana de *spin*-órbita $\mathcal{H}_{so}$ (veja a referência [118], por exemplo), os operadores de torque nas direções x, y, z globais ($\hat{T}^x, \hat{T}^y, \hat{T}^z$) são escritos em termos dos operadores de momento angular $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \hat{T}^x &= \begin{pmatrix} 2i\hat{L}_y & -2\hat{L}_z \\ 2\hat{L}_z & -2i\hat{L}_y \end{pmatrix} \\ \hat{T}^y &= \begin{pmatrix} -2i\hat{L}_x & 2i\hat{L}_z \\ 2i\hat{L}_z & 2i\hat{L}_x \end{pmatrix} \\ \hat{T}^z &= \begin{pmatrix} 0 & 2\hat{L}_x - 2i\hat{L}_y \\ -2\hat{L}_x - 2i\hat{L}_y & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

sendo todas matrizes 2×2 no espaço de *spins*, mas matrizes 18×18 no espaço de orbitais, considerando a base de 9 orbitais (1 s , 3 p , e 5 d) adotada pelo LMTO-ASA [125]. Assim, o produto $\hat{T}_i^\mu \text{Im} \hat{G}_{ij}^+ \hat{T}_j^\nu \text{Im} \hat{G}_{ji}^+$ da Eq. 6.9 resulta em uma matriz 18×18 dependente da energia ϵ (para cada sítio não-equivalente do problema).

¹Apesar de a integração ser de $-\infty$ a $+\infty$, o integrando só não será nulo nas regiões de "atuação" das funções de Green, em geral próximas do nível de Fermi (ϵ_F) do material.

²Lembre-se que as funções de Green são calculadas a partir da estrutura eletrônica convergida pelo processo autoconsistente da DFT.

É importante destacar que, no método RS-LMTO-ASA, a função de Green obtida com auxílio do Método de Recorrência de Haydock [135], em conjunto com o terminador de Beer-Pettifor [136], é naturalmente uma função retardada do tipo $\hat{G}^+(\epsilon + i\Lambda_{RS})$, na qual o *broadening* Λ_{RS} relaciona-se com a parte imaginária do terminador¹ – e, portanto, é particular de cada sistema investigado. Uma sugestão para a obtenção desse valor diretamente será discutida mais adiante.

Após o cálculo de cada componente $\alpha_{ij}^{\mu\nu}$ no caso colinear, tem-se um tensor de *damping* α_{ij} do tipo:

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha^{xx} & \alpha^{xy} & \alpha^{xz} \\ \alpha^{yx} & \alpha^{yy} & \alpha^{yz} \\ \alpha^{zx} & \alpha^{zy} & \alpha^{zz} \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

que é parte da equação atomística de LLG para o i -ésimo sítio equivanete à Eq. 4.1, porém considerando agora o *damping* como sendo um tensor [225]:

$$\frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} = \mathbf{m}_i \times \left(-\gamma \mathbf{B}_i^{\text{eff}} + \sum_j \frac{\alpha_{ij}}{m_j} \cdot \frac{\partial \mathbf{m}_j}{\partial t} \right). \quad (6.12)$$

Recentemente, Mankovsky *et al.* [226] mostraram como calcular o *damping* para o caso de uma configuração não-colinear de *spins*, e que sugerimos que possa ser reproduzida no formalismo apresentado aqui apenas modificando os operadores de torque, ao considerar que o pólo ($\theta = 0$) de rotação está localizado em cada direção de *spin* $\mathbf{s}^i = (s_1^i, s_2^i, s_3^i)$ local do sítio i , ao invés da direção z global. Os dois demais eixos de rotação locais são projeções das direções x e y nesse novo sistema de coordenadas (podem ser obtidos, por exemplo, por uma rotação do sistema xyz usual em torno do mesmo eixo que provocou a variação o eixo- z para $\mathbf{s}^i$).

Por fim, para fins de análises qualitativas e comparação com quantidades que podem ser medidas experimentalmente, pode-se também fazer uso da fórmula simplificada de

¹No formalismo de Beer-Pettifor, o terminador é definido como $t(E) = \frac{1}{2} \left[(E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)} \right]$, onde a e b são os coeficientes da fração continuada após LL níveis de recursão. O fato de $t(E)$ ser calculado por uma raiz quadrada que sempre apresenta um termo negativo gera um resultado imaginário.

Kamberský [215, 218, 227]:

$$\alpha = \frac{1}{\gamma m_S} \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 n(E_F) \xi^2 \frac{(g-2)^2}{\tau_e}, \quad (6.13)$$

em que γ é a razão giromagnética, τ_e é o tempo de espalhamento eletrônico, $n(E_F)$ representa a LDOS no nível de Fermi, ξ é o *strength* do acoplamento *spin*-órbita, m_S é o momento magnético de *spin*, e g é o fator espectroscópico [228, 229]. Note que a Eq. 6.13 estabelece uma relação direta entre α e $n(E_F)$, geralmente discutida na literatura [167].

6.1.1 *Damping* de Gilbert para materiais com diferentes tipos atômicos

Em experimentos de ressonância magnética (FMR), os momentos magnéticos são excitados em um modo *coletivo*, denominado **modo de Kittel**, no qual todos os *spins* da amostra precessionam em fase com a mesma amplitude. Neste cenário, faz sentido definir um *macrospin* ($\mathbf{M}^{\text{eff}}$) como a soma de todos os momentos magnéticos locais (individuais), ou seja:

$$\mathbf{M}^{\text{eff}} = \sum_i \mathbf{m}_i \quad (6.14)$$

Assim, tomando como base a Eq. 6.12, a dinâmica dessa magnetização coletiva pode também ser bem descrita pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, a saber:

$$\frac{\partial \mathbf{M}^{\text{eff}}}{\partial t} = \mathbf{M}^{\text{eff}} \times \left(-\gamma \mathbf{B}^{\text{eff}} + \frac{\boldsymbol{\alpha}^{\text{eff}}}{M^{\text{eff}}} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{eff}}}{\partial t} \right), \quad (6.15)$$

na qual $M^{\text{eff}} = |\mathbf{M}^{\text{eff}}| = |\sum_i \mathbf{m}_i| \leq \sum_i |\mathbf{m}_i|$. Como aqui, em princípio, queremos descrever um estado colinear, pode-se demonstrar que apenas um campo magnético externo, bem como a anisotropia magnética do sistema, podem influenciar na precessão dos momentos. Assumindo que a anisotropia é a mesma para todos os sítios¹ ou pequena demais quando comparada ao campo magnético externo, considera-se $\mathbf{B}_i = \mathbf{B}$ como isotrópico (isto é, independente do sítio). Além disso, assume-se o *damping* como um *valor único* associado

¹O que não é sempre necessariamente verdade.

a cada sítio (ou seja, $\boldsymbol{\alpha} = \alpha$).

Nesse contexto, tomando-se a derivada temporal da Eq. 6.14 ($\frac{\partial \mathbf{M}^{\text{eff}}}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t}$), e aplicando-a na Eq. 6.15, obtém-se o seguinte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{eff}}}{\partial t} &= \sum_i \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} = \sum_i \left[\mathbf{m}_i \times \left(-\gamma \mathbf{B}_i + \frac{\alpha_i}{|\mathbf{m}_i|} \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} \right) \right] \\ &= -\gamma \left[\sum_i \mathbf{m}_i \right] \times \mathbf{B} + \left[\sum_i \mathbf{m}_i \times \frac{\alpha_i}{|\mathbf{m}_i|} \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} \right] \\ &= -\gamma \mathbf{M}^{\text{eff}} \times \mathbf{B} + \left[\sum_i \mathbf{m}_i \times \frac{\alpha_i}{|\mathbf{m}_i|} \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} \right]. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Comparando o resultado da Eq. 6.16 com o descrito na Eq. 6.15 (e considerando $\boldsymbol{\alpha}^{\text{eff}} = \alpha^{\text{eff}}$):

$$\mathbf{M}^{\text{eff}} \times \left(\frac{\alpha^{\text{eff}}}{M^{\text{eff}}} \frac{\partial \mathbf{M}^{\text{eff}}}{\partial t} \right) = \left[\sum_i \mathbf{m}_i \times \frac{\alpha_i}{|\mathbf{m}_i|} \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial t} \right], \quad (6.17)$$

a partir da qual pode-se escrever que $\mathbf{M}^{\text{eff}} = M^{\text{eff}} \mathbf{e}^{\text{eff}}$, e $\mathbf{m}_i = m_i \mathbf{e}_i$ ($\mathbf{e}^{\text{eff}}$ e $\mathbf{e}_i$ simbolizam, respectivamente, a direção dos momentos do *macrospin* e no sítio atômico i). Como se trata de um movimento coerente de *spins*, naturalmente $\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{e}^{\text{eff}}}{\partial t}$ e $\mathbf{e}_i = \mathbf{e}^{\text{eff}}$, e, portanto:

$$\mathbf{e}^{\text{eff}} \times \left(M^{\text{eff}} \alpha^{\text{eff}} \right) \frac{\partial \mathbf{e}^{\text{eff}}}{\partial t} = \left[\sum_i \mathbf{e}_i \times m_i \alpha_i \frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial t} \right] = \mathbf{e}^{\text{eff}} \times \left(\sum_i m_i \alpha_i \right) \frac{\partial \mathbf{e}^{\text{eff}}}{\partial t}. \quad (6.18)$$

Logo, no caso de sistemas com mais de um tipo atômico em que se deseja calcular o *damping* efetivo (α^{eff}) de um conjunto local de átomos, ou mesmo de todos os sítios que constituem o material (ou de uma superfície, por exemplo), o valor é calculado como uma média de todos os *dampings*, ponderada pelo momento magnético local de cada sítio (m_i),

ou seja¹:

$$\alpha^{\text{eff}} = \frac{1}{M^{\text{eff}}} \sum_i m_i \alpha_i^{\text{tot}} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \alpha_i^{\text{tot}}. \quad (6.19)$$

Assim, para todos os casos em que foi necessário considerar mais de um tipo atômico, utilizou-se a equação acima para o cálculo do *damping* efetivo. Entretanto, como o resultado está, da mesma forma que o *damping* total, relacionado a um único sítio (médio), referiremos α^{eff} como $\bar{\alpha}_{\text{tot}}$ daqui em diante – a fim de deixar a notação consistente.

6.2 Primeiros testes em sistemas *bulk*

O formalismo apresentado na seção anterior foi implementado no pacote RS-LMTO-ASA usando a linguagem de programação FORTRAN90. Os arquivos do código-fonte modificados para esse fim foram o `buildham.f90` e o `bgreen_jij.F90`. Utiliza-se como arquivo de entrada o `damping.in`, que será descrito em mais detalhes no Apêndice D.

6.2.1 *Bulk* de Ni *fcc*

Iniciamos nossos testes com o *bulk* de Ni de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), modelado do espaço-real por um *cluster* contendo ~ 66.427 átomos (substrato puro), com o parâmetro de rede experimental ($a = 3,52 \text{ \AA}$ [188]). A fim de analisar as contribuições *onsite* e não-locais para o *damping* em um sítio típico nessa estrutura, estendemos a somatória apresentada na Eq. 6.5 para um pouco mais de 3 parâmetros de rede, resultando em um total de 459 pares Ni-Ni, distribuídos segundo a simetria da rede *fcc*, a partir de uma posição central. A Figura 6.2, a seguir, representa o *cluster* de átomos de Ni formado para o cálculo do *damping* total. Para este caso, utilizamos o parâmetro de corte $LL = 31$ para o terminador de Beer-Pettifor. Os parâmetros LL e o tamanho do *cluster* no espaço-real foram inicialmente escolhidos, pois são os que conhecidamente reproduzem bem as propriedades magnéticas e eletrônicas do Ni.

¹Essa expressão só é possível supondo que o sistema é composto por um coletivo e coerente de *spins* colineares, que precessionam *todos* com a mesma velocidade. Para sistemas em que estas condições não são válidas, ainda há a lacuna de um desenvolvimento matemático para tal.

Figura 6.2: Representação esquemática do *cluster* de Ni no espaço-real, com estrutura *fcc* e contendo 459 átomos, utilizado no cálculo das contribuições *onsite* e não-locais do parâmetro de *damping* de Gilbert.

No caso de uma configuração magnética colinear, o tensor de *damping onsite* α_{ii} (sem dimensão) obtido para um sítio típico no Ni *bulk*:

$$\alpha_{ii_{\text{Ni}}} = \begin{pmatrix} 0,048026 & 0,000000 & 0,000000 \\ 0,000000 & 0,048026 & 0,000000 \\ 0,000000 & 0,000000 & 0,016542 \end{pmatrix}. \quad (6.20)$$

É importante notar que, devido à simetria cúbica do sistema, esperava-se exatamente valores diferentes de zero apenas nos componentes α^{xx} , α^{yy} (com $\alpha^{xx} = \alpha^{yy}$), e α^{zz} . Além disso, como o valor de α^{zz} advém, de acordo com a definição dos operadores de torque, de uma rotação do estado de partícula única do pólo (em z) em torno dele mesmo, não sabemos ainda exatamente seu significado físico (está em discussão). Observando a Eq. **6.12**, a matriz diagonal encontrada para $\alpha_{ii_{\text{Ni}}}$ sugere que há equações desacopladas para a dinâmica do momento $\mathbf{m}_i$ em cada uma das três direções espaciais (x, y, z), o que nos incentiva a definir uma **constante** de *damping* α como a média das duas componentes α^{xx} e α^{yy} , a saber: $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha^{xx} + \alpha^{yy})$. Essa definição pode ser estendida também para as contribuições não-locais. Logo, para o *bulk* de Ni, as constantes de *damping* total (α_{tot}) e *onsite* (α_{ii}) obtidas, além de uma comparação com a literatura são apresentados na Tabela **6.1**, abaixo.

Tabela 6.1: Contribuição *onsite* e *damping* total obtidos para um sítio típico no *bulk* de Ni *fcc*, e comparação com os resultados da literatura.

	Este trabalho	Literatura
<i>Onsite</i> (α_{ii})	0,0577	0,0216 [225]
Total (α_{tot})	0,0278	0,018 [217] / 0,0237 [230]

Em adição ao bom acordo entre os resultados obtidos via RS-LMTO-ASA e os apresentados na literatura (sobretudo para α_{tot}), observa-se que a contribuição não-local deve ter uma influência global *negativa* na composição do parâmetro de *damping* total, já que $\alpha_{ii} > \alpha_{tot}$. Portanto, a fim de analisar como essas contribuições não-locais influenciam na composição de α_{tot} , uma alternativa é investigar o *damping* não-local α_{ij} ($i \neq j$) como função da distância de um sítio típico no *bulk* de Ni. Essa relação é apresentada pelo gráfico da Figura 6.3, em termos da distância d normalizada pelo parâmetro de rede a do material ($d \leq 3a$).

Figura 6.3: Parâmetros de *damping* de Gilbert não-locais (α_{ij} , $i \neq j$) como função da distância normalizada entre os sítios i e j , no espaço-real, para o *bulk* de Ni na estrutura *fcc*.

Como se pode notar, a contribuição mais significativa ocorre pela influência dos primeiros vizinhos, e, embora existam alguns parâmetros positivos, os valores mais expressivos de α_{ij} tendem a ser negativos, resultando em uma redução global do *damping onsite*. Ade-

mais, observa-se, assim como as demais interações magnéticas (tais como o acoplamento de troca J_{ij} e a interação de Dzyaloshinskii-Moriya, $\mathbf{D}_{ij}$ [48, 49]), que as contribuições α_{ij} diminuem com o aumento da distância entre o par i e j . A existência de valores negativos para a contribuição de *damping* não-local foi também observada pelas referências [225, 231].

Em divergência ao que foi reportado na referência [225], para o caso da estrutura cúbica de face centrada foram encontrados 3 diferentes valores de *damping* não-local (α_{nl}) entre um sítio típico de Ni e seus 12 primeiros vizinhos; Thonig *et al.* observaram apenas 2 valores diferentes [225]. A Figura 6.4 mostra o padrão para os valores distintos de α_{nl} , sendo o átomo típico (central) de Ni representado pela cor cinza escuro, e os primeiros vizinhos organizados em diferentes cores para cada resultado de α_{nl} . Assim, observam-se 3 planos com padrões distintos de *damping*, sejam eles: xy , xz , e yz . Como estamos considerando uma configuração colinear nesse cálculo, e sendo o momento magnético local do Ni alinhado à direção z , *a priori* deveria existir uma simetria em torno do eixo- z na estrutura *bulk* (*fcc*), resultando em dois valores de *damping* distintos, em razão da presença do acoplamento *spin*-órbita, e, logo, de um eixo global de quantização de *spin*: um valor ***in-plane***, no qual os sítios i e j estão localizados no plano xy , e um valor ***out-of-plane***, no qual os sítios estão localizados nos demais planos. Entretanto, podemos identificar que ambos os parâmetros *out-of-plane* α_{ij} são negativos e apresentam a mesma ordem de magnitude ($\alpha_{ij} = -3,525 \times 10^{-3}$ e $\alpha_{ij} = -1,251 \times 10^{-3}$), enquanto o parâmetro *in-plane* encontrado é o único que apresenta um valor positivo e uma ordem de magnitude menor ($\alpha_{ij} = 2,053 \times 10^{-4}$).

Figura 6.4: Padrão de cores para os diferentes valores de *damping* não-local ($\alpha_{ij}, i \neq j$) calculados via RS-LMTO-ASA entre um átomo de Ni típico e seus primeiros vizinhos da rede *fcc*. Para esse cálculo, utilizou-se $LL = 31$ e um *cluster* no espaço real contendo 66.427 átomos. Cada valor é representado por uma cor, a saber: verde ($\alpha_{ij} = -3.525 \times 10^{-3}$), roxo ($\alpha_{ij} = -1.251 \times 10^{-3}$), e amarelo ($\alpha_{ij} = 2.053 \times 10^{-4}$).

Esse problema pode ter 3 origens numéricas que serão investigadas ao longo desse capítulo (assumindo-se, inicialmente, não se tratar de um fato físico): (i) como cada elemento diagonal função de Green G_{ij} é representado por uma *fração continuada* [232], truncada pelo terminador $t(\epsilon)$ de Beer-Pettifor [136] (que, por sua vez, está relacionado aos LL níveis de recorrência), e a parte imaginária desses elementos diagonais derivam da parte imaginária de $t(\epsilon)$, então o parâmetro $LL = 31$ escolhido ainda não é o ideal para o cálculo do *damping* não-local entre os sítios i e j – e, nesse caso, uma solução proposta é aumentar o parâmetro LL para aprimorar o valor dos elementos diagonais de G_{ij} ; (ii) como estamos aproximando o cálculo de um sólido periódico em um *cluster* (finito) no espaço real, o número de átomos contidos nesse *cluster* também se relaciona com a estrutura eletrônica final até um certo limite, uma vez que os orbitais obtidos pelo Método de Recorrência de Haydock [135] referem-se aos estados das vizinhanças de um dado sítio – e, logo, melhor serão representados quanto mais longe da borda do *cluster* estiverem; e (iii) de acordo com o formalismo RS-LMTO-ASA [134], vê-se que cada elemento da matriz de estrutura $\bar{\mathbf{S}}$ depende estritamente dos esféricos harmônicos [138], os quais, por sua vez, são funções do versor $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ entre os sítios i e j . Portanto, a matriz de estrutura para cada uma das direções representadas pelas cores roxo (plano yz), verde (plano xz)

e amarelo (plano xy) na Fig. 6.4 é diferente, pois os esféricos harmônicos diferem entre si ($Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{verde}}) \neq Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{amarelo}}) \neq Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{roxo}})$), resultando em matrizes Hamiltonianas $\mathcal{H}$ distintas e, como consequência, diferentes funções de Green G_{ij} . Explicitamente, se tomarmos, por exemplo, o estado $(l, m) = (2, -1)$, teremos que para a estrutura *bulk fcc* ideal: $\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{verde}} = \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right\}$, que resulta em $Y_2^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{verde}}) = \pm \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$; $\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{roxo}} = \left\{ \left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right); \left(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right\}$, que resulta em $Y_2^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{roxo}}) = \pm \frac{i}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$, ambos de mesmo módulo (porém valores distintos); e $\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{amarelo}} = \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right); \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right); \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right); \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) \right\}$, que resulta em $Y_2^{-1}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}^{\text{amarelo}}) = 0^1$. A origem descrita em (i) será explorada a seguir, para o sistema de Co *fcc* – e veremos que não explica a diferença observada.

6.2.2 Bulk de Co *fcc*

Analogamente ao realizado para o *bulk* de Ni *fcc* anteriormente discutido (incluindo-se, portanto, o procedimento de calcular o valor total do *damping*, α_{tot} , por um *cluster* contendo 459 átomos, como na Fig. 6.2, e utilizando o número de níveis de recorrência $LL = 31$), porém agora considerando o parâmetro de rede $a = 3,61 \text{ \AA}$ (o mesmo utilizado na referência [225], para fins de comparação, e compatível com o encontrado na referência [233] após otimização estrutural²), calculou-se os parâmetros de *damping* para o Co *bulk fcc* no caso em que os *spins* estão em uma configuração colinear. Os parâmetros *onsite* (α_{ii}) e totais (α_{tot}) calculados estão resumidos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Contribuição *onsite* e *damping* total obtidos para um sítio típico no *bulk* de Co *fcc*, e comparação com os resultados da literatura.

	Este trabalho	Literatura
<i>Onsite</i> (α_{ii})	0,0053	0,0036 [225]
Total (α_{tot})	0,0032	0,0057 [235] / 0.0045 [167]

Observa-se que os resultados apresentam boa concordância com a literatura, especialmente quando se trata da ordem de magnitude. Como o *damping* total (Eq. 6.5) é menor que o *on-site*, pode-se assumir que a contribuição não-local (α_{ij}) é majoritariamente negativa. Assim, da mesma forma que o desenvolvido na Seção 6.2.1, é interessante analisar como as contribuições não-locais (α_{ij}) são distribuídas como função da distância

¹É claro que, para existir um valor não-nulo de *damping* no plano xy (átomos em amarelo na Fig. 6.4), o resultado de alguns esféricos harmônicos é diferente de zero, porém apenas o estado $(l, m) = (2, -1)$ foi utilizado para efeito de comparação.

²Valor um pouco maior que o experimental, de $a = 3,54 \text{ \AA}$ [234].

normalizada a partir de um átomo típico de Co na rede *fcc*. Uma comparação entre os resultados obtidos utilizando-se o método RS-LMTO-ASA e o método *Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital* (FP-LMTO), tal como implementado no pacote RSpt [236], é apresentada na Fig. 6.5. Os resultados via RSpt foram obtidos pelo Dr. Danny Thonig, considerando-se o mesmo sistema, e mesmo parâmetro de rede.

Figura 6.5: Parâmetros de *damping* de Gilbert não-locais (α_{ij} , $i \neq j$) como função da distância normalizada entre os sítios i e j para o *bulk* de Co na estrutura *fcc*. Em vermelho (círculos preenchidos), os resultados obtidos no espaço-real via RS-LMTO-ASA. Em azul (círculos vazios), os resultados obtidos no espaço-**k**, via RSpt.

Utilizou-se este sistema para analisar o problema de simetria descrito na Seção 6.2.1, considerando primeiramente o aumento no número de níveis de recorrência (LL). Os valores obtidos para $LL = 21, 31, 41$ das contribuições não-locais α_{ij} entre primeiros vizinhos de um sítio típico de Co no *bulk fcc* são apresentados na Tabela 6.3. Como se nota, um aumento em LL não provoca uma tendência clara de aproximação entre os termos α_{ij} *out-of-plane* (para uma referência dos planos, veja a Fig. 6.4).

Tabela 6.3: Contribuições de *damping* não-locais α_{ij} entre pares Co-Co primeiros vizinhos ($d = \frac{\sqrt{2}}{2}a$) de um sítio típico de Co no *bulk fcc* como função do número de níveis de recorrência LL .

α_{ij} (1 ^{os} vizinhos)	$LL = 21$	$LL = 31$	$LL = 41$
Plano xz (<i>out-of-plane</i>)	−0,000011	0,000015	0,000044
Plano yz (<i>out-of-plane</i>)	−0,000086	−0,000033	−0,000013
Plano xy (<i>in-plane</i>)	0,000142	0,000186	0,000281

Apesar da quantidade diferente de valores obtidos pelos dois métodos para cada determinada distância (veja a Seção 6.2.1), nota-se que o conjunto de parâmetros obtidos concorda satisfatoriamente bem, reproduzindo com qualidade as tendências observadas para α_{ij} (diminuição com o aumento da distância, existência de só valores positivos ou negativos, ou ambos com um mesmo sinal).

6.2.3 Bulk de Fe *bcc*

O Fe *bulk*, diferentemente dos dois materiais apresentados anteriormente, cristaliza-se em uma estrutura *bcc* no estado fundamental (com parâmetro de rede $a = 2.87 \text{ \AA}$ [188]). É exatamente esta estrutura que dá ao Fe um comportamento ferromagnético espontâneo [194]. Assim, a fim de analisar o comportamento do *damping onsite* e não-local (Fe-Fe) neste material, considerou-se um *cluster* no espaço-real com os 339 primeiros vizinhos de um sítio típico de Fe (Fig. 6.6). Assim, o α_{tot} do Fe de referência é obtido a partir da somatória de todos os *dampings* (Eq. 6.5) em relação a este sítio. Para isso, considerou-se no processo autoconsistente um total de $LL = 31$ níveis de recorrência, assim como no caso do Co *bulk fcc*. Os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 6.4.

Figura 6.6: Representação esquemática do *cluster* de Fe no espaço-real, com estrutura *bcc* e contendo 339 átomos, utilizado no cálculo das contribuições *onsite* e não-locais do parâmetro de *damping* de Gilbert.

Tabela 6.4: Contribuição *onsite* e *damping* total obtidos para um sítio típico no *bulk* de Fe *bcc*, e comparação com os resultados da literatura.

	Este trabalho	Literatura
<i>Onsite</i> (α_{ii})	0,0016	0,0036 [225]
Total (α_{tot})	0,0042	0,0040 [225] / 0,0045 [237]

Neste caso, para o α_{tot} observa-se uma boa concordância com os resultados disponíveis na literatura. A Figura 6.7 mostra uma comparação dos valores de α_{ij} calculados utilizando RS-LMTO-ASA e FP-LMTO, além de apresentar uma comparação com os mesmos resultados obtidos considerando-se o termo de correção de segunda ordem em energia ($\bar{h}\bar{o}\bar{h}$, veja a Eq. B.84 no Apêndice B.1.6). Observa-se que a inclusão do $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$ nos cálculos altera pouco o valor dos *dampings* não-locais Fe-Fe (pontos em verde claro), apresentando valores próximos aos obtidos sem este termo de correção (pontos em vermelho). Da mesma forma que no caso do Co *fcc*, os parâmetros calculados via RSpt (FP-LMTO) são bastante próximos daqueles obtidos via RS-LMTO-ASA.

Figura 6.7: Parâmetros de *damping* de Gilbert não-locais (α_{ij} , $i \neq j$) como função da distância normalizada entre os sítios i e j para o *bulk* de Fe na estrutura *bcc*. Em vermelho (círculos preenchidos), os resultados obtidos no espaço-real via RS-LMTO-ASA. Em verde claro (círculos vazios), os resultados para o mesmo sistema considerando a correção $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$ na Hamiltoniana, utilizando o RS-LMTO-ASA. Em azul (quadrados vazios), os resultados obtidos no espaço- $\mathbf{k}$, via RSpt.

A estrutura *bcc*, mais adiante, fará parte de uma discussão sobre a *anisotropia* de α_{tot} . Em 2013, Mankovsky *et al.* [66] reportaram a observação, no *bulk* de Fe *bcc*, de uma assimetria entre os parâmetros α quando os cálculos eram realizados em diferentes eixos de magnetização ($\mathbf{M}$) – especialmente para baixas temperaturas. Verificou-se que quando $\mathbf{M} \parallel [110]$, as componentes α^{xx} e α^{yy} do tensor $\boldsymbol{\alpha}_{ii}$ (Eq. 6.11) diferem por questões de simetria, enquanto para o caso de $\mathbf{M} \parallel [001]$ as componentes são isotrópicas. Com o aumento da temperatura, essa anisotropia é cada vez mais reduzida. Entretanto, considerando α como uma média entre α^{xx} e α^{yy} ($\alpha = \frac{\alpha^{xx} + \alpha^{yy}}{2}$), a anisotropia do *damping* total para este sistema encontrada na referência [66], assim como discutido mais à frente, é relativamente pequena quando comparada à da superfície de Fe₅₀Co₅₀(100), mesmo no limite de baixas temperaturas.

6.3 Ligas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$

Alguns dos primeiros sistemas investigados na literatura em relação ao comportamento do *damping* foram as ligas metálicas [65, 68, 167, 235]. Esses estudos foram importantes para delinear a forma com a qual o *damping* varia em relação à concentração x dos compostos das ligas. Um caso importante foi o da liga de FeCo [167]. Como já é sabido e foi mencionado anteriormente, o *damping* controla o quão rápido um sistema de *spins* atinge um eventual equilíbrio termodinâmico, comandando a velocidade e a energia dissipada no processo de relaxação desses *spins*. Assim, materiais que apresentam baixa constante de *damping* (i.e., da ordem de 10^{-4} ou menos) são interessantes para a aplicações em magnônica e *spin*-orbitrônica, sendo que uma das aplicações possíveis é o estudo de dinâmica da magnetização¹ [238]. Nesse contexto, a liga de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ surge como uma proposta de material com *damping* pequeno. Schoen *et al.* [167] observaram que, para uma concentração específica de cobalto de $x \sim 25\%$, o *damping* da liga atinge um valor mínimo de $(5,0 \pm 1,8) \times 10^{-4}$, coincidindo com a mínima densidade de estados no nível de Fermi ($n(E_F)$).

Portanto, o comportamento da liga de FeCo também foi estudado como um *benchmark* para método de cálculo recém-implementado do *damping* no espaço-real. Com essa finalidade, e para tentar simular uma estrutura desordenada de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, inicialmente utilizou-se a aproximação *Virtual Crystal Approximation* (VCA), na qual se considera o cristal com a periodicidade primitiva, porém composto por átomos fictícios (*virtuais*) que interpolam entre o comportamento dos componentes reais. Na prática, a estrutura *bcc* do FeCo na aproximação VCA é composta por um único tipo de átomo *3d* com $(9 - x)$ elétrons de valência². A Figura 6.9 apresenta os valores obtidos, bem como uma comparação com outros resultados publicados na literatura e com um cálculo realizado para a estrutura explícita e ordenada *B2* de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (Fig. 6.8), cujo *damping* efetivo foi calculado seguindo a Eq. 6.19.

¹Um *damping* baixo representa que o sistema demora mais para atingir o estado final de relaxação, e a dinâmica de magnetização ocorre por um período de tempo maior.

²Por exemplo, para uma concentração de 50% de Fe na liga de FeCo, cada sítio na aproximação VCA é composta por um átomo com $8,5 e^-$ de valência.

Figura 6.8: Representação esquemática da estrutura ordenada de $B2\text{-FeCo}$ ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$), com átomos de Fe (esferas amarelas) nos vértices do cubo e um átomo de Co (esfera azul) no centro, ou vice-versa. Figura produzida utilizando-se o pacote VESTA [239].

Figura 6.9: Parâmetros de *damping* de Gilbert *onsite* (α_{ii}) e totais (α_{tot}) como função da concentração de Co no *bulk* de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ na estrutura *bcc* ($a = 2,87 \text{ \AA}$), na aproximação VCA. Comparação com os resultados experimentais de Schoen *et al.* [167] e teóricos de Turek *et al.* [68], bem como com um cálculo realizado para a estrutura explícita e ordenada $B2$ de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (ponto em cinza). A linha preta pontilhada representa a DOS total no nível de Fermi ($|n^\uparrow(E_F)| + |n^\downarrow(E_F)|$), obtida com o RS-LMTO-ASA para cada uma das situações.

É notório que, tanto o comportamento do *damping* obtido neste trabalho quanto os comportamentos obtidos nas referências [68, 167] são compatíveis. Em todos observa-se que há uma concentração de Co (entre 20% e 30%) cujo *damping* apresenta um mínimo. A partir de 60% de concentração o sistema deixa de ser *bcc*. Para o caso do RS-LMTO-ASA, calculou-se um *damping* mínimo para $x = 30\%$ ($\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$). Como bem é demonstrado na Fig. 6.9, essa mesma tendência obtida para o *damping* total (α_{tot}) é também observada no termo *onsite*. Além disso, nota-se uma correlação com a DOS total no nível de Fermi, tal qual é conhecida na literatura [240], já que a curva da densidade de estados apresenta a mesma tendência.

Como a aproximação VCA é uma simplificação do sistema, é possível que a consideração de átomos virtuais apresente algumas limitações quando os resultados são confrontados com a experiência. A fim de melhor esclarecer estas eventuais limitações, realizou-se um cálculo do sistema explícito de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc* na estrutura ordenada *B2*. Nela, os átomos de Fe e Co ocupam, respectivamente, os vértices e o centro da célula cúbica unitária *bcc*, possuindo 2 átomos na base. Por se tratar de uma estrutura com mais de um tipo atômico, o cálculo do *damping* total deve seguir a média ponderada da Eq. 6.19, que, neste caso simples, será:

$$\alpha^{\text{eff}} = \bar{\alpha}_{tot} = \frac{m_{\text{Fe}}\alpha_{tot}^{\text{Fe}} + m_{\text{Co}}\alpha_{tot}^{\text{Co}}}{m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}}} \sim 2,28 \times 10^{-3}. \quad (6.21)$$

O resultado final para esta concentração foi, então, colocado como um único ponto na Fig. 6.9. Percebe-se que, embora o valor não esteja muito distante daquele obtido com a aproximação VCA, o *damping* para o FeCo *B2* é compatível com o resultado experimental reportado na referência [167]. Pode-se entender, então, que a consideração de átomos virtuais neste sistema aumenta sistematicamente o parâmetro α_{tot} , mas mantém a mesma tendência e resulta em valores não muito distintos dos experimentais.

Outra liga já investigada pela literatura e que foi utilizada como *benchmark* para validar a implementação do cálculo do *damping* no espaço-real foi o sistema de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. De maneira similar ao caso da liga de FeCo, o NiFe foi inicialmente simulado utilizando-se a aproximação VCA. Nesse caso, para uma dada concentração x de Fe na liga, cada átomo apresenta uma valência de $(10 - 2x) e^-$. O *bulk* foi simulado por um *cluster* no espaço-real contendo 16.757 átomos, na estrutura *fcc*. A Figura 6.10, abaixo, apresenta os valores obtidos, bem como uma comparação com os resultados disponíveis na literatura para este sistema.

Figura 6.10: Parâmetros de *damping* de Gilbert *onsite* (α_{ii}) e totais (α_{tot}) como função da concentração de Fe no *bulk* de $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ na estrutura *fcc* ($a = 3,52 \text{ \AA}$), na aproximação VCA. Comparação com os resultados teóricos de Turek *et al.* [68] e Mankovsky *et al.* [66], e com os resultados experimentais de Oogane *et al.* [241] e Schoen *et al.* [228]. A linha preta pontilhada representa a DOS total no nível de Fermi ($|n^\uparrow(E_F)| + |n^\downarrow(E_F)|$), obtida com o RS-LMTO-ASA para cada uma das situações.

Neste caso, o *damping* segue uma tendência monotônica de diminuição, observável em todos os resultados apresentados, teóricos e experimentais. De maneira análoga ao ocorrido com o sistema de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, a liga de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ tem um *damping* diretamente proporcional à densidade de estados no nível de Fermi até $\sim 30\%$ de concentração de Fe.

6.4 Tabela de comparação

A Tabela 6.5, abaixo, apresenta uma comparação resumida dos resultados obtidos com aqueles disponíveis na literatura.

Como se pode notar, os valores de α_{tot} e α_{onsite} obtidos via RS-LMTO-ASA são bastante compatíveis com aqueles apresentados. Isso demonstra a confiabilidade do método

Tabela 6.5: *Damping* total (Eq. 6.5) e *onsite* ($\times 10^{-3}$) calculados para alguns sistemas *bulk* e superfícies, e comparados com os resultados teóricos e experimentais existentes na literatura. A aproximação VCA foi adotada para as ligas, exceto no caso do sistema de Fe₅₀Co₅₀ bcc na estrutura B2 (veja a Eq. 6.21). As contribuições *onsite* são indicadas entre parêntesis, enquanto o *damping* total (α_{tot}) é indicado sem qualquer símbolo. Todos os cálculos consideraram o eixo [001] como eixo de magnetização.

<i>Bulks</i>	<i>a</i> (Å)	Este trabalho	Teórico	Experimental
Fe <i>bcc</i>	2,87	4,2(1,6)	1, 3[217] ⁴ /4,0(3,6)[225]	1,9[241]/2, 2[237]
Fe ₇₀ Co ₃₀ <i>bcc</i>	2,87	2,5(0,7)	—	3 — 5[242] ⁴
Fe ₅₀ Co ₅₀ <i>bcc</i>	2,87	3,7(1,0) [VCA]/2,3(1,0) [B2]	1,0[68] ³ [VCA]/6,6[243] [B2]	2,3[167]
Ni <i>fcc</i>	3,52	27,8(57,7)	23,7[231]/(21,6[225]) ²	26,0[237]/24,0[228]
Ni ₈₀ Fe ₂₀ (Py ¹) <i>fcc</i>	3,52	9,8(12,1)	3,9[68] ³	8,0[241]/5,0[228]
Co <i>fcc</i>	3,61[67]	3,2(5,3)	5,7[235]/(3,9[225]) ²	11,0[241]
Co <i>hcp</i>	2,48/4,04[235]	2,1(6,2)	3,0[235]	3,7[237]
Co ₈₅ Mn ₁₅ [244] <i>bcc</i>	2,87[235]	6,2(4,2)	6,6[235] (B2)	—
Co ₉₀ Fe ₁₀ <i>fcc</i>	3,56[245]	3,6(4,2)	—	3,0[228]/4,8[245]
<i>Superfícies</i>	<i>a</i> (Å)	Este trabalho	Teórico	Experimental
Fe(001) <i>bcc</i>	2,87	3,5(4,4) ⁵	$\sim 4[246]$ ⁶	3,8[247] ⁷
Ni(001) <i>fcc</i>	3,52	80,0(129,6)	$\sim 10[246]$ ⁹ 12,7[248] ¹⁰	22,1[249] ⁹
Pd/Fe/Ir(111)[52] <i>fcc</i>	3,84	3,9(2,7) ¹¹	—	—
Pd/Co/Ir(111)[61] <i>fcc</i>	3,84	3,2(14,7) ¹²	—	—

¹ Com $\Lambda \sim 2 \times 10^{-2}$ eV.

² Com $\Lambda = 5 \times 10^{-3}$ eV.

³ Com $\Lambda \sim 1,4 \times 10^{-4}$ eV.

⁴ Para uma concentração de 28% de Co, embora os resultados não se alterem significativamente para uma concentração de 30%. O intervalo de valores inclui resultados de *damping* antes e após o *annealing*.

⁵ Para um átomo típico na camada mais externa da superfície (em contato com o vácuo).

⁶ Para um sistema com espessura de $N = 8$ *monolayers* (ML), a mesma quantidade considerada em nossos cálculos, e $\Lambda = 10^{-2}$ eV.

⁷ *Damping* isotrópico obtido para um filme de Fe/GaAs(001) com espessura de 1,9 nm.

⁸ Para filmes de Fe(001) epitaxiais crescidos em GaAs(001) e cobertos por camadas de Au, Pd, e Cr.

⁹ *Damping* de Gilbert intrínseco para uma multicamada livre de $4 \times [\text{Co}(0.2 \text{ nm})/\text{Ni}(0.6 \text{ nm})](111)$. Não se trata do mesmo sistema que o Ni(001), mas é o mais próximo encontrado na literatura com resultado experimental.

¹⁰ Para uma multicamada de Co—Ni com espessura de Ni de 4 ML² (*stacking fcc*).

¹¹ Para um sítio típico na camada de Fe.

¹² Para um sítio típico na camada de Co.

recém-implementado - e, portanto, pronto para a aplicação em sistemas mais complexos no espaço-real, não explorados ainda na literatura.

6.5 Cálculo do *broadening* (Λ_{RS})

Nas seções anteriores, apresentou-se um conjunto de resultados como forma de testar o formalismo para o cálculo do *damping* recém-implementado no espaço real. Entretanto, como mostram Gilmore *et al.* [217], Thonig [67], e Guimarães *et al.* [250], o valor do *damping* é intimamente dependente do *broadening* Λ . Isso porque, como visto na seção 6.1.1, tanto o *damping* não-local como o *damping onsite* surgem de transições interbanda e intrabanda, representadas por funções Lorentzianas com largura Λ , dada em energia. Porém, o *broadening* “natural” do método RS-LMTO-ASA (Λ_{RS}) boa concordância com a literatura em quase todos os casos analisados (Tabela 6.5), não se mostrando necessário seu ajuste para a realização dos cálculos em diferentes sistemas, distintos daqueles já estudados por outros grupos de pesquisa.

Mesmo assim, é interessante saber qual é o valor de Λ_{RS} para poder compará-lo com outros resultados semelhantes presentes na literatura. Sendo assim, o desenvolvimento do método que melhor descreve Λ_{RS} também foi um resultado originado desta tese. Muito se discutiu a respeito de como seria possível descobrir o valor do *broadening* de forma analítica, já que cada elemento da matriz que define a função de Green terá uma parte imaginária distinta. Já o valor de Λ_{RS} é definido como aquele *único* que define a parte imaginária da energia em $\hat{G}(E) = \hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS})$. Logo, uma tentativa possível para se descobrir o valor de Λ_{RS} é descrita a seguir.

Sabe-se que a densidade de estados do sistema está relacionada à parte imaginária da função de Green (veja a referência [251], por exemplo):

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \left[\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS}) \right], \quad (6.22)$$

sendo a matriz $\hat{G}(E) = (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1}$. O valor da Eq. 6.22 é facilmente obtido, já que uma das saídas possíveis do programa é a LDOS ($n(\epsilon)$). Consideremos, a partir de agora, a matriz $\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS})$. A função de Green apresenta várias propriedades matemáticas convenientes, que permitem sua resolução diretamente sem que seja necessário o cálculo explícito das funções de onda.

Como a função de Green retardada pode ser escrita, na representação espectral de Lehmann, como ($|\phi_n\rangle$ são autoestados):

$$\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS}) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{\epsilon - \epsilon_n + i\Lambda_{RS}} \quad (6.23)$$

Então, o imaginário desta matriz é obtido por (basta multiplicar a fração por $(\epsilon - \epsilon_n - i\Lambda_{RS})$ e obter a parte imaginária):

$$\mathcal{Im}\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS}) = - \sum_n \frac{\Lambda_{RS}}{(\epsilon - \epsilon_n)^2 + \Lambda_{RS}^2} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (6.24)$$

Sendo assim, o traço da matriz $\mathcal{Im}\hat{G}$ pode ser obtido por:

$$\begin{aligned} \text{Tr}\mathcal{Im} \left[\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS}) \right] &= \mathcal{Im}\text{Tr} \left[\hat{G}(\epsilon + i\Lambda_{RS}) \right] = - \sum_i \sum_n \frac{\Lambda_{RS}}{(\epsilon - \epsilon_{in})^2 + \Lambda_{RS}^2} \langle \phi_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_i \rangle \\ &= - \sum_i \sum_n \frac{\Lambda_{RS}}{(\epsilon - \epsilon_{in})^2 + \Lambda_{RS}^2} \delta_{in}^2 = - \sum_n \frac{\Lambda_{RS}}{(\epsilon - \epsilon_n)^2 + \Lambda_{RS}^2} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Ou seja, a densidade de estados pode ser escrita como um somatório de distribuições de Cauchy:

$$n(\epsilon) = \sum_n \frac{1}{\pi} \frac{\Lambda_{RS}}{(\epsilon - \epsilon_n)^2 + \Lambda_{RS}^2}, \quad (6.26)$$

onde cada energia ϵ_n pode ser entendida como polos da função de Green quando a parte imaginária da energia é infinitesimalmente pequena ($\Lambda_{RS} \rightarrow 0$). Portanto, sendo o valor à direita na Eq. **6.26** obtido pelo cálculo autoconsistente via RS-LMTO-ASA (para uma dada energia ϵ), é possível obter Λ_{RS} analiticamente.

Outro método possível para a determinação do *broadening* Λ_{RS} , e mais simples que o anterior, envolve uma comparação gráfica. Como a implementação do cálculo do *damping* no método RS-LTMO-ASA permite a escolha livre de valores de Λ (veja o Apêndice **D**), uma ideia é obter α para cada diferente valor de Λ , e comparar com o resultado de α_{RS} . Logo, quando a curva $\alpha(\Lambda) = \alpha_{RS}$ teremos encontrado a parte imaginária que melhor representa o valor calculado de *damping* no espaço-real.

Realizando este procedimento para o caso do Co *fcc* (mencionado em detalhes na Seção 6.2.2), e comparando com os resultados disponíveis na literatura, obtém-se o gráfico da Fig. 6.11.

Figura 6.11: *Damping* calculado para o *bulk* de Co *fcc* ($a = 3,61\text{\AA}$) para diferentes valores de *broadening* Λ . Resultados obtidos via RS-LMTO-ASA: em azul, os valores de α_{tot} sem a correção $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$, e em verde, os valores de α_{tot} incluindo a correção $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$ na Hamiltoniana. Comparação com os resultados de Thonig *et al.* [67] e Gilmore *et al.* [217]. A linha pontilhada representa o valor naturalmente calculado de *damping* ($\Lambda = \Lambda_{RS}$).

Observando a Fig. 6.11, é possível notar claramente que Λ_{RS} é pelo menos uma ordem de grandeza maior em energia que os valores Λ necessários para atingir o mesmo valor de α_{tot} com os métodos de Thonig (*Tight-Binding*) e Gilmore (LAPW [252]) [67, 217], baseados no espaço recíproco. De maneira mais explícita, pelo gráfico obtém-se $\Lambda \sim 3 \times 10^{-3}$ eV, $\Lambda_{RS} \sim 5 \times 10^{-2}$ eV, e $\Lambda_{RS}^{\bar{h}\bar{o}\bar{h}} \sim 10^{-1}$ eV, exigidos para o cálculo de $\alpha_{tot} = 3,2 \times 10^{-3}$. O mesmo padrão se repete para outros sistemas *bulk* analisados, tais como o Fe *bcc*. Além disso, o gráfico da Fig. 6.11 deixa claro que há três valores que produzem o mesmo α_{tot} , já que a curva $\alpha(\Lambda)$ coincide duas vezes com a linha horizontal pontilhada. Esses valores podem ser calculados pela Eq. 6.26. Entretanto, seguindo o adotado por Thonig e Gilmore, escolhe-se o menor deles para representar Λ_{RS} .

6.6 *Damping* nas superfícies de Pd/Fe e Pd/Co em Ir(111)

Realizados alguns testes e conhecidas as principais características do *damping* obtido no espaço-real, iniciaremos a partir desta seção os cálculos em sistemas nunca antes explorados na literatura para esta propriedade. É sabido [221], entretanto, que o método utilizado aqui (adiabático, baseado na fórmula de Kamberský) tem limitações devido à presença de um elevado acoplamento *spin*-órbita, originado do Pd e do Ir nos sistemas¹.

Considerando os tópicos anteriormente apresentados, dois sistemas para os quais a aplicação do método recém-implementado é natural são as superfícies de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111). Os resultados obtidos por primeiros princípios demonstraram algumas causas da não-colinearidade espontânea da superfície com Fe (e o consequente surgimento de *skyrmions* neste sistema, quando aplicado um campo magnético externo), cuja manifestação física é distinta daquela apresentada pela superfície com Co (configuração colinear). Sendo o *damping* uma característica fundamental para a dinâmica de *spins*, como este se manifesta em cada uma dessas superfícies?

Para isso, utilizou-se o mesmo *cluster* representado na Fig. 5.2(b), em ambos os casos. Assim, para que se obtivesse um valor de *damping* total para cada átomo típico de Fe ou Co, calculou-se o somatório definido pela Eq. 6.5, em que os valores *onsite* e não-locais em relação ao sítio de referência foram considerados por todo o *cluster*. Por sua vez, este sítio de referência foi considerado como aquele que está exatamente no centro da camada de Fe ou Co, a fim de se manter a simetria no somatório para α_{tot} . A Tabela 6.6, a seguir, apresenta os valores de α_{tot} e α_{onsite} para cada átomo típico de Fe e Co nas multicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), respectivamente.

Tabela 6.6: Valores de *damping* ($\times 10^{-3}$) calculados para cada átomo típico de Fe ou Co nas superfícies de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), nesta ordem.

	α_{onsite}	α_{tot}
Fe	2,7	3,9
Co	14,7	3,2

Como mostra a tabela, a superfície de Co apresenta um *damping onsite* maior que a su-

¹Uma melhoria destes resultados, utilizando o formalismo reportado na referência [221] é uma das perspectivas futuras deste trabalho.

perfície de Fe, como esperado¹. Entretanto, este *damping* é diminuído significativamente pela influência não-local. Em uma primeira análise, isso significa, em termos de dinâmica de *spins*, que estruturas magnéticas em ambas as multicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111) tendem a demorar o mesmo tempo para atingirem o equilíbrio (ou sua configuração final).

Aproveitando as facilidades trazidas pelo método RS-LMTO-ASA para o tratamento de sistemas sem simetria de inversão, e tendo em vista que, em uma situação experimental, é possível que algumas impurezas de Ir ou de Pd localizem-se na superfície de Fe ou de Co, também analisou-se a influência local destas impurezas no *damping*. Neste caso, há uma localização do ambiente com elevado acoplamento *spin*-órbita. Os resultados obtidos serão discutidos logo a seguir.

6.6.1 Influência de impurezas de Ir (5d) e Pd (4d) no *damping* local

Do ponto de vista experimental, como já comentado, a existência de impurezas na amostra pode se tornar inevitável. Isso tem estimulado uma série de estudos a respeito da interação de estruturas magnéticas complexas, tais como *skyrmions*, [198, 200, 253, 254] com essas impurezas (ou defeitos). Dessas interações, sabe-se que os *skyrmions* podem ficar definitivamente presos a esses defeitos (*pinning*), sofrer atração ou repulsão aos centros de *pinning* (dependendo de qual é a impureza) [199], ou mover-se prendendo-se e desprendendo-se dos centros de *pinning* por ação de flutuações térmicas e/ou quânticas (*creep-like motion* [199]). Inclusive a literatura tem proposto ideias inovadoras como a utilização dessas interações com impurezas, tais como repulsão e *pinning* de *skyrmions*, para a criação de caminhos e portas lógicas [253] (veja a Figura 6.12).

¹É conhecido que o Co apresenta um momento orbital maior que o Fe, e, como o *damping* é fundamentalmente relacionado à interação *spin*-órbita, é de se esperar que, em uma mesma estrutura e simetria, o Co apresente também um maior *damping*.

Figura 6.12: Impurezas como guias do movimento de *skyrmions*: (a) como centros repulsivos, confinando o *skyrmion* em uma região desejada; (b) como centros de *pinning*, responsáveis por desacelerar o *skyrmion* (diminuindo, assim, sua mobilidade). Adaptado da referência [253].

Dada a importância de se conhecer as propriedades magnéticas locais em regiões próximas às impurezas, uma proposta interessante de utilização do método de cálculo de *damping* recém-implementado é a de se verificar os efeitos de átomos de Ir ou Pd nas camadas magnéticas. Para isso, escolheu-se a superfície de Pd/Fe/Ir(111), por se tratar de um sistema com especial relevância nesta área, e para o qual já foram apresentados resultados de dinâmica de *skyrmions* próximos a defeitos via RS-LMTO-ASA (Seção 5.4). Nela, as impurezas de Ir e Pd foram colocadas na camada de Fe, considerando-se, para o cálculo no espaço-real, *clusters* como os apresentados na Figura 6.13. Os *dampings* calculados referem-se a um átomo de Fe primeiro vizinho da impureza. Para se chegar ao valor de α_{tot} (Eq. 6.5), considerou-se a soma de α_{onsite} com todos os termos não-locais (α_{ij}) em relação aos sítios ao redor, até uma distância de $3a$.

Figura 6.13: Representação esquemática do *cluster* da superfície de Pd/Fe/Ir(111), no espaço-real, utilizado para a investigação da influência de impurezas no *damping* do Fe. O *cluster* foi construído considerando-se uma distância de $3a$ a partir de um átomo típico (de referência) na camada de Fe. Embora estejam representadas apenas as camadas de Fe e Ir, há uma camada de Pd mais externa (empilhamento *fcc*), que foi ocultada para facilitar a visualização. O átomo de referência (em verde) foi substituído por uma impureza de Pd ou Ir. A seta indica o sítio de Fe (primeiro vizinho) escolhido para o cálculo de α_{onsite} e α_{tot} .

Tabela 6.7: Valores de *damping* ($\times 10^{-3}$) calculados para um sítio de Fe primeiro vizinho da impureza (Fig. 6.13) na superfície de Pd/Fe/Ir(111). Os tipos atômicos apresentados referem-se aos defeitos de: Fe (superfície sem impurezas), Pd, ou Ir.

	α_{onsite}	α_{tot}
Fe	2,7	3,9
Pd	3,0	4,2
Ir	3,7	5,1

A inclusão dessas impurezas modificou o *damping* local de átomos de Fe próximos. Os resultados estão sistematizados na Tabela 6.7. Nota-se que, provavelmente devido ao elevado *spin*-órbita dos átomos de Pd ($4d$) e, sobretudo, de Ir ($5d$), o valor de α_{tot} para um átomo de Fe próximo ao defeito aumentou consideravelmente. A comparação entre os valores de α_{onsite} e α_{tot} em todos os casos demonstra que o aumento significativo de α_{tot} nas regiões próximas aos defeitos é influenciada sobretudo por mudanças no *damping onsite*. Entretanto, apesar de não alterar de maneira significativa a contribuição final advinda do *damping* não-local, ainda há alterações em α_{ij} , devidas à presença do defeito,

que valem a pena ser destacadas. Essas mudanças são exibidas na Fig. 6.14, na qual se apresenta o somatório das contribuições não-locais de *damping* entre pares Fe-Fe na multicamada Pd/Fe/Ir(111) para uma mesma distância do sítio de referência.

Figura 6.14: Somatório das contribuições não-locais Fe-Fe para o *damping* (α_{ij}) para cada distância normalizada na multicamada Pd/Fe/Ir(111), nos casos: da camada de Fe pura (círculos vermelhos); da camada de Fe com um defeito de Pd (triângulos verdes); e da camada de Fe com um defeito de Ir (círculos azuis vazios). O sítio de Fe considerado é o mesmo em todos os casos, sendo este vizinho do Pd ou do Ir nos sistemas que apresentam defeitos. As linhas são guias para os olhos.

Isso significa que uma estrutura magnética que esteja se movendo pela camada de Fe, ao se encontrar com um defeito de Ir ou Pd, passará por uma região de maior dissipação de energia (ou amortecimento do movimento dos *spins*), acarretando em uma menor velocidade de deriva para uma dada densidade de corrente, $\mathbf{j}$, aplicada. Assim, de certa forma, o aumento do *damping* contribuirá para que esses defeitos atuem como centros de *pinning* de *skyrmions* ou de paredes de domínio, tal como foi obtido para um defeito de Ir na camada de Fe da multicamada Pd/Fe/Ir(111) (Seção 5.4). Entretanto, no caso do defeito de Pd o aumento de α_{tot} não é tão substancial, e este resultado corrobora com o reportado por Fernandes *et al.* [253], que verificou um caráter quase inerte do Pd como centro de *pinning*. Portanto, nossos resultados sugerem que a natureza da interação

de impurezas com estruturas magnéticas como *skyrmions* também está relacionada à mudança local do *damping* – e, logo, simulações mais completas e realistas deste tipo de interação devem considerar α como um parâmetro de caráter atomístico, mais do que uma quantidade média (global) do sistema.

6.7 Anisotropia de *damping*: o caso da superfície de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$

Recentemente, Y. Li *et al.* [255] reportaram na literatura a observação experimental de uma anisotropia de *damping* gigante (de $\sim 400\%$ do valor mais baixo encontrado) em filmes finos de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ depositados em $\text{MgO}(100)$. De acordo com os autores, essa anisotropia foi observada ao se aplicar um campo magnético de *bias* em diferentes direções. Como é explicado no trabalho original, o crescimento de filmes de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (*bcc*) em substratos de $\text{MgO}(100)$ ocorre de tal forma que essas estruturas cristalinas crescem com uma angulação de 45° ¹ e incompatibilidade (*mismatch*) de parâmetros de rede de $-4,3\%$ [256]. Esse tipo de observação é relevante para a literatura, pois sugere um controle direto sobre essa propriedade magnética, com possíveis aplicações futuras em dispositivos, tal como ocorreu com o efeito de magnetoresistência gigante [257], observado em 1988. Os resultados reportados a seguir estão disponíveis na referência [220], e foram submetidos para a publicação. Neste caso, por não tratar de materiais com elevado acoplamento *spin*-órbita (nominalmente Fe e Co), não estão sujeitas às limitações ao método, apresentadas na referência [221].

Na referência [255], os autores observaram diversas anisotropias diferentes entre as direções [010] e [110], dependendo da espessura e da configuração dos sistemas analisados. Por exemplo, para o caso de filmes de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{MgO}(100)$ com 20 nm de espessura, observou-se um aumento de $\alpha = 5,4 \times 10^{-3}$ para $\alpha = 24,0 \times 10^{-3}$ com a variação em 45° do campo magnético externo aplicado – um crescimento substancial de 340%. Por outro lado, para o caso de filmes de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(10 \text{ nm})/\text{Pt}(6 \text{ nm})/\text{MgO}(100)$ ², observou-se um aumento do *damping* de $\alpha = 3,2 \times 10^{-3}$ para $\alpha = 12,2 \times 10^{-3}$ (já desconsiderando-se a contribuição da Pt), que representa um crescimento de 280%. Essa anisotropia de α sempre acompanha a anisotropia cúbica cristalina do *bulk*, e apresenta um comportamento distinto daquele observado em superfícies puras, como a de $\text{Fe}(001)$ *bcc* [247, 255]. É

¹Isso faz com que as direções de magnetização na referência [255] estejam 45° rotacionadas em relação às direções nominais (veja também a referência [256]).

²A Pt, neste caso, foi utilizada para se aumentar o efeito de *spin-transfer-torque* (STT), por causa do seu elevado *spin*-órbita.

interessante notar que não se trata de uma concentração especial de FeCo em relação ao *damping*, já que o mínimo de α é atingido para uma concentração de $\sim 30\%$ de Co (veja a Fig. 6.9).

Os autores explicam este efeito com base, principalmente, na variação local de *spin*-órbita em diferentes direções cristalinas (podendo inclusive estar relacionadas à distorções locais do tipo tetragonal na liga de FeCo [258]). O acoplamento *spin*-órbita (ASO) está diretamente relacionado ao *damping* em metais de transição pelo modelo BFS. Entretanto, os cálculos *ab-initio* realizados pelo grupo de pesquisa na referência [255] foram apenas relacionados à estrutura eletrônica da superfície de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$, não investigando mais a fundo a origem da anisotropia de α observada.

Assim, levando-se em conta a recente implementação do cálculo de *damping* no espaço-real, foi proposto analisar as origens da elevada anisotropia de α observada experimentalmente para esse sistema. Considerando os resultados apresentados na Fig. 6.9 e a neutralidade da superfície de MgO nas propriedades magnéticas do filme de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, o processo foi iniciado pela construção de uma superfície de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ no modelo VCA. O sistema no espaço-real contou com 4488 átomos, e 7 camadas não-equivalentes de uma liga de FeCo (8,5 e^- de valência), além de 1 camada de esferas vazias (a fim de simular o vácuo), necessárias para uma correta convergência da estrutura eletrônica. Esse processo se deu nos mesmos moldes do realizado anteriormente com as superfícies de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111) (veja a Seção 5.1 e a Fig. 3.4). Nos filmes de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ orientados na direção (100) (*out-of-plane*) espera-se uma relaxação estrutural bastante pequena ($\sim 0,1\%$ [256]), e, portanto, seus efeitos nas análises de *damping* realizadas nesta Seção são desprezíveis.

Em suma, foi necessária a construção dos seguintes modelos:

- Estruturas ordenadas de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ na simetria cúbica $B2$ (Fig. 6.8), posteriormente referido como $B2\text{-FeCo}$, com parâmetro de rede $a = 2,84 \text{ \AA}$ (otimizado via Quantum ESPRESSO [180, 181]);
- Ligas aleatórias (aproximação VCA) de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ na estrutura *bcc* ou *bct*, com $\frac{c}{a} = 1,15$ ou $\frac{c}{a} = 1,09$, dependendo do caso, e parâmetro de rede igual ao do Fe *bulk* (*bcc*), de $a = 2,87 \text{ \AA}$ ¹;

¹Essa escolha foi baseada em dois fatores: (i) uma maior facilidade de comparação dos resultados de *damping* entre o VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc* e o Fe *bcc*; e (ii) o fato de os resultados de *damping* para a liga de FeCo, considerando $a = 2,87 \text{ \AA}$, se mostrarem confiáveis em relação aos dados experimentais disponíveis (veja a Fig. 6.9).

- Ligas de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ que foram aproximadas como *clusters* explícitos no espaço-real embebidos em um substrato VCA (com valência de 8,5 elétrons), na estrutura *bcc* ou *bct* (com $\frac{c}{a} = 1,15$ ou $\frac{c}{a} = 1,09$, dependendo do caso). Uma representação esquemática deste modelo é apresentada na Fig. 6.15.

Figura 6.15: Representação esquemática de um exemplo de: (a) um *cluster* de Fe-centrado contendo 15 átomos embebido em um meio VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc*; (b) um *cluster* de Co-centrado contendo 10 átomos embebido em uma superfície VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ *bcc*. Esferas amarelas e azuis representam átomos de Fe e Co, respectivamente, enquanto as esferas cinzas representam os sítios de VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (8,5 elétrons de valência). A concentração de Fe (Co) nos *clusters* é: (a) 53% (47%); e (b) 50% (50%). O número de átomos total incluindo os sítios VCA que contornam os *clusters* são: (a) 339; e (b) 293. Todos os átomos representados (incluindo o VCA circundante) foram considerados na obtenção de α_{tot} no átomo central de (a) Fe; e (b) Co (de referência).

Os primeiros cálculos foram realizados em modelos *bulk* (*B2*-FeCo e VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc*). A partir das comparações com valores bem estabelecidos da literatura (Tabela 6.5),

percebe-se que há uma considerável diferença entre os *dampings* totais calculados para a liga de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ na aproximação VCA, aleatória ($\alpha_{tot} = 3,7 \times 10^{-3}$), e na estrutura $B2$, ordenada ($\bar{\alpha}_{tot} = 2,3 \times 10^{-3}$). Além disso, nota-se a mesma discrepância quando se compara os valores de α_{tot} entre o sistema de $B2\text{-FeCo}$ e o *bulk* de Fe puro, bcc ($\alpha_{tot} = 4,2 \times 10^{-3}$). A fim de analisar a influência da composição de Co na liga, elaborou-se a Fig. 6.16. Nela, os valores de *damping* não-local (α_{ij}) entre pares de átomos Fe-Fe, Co-Co e Co-Fe nos *bulks* de $B2\text{-FeCo}$ e Fe bcc são apresentados como função da distância interatômica. Já no *Inset*, os pontos representam a soma de todas as contribuições não-locais entre Fe-Fe para uma dada distância.

Figura 6.16: *Damping* não-local, α_{ij} , nos *bulks* $B2\text{-FeCo}$ e Fe bcc como função da distância interatômica normalizada (unidades de a). *Inset*: Contribuições não-locais para pares Fe-Fe somadas para cada distância normalizada para o Fe *bulk* bcc (pontos azuis) e para a liga $B2\text{-FeCo}$ (pontos vermelhos). Os valores de *damping onsite* para o Fe(Co) na estrutura $B2\text{-FeCo}$ são $\alpha_{onsite}^{\text{Fe}} = 1,1 \times 10^{-3}$ ($\alpha_{onsite}^{\text{Co}} = 0,8 \times 10^{-3}$), e para o Fe *bulk* bcc é $\alpha_{onsite}^{\text{Fe}} = 1,6 \times 10^{-3}$. Para todos os resultados, considerou-se o eixo de magnetização como sendo o eixo- z ([001]).

Como se pode notar, o *damping* não-local entre átomos Fe-Fe é distinto para as pequenas distâncias interatômicas, evidenciando a influência dos átomos de Co no entorno – no caso da liga $B2\text{-FeCo}$. Já para longas distâncias ($\frac{d}{a} \gtrsim 2,25$), as contribuições de α_{ij}

são similares nos dois sistemas, e também menos intensas ($\alpha_{ij} \rightarrow 0$ para $d \rightarrow \infty$).

Voltando-se, agora, para a anisotropia de *damping* nestes casos ($\Delta\alpha_{tot}$), isto é, a variação percentual de α_{tot} quando a direção principal de magnetização é modificado do eixo fácil para alguma outra direção. Assim, pode-se definir $\Delta\alpha_{tot}$ ¹ como:

$$\Delta\alpha_{tot} = \left(\frac{\alpha_{tot}^b}{\alpha_{tot}^{[010]}} - 1 \right) \times 100\%, \quad (6.27)$$

onde α_{tot}^b e $\alpha_{tot}^{[010]}$ representam, respectivamente, o *damping* total quando a magnetização está paralela a uma direção b qualquer, e ao eixo fácil ($[010]$)². Uma definição análoga também se aplica a $\Delta\alpha_{onsite}$. Investigou-se esta anisotropia em superfícies e em sistemas *bulk* com (e sem) distorções estruturais tetragonais (“*bct-like*”). Nossos cálculos para VCA Fe₅₀Co₅₀ *bcc* mostram um aumento de *damping* de $\sim 13\%$, ao mudar a direção da magnetização de $[010]$ para $[110]$. A Tabela 6.8, mostra a variação obtida de α_{tot} para um sítio típico em diferentes sistemas para diferentes eixos de quantização de *spin*.

¹Esta definição é diferente da definida na Ref. [255], na qual há uma referência à razão entre os valores máximo e mínimo de *damping*, isto é, $\frac{\alpha_{tot}^b}{\alpha_{tot}^{[010]}} \times 100\%$.

²Para o estudo analisado, escolheu-se, na maioria das vezes, $b \equiv [110]$. Entretanto, nos casos de distorção tetragonal (“*bct-like*”), também analisou-se a anisotropia $\Delta\alpha_{tot}$ com $b \equiv [001]$.

Tabela 6.8: *Damping* total ($\alpha_{tot} \times 10^{-3}$) de um átomo típico em cada sistema (*bulk* e superfície) para os eixos de quantização [010] e [110]; também demonstrado para o eixo [001]. Os casos *bct* são foram simulados considerando-se $\frac{c}{a} = 1,15$.

Bulks			
Bulk	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$\Delta\alpha_{tot}$
Fe <i>bcc</i>	4,18	4,31	+3,1%
B2-FeCo <i>bcc</i>	2,28	2,44	+7,2%
B2-FeCo <i>bct</i>	7,76	8,85	+12,4%
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ <i>bcc</i>	3,70	4,18	+13,0%
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ <i>bct</i>	4,69	5,10	+8,7%
	α_{tot} [010]	α_{tot} [001]	$\Delta\alpha_{tot}$
B2-FeCo <i>bct</i>	7,76	10,21	+24,1%
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ <i>bct</i>	4,69	5,75	+22,6%

Superfícies			
Superfície	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$\Delta\alpha_{tot}$
Fe(100) <i>bcc</i>	3,49	3,47	-0,6%
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ (100) <i>bcc</i>	7,00	14,17	+102,4%
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ (100) <i>bct</i>	15,20	14,80	-2,6%
	α_{tot} [010]	α_{tot} [001]	$\Delta\alpha_{tot}$
VCA Fe ₅₀ Co ₅₀ (100) <i>bct</i>	15,20	15,56	+2,4%

Como se pode notar, o menor *damping* é encontrado para o eixo de magnetização fácil, [010], que contém o maior momento orbital [120]. Para o *bulk* VCA Fe₅₀Co₅₀ *bcc*, além disso, obtivemos uma pequena variação de $\sim 2\%$ para a contribuição no local ($\alpha_{onsite}^{[010]} = 8,94 \times 10^{-4}$ e $\alpha_{onsite}^{[110]} = 8,76 \times 10^{-4}$), o que implica que a anisotropia vem principalmente das contribuições não locais, em particular dos vizinhos mais próximos, como se pode ver na Fig. 6.17 (mais especificamente nos segundos vizinhos). Para comparação, no caso do Fe *bcc* $\Delta\alpha_{tot} \sim 3\%$ (com $\Delta\alpha_{onsite} \sim 0,4\%$), o que corrobora o resultado já apresentado na literatura [66] de uma pequena anisotropia de *damping* do Fe *bcc* à temperatura ambiente. Além disso, o aumento calculado em α_{tot} quando se muda da estrutura *bcc* do Fe₅₀Co₅₀ ($\frac{c}{a} = 1$) para a estrutura *bct* ($\frac{c}{a} = 1,15$) é qualitativamente consistente com o reportado por Mandal *et al.* [243], que calcularam um aumento de $\alpha_{tot} = 6,6 \times 10^{-3}$ (Fe₅₀Co₅₀ *bcc*) para $\alpha_{tot} = 17,8 \times 10^{-3}$ (Fe₅₀Co₅₀ *bct*, com $\frac{c}{a} = 1,33$).

Figura 6.17: Soma das contribuições não-locais de *damping* α_{ij} ($\times 10^{-3}$) para cada distância normalizada determinada (em função do parâmetro de rede a) do *bulk* VCA Fe₅₀Co₅₀ *bcc* nas direções de magnetização: (i) [110] (em vermelho); e (ii) [010] (em azul).

Também inspecionamos a influência da inomogeneidade química na anisotropia, considerando, como um primeiro caso natural, a liga *B2*-FeCo, onde o amortecimento médio ponderado (Eq. 6.19) foi usado. O valor de $\Delta\alpha_{tot}$ tanto para o *B2*-FeCo *bcc* ($\sim 7\%$) quanto para o VCA Fe₅₀Co₅₀ *bcc* ($\sim 13\%$) são de magnitudes semelhantes. Tanto a estrutura *B2* quanto os cálculos VCA levam a anisotropias de *damping* que são significativamente menores do que o observado nos experimentos, e parece provável que a presença de desordem na composição e/ou propriedades estruturais da liga Fe/Co são de grande importância para produzirem efeitos consideráveis na anisotropia de *damping*. Discutimos essa possibilidade logo a seguir.

Um aspecto importante para o aumento do *damping* é o papel de possíveis distorções locais na rede, como sugerido na Ref. [255]. Analisamos essa possibilidade considerando um caso hipotético de uma grande distorção no eixo c do *B2*-FeCo ordenado, de 15% (ou $\frac{c}{a} = 1,15$). Neste caso, tal como apresentado na Tabela 6.8, encontrou-se que o maior valor de $\Delta\bar{\alpha}_{tot}$ é de $\sim 24\%$, considerando-se a diferença de α_{tot} entre os eixos [010] e [001] (agora não mais isotrópico, como no caso *bcc*). Isso confirma que, de fato, as distorções do tipo *bct* atuam em favor do aumento de $\Delta\alpha_{tot}$ (e, portanto, da razão entre os valores máximos e mínimos de *damping*), embora os dados apresentados ainda não sejam suficientes para

explicar o gigantesco aumento em α_{tot} observado experimentalmente [255].

No entanto, no caso de uma liga, as distorções locais sugeridas em [255] são mais prováveis de ocorrer de uma maneira heterogênea [259], isto é, com diferentes distribuições espaciais (arranjos) de Fe/Co ao longo da amostra. A fim de verificar teoricamente a influência desta heterogeneidade, investigamos *clusters* contendo diferentes configurações atômicas de Fe/Co, embebidos em uma matriz VCA de Fe₅₀Co₅₀ (com o parâmetro de rede do Fe *bulk bcc*); distorções locais nestes *clusters* também foram consideradas, seguindo a relação $\frac{c}{a} = 1,15$. Ao todo, 10 configurações distintas foram calculadas (um exemplo é esquematizado na Fig. 6.15): 5 com um Fe como sítio de referência (Fe-centrado), e 5 com um Co como sítio de referência (Co-centrado)¹. Os *clusters* nos sistemas *bulk* foram construídos de forma a incluir os vizinhos com uma distância até $1a$ em torno de um sítio de referência, respeitando a simetria do sistema. Sendo assim, os *clusters* embebidos em um substrato *bcc* (*bulk*) contam com um total de 15 átomos, resultando em uma concentração de Fe/Co de 53%/47%, ou vice-versa. Em todos os casos, os *clusters* de FeCo foram tratados de forma autoconsistente, sendo que os parâmetros de potencial dos sítios VCA restantes (no entorno) foram fixados naqueles calculados para o Fe₅₀Co₅₀ *bulk*. Além disso, visando evitar qualquer efeito de superfície indesejado, o átomo de referência foi posicionado exatamente no centro da matriz VCA no espaço-real. Para os *clusters* no VCA Fe₅₀Co₅₀ *bulk bcc*, os valores de $\bar{\alpha}_{tot}$ foram, então, calculados como a soma das contribuições *onsite* e não-locais com um átomo central específico (Fe ou Co) – sendo tomada, então, a média dos *clusters* Fe- e Co-centrados. Os resultados obtidos de $\bar{\alpha}_{tot}$ para ambos os tipos de *cluster*, tanto na estrutura *bcc* quanto aqueles com distorção *bct*, são apresentados nas Tabelas 6.9 e 6.10, respectivamente.

Tabela 6.9: Anisotropia e *damping* total ($\times 10^{-3}$) de todos os *clusters* Fe- e Co-centrados *bcc* estudados, considerando os eixos de magnetização [010] e [110]. Os *clusters* apresentam 15 átomos de FeCo, embebidos em um meio VCA de Fe₅₀Co₅₀ *bulk bcc*. Os valores de α_{tot} levam em consideração no somatório os sítios VCA ao redor.

Co-centrados				Fe-centrados			
#	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$ \Delta\alpha_{tot} $	#	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$ \Delta\alpha_{tot} $
1	10,11	9,65	4,8%	1	2,68	2,03	32,0%
2	8,09	6,96	16,2%	2	2,49	2,05	21,5%
3	7,81	7,02	11,3%	3	2,56	1,86	37,6%
4	7,11	7,02	1,3%	4	2,45	1,79	36,9%
5	7,48	6,88	8,7%	5	2,76	2,01	37,3%
$\bar{\alpha}_{tot}$	8,12	7,51	8,1%	$\bar{\alpha}_{tot}$	2,59	1,95	32,8%

¹Nota-se que o número de *clusters* considerado é limitado na média estatística.

Tabela 6.10: Anisotropia e *damping* total ($\times 10^{-3}$) de todos os *clusters* Fe- e Co-centrados estudados, considerando os eixos de magnetização [010] e [110] e uma distorção do tipo *bct* com $\frac{c}{a} = 1,15$. Os *clusters* apresentam 15 átomos de FeCo, embebidos em um meio VCA de Fe₅₀Co₅₀ *bulk bcc*. Os valores de α_{tot} levam em consideração no somatório os sítios VCA ao redor.

Co-centrados				Fe-centrados			
#	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$ \Delta\alpha_{tot} $	#	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$ \Delta\alpha_{tot} $
1	5,85	4,37	33,9%	1	2,36	1,39	69,8%
2	5,95	4,21	41,3%	2	2,27	1,32	72,0%
3	5,88	4,35	35,2%	3	2,22	1,26	76,2%
4	5,90	4,41	33,8%	4	2,25	1,26	78,6%
5	5,86	4,34	35,0%	5	2,42	1,38	75,4%
$\bar{\alpha}_{tot}$	5,89	4,34	35,7%	$\bar{\alpha}_{tot}$	2,30	1,32	74,2%

A comparação entre os resultados das Tabelas 6.9 e 6.10 revela que o valor absoluto de α_{tot} (e $\bar{\alpha}_{tot}$) diminui para os *clusters* com distorções *bct*, embora a anisotropia de *damping* seja maior. Em todos os casos, *clusters* Fe-centrados apresentaram valores maiores de $\Delta\alpha_{tot}$. Na média, portanto, os *clusters* Fe-centrados exibiram uma anisotropia de *damping* de $\sim 33\%$ para os não-distorcidos ($\sim 74\%$ para os distorcidos), e os *clusters* Co-centrados uma anisotropia de $\sim 8\%$ para os não-distorcidos ($\sim 36\%$ para os distorcidos). Embora estes resultados demonstrem a importância das distorções locais tipo-*bct* e das contribuições não-locais à anisotropia de *damping*, ainda não são suficientes para reproduzir a enorme razão de $\sim 400\%$ entre os valores máximo e mínimo de α_{tot} [255].

Isso indica que a existência de um aumento tão pronunciado do *damping* entre as direções de magnetização [010] e [110] observado na referência [255] deve ter outras origens. Tomando como base o fato de os autores realizarem experimentos em *filmes* de Fe₅₀Co₅₀, passamos a analisar os efeitos de interface, presentes em filmes finos, bordas de grãos, falhas de empilhamento, superfícies de materiais, e materiais em geral. Essas interfaces podem influenciar as propriedades observadas, e, portanto, considerou-se estes efeitos explicitamente nos cálculos. Como um modelo, adotou-se uma superfície livre de Fe₅₀Co₅₀(100) como um caso extremo. Assim, realizamos uma série de cálculos para o Fe₅₀Co₅₀(100), em princípio utilizando a aproximação VCA. De forma análoga aos sistemas *bulk*, encontrou-se que a anisotropia de *damping* devido à contribuição *onsite* é relativamente pequena ($\Delta\alpha_{onsite} \sim 18\%$). No entanto, a quebra de simetria de inversão neste caso resulta em um elevado aumento de $\Delta\alpha_{tot}$ advindo das contribuições não-locais, particularmente de segundos-vizinhos. A anisotropia total neste caso foi $\sim 100\%$ (que corresponde a uma razão entre o máximo e o mínimo valor de *damping* de $\sim 200\%$). Um

compilado dos resultados teóricos mais relevantes é mostrado na Figura 6.18. Nota-se, pela figura, que a variação de α_{tot} para a superfície VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ é não-linear, e os menores (maiores) valores de *damping* foram obtidos para o eixo de magnetização $[010]$, $\theta = 90^\circ$ ($[110]$, $\theta = 135^\circ$).

Figura 6.18: *Damping* total em função de θ , o ângulo entre a direção de magnetização e o eixo $[001]$. Observe que $\theta = 90^\circ$ corresponde a $[010]$ e $\theta = 135^\circ$ ao eixo de magnetização $[110]$. Círculos: (vermelho, preenchido) VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ *bcc*; (amarelo, vazio) média dos 32 *clusters* (16 Fe-centrados e 16 Co-centrados), com estrutura *bcc* nas camadas de superfície e incorporadas em um meio VCA (Fig. 6.15); (preto, vazio) cálculos similares, mas com uma distorção local tipo-*bct* da rede (ver texto). Quadrados: (verde, vazio) média para o *bulk* VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc*; e (laranja, vazio) *bulk* B2-FeCo. Triângulos: (azul, vazio) dados experimentais [255] para um filme de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Pt}$ com espessura de 10 nm.

Pelos dados apresentados na Tabela 6.8, a superfície de Fe *bcc* exibe uma anisotropia desprezível de *damping* ($\sim 1\%$). De acordo com a fórmula simplificada de Kamberský (Eq. 6.13), três fatores podem alterar o valor de α_{tot} quando há a mudança de direção de magnetização: (i) o *strength* do acoplamento *spin*-órbita, ξ ; (ii) o valor do momento magnético de *spin*, m_S ; e (iii) a LDOS no nível de Fermi, $n(E_F)$ ($\Delta\alpha_{tot} \propto \Delta n(E_F)$). Nos dois primeiros casos, não se encontrou variação significativa ($\xi_{\text{Co}} = 71,0$ meV e $\xi_{\text{Fe}} = 53,5$ meV, em qualquer eixo). Portanto, diferentemente do que propõem os autores

da referência [255]¹, pode-se relacionar a anisotropia de *damping* à variação de $n(E_F)$. A fim de demonstrar a existência de uma anisotropia de $n(E_F)$, calculou-se a diferença da LDOS: para um sítio típico na primeira camada da superfície VCA Fe₅₀Co₅₀(100); total do sistema (soma de todas as LDOS); e para um sítio típico na primeira camada da superfície de Fe *bcc*, em ambos os canais de *spin*. Os gráficos resultantes são mostrados na Figura 6.19.

¹Em [255], os autores argumentam que não foi encontrada uma anisotropia em $n(E_F)$ para diferentes orientações de magnetização. Contudo, os cálculos *ab-initio* realizados nesta referência centraram-se na investigação do *bulk* de Fe₅₀Co₅₀, sendo considerada apenas a densidade de estados *total* do sistema.

Figura 6.19: Diferença na LDOS (por átomo), $\Delta n(E)$, entre as direções de magnetização [010] e [110], para ambos os canais de *spin* em(na): (a) camada mais externa, próxima ao vácuo, em uma superfície de Fe *bcc*; (b) camada mais externa, próxima ao vácuo, em uma superfície VCA Fe₅₀Co₅₀(100) *bcc*; e (c) todas as camadas somadas no caso VCA Fe₅₀Co₅₀(100) *bcc*.

Vê-se, portanto, que, embora a quantidade $\Delta n(E)$ apresente algumas oscilações para $E \neq E_F$, esta só exibe um valor não-desprezível em E_F no canal de *spin-down* para a superfície VCA Fe₅₀Co₅₀(100), quando se considera um sítio típico na camada mais externa (próxima ao vácuo). Portanto, o surgimento de uma elevada anisotropia de *damping* no

sistema VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ está, de fato, relacionado à diferença na densidade local de estados no nível de Fermi, que corrobora com os resultados anteriores. Interessante também notar que, ao se considerar a LDOS *total* da superfície VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$, $\Delta n(E_F) \rightarrow 0$ (Fig. 6.19(c)), tal como foi verificado em [255].

Além da relação $\Delta\alpha_{tot} \propto \Delta n(E_F)$, uma importante indicação da Fig. 6.19 é que o efeito vem sobretudo da camada mais externa da superfície – justamente a mais influenciada pelos efeitos da quebra de simetria de inversão. Essa observação é demonstrada por uma inspeção camada-por-camada da contribuição *intralayer* ao *damping*, cujos valores estão na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: *Damping intralayer* total ($\alpha_{tot} \times 10^{-3}$) e anisotropia $\Delta\alpha_t$ (Eq. 6.27), de um átomo típico (cálculos com aproximação VCA) em cada camada da superfície $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ *bcc*, para as direções de magnetização [010] e [110]. Em cada linha, a soma de todos α_{ij} é considerada. Camada “1” denota a mais externa, próxima à região de vácuo, e as camadas 2 – 5 denotam as adjacentes, e mais profundas.

Camada	α_{tot} [010]	α_{tot} [110]	$\Delta\alpha_{tot}$
1	7,00	14,17	+102,4%
2	1,28	1,16	−9,4%
3	2,83	3,30	+16,6%
4	2,18	1,99	−8,7%
5	2,54	2,53	−0,4%
Total	—	—	+100,5%
Camadas 2 – 5	—	—	−1,9%

As camadas mais profundas da superfície exibem um comportamento quase oscilatório de $\Delta\alpha_{tot}$, semelhante à mencionada na referência [67], e às oscilações de Friedel usualmente obtidas para os momentos magnéticos na superfície. Como esperado pelos resultados da LDOS, essas camadas mais profundas do sistema sofrem menos a influência da quebra de simetria de inversão. No entanto, a elevada anisotropia que surge da camada mais externa, como um efeito de superfície, concorda com o observado por Chen *et al.* [247] para o $\text{Fe}/\text{GaAs}(001)$, em que a anisotropia de *damping* desaparece com o aumento da espessura do filme de Fe (ou seja, α_{tot} se torna cada vez mais anisotrópico quanto mais fino é o filme).

Como uma última etapa de investigação, prosseguimos com o estudo do impacto das distorções tipo-*bct* na superfície. Para isso, inicialmente foram construídos 32 diferentes *clusters* contendo 10 átomos¹, todos com a estrutura *bcc*, embutidos na superfície VCA $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ (Fig. 6.15(b)), sendo 16 Fe-centrados e 16 Co-centrados. Neste caso,

¹Na distância máxima de $1a$ em torno de um sítio de referência.

foi possível equilibrar uma concentração Fe/Co de exatamente 50%/50%. Alterando a direção de magnetização, encontrou-se uma variação no *damping* de $\alpha_{tot}^{[010]} = 7,44 \times 10^{-3}$ para $\alpha_{tot}^{[110]} = 11,79 \times 10^{-3}$ (ou $\Delta\alpha_{tot} \sim 58\%^1$). Um resumo dos resultados obtidos para os 32 *clusters* não-distorcidos na superfície é apresentado na Fig. 6.20: Co-centrados na Fig. 6.20(a) e Fe-centrados na Fig. 6.20(b).

Uma elevada diferença dos valores α_{tot} é verificada de *cluster* para *cluster*, dependendo da distribuição espacial das espécies atômicas. É claro, pelos gráficos da Fig. 6.20, que α_{tot} é maior quando há mais átomos de Fe na camada mais externa da superfície, cercando o sítio de referência. Essa correlação pode ser vista pelos números em parêntesis acima de cada símbolo azul. Além disso, pela análise da mesma figura, o *damping* de ambos *clusters* Fe- e Co-centrados é maior quando o eixo principal de magnetização é paralelo à direção [110]. Já no *Inset* da Fig. 6.20, nota-se uma forte correlação entre a contribuição α_{onsite} e a LDOS no nível de Fermi do sítio central. Como uma observação geral, a comparação entre α_{tot} e α_{onsite} permite concluir que a vizinhança influencia não apenas a estrutura eletrônica local do átomo de referência, mas também provoca uma significativa mudança nos termos não-locais para o *damping*, α_{ij} , particularmente para a direção [110].

Partindo para as distorções do tipo *bct* na superfície, considerou-se agora $\frac{c}{a} = 1,09$ ². Convergida a superfície *bct* na aproximação VCA, encontrou-se uma variação no *damping* de $\alpha_{tot}^{[010]} = 8,94 \times 10^{-3}$ para $\alpha_{tot}^{[110]} = 15,68 \times 10^{-3}$ (ou $\Delta\alpha_{tot} \sim 75\%$). Aqui, novamente, um dos efeitos da distorção tipo-*bct* é o aumento do *damping* absoluto, nas duas direções de magnetização. Isso ocorre, essencialmente, por uma amplificação na contribuição *onsite*, que passa de $\alpha_{onsite}^{[010]} = 7,4 \times 10^{-3}$ (não-distorcido) para $\alpha_{onsite}^{[010]} = 9,5 \times 10^{-3}$ (distorcido), e de $\alpha_{onsite}^{[110]} = 8,7 \times 10^{-3}$ (não-distorcido) para $\alpha_{onsite}^{[110]} = 11,7 \times 10^{-3}$ (distorcido), permanecendo as contribuições não-locais bastante similares em ambos os casos. Finalmente, utilizando os mesmos 32 *clusters*, mas considerando a mesma distorção $\frac{c}{a} = 1,09$ nos primeiros vizinhos em torno do átomo central, encontrou-se uma variação no *damping* de $\alpha_{tot}^{[010]} = 10,03 \times 10^{-3}$ para $\alpha_{tot}^{[110]} = 14,86 \times 10^{-3}$ ($\Delta\alpha_{tot} \sim 48\%$). Um resumo dos principais resultados de anisotropia de *damping* obtidos para estes e outros sistemas analisados está na Tabela 6.12.

¹Destaca-se, aqui, que a quantidade de *clusters* considerados é limitada na estatística.

²A porcentagem de distorção para os *clusters* na superfície, de 9%, foi menor que a assumida para o *bulk*, de 15%, por limitação do método. Para relaxações maiores que 9% na superfície, a matriz de estrutura não podia ser satisfatoriamente calculada.

Figura 6.20: *Damping* para as direções de magnetização [010] (círculos pretos vazios) e [110] (círculos azul-escuro preenchidos) para diferentes tipos de *clusters* $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ *bcc* contendo 10 átomos, embutidos em um substrato $\text{VCA } \text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}(100)$ *bcc* e sem qualquer distorção ao redor do átomo de referência (para o qual α_{tot} e α_{onsite} são mostrados). *Clusters* do tipo (a) Co-centrados e (b) Fe-centrados. As quantidades de átomos de Fe na camada mais externa (próxima ao vácuo) são indicadas pelos números em parêntesis, e os resultados foram ordenados de forma que os maiores valores de *damping* aparecessem mais à esquerda. *Insets*: α_{onsite} para as orientações de magnetização [010] (círculos vermelhos vazios) e [110] (círculos azuis preenchidos), e a sua correspondente densidade local de estados no nível de Fermi, $n(E_F)$ (triângulos verdes vazios e preenchidos), no átomo central (localizado na camada mais externa) para ambos os tipos de *clusters*.

Tabela 6.12: Resumo dos principais resultados de anisotropia de *damping* obtidos nos sistemas Fe₅₀Co₅₀: liga pura ordenada (*B2*); liga pura aleatória *bulk* (VCA); *bulk bcc* com ordenamento de curto-alcance (OCA), isto é, com *clusters* embebidos (veja a Tabela 6.9); *bulk* com *clusters* distorcidos (tipo-*bct*) inseridos (Tabela 6.10); e cálculos de superfície, no modo pristino (puro) e com *clusters* explícitos embebidos (superfície + distorção). A razão máxima-mínima do *damping*, de acordo com a referência [255], é dada por: $\frac{\alpha_{tot}^{[110]}}{\alpha_{tot}^{[010]}} \times 100\%$.

Estrutura	$\Delta\alpha_{tot}$	Razão máx-min
Liga ordenada <i>bcc</i>	7,2%	107,2%
Liga ordenada <i>bct</i>	24,1%	124,1%
Liga aleatória <i>bcc</i>	13%	113%
Liga aleatória <i>bct</i>	22,6%	122,6%
Liga aleatória + OCA	14,9%	114,9%
Liga aleatória + OCA + Distorção	47,2%	147,2%
Superfície (camada externa)	102,4%	202,4%
Superfície (camada ext.) + Distorção	75,4%	175,4%
10-nm Co ₅₀ Fe ₅₀ /Pt [255] (exp.)	281,3%	381,3%

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e magnéticas, bem como a dinâmica de *spins*, de diversos sistemas *bulk* e superfícies. Estes estudos foram pautados em métodos que são, em conjunto e atualmente, o estado-da-arte na investigação do magnetismo em escala nanométrica: o RS-LMTO-ASA (cálculo da estrutura eletrônica no espaço-real), e o UppASD (cálculo da dinâmica de *spins* baseada no formalismo LLG).

Embora parte dos resultados tenha focado em casos concretos, como as superfícies de Pd/Fe/Ir(111), Pd/Co/Ir(111), Fe₅₀Co₅₀(100), entre outras, um importante avanço deste trabalho foi o desenvolvimento teórico e/ou a implementação computacional de parâmetros como: o *damping* no espaço-real, a carga topológica q , a interação de DM como função da energia, e um método para se considerar defeitos em superfícies no contexto do UppASD. Cada um destes desenvolvimentos exigiu uma quantidade relevante de testes para certificar sua usabilidade em novos problemas; em particular, os testes relativos à implementação do *damping* são apresentados de forma detalhada, explorando os seus mais variados aspectos. Neste sentido, cabe também ressaltar que tanto o cálculo de *damping* de maneira local (por exemplo, em sistemas nanoestruturados), quanto o cálculo de dinâmica de *spins* considerando defeitos em superfícies são – no melhor conhecimento da literatura – inéditos, e abrem novos caminhos para uma compreensão mais aprofundada do magnetismo em sistemas heterogêneos e/ou contendo impurezas.

Dois dos sistemas estudados foram as multicamadas de Pd/Fe/Ir(111) e Pd/Co/Ir(111), para os quais o interesse era investigar as origens de uma rede de *skyrmions* na primeira. No caso do sistema Pd/Fe/Ir(111), obteve-se que o estado fundamental é caracterizado por um arranjo não-colinear de *spins*, no qual ambas as interações isotrópica (de troca) e anisotrópica (de DM) apresentam participações igualmente importantes. De fato, a partir

dos cálculos com o pacote UppASD, verificamos que o estado fundamental da camada de Fe é constituído por espirais de *spin* com comprimento de onda $\lambda \sim 10,7$ nm, em boa concordância com trabalhos experimentais e teóricos previamente publicados. Encontrou-se que uma das principais origens desse estado não-colinear de menor energia é a significativa frustração magnética induzida pela competição FM-AFM entre as interações de troca de pares de átomos Fe-Fe. Dentre elas, podemos destacar o acoplamento entre terceiros vizinhos (a $\sim 5,43$ Å de distância), negativo e com magnitude de $\sim 17\%$ da interação entre primeiros vizinhos. Como foi demonstrado por meio de cálculos não-colineares sem considerar o efeito do acoplamento *spin*-órbita, essa frustração magnética não é suficiente, sozinha, para conduzir o sistema Pd/Fe/Ir(111) a uma solução não-colinear como mínimo global, mas diferentes estados cujos momentos de *spin* desviam-se do arranjo colinear foram encontrados como soluções metaestáveis. Por sua vez, as fortes interações de DM contribuem para a emergência de uma configuração em espiral de *spin* como estado fundamental do sistema, sobretudo porque os acoplamentos de primeiros vizinhos Fe-Fe mostraram-se quase paralelos à superfície de Ir(111), atuando em favor da rotação local dos momentos de *spin* na direção *in-plane*.

Ainda sobre a bicamada de Pd/Fe/Ir(111), obtivemos um diagrama de fases baseado na carga topológica total Q do sistema, bem como nos pontos de inflexão associados às susceptibilidades magnéticas $\chi(T)$, que indicam as temperaturas críticas T_c nas quais se verificam transições de fase. A partir desses resultados, sugerimos que no intervalo de $1 \text{ T} \lesssim B \lesssim 3 \text{ T}$ para campos magnéticos externos B aplicados (e sendo $T < T_c$), a camada de Fe apresenta uma configuração caracterizada por redes de *skyrmions*, nas quais tanto o tamanho quanto o formato dessas estruturas magnéticas e sua distância variam com a intensidade do campo. Mais especificamente, verificamos que os *skyrmions* passam de um formato elíptico para circular com o aumento de B , diminuindo o tamanho de seu eixo maior. Por outro lado, também à medida em que B aumenta, a rede de *skyrmions* torna-se cada vez mais esparsa – indicando, portanto, uma transição suave para o estado FM (com $B > 3 \text{ T}$), devido à saturação da magnetização. Para temperaturas aproximadamente superiores aos valores de T_c calculados para cada valor de B , o sistema torna-se paramagnético.

Por sua vez, a bicamada de Pd/Co/Ir(111), embora já tenha sido observada anteriormente como um sistema que apresenta um estado fundamental FM, demonstrou possuir requisitos que a literatura classifica como importantes para a emergência de um magnetismo não-colinear. Dentre elas, podemos citar um forte acoplamento de DM entre primeiros vizinhos Co-Co e inclusive para vizinhanças mais distantes, exibindo um comportamento de longo alcance mediado pelos elétrons de condução do Co através das bandas $5d$ do

Ir. Entretanto, como esperado, nossos cálculos de primeiros princípios e as simulações de dinâmica de *spin* para esse sistema sempre resultaram em uma configuração FM. A partir de um entendimento mais amplo de sua estrutura eletrônica, verificamos que, ao contrário da bicamada de Pd/Fe/Ir(111), não se observa uma frustração magnética significativa baseada na competição FM-AFM entre as interações de troca $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$. Além disso, as interações de DM demonstram possuir condições desfavoráveis para o surgimento de uma não-colinearidade nos momentos de *spin*, haja vista que, por exemplo, o vetor $\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}$ de primeiros vizinhos direciona-se quase perpendicularmente ao plano de superfície (*out-of-plane*). Uma análise angular mostrou que, sendo a configuração de menor energia dos *spins* FM, a magnitude do produto vetorial ($\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j$) tende a zero, praticamente anulando o termo de DM na Hamiltoniana de *spin*.

Utilizando a mesma metodologia (RS-LMTO-ASA + UppASD), também foram analisadas outras multicamadas magnéticas limpas, com o intuito de encontrar propriedades interessantes e/ou comuns para o surgimento (ou não) de *skyrmions* nestes sistemas. A partir dos resultados obtidos, encontramos duas conclusões relevantes: (i) os substratos com estrutura *fcc*(111) demonstraram uma maior chance de apresentar *skyrmions* em seu diagrama de fase (Pd/Fe/Ir(111), Co/Ni/Cu(111), Ni/Ir_n/Pt(111), e Fe/Rh/Ir(111)), e sugere-se que há uma relação deste fato com a falta de regras específicas de Moriya para os vetores DM neste tipo de superfície; e (ii) nos sistemas AFM (que não apresentaram *skyrmions*), a evolução da configuração de espiral de *spin* para um estado de Néel é devida, entre outros fatores, ao aumento da magnitude AFM da interação $\mathcal{J}_{ij}$ e da relação $\frac{\mathcal{J}}{|\mathbf{D}|}$ entre primeiros vizinhos Fe-Fe ou Mn-Mn.

Após a implementação do *damping* no espaço-real, tratou-se de calculá-lo para sistemas inéditos. Em um primeiro momento, e com o objetivo de verificar a influência de defeitos 4d e 5d em α_{tot} e α_{onsite} , comparou-se o *damping* calculado para a superfície pura de Pd/Fe/Ir(111) (cuja estrutura eletrônica já havia sido explorada) com aquele calculado para o mesmo sistema contendo defeitos de Pd, Ir e algumas terras-raras. Essa comparação permitiu constatar que elementos com elevada interação *spin*-órbita (por exemplo, o Ir) aumentam localmente o *damping* na camada de Fe (sobretudo em α_{tot}), indicando que há uma dissipação maior de energia na dinâmica de *spins* naquele local (i.e., um menor tempo de precessão). Isso pode estar relacionado, então, ao fato de estes defeitos serem centros de *pinning* de estruturas magnéticas, tais como *skyrmions*.

Em um segundo momento, investigou-se a recente e importante observação de uma anisotropia gigante de *damping* para a superfície de Fe₅₀Co₅₀(100) [255]. Os resultados teóricos obtidos neste trabalho demonstraram, em geral, uma elevada anisotropia de α_{tot}

quando a magnetização varia entre as direções $[010]$ e $[110]$ – de até 200% na razão entre os valores máximo e mínimo de *damping*. Os resultados demonstram que essa elevada anisotropia vem particularmente da camada mais externa (próxima ao vácuo). Outras origens foram também exploradas, primordialmente relacionadas à presença de interfaces, composição da liga e distorções na estrutura local. Encontrou-se que: (i) a presença de Co introduz um elevado *spin*-órbita e pode localmente modificar os termos de *damping* não-locais (α_{ij}); (ii) a aleatoriedade de Co na liga pode aumentar modestamente a anisotropia como um efeito direto da possível existência de regiões com concentração maior de Co; (iii) na superfície, a distribuição das espécies de Fe/Co aumenta o *damping* quando mais átomos de Fe estão presentes na camada mais externa; e (iv) a existência de distorções tetragonais ("bct-like") locais atua em favor do aumento dos valores absolutos de α_{tot} , sobretudo modificando o α_{onsite} do átomo de referência.

O momento atual é promissor para o estudo do magnetismo em escala nanométrica, uma vez que experimentos surgem, constantemente, com novos efeitos e fenômenos observados e de potencial aplicação no desenvolvimento de dispositivos baseados em *spintrônica*. Em particular, uma nova área desponta como um importante caminho para a gravação magnética: a *skyrmionica*. E, no contexto destas estruturas de *spins*, o *damping* surge como um relevante parâmetro de controle dinâmico. Os resultados apresentados nesta tese, bem como as implementações realizadas, abrem caminho para um conhecimento mais aprofundado das origens e dinâmica de *skyrmions* em sistemas metálicos, e dos mecanismos responsáveis pelo *damping* e sua anisotropia, permitindo avanços em direção ao desenho racional de novos dispositivos de gravação de informação, fundamentais em nosso cotidiano.

Bibliografia

- [1] J. Hirschenberger, *Geschichte der Philosophie* (Verlag Herder, 1980).
- [2] G. Reiss and A. Hütten, [Nat. Mater. **4**, 725 \(2005\)](#).
- [3] J. Liu, T. Xia, S. Wang, G. Yang, B. Dong, C. Wang, Q. Ma, Y. Sun, and R. Wang, [Nanoscale **8**, 11432 \(2016\)](#).
- [4] C. Antoniak, M. E. Gruner, M. Spasova, A. V. Trunova, F. M. Römer, A. Warland, B. Krumme, K. Fauth, S. Sun, P. Entel, M. Farle, and H. Wende, [Nat. Commun. **2**, 528 \(2011\)](#).
- [5] C. Bergemann, D. Müller-Schulte, J. Oster, L. à Brassard, and A. S. Lübke, [J. Magn. Magn. Mater. **194**, 45 \(1999\)](#).
- [6] L. Gao, J. Zhuang, L. Nie, J. Zhang, Y. Zhang, N. Gu, T. Wang, J. Feng, D. Yang, S. Perrett, and X. Yan, [Nat. Nanotechnol. **2**, 577 \(2007\)](#).
- [7] A. Varela, G. Oliveira, F. Souza Jr., C. Rodrigues, and M. Costa, [Polym. Eng. Sci. **53**, 44 \(2013\)](#).
- [8] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, [Science **332**, 1062 \(2011\)](#).
- [9] I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P.-J. Zermatten, M. V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl, and P. Gambardella, [Nature **476**, 189 \(2011\)](#).
- [10] A. Fert, [Rev. Mod. Phys. **80**, 1517 \(2008\)](#).
- [11] P. A. Grünberg, [Rev. Mod. Phys. **80**, 1531 \(2008\)](#).
- [12] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, and E. E. Fullerton, [J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R157 \(2002\)](#).
- [13] R. Wiesendanger, [Rev. Mod. Phys. **81**, 1495 \(2009\)](#).

- [14] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, [Phys. Rev. Lett. **56**, 930 \(1986\)](#).
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, [Phys. Rev. Lett. **49**, 57 \(1982\)](#).
- [16] C. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, [Phys. Rev. B **42**, 7262 \(1990\)](#).
- [17] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, [Phys. Rev. B **50**, 12672 \(1994\)](#).
- [18] C. Walter, [Sci. Am. **293**, 32](#).
- [19] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1985).
- [20] F. Bloch, [Z. Phys. **57**, 545 \(1929\)](#).
- [21] S. A. Wolf, [Science **294**, 1488 \(2001\)](#).
- [22] R. Duine, [Nat. Nanotechnol. **8**, 800 \(2013\)](#).
- [23] N. S. Kiselev, A. N. Bogdanov, R. Schäfer, and U. K. Rößler, [J. Phys. D.: Appl. Phys. **44**, 392001 \(2011\)](#).
- [24] F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, [Science **330**, 1648 \(2010\)](#).
- [25] A. Rosch, [Nat. Nanotechnol. **8**, 160 \(2013\)](#).
- [26] T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, [Nat. Phys. **8**, 301 \(2012\)](#).
- [27] X. Zhang, G. P. Zhao, H. Fangohr, J. P. Liu, W. X. Xia, J. Xia, and F. J. Morvan, [Sci. Rep. **5**, 7643 \(2015\)](#).
- [28] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, [Science **320**, 190 \(2008\)](#).
- [29] F. Ummelen, H. Swagten, and B. Koopmans, [Sci. Rep. **7**, 833 \(2017\)](#).
- [30] S. Emori, U. Bauer, S.-M. Ahn, E. Martinez, and G. S. D. Beach, [Nat. Mater. **12**, 611 \(2013\)](#).
- [31] M. Hayashi, L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner, and S. S. P. Parkin, [Science **320**, 209 \(2008\)](#).
- [32] R. N. Igarashi, I. P. Miranda, L. T. F. Eleno, A. B. Klautau, and H. M. Petrilli, [J. Phys.: Condens. Matter **28**, 326001 \(2016\)](#).

- [33] S. Lounis, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 273201 (2014).
- [34] M. M. Bezerra-Neto, M. S. Ribeiro, B. Sanyal, A. Bergman, R. B. Muniz, O. Eriksson, and A. B. Klautau, *Sci. Rep.* **3**, 3054 (2013).
- [35] S.-H. Phark, J. Fischer, M. Corbetta, D. Sander, K. Nakamura, and J. Kirschner, *Nat. Commun.* **5**, 5183 (2014).
- [36] R. Cardias, M. M. Bezerra-Neto, M. S. Ribeiro, A. Bergman, A. Szilva, O. Eriksson, and A. B. Klautau, *Phys. Rev. B* **93**, 014438 (2016).
- [37] S. Lounis, P. H. Dederichs, and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107204 (2008).
- [38] S. Holzberger, T. Schuh, S. Blügel, S. Lounis, and W. Wulfhekkel, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157206 (2013).
- [39] R. N. Igarashi, A. B. Klautau, R. B. Muniz, B. Sanyal, and H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B* **85**, 014436 (2012).
- [40] M. S. Ribeiro, G. B. Corrêa Jr., A. Bergman, L. Nordström, O. Eriksson, and A. B. Klautau, *Phys. Rev. B* **83**, 014406 (2011).
- [41] S. Krause and R. Wiesendanger, *Nat. Mater.* **15**, 493 (2016).
- [42] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
- [43] R. Tomasello, E. Martinez, R. Zivieri, L. Torres, M. Carpentieri, and G. Finocchio, *Sci. Rep.* **4**, 6784 (2015).
- [44] J. Sampaio, V. Cros, S. Rohart, A. Thiaville, and A. Fert, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 839 (2013).
- [45] W. Kang, Y. Huang, C. Zheng, W. Lv, N. Lei, Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhou, and W. Zhao, *Sci. Rep.* **6**, 23164 (2016).
- [46] S. Heinze, K. Von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Nat. Phys.* **7**, 713 (2011).
- [47] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619 (1928).
- [48] I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [49] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).

- [50] M. Bode, M. Heide, K. Von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel, and R. Wiesendanger, *Nature* **447**, 190 (2007).
- [51] A. H. MacDonald, S. M. Girvin, and D. T. Yoshioka, *Phys. Rev. B* **37**, 9753 (1988).
- [52] N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel, J. E. Bickel, B. Wolter, K. von Bergmann, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Science* **341**, 636 (2013).
- [53] L. Rózsa, E. Simon, K. Palotás, L. Udvardi, and L. Szunyogh, *Phys. Rev. B* **93**, 024417 (2016).
- [54] E. Simon, K. Palotás, L. Rózsa, L. Udvardi, and L. Szunyogh, *Phys. Rev. B* **90**, 094410 (2014).
- [55] N. Romming, A. Kubetzka, C. Hanneken, K. von Bergmann, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 177203 (2015).
- [56] L. Rózsa, A. Deák, E. Simon, R. Yanes, L. Udvardi, L. Szunyogh, and U. Nowak, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 157205 (2016).
- [57] U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, *Nature* **442**, 797 (2006).
- [58] R. Lizárraga, L. Nordström, L. Bergqvist, A. Bergman, E. Sjöstedt, P. Mohn, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107205 (2004).
- [59] C. Hanneken, F. Otte, A. Kubetzka, B. Dupé, N. Romming, K. von Bergmann, R. Wiesendanger, and S. Heinze, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 1039 (2015).
- [60] B. Dupé, M. Hoffmann, C. Paillard, and S. Heinze, *Nat. Commun.* **5**, 4030 (2014).
- [61] L. V. Dzemiantsova, M. Hortamani, C. Hanneken, A. Kubetzka, K. von Bergmann, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **86**, 094427 (2012).
- [62] V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon, M. Van Schilfgaarde, and D. Kuznezov, *Phys. Rev. B* **54**, 1019 (1996).
- [63] T. L. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).
- [64] C. Etz, M. Costa, O. Eriksson, and A. Bergman, *Phys. Rev. B* **86**, 224401 (2012).
- [65] H. Ebert, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 066603 (2011).
- [66] S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, G. Woltersdorf, and H. Ebert, *Phys. Rev. B* **87**, 014430 (2013).

- [67] D. Thonig and J. Henk, [New J. Phys.](#) **16**, 013032 (2014).
- [68] I. Turek, J. Kudrnovský, and V. Drchal, [Phys. Rev. B](#) **92**, 214407 (2015).
- [69] P. Rocha-Rodrigues, S. S. M. Santos, G. N. P. Oliveira, T. Leal, I. P. Miranda, A. M. Santos, J. G. Correia, L. V. C. Assali, H. M. Petrilli, J. P. Araújo, and A. M. L. Lopes, [Phys. Rev. B](#) **102**, 104115 (2020).
- [70] M. L. Marcondes, S. S. M. Santos, I. P. Miranda, P. Rocha-Rodrigues, L. V. C. Assali, A. M. L. Lopes, J. P. Araujo, and H. M. Petrilli, [J. Mater. Chem. C](#) **8**, 14570 (2020).
- [71] P. Rocha-Rodrigues, S. S. M. Santos, I. P. Miranda, G. N. P. Oliveira, J. G. Correia, L. V. C. Assali, H. M. Petrilli, J. P. Araújo, and A. M. L. Lopes, [Phys. Rev. B](#) **101**, 064103 (2020).
- [72] A. I. Akhiezer *et al.*, *Spin Waves* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968).
- [73] P. Weiss, [J. Phys. Théorique Appliquée](#) **6**, 661 (1907).
- [74] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998).
- [75] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction* (Springer, 2003).
- [76] R. N. Igarashi, *Estudo teórico de nanoestruturas magnéticas em superfícies metálicas*, [Ph.D. thesis](#), Universidade de São Paulo (2012).
- [77] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, [J. Magn. Magn. Mater.](#) **67**, 65 (1987).
- [78] E. C. Stoner, [Proc. Math. Phys. Eng. Sci.](#) **169**, 339 (1939).
- [79] A. B. Klautau, *Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr*, [Master's thesis](#), Universidade de São Paulo (1995).
- [80] P. W. Andersen, *Solid State Physics, Vol. 14*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1963) p. 99.
- [81] C. Zener, [Phys. Rev.](#) **81**, 440 (1951).
- [82] C. Zener, [Phys. Rev.](#) **82**, 403 (1951).
- [83] H. Häffner, [Nature](#) **465**, 555 (2010).

- [84] H. T. Diep, ed., *Frustrated Spin Systems* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004).
- [85] P. A. M. Dirac, [Proc. R. Soc. A **117**, 610 \(1928\)](#).
- [86] L. D. Landau *et al.*, *Statistical Physics* (Pergamon Press Ltd., 1980).
- [87] P. W. Anderson, [Phys. Rev. **115**, 2 \(1959\)](#).
- [88] A. B. Butenko, A. A. Leonov, A. N. Bogdanov, and U. K. Rößler, [Phys. Rev. B **80**, 134410 \(2009\)](#).
- [89] M. Heide, G. Bihlmayer, and S. Blügel, [Physica B Condens. Matter **404**, 2678 \(2009\)](#).
- [90] M. Menzel, Y. Mokrousov, R. Wieser, J. E. Bickel, E. Vedmedenko, S. Blügel, S. Heinze, K. von Bergmann, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, [Phys. Rev. Lett. **108**, 197204 \(2012\)](#).
- [91] S. Polesya, S. Mankovsky, S. Bornemann, D. Ködderitzsch, J. Minár, and H. Ebert, [Phys. Rev. B **89**, 184414 \(2014\)](#).
- [92] M. Heide, G. Bihlmayer, and S. Blügel, [Phys. Rev. B **78**, 140403 \(2008\)](#).
- [93] A. Fert, [Mater. Sci. Forum **59-60**, 439 \(1990\)](#).
- [94] T. H. R. Skyrme, [Proc. R. Soc. A **260**, 127 \(1961\)](#).
- [95] A. Fert, V. Cros, and J. Sampaio, [Nat. Nanotechnol. **8**, 152 \(2013\)](#).
- [96] R. Wiesendanger, [Nat. Rev. Mater. **1**, 16044 \(2016\)](#).
- [97] M. Ezawa, [Phys. Rev. Lett. **105**, 197202 \(2010\)](#).
- [98] A. Fert, N. Reyren, and V. Cros, [Nat. Rev. Mater. **2**, 17031 \(2017\)](#).
- [99] S. Seki and M. Mochizuki, *Skyrmions in Magnetic Materials*, SpringerBriefs in Physics (Springer International Publishing, 2016).
- [100] C. Moreau-Luchaire, C. Moutafis, N. Reyren, J. Sampaio, N. Van Horne, C. a. F. Vaz, K. Bouzehouane, K. Garcia, C. Deranlot, P. Warnicke, P. Wohlhüter, J. M. George, J. Raabe, V. Cros, and A. Fert, [Nat. Nanotechnol. **11**, 444 \(2016\)](#).
- [101] A. A. Abrikosov, [Rev. Mod. Phys. **76**, 975 \(2004\)](#).

- [102] J. Brede, N. Atodiresei, V. Caciuc, M. Bazarnik, A. Al-Zubi, S. Blügel, and R. Wiesendanger, [Nat. Nanotechnol. **9**, 1018 \(2014\)](#).
- [103] A. Brataas, A. D. Kent, and H. Ohno, [Nat. Mater. **11**, 372 \(2012\)](#).
- [104] J. Slonczewski, [J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 \(1996\)](#).
- [105] X. Zhang, M. Ezawa, and Y. Zhou, [Sci. Rep. **5**, 9400 \(2015\)](#).
- [106] J. Zang, M. Mostovoy, J. H. Han, and N. Nagaosa, [Phys. Rev. Lett. **107**, 136804 \(2011\)](#).
- [107] C. Pfleiderer and A. Rosch, [Nature **465**, 880 \(2010\)](#).
- [108] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, [Nature **465**, 901 \(2010\)](#).
- [109] M. Hervé, B. Dupé, R. Lopes, M. Böttcher, M. D. Martins, T. Balashov, L. Gerhard, J. Sinova, and W. Wulfhekel, [Nat. Commun. **9**, 1015 \(2018\)](#).
- [110] W. Jiang, P. Upadhyaya, W. Zhang, G. Yu, M. B. Jungfleisch, F. Y. Fradin, J. E. Pearson, Y. Tserkovnyak, K. L. Wang, O. Heinonen, S. G. E. te Velthuis, and A. Hoffmann, [Science **349**, 283 \(2015\)](#).
- [111] J. E. Hirsch, [Phys. Rev. Lett. **83**, 1834 \(1999\)](#).
- [112] A. Chacon, L. Heinen, M. Halder, A. Bauer, W. Simeth, S. Mühlbauer, H. Berger, M. Garst, A. Rosch, and C. Pfleiderer, [Nat. Phys. **14**, 936 \(2018\)](#).
- [113] B. Berg and M. Lüscher, [Nucl. Phys. B **190**, 412 \(1981\)](#).
- [114] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press Inc., New York, 2001).
- [115] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism* (Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, Germany, 2009).
- [116] O. Šipr, S. Bornemann, J. Minár, and H. Ebert, [Phys. Rev. B **82**, 174414 \(2010\)](#).
- [117] O. Šipr, S. Bornemann, H. Ebert, S. Mankovsky, J. Vackář, and J. Minár, [Phys. Rev. B **88**, 064411 \(2013\)](#).
- [118] X. Wang, R. Wu, D.-s. Wang, and A. J. Freeman, [Phys. Rev. B **54**, 61 \(1996\)](#).
- [119] P. Bruno, [Phys. Rev. B **39**, 865\(R\) \(1989\)](#).

- [120] D. C. M. Rodrigues, A. B. Klautau, A. Edström, J. Rusz, L. Nordström, M. Pereiro, B. Hjörvarsson, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **97**, 224402 \(2018\)](#).
- [121] C. Andersson, B. Sanyal, O. Eriksson, L. Nordström, O. Karis, D. Arvanitis, T. Konishi, E. Holub-Krappe, and J. H. Dunn, [Phys. Rev. Lett. **99**, 177207 \(2007\)](#).
- [122] M. Born and R. Oppenheimer, [Ann. Phys. **389**, 457 \(1927\)](#).
- [123] P. Hohenberg and W. Kohn, [Phys. Rev. **136**, B864 \(1964\)](#).
- [124] W. Kohn *et al.*, [Phys. Rev. **140**, A1133 \(1965\)](#).
- [125] H. L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure* (Springer-Verlag, 1984).
- [126] J. D. M. Vianna *et al.*, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [127] U. von Barth and L. Hedin, [J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 \(1972\)](#).
- [128] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, [Phys. Rev. B **13**, 4274 \(1976\)](#).
- [129] K. Capelle, [Brazilian J. Phys. **36**, 1318 \(2006\)](#).
- [130] O. K. Andersen and O. Jepsen, [Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 \(1984\)](#).
- [131] O. K. Andersen *et al.*, *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, North Holland, Amsterdam, 1985).
- [132] H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, [Phys. Rev. B **48**, 7148 \(1993\)](#).
- [133] P. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. Methfessel, [Phys. Rev. B **44**, 13283 \(1991\)](#).
- [134] S. Frota-Pessôa, [Phys. Rev. B **46**, 14570 \(1992\)](#).
- [135] R. Haydock, *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980).
- [136] N. Beer and D. G. Pettifor, *The Electronic Structure of Complex Systems*, edited by W. Temmermann and P. Phariseau (Plenum Press, New York, 1984).
- [137] S. Ferreira, *Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição*, Master's thesis, Universidade de São Paulo (1989).
- [138] A. B. Klautau, *Cálculos Ab Initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais*, [Ph.D. thesis](#), Universidade de São Paulo (2000).

- [139] R. N. Nogueira and H. M. Petrilli, [Phys. Rev. B](#) **60**, 4120 (1999).
- [140] S. Frota-Pessôa and A. B. Klautau, [Int. J. Mod. Phys. B](#) **20**, 5281 (2006).
- [141] I. P. Miranda, *Propriedades magnéticas de trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em $\text{Pt}(111)$* , [Master's thesis](#), Universidade de São Paulo (2016).
- [142] S. Frota-Pessôa, L. A. De Mello, H. M. Petrilli, and A. B. Klautau, [Phys. Rev. Lett.](#) **71**, 4206 (1993).
- [143] R. N. Igarashi, M. M. Bezerra-Neto, L. T. F. Eleno, A. Bergman, A. B. Klautau, O. Eriksson, and H. M. Petrilli, [J. Phys.: Condens. Matter](#) **26**, 206003 (2014).
- [144] A. B. Klautau, P. R. Peduto, and S. Frota-Pessôa, [J. Magn. Magn. Mater.](#) **186**, 223 (1998).
- [145] A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz, and S. Frota-Pessôa, [Phys. Rev. B](#) **60**, 3421 (1999).
- [146] M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, and B. Johansson, [Phys. Rev. B](#) **46**, 6303 (1992).
- [147] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, [Phys. Rev. B](#) **43**, 9538 (1991).
- [148] P. P. Ewald, [Ann. Phys.](#) **369**, 253 (1921).
- [149] T. Oguchi, K. Terakura, and N. Hamada, [J. Phys. F: Met. Phys.](#) **13**, 145 (1983).
- [150] M. Methfessel and J. Kubler, [J. Phys. F Met. Phys.](#) **12**, 141 (1982).
- [151] J. Gräfenstein and P. Ziesche, [Phys. Rev. B](#) **53**, 7143 (1996).
- [152] P. Lloyd and P. V. Smith, [Adv. Phys.](#) **21**, 69 (1972).
- [153] B. L. Györffy *et al.*, *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces*, edited by P. Phariseau, B. L. Györffy, and L. Scheire (Plenum Press, New York, 1979).
- [154] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz, and J. Kudrnovský, [Phys. Rev. B](#) **62**, 5293 (2000).
- [155] A. T. Costa, R. B. Muniz, and D. L. Mills, [Phys. Rev. Lett.](#) **94**, 137203 (2005).
- [156] A. Szilva, M. Costa, A. Bergman, L. Szunyogh, L. Nordström, and O. Eriksson, [Phys. Rev. Lett.](#) **111**, 127204 (2013).
- [157] R. Cardias, A. Szilva, M. M. Bezerra-Neto, M. S. Ribeiro, A. Bergman, Y. O. Kvashnin, J. Fransson, A. B. Klautau, O. Eriksson, and L. Nordström, [Sci. Rep.](#) **10**, 1 (2020).

- [158] A. Szilva, D. Thonig, P. F. Bessarab, Y. O. Kvashnin, D. C. M. Rodrigues, R. Cardias, M. Pereiro, L. Nordström, A. Bergman, A. B. Klautau, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **96**, 144413 \(2017\)](#).
- [159] W. Kohn and N. Rostoker, [Phys. Rev. **94**, 1111 \(1954\)](#).
- [160] J. Korringa, [Physica **13**, 392 \(1947\)](#).
- [161] M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, [J. Appl. Phys. **85**, 4827 \(1999\)](#).
- [162] V. P. Antropov, B. N. Harmon, and A. N. Smirnov, [J. Magn. Magn. Mater. **200**, 148 \(1999\)](#).
- [163] R. Cardias, A. Bergman, A. Szilva, Y. O. Kvashnin, J. Fransson, A. B. Klautau, O. Eriksson, and L. Nordström, [arXiv:2003.04680 \(2020\)](#).
- [164] B. Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, and O. Eriksson, [J. Phys.: Condens. Matter **20**, 315203 \(2008\)](#).
- [165] O. Eriksson *et al.*, *Atomistic Spin Dynamics: Foundations and Applications* (Oxford University Press, 2017).
- [166] C. Etz, L. Bergqvist, A. Bergman, A. Taroni, and O. Eriksson, [J. Phys.: Condens. Matter **27**, 243202 \(2015\)](#).
- [167] M. A. W. Schoen, D. Thonig, M. L. Schneider, T. J. Silva, H. T. Nembach, O. Eriksson, O. Karis, and J. M. Shaw, [Nat. Phys. **12**, 839 \(2016\)](#).
- [168] A. Bergman, B. Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, A. Delin, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **83**, 224429 \(2011\)](#).
- [169] S. Woo, K. Litzius, B. Krüger, M.-Y. Im, L. Caretta, K. Richter, M. Mann, A. Krone, R. M. Reeve, M. Weigand, P. Agrawal, I. Lemesch, M.-A. Mawass, P. Fischer, M. Kläui, and G. S. D. Beach, [Nat. Mater. **15**, 501 \(2016\)](#).
- [170] J. H. Mentink, M. V. Tretyakov, A. Fasolino, M. I. Katsnelson, and T. Rasing, [J. Phys.: Condens. Matter **22**, 176001 \(2010\)](#).
- [171] J. L. García-Palacios and F. J. Lázaro, [Phys. Rev. B **58**, 14937 \(1998\)](#).
- [172] H. Nyquist, [Phys. Rev. **32**, 110 \(1928\)](#).
- [173] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, [J. Chem. Phys. **21**, 1087 \(1953\)](#).

- [174] Y. Li, N. Kanazawa, X. Z. Yu, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, M. Ichikawa, X. F. Jin, F. Kagawa, and Y. Tokura, [Phys. Rev. Lett. **110**, 117202 \(2013\)](#).
- [175] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. Niklowitz, and P. Böni, [Phys. Rev. Lett. **102**, 186602 \(2009\)](#).
- [176] W. Weber, D. Wesner, G. Güntherodt, and U. Linke, [Phys. Rev. Lett. **66**, 942 \(1991\)](#).
- [177] R. Tyler, G. Van der Laan, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and H. Ebert, [Phys. Rev. B **67**, 104409 \(2003\)](#).
- [178] G. Kresse and D. Joubert, [Phys. Rev. B **59**, 1758 \(1999\)](#).
- [179] P. E. Blöchl, [Phys. Rev. B **50**, 17953 \(1994\)](#).
- [180] P. Giannozzi *et al.*, [J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 \(2009\)](#).
- [181] P. Giannozzi *et al.*, [J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 \(2017\)](#).
- [182] D. Smith, [J. Magn. Magn. Mater. **1**, 214 \(1976\)](#).
- [183] A. Fert and M. Levy, [Phys. Rev. Lett. **44**, 1538 \(1980\)](#).
- [184] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, [Nat. Commun. **7**, 10620 \(2016\)](#).
- [185] A. Crépieux and C. Lacroix, [J. Magn. Magn. Mater. **182**, 341 \(1998\)](#).
- [186] S. B. Legoas and S. Frota-Pessôa, [Phys. Rev. B **61**, 12566 \(2000\)](#).
- [187] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **75**, 224425 \(2007\)](#).
- [188] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Florida, 1976).
- [189] P. F. Bessarab, G. P. Müller, I. S. Lobanov, F. N. Rybakov, N. S. Kiselev, H. Jónsson, V. M. Uzdin, S. Blügel, L. Bergqvist, and A. Delin, [Sci. Rep. **8**, 3433 \(2018\)](#).
- [190] S. Bhattacharjee, A. Bergman, A. Taroni, J. Hellsvik, B. Sanyal, and O. Eriksson, [Phys. Rev. X **2**, 011013 \(2012\)](#).
- [191] B. Dupé, G. Bihlmayer, M. Böttcher, S. Blügel, and S. Heinze, [Nat. Commun. **7**, 11779 \(2016\)](#).

- [192] T. Okubo, S. Chung, and H. Kawamura, [Phys. Rev. Lett. **108**, 017206 \(2012\)](#).
- [193] I. P. Miranda, R. N. Igarashi, A. B. Klautau, and H. M. Petrilli, [J. Magn. Magn. Mater. **441**, 222 \(2017\)](#).
- [194] Y. O. Kvashnin, R. Cardias, A. Szilva, I. Di Marco, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, L. Nordström, A. Klautau, and O. Eriksson, [Phys. Rev. Lett. **116**, 217202 \(2016\)](#).
- [195] P. A. Igoshev, A. V. Efremov, and A. A. Katanin, [Phys. Rev. B **91**, 195123 \(2015\)](#).
- [196] C. Holl, M. Knol, M. Pratzner, J. Chico, I. L. Fernandes, S. Lounis, and M. Morgenstern, [Nat. Commun. **11**, 1 \(2020\)](#).
- [197] C. Psaroudaki, S. Hoffman, J. Klinovaja, and D. Loss, [Phys. Rev. X **7**, 041045 \(2017\)](#).
- [198] J. Müller and A. Rosch, [Phys. Rev. B **91**, 054410 \(2015\)](#).
- [199] S.-Z. Lin, C. Reichhardt, C. D. Batista, and A. Saxena, [Phys. Rev. B **87**, 214419 \(2013\)](#).
- [200] I. L. Fernandes, J. Chico, and S. Lounis, [J. Phys.: Condens. Matter **32**, 425802 \(2020\)](#).
- [201] I. G. Arjana, I. L. Fernandes, J. Chico, and S. Lounis, [Sci. Rep. **10**, 1 \(2020\)](#).
- [202] N. Romming, H. Pralow, A. Kubetzka, M. Hoffmann, S. von Malottki, S. Meyer, B. Dupé, R. Wiesendanger, K. von Bergmann, and S. Heinze, [Phys. Rev. Lett. **120**, 207201 \(2018\)](#).
- [203] P. Kurz, G. Bihlmayer, K. Hirai, and S. Blügel, [Phys. Rev. Lett. **86**, 1106 \(2001\)](#).
- [204] A. Belabbes, G. Bihlmayer, F. Bechstedt, S. Blügel, and A. Manchon, [Phys. Rev. Lett. **117**, 247202 \(2016\)](#).
- [205] E. Simon, K. Palotás, B. Ujfalussy, A. Deák, G. Stocks, and L. Szunyogh, [J. Phys.: Condens. Matter **26**, 186001 \(2014\)](#).
- [206] J. Li, A. Tan, K. Moon, A. Doran, M. Marcus, A. Young, E. Arenholz, S. Ma, R. Yang, C. Hwang, and Z. Q. Qiu, [Nat. Commun. **5**, 4704 \(2014\)](#).
- [207] B. Hardrat, A. Al-Zubi, P. Ferriani, S. Blügel, G. Bihlmayer, and S. Heinze, [Phys. Rev. B **79**, 094411 \(2009\)](#).

- [208] A. Al-Zubi, G. Bihlmayer, and S. Blügel, [Phys. Status Solidi B](#) **248**, 2242 (2011).
- [209] K. von Bergmann, A. Kubetzka, O. Pietzsch, and R. Wiesendanger, [J. Phys.: Condens. Matter](#) **26**, 394002 (2014).
- [210] J. Spethmann, S. Meyer, K. von Bergmann, R. Wiesendanger, S. Heinze, and A. Kubetzka, [Phys. Rev. Lett.](#) **124**, 227203 (2020).
- [211] W. Legrand, D. Maccariello, F. Ajejas, S. Collin, A. Vecchiola, K. Bouzehouane, N. Reyren, V. Cros, and A. Fert, [Nat. Mater.](#) **19**, 34 (2020).
- [212] X. Zhang, Y. Zhou, and M. Ezawa, [Sci. Rep.](#) **6**, 24795 (2016).
- [213] W. Jiang, X. Zhang, G. Yu, W. Zhang, X. Wang, M. B. Jungfleisch, J. E. Pearson, X. Cheng, O. Heinonen, K. L. Wang, Y. Zhou, A. Hoffmann, and S. G. E. te Velthuis, [Nat. Phys.](#) **13**, 162 (2017).
- [214] X. Zhang, Y. Zhou, and M. Ezawa, [Nat. Commun.](#) **7**, 1 (2016).
- [215] V. Kamberský, [Czech. J. Phys.](#) **34**, 1111 (1984).
- [216] V. Kamberský, [Phys. Rev. B](#) **76**, 134416 (2007).
- [217] K. Gilmore, Y. Idzerda, and M. D. Stiles, [Phys. Rev. Lett.](#) **99**, 027204 (2007).
- [218] V. Kamberský, [Czech. J. Phys. B](#) **26**, 1366 (1976).
- [219] J. Kuneš and V. Kamberský, [Phys. Rev. B](#) **65**, 212411 (2002).
- [220] I. P. Miranda, A. B. Klautau, A. Bergman, D. Thonig, H. M. Petrilli, and O. Eriksson, [arXiv:2101.02794](#) (2021).
- [221] A. T. Costa and R. B. Muniz, [Phys. Rev. B](#) **92**, 014419 (2015).
- [222] X. Ma, L. Ma, P. He, H. Zhao, S. Zhou, and G. Lüpke, [Phys. Rev. B](#) **91**, 014438 (2015).
- [223] D. M. Edwards, [J. Phys.: Condens. Matter](#) **28**, 086004 (2016).
- [224] B. Khodadadi, A. Rai, A. Sapkota, A. Srivastava, B. Nepal, Y. Lim, D. A. Smith, C. Mewes, S. Budhathoki, A. J. Hauser, M. Gao, J.-F. Li, D. D. Viehland, Z. Jiang, J. J. Heremans, P. V. Balachandran, T. Mewes, and S. Emori, [Phys. Rev. Lett.](#) **124**, 157201 (2020).
- [225] D. Thonig, Y. Kvashnin, O. Eriksson, and M. Pereiro, [Phys. Rev. Mater.](#) **2**, 013801 (2018).

- [226] S. Mankovsky, S. Wimmer, and H. Ebert, [Phys. Rev. B **98**, 104406 \(2018\)](#).
- [227] M. Oogane, T. Kubota, H. Naganuma, and Y. Ando, [J. Phys. D: Appl. Phys **48**, 164012 \(2015\)](#).
- [228] M. A. W. Schoen, J. Lucassen, H. T. Nembach, B. Koopmans, T. J. Silva, C. H. Back, and J. M. Shaw, [Phys. Rev. B **95**, 134411 \(2017\)](#).
- [229] C. Kittel, [Phys. Rev. **76**, 743 \(1949\)](#).
- [230] S. M. Bhagat and P. Lubitz, [Phys. Rev. B **10**, 179 \(1974\)](#).
- [231] N. Umetsu, D. Miura, and A. Sakuma, [J. Phys. Soc. Japan **81**, 114716 \(2012\)](#).
- [232] H. M. Petrilli, *Método de Cálculo do Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo para Sistemas sem Simetria*, [Ph.D. thesis](#), Universidade de São Paulo (1989).
- [233] B. M'Passi-Mabiala, S. Meza-Aguilar, and C. Demangeat, [Surf. Sci. **518**, 104 \(2002\)](#).
- [234] B. Min, T. Oguchi, and A. J. Freeman, [Phys. Rev. B **33**, 7852\(R\) \(1986\)](#).
- [235] R. Chimata, E. K. Delczeg-Czirjak, A. Szilva, R. Cardias, Y. O. Kvashnin, M. Pereira, S. Mankovsky, H. Ebert, D. Thonig, B. Sanyal, A. B. Klautau, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **95**, 214417 \(2017\)](#).
- [236] J. M. Wills and R. Cooper, [Phys. Rev. B **36**, 3809 \(1987\)](#).
- [237] C. Vittoria, S. D. Yoon, and A. Widom, [Phys. Rev. B **81**, 014412 \(2010\)](#).
- [238] O. d'Allivy Kelly, A. Anane, R. Bernard, J. Ben Youssef, C. Hahn, A. H. Molpeceres, C. Carrétéro, E. Jacquet, C. Deranlot, P. Bortolotti, R. Lebourgeois, J.-C. Mage1, G. de Loubens, O. Klein, V. Cros, and A. Fert, [Appl. Phys. Lett. **103**, 082408 \(2013\)](#).
- [239] K. Momma and F. Izumi, [J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 \(2011\)](#).
- [240] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, [J. Appl. Phys. **105**, 07D306 \(2009\)](#).
- [241] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki, [Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 3889 \(2006\)](#).
- [242] R. Weber, D.-S. Han, I. Boventer, S. Jaiswal, R. Lebrun, G. Jakob, and M. Kläui, [J. Phys. D: Appl. Phys. **52**, 325001 \(2019\)](#).

- [243] R. Mandal, J. W. Jung, K. Masuda, Y. K. Takahashi, Y. Sakuraba, S. Kasai, Y. Miura, T. Ohkubo, and K. Hono, [Appl. Phys. Lett. **113**, 232406 \(2018\)](#).
- [244] M. Acet, C. John, and E. F. Wassermann, [J. Appl. Phys. **70**, 6556 \(1991\)](#).
- [245] J. M. Shaw, H. T. Nembach, and T. J. Silva, [Appl. Phys. Lett. **99**, 012503 \(2011\)](#).
- [246] E. Barati, M. Cinal, D. M. Edwards, and A. Umerski, [Phys. Rev. B **90**, 014420 \(2014\)](#).
- [247] L. Chen, S. Mankovsky, S. Wimmer, M. Schoen, H. Körner, M. Kronseder, D. Schuh, D. Bougeard, H. Ebert, D. Weiss, and C. H. Back, [Nat. Phys. **14**, 490 \(2018\)](#).
- [248] T. Seki, J. Shimada, S. Iihama, M. Tsujikawa, T. Koganezawa, A. Shioda, T. Tashiro, W. Zhou, S. Mizukami, M. Shirai, and K. Takanashi, [J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 074710 \(2017\)](#).
- [249] M. Arora, C. Fowley, T. McKinnon, E. Kowalska, V. Sluka, A. M. Deac, B. Heinrich, and E. Girt, [IEEE Magn. Lett. **8**, 1 \(2016\)](#).
- [250] F. S. M. Guimarães, J. R. Suckert, J. Chico, J. Bouaziz, M. dos Santos Dias, and S. Lounis, [J. Phys.: Condens. Matter **31**, 255802 \(2019\)](#).
- [251] A. Bergman, L. Nordström, A. B. Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, [Phys. Rev. B **73**, 174434 \(2006\)](#).
- [252] P. Blaha *et al.*, “WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,” (2001).
- [253] I. Lima Fernandes *et al.*, [Nat. Commun. **9**, 4395 \(2018\)](#).
- [254] J. Iwasaki, M. Mochizuki, and N. Nagaosa, [Nat. Commun. **4**, 1 \(2013\)](#).
- [255] Y. Li, F. Zeng, S. S.-L. Zhang, H. Shin, H. Saglam, V. Karakas, O. Ozatay, J. E. Pearson, O. G. Heinonen, Y. Wu, A. Hoffmann, and W. Zhang, [Phys. Rev. Lett. **122**, 117203 \(2019\)](#).
- [256] K. Shikada, M. Ohtake, F. Kirino, and M. Futamoto, [J. Appl. Phys. **105**, 07C303 \(2009\)](#).
- [257] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, [Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 \(1988\)](#).
- [258] I. Turek, J. Kudrnovský, and K. Carva, [Phys. Rev. B **86**, 174430 \(2012\)](#).

- [259] S. S. A. Razee, J. B. Staunton, B. Ginatempo, F. J. Pinski, and E. Bruno, [Phys. Rev. Lett. **82**, 5369 \(1999\)](#).
- [260] M. A. Ruderman and C. Kittel, [Phys. Rev. **96**, 99 \(1954\)](#).
- [261] T. Kasuya, [Prog. Theor. Phys. **16**, 45 \(1956\)](#).
- [262] K. Yosida, [Phys. Rev. **106**, 893 \(1957\)](#).
- [263] J. J. Préjean, M. J. Joliclerc, and P. Monod, [J. Phys. **41**, 427 \(1980\)](#).
- [264] M. Heide *et al.*, Ψ_k Highlight **78**, 1 (2006).
- [265] O. K. Andersen, [Phys. Rev. B **12**, 3060 \(1975\)](#).
- [266] M. Methfessel, D. Hennig, and M. Scheffler, [Phys. Rev. B **46**, 4816 \(1992\)](#).
- [267] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 1974).
- [268] S. Blügel *et al.*, “Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method,” (2006).
- [269] S. B. Legoas, *Estudo das Propriedades Magnéticas e Hiperfinas de Impurezas Substitucionais em Sistemas Metálicos Complexos*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (1998).
- [270] C. Lanczos, [J. Res. Natl. Bur. Stand. \(1934\). **45**, 255 \(1950\)](#).
- [271] E. Dagotto, [Rev. Mod. Phys. **66**, 763 \(1994\)](#).
- [272] H. M. Petrilli, *Aplicação do Método de Recorrência para o Cálculo do Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo em Metais de Transição*, [Master’s thesis](#), Universidade de São Paulo (1985).
- [273] S. Bornemann, O. Šipr, S. Mankovsky, S. Polesya, J. Staunton, W. Wurth, H. Ebert, and J. Minár, [Phys. Rev. B **86**, 104436 \(2012\)](#).
- [274] S. Frota-Pessôa, [Phys. Rev. B **69**, 104401 \(2004\)](#).
- [275] A. Klautau and S. Frota-Pessôa, [Surf. Sci. **497**, 385 \(2002\)](#).
- [276] D. C. M. Rodrigues, A. Szilva, A. B. Klautau, A. Bergman, O. Eriksson, and C. Etz, [Phys. Rev. B **94**, 014413 \(2016\)](#).
- [277] C. Hanneken, A. Kubetzka, K. Von Bergmann, and R. Wiesendanger, [New J. Phys. **18**, 055009 \(2016\)](#).

Apêndice A

Interação de DM como efeito do *spin*-órbita

Um importante resultado, que estendeu a aplicabilidade da interação de troca anisotrópica (Eq. **2.12**) para sistemas formados puramente por metais de transição, foi obtido por Fert e Levy em 1980 [183]. Em 1976, D. A. Smith [182] demonstrou, no caso especial de duas impurezas distantes com troca indireta de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [260–262] via um substrato não-magnético, que a interação entre os átomos A e B (com *spins* $\mathbf{S}_A$ e $\mathbf{S}_B$) necessariamente envolve um sítio da superfície cujo acoplamento *spin*-órbita eletrônico é proporcional a $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, originando um termo de interação do tipo $(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{s})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_B)$. Nele, $\mathbf{l}$ e $\mathbf{s}$ representam, nesta ordem, o momento orbital angular e o *spin* dos elétrons de condução, responsáveis pelo mecanismo RKKY. Tomando o traço de $(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{s})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_B)$ sobre a variável de *spin* $\mathbf{s}$, este termo pode ser reescrito como $(-\frac{i}{4})\mathbf{l} \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) \equiv \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B)$, que manifesta a forma da interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Posteriormente, algumas observações experimentais [263] indicavam que a adição de impurezas não-magnéticas com elevado acoplamento *spin*-órbita (i.e. Au e Pt) em uma liga de Cu–Mn causavam um aumento do campo anisotrópico – mantendo, portanto, a magnetização remanescente da aplicação de um campo magnético externo.

De posse destes resultados, Fert e Levy [183] consideraram um modelo de troca *local* entre um elétron de condução (*spin* $\mathbf{s}$, momento orbital angular $\mathbf{l}$) e dois átomos com *spins* $\mathbf{S}_A$ e $\mathbf{S}_B$, respectivamente posicionados nos sítios $\mathbf{R}_A$ e $\mathbf{R}_B$ (Fig. **A.1**). A presença da impureza não-magnética (na posição $\mathbf{R} = 0$) sujeita este elétron ao espalhamento (*scattering*) do *spin* devido à interação *spin*-órbita, que acopla $\mathbf{s}$ à determinadas coordenadas

espaciais. Assim, o modelo leva ao potencial perturbativo dado por:

$$V' = -\mathcal{J}_{s-d}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_A - \mathcal{J}_{s-d}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_B + \xi(\mathbf{r})\mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (\text{A.1})$$

Figura A.1: Representação de dois adátomos (A e B) em duas situações magnéticas em uma superfície não-magnética interagindo com um átomo pertencente à esta superfície, localizados, respectivamente, nas posições $\mathbf{R}_A$, $\mathbf{R}_B$, e $\mathbf{R} = 0$ [264]. Os momentos de *spin* de A e B são levemente inclinados devido ao termo proporcional a $\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B$ (Eq. A.2).

onde ξ , seguindo a notação usual, representa a magnitude (*strength*) do acoplamento *spin*-órbita (seção 2.4). Empregando a teoria de perturbação de segunda ordem em V' , deriva-se o processo no qual um elétron é polarizado pelo *spin* $\mathbf{S}_A$, espalhado no sítio da impureza, e finalmente *polariza* o *spin* $\mathbf{S}_B$. A partir da identidade $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, o traço dos estados eletrônicos de *spin*, que compõem o termo de correção encontrado na referência [183], podem ser reescritos como $\text{Tr}(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{s})\mathbf{s}(\mathbf{S}_B \cdot \mathbf{S}_B) \propto i(\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B)$. De fato, o termo de energia **dominante** no modelo de Fert e Levy é [183]:

$$\mathcal{H}_{DM} \propto \frac{\text{sen}[k_F(R_A + R_B + R_{AB}) + \eta] \hat{\mathbf{R}}_A \cdot \hat{\mathbf{R}}_B}{R_A R_B R_{AB}} (\hat{\mathbf{R}}_A \times \hat{\mathbf{R}}_B) \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) \quad (\text{A.2})$$

no qual $R_{AB} \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, e k_F simboliza o módulo do vetor de onda de Fermi. O mecanismo expresso na Eq. A.2 depende explicitamente da separação entre os sítios $\mathbf{R}_A$ e $\mathbf{R}_B$; logo, é possível, *a priori*, caracterizá-lo como uma interação do tipo RKKY. Porém, seu caráter antissimétrico segue o termo proposto pela Eq. 2.12, e sugere que este acoplamento manifesta a mesma natureza descrita por Dzyaloshinskii e Moriya – responsável, assim, pelo aumento no campo anisotrópico do material.

Apesar de apresentarmos aqui a interação de DM como efeito do *spin*-órbita, resultados teóricos recentes [163] têm demonstrado a existência de um acoplamento de DM de origem não-relativística – e que é responsável (em conjunto com outros fatores) pelo magnetismo do composto Mn_3Sn .

Apêndice B

Formalismo LMTO-ASA

Neste apêndice, apresentaremos o formalismo no espaço recíproco LMTO-ASA [265]. Em um primeiro momento, o LMTO-ASA foi desenvolvido na chamada *base canônica*. Posteriormente, Olle K. Andersen [131] demonstrou que o mesmo formalismo poderia ser descrito em termos de outras bases. Assim, cria-se a liberdade de escolha para a base mais apropriada em cada caso. Para os sistemas que estamos interessados, com dimensionalidade reduzida, há duas bases de maior interesse, a saber: a *ortogonal*, na qual assume-se a ortogonalidade entre as funções de onda, e a base *tight-binding* (mais localizada), obtida de maneira a se considerar as interações entre os sítios vizinhos com o menor alcance possível.

O apêndice é dividido em duas principais partes. Na primeira (seção **B.1**) descrevemos o que são os orbitais lineares do tipo *muffin-tin* (LMTO), e o formalismo LMTO-ASA no espaço $\mathbf{k}$, descrito em termos de diferentes bases. Já na segunda (seção **B.2**), desenvolvemos o Método de Recorrência, que permite evidenciar o caráter local da Hamiltoniana do sistema, e, a partir disto, obter resultados característicos do material como um todo.

B.1 Orbitais lineares do tipo *muffin-tin* (LMTO) e o formalismo LMTO-ASA no espaço $\mathbf{k}$

Na presente seção são descritas as diferentes bases das quais o LMTO-ASA se utiliza: a base canônica, genérica, ortogonal e localizada (*tight-binding*, TB). Conforme será discutido mais à frente, estas duas últimas caracterizam-se como bases de maior interesse para os sistemas investigados neste trabalho. A base ortogonal, como a própria nomenclatura

sugere, envolve funções *ortonormais* entre si, enquanto a base TB é obtida visando o *menor* alcance possível das interações entre sítios vizinhos. O LMTO-ASA é um formalismo extensamente explorado na literatura [266], e, portanto, aqui sua exposição tem caráter introdutório (e não deve substituir a já bem consolidada bibliografia nesta área). O desenvolvimento desta seção teórico está fundamentado nos anais da *International School of Physics “Enrico Fermi”*, de 1985, elaborados por Andersen, Jepsen e Glötzel [131]; um detalhamento maior das passagens aqui apresentadas pode ser encontrado, por exemplo, nas referências [131, 137, 138].

B.1.1 Matrizes Hamiltoniana ($\mathcal{H}$) e de *overlap* ($\mathbf{O}$)

A solução da Eq. 3.6 pode ser facilmente atingida se a j -ésima autofunção $\psi_j(\mathbf{r}) \equiv \psi_j(\mathbf{r}, E)$ de $\mathcal{H}$ for expressa segundo a expansão [125]:

$$\psi_j(\mathbf{r}, E) = \sum_i \chi_{RL,i}(\mathbf{r}) u_{RL,i}(E) \quad (\text{B.1})$$

sobre para um conjunto finito de i funções de base $\{\chi_{RL}\}$, *independentes da energia*. Isto porque, caso a base seja dependente da energia é necessário levar em conta um enorme intervalo de energias E para se obter soluções para a Eq. 3.6 com precisão aceitável, diminuindo a eficiência do método. Na Eq. B.1, cada $u_{RL,i}$ e $\chi_{RL,i}$ é calculado para um determinado sítio $\mathbf{R}$ da rede cristalina e um valor de momento angular $L = \{l, m\}$ conhecido. Ao contrário das funções $\{\chi_{RL}\}$, os coeficientes $\{u_{RL}\}$ da expansão de $\psi_j(\mathbf{r})$ são dependentes da energia, e, com o auxílio do princípio variacional de Rayleigh–Ritz [267], podem ser determinados como os autovetores do seguinte **problema de autovalores** (Eq. 3.6 na representação matricial)¹:

$$(\mathcal{H} - E\mathbf{O})\mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (\text{B.2})$$

em que $\mathcal{H} \equiv (\mathcal{H}_{RL,R'L'})$ é a matriz Hamiltoniana, $\mathbf{O} \equiv (\mathbf{O}_{RL,R'L'})$ é a matriz de *overlap*, e E representa a autoenergias. Assim, os elementos de $\mathcal{H}$ e de $\mathbf{O}$ são consequentemente definidos por:

$$\mathcal{H}_{RL,R'L'} = \langle \chi_{R'L'} | \mathcal{H} | \chi_{RL} \rangle \equiv \langle \chi_{R'L'} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \chi_{RL} \rangle \quad (\text{B.3})$$

¹Ao longo do desenvolvimento teórico deste capítulo, quando a equação assim o exigir, E será tratado como uma matriz diagonal com os autovalores de energia. Caso contrário, E será o próprio valor da energia.

e

$$O_{RL,R'L'} = \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle \quad (\text{B.4})$$

Almeja-se encontrar uma teoria que fundamente e possibilite a utilização de um método no espaço real de forma controlada. Logo, torna-se necessário que um conjunto de base fixo $\{\chi_{RL}\} \equiv \{\chi\}$ seja, ao mesmo tempo, *mínimo* (1 orbital s , 3 orbitais p , e 5 orbitais d , no máximo, por sítio), *localizado* e *ortonormal*. A fim de satisfazer estas condições, deseja-se que as matrizes $\mathcal{H}$ e $\mathbf{O}$ tenham as mínimas dimensões possíveis e sejam de *curto alcance*, exigência matematicamente satisfeita por [232]:

$$\begin{cases} \mathcal{H}_{RL,R'L'} \sim 0, & \text{se } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| > R_{\text{máx}} \\ O_{RL,R'L'} \sim 0, & \text{se } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| > R_{\text{máx}} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

onde $\mathbf{R}$ e $\mathbf{R}'$ são sítios atômicos no cristal.

Candidatos naturais para este método de base fixa, as funções atômicas, não fornecem uma descrição conveniente. Assim, o formalismo LMTO foi primeiramente desenvolvido na chamada *base canônica*. Posteriormente, como já mencionado na introdução, Andersen [131] demonstrou que o LMTO também pode ser desenvolvido em termos de outras bases, criando-se a liberdade de escolha para a base que seja mais apropriada ao tratamento do sistema de interesse.

B.1.2 Potenciais do tipo *muffin-tin*

Tal como mencionado anteriormente, a escolha do conjunto de funções de base $\{\chi_{RL}\}$ deve ser feita de maneira conveniente para que se resulte em uma matriz Hamiltoniana (Eq. B.3) e uma matriz de *overlap* (Eq. B.4) com as mínimas dimensões possíveis. Isto é, espera-se obter um conjunto $\{\chi_{RL}\}$ *mínimo* no qual apenas um orbital por valor de momento angular L seja suficiente para uma boa descrição das propriedades do sistema em questão. No caso dos metais de transição, deve-se considerar, então, 9 orbitais por sítio, a saber: s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, e $d_{3z^2-r^2}$.

Um dos conjuntos de base existentes para o cálculo de estrutura eletrônica de primeiros princípios é constituído dos orbitais *muffin-tin* (MTO) [125, 131]. Nele, cada átomo do cristal é representado por uma esfera de raio s ao redor do sítio cristalino $\mathbf{R}$ e, portanto, seu potencial $V_{MT}(\mathbf{r})$ é esfericamente simétrico. Por outro lado, fora desta esfera (região intersticial) considera-se que o potencial *muffin-tin* assume um valor constante, denotado

aqui por V_0 . Assim, convém por simplicidade ajustar $V_{MT}(\mathbf{r})$ de tal maneira que seu valor na região $r > s$ seja nulo, isto é:

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r) - V_0, & \text{se } r \leq s \\ 0, & \text{se } r > s \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

onde $r \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$.

Um potencial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ típico é mostrado na Fig. B.1, obtida para uma posição próxima à superfície (100) do Ni cristalino *fcc*. Particularmente, na Fig. B.1 (b) apresenta-se um potencial do tipo *muffin-tin*, em que $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{MT}(\mathbf{r})$ (Eq. B.6). Nota-se uma clara semelhança entre as funções apresentadas nas Figs. B.1(a) e B.1(b), o que caracteriza o potencial do tipo *muffin-tin* (seção B.1) como uma boa aproximação.

Figura B.1: Potencial monoelétrônico $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ autoconsistente obtido próximo à superfície de (100) do Ni *bulk fcc*, por meio do método LAPW [131]: (a) *full-potential*; (b) potencial *muffin-tin* (aproximado).

A escolha do potencial apresentado na Eq. B.6 visa, sobretudo, facilitar o casamento dos orbitais de um sítio a outro, assumindo que os elétrons propagam-se livremente entre as esferas existentes em um dado cristal com um número de onda constante $\kappa = \sqrt{E - V_0}$, sendo E uma autoenergia da Eq. B.2. A partir desta definição, a simetria esférica se estende por todo o espaço. Logo, as funções $\psi_j(\mathbf{r}, E)$ podem ser separadas em produtos de uma parte *radial* ($\varphi_{RL}(r, E)$) e outra *harmônica* ($Y_L(\hat{\mathbf{r}})$), na qual $\hat{\mathbf{r}} \equiv f(\theta, \phi) = (\cos(\theta)\sin(\phi), \sin(\theta)\sin(\phi), \cos(\phi))$. Dessa forma, $\{\chi_{RL}\}$ pode ser obtido pela solução da Eq. 3.6 considerando-se $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{MT}(\mathbf{r}) - \kappa^2$. Obviamente, a parte radial da solução *dentro* da esfera dependerá da solução na região *fora* da mesma por

meio da imposição de condições de continuidade e diferenciabilidade na borda $r = s$. A parte radial, $\varphi_{Rl}(r, E)$, deve ser regular na origem (especificamente $\varphi \sim r^l$) para que seja normalizável, e é obtida pela integração numérica da seguinte equação de Schrödinger, no âmbito do formalismo de KS:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{MT}(\mathbf{r}) - \kappa^2 \right] r\varphi_{Rl}(r, E) = 0 \quad (r \leq s) \quad (\text{B.7})$$

Já na região fora da esfera, por sua vez, o potencial constante reduz a Eq. **3.6** à bem conhecida equação de Helmholtz:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2 \right] r\varphi_{Rl}(r, E) = 0 \quad (r > s) \quad (\text{B.8})$$

para a qual existem duas soluções linearmente independentes: as funções esféricas de Bessel $j_{Rl}(\kappa r)$ e de Neumann $k_{Rl}(\kappa r)$, respectivamente definidas no limite de pequenos valores de κr (i.e., $\kappa r \rightarrow 0$) por [125]:

$$\begin{cases} j_{Rl}(\kappa r) \rightarrow \frac{(\kappa r)^l}{(2l+1)!!} \\ k_{Rl}(\kappa r) \rightarrow -\frac{(2l-1)!!}{(\kappa r)^{l+1}} \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

em termos do duplo fatorial (!!), caracterizado para qualquer número n natural por $n!! = n(n-2)(n-4)\dots$, e $(-1)!! = 1$. Quando $\kappa r \rightarrow \infty$, as funções $j_{Rl}(\kappa r)$ e $k_{Rl}(\kappa r)$ assumem as seguintes formas assintóticas [125]:

$$\begin{cases} j_{Rl}(\kappa r) \rightarrow \frac{\sin(\kappa r - \frac{l\pi}{2})}{\kappa r} \\ k_{Rl}(\kappa r) \rightarrow -\frac{\cos(\kappa r - \frac{l\pi}{2})}{\kappa r} \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

ambas regulares no infinito. Pela Eq. **B.9**, no entanto, apenas $j_{Rl}(\kappa r)$ mostra-se regular na origem. Tendo em vista que as funções de base $\{\chi_{RL}\}$ devem seguir os requisitos apresentados anteriormente, Andersen [265] introduziu os chamados orbitais *muffin-tin* adicionando uma função de Bessel esférica à solução radial $\varphi_{Rl}(r, E)$ dentro da esfera localizada no sítio **R**, com o objetivo de cancelar a parte divergente de $\varphi_{Rl}(r, E)$, além de reduzir a dependência da energia nas caudas (ou seja, em $r > s$). Assim, tratam-se de funções aproximadamente independentes da energia, razoavelmente localizadas e normalizáveis para todos os valores de κ^2 . De modo explícito, as funções de base MTO

$\chi_{RL,i}$ de Andersen são descritas por:

$$\chi_{RL,i}(E, \kappa, \mathbf{r}) = Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \varphi_{Rl}(r, E) + \kappa \cot g(k_{Rl}) j_{Rl}(\kappa r), & \text{se } r \leq s \\ \kappa k_{Rl}(\kappa r), & \text{se } r > s \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Uma propriedade importante da Eq. **B.11** é que a função definida em $r \leq s$ é regular na origem, enquanto a cauda $\kappa k_{Rl}(\kappa r)$ é regular no infinito. O fato de $k_{Rl}(\kappa r)$ *divergir* na origem (pois $l \geq 0$) não é relevante, visto que ela servirá apenas para estabelecer o comportamento da base canônica no *contorno* das esferas. De fato, como será detalhado adiante, as funções esféricas de Neumann atuarão como funções envelope na região $r = s$ quando assumida a aproximação ASA. É necessário também destacar que a Eq. **B.11** não é *totalmente* independente da energia, pois carrega a autoenergia E na variável κ . Entretanto, é possível suprimir esta dependência fixando-se um valor adequado de κ , que resulta em uma energia particular $E = E_\nu$. Como ficará demonstrado mais adiante, esta técnica permite fazer a aproximação básica de um método linear, que é a substituição função $\varphi_{Rl}(r, E)$ (dependente da energia) pelos dois primeiros termos de sua expansão em série de Taylor em torno de E_ν . Constroem-se, então, os MTO linearizados (LMTO) [232]. Matematicamente, isto equivale fazer a seguinte aproximação para $\varphi_{Rl}(r, E)$ em $r \leq s$:

$$\varphi_{Rl}(r, E) \sim \varphi_{Rl}(r, E_\nu) + (E - E_\nu) \dot{\varphi}_{Rl}(r, E_\nu), \quad (\text{B.12})$$

na qual $\dot{\varphi}$ é a primeira derivada em relação à energia de φ ($\dot{\varphi}_{Rl}(r, E_\nu) = \frac{\partial}{\partial E} \varphi_{Rl}(r, E)|_{E=E_\nu}$). Em outras palavras, a construção das funções de base $\chi_{RL}(\mathbf{r})$ abrangerá essencialmente combinações lineares de φ e $\dot{\varphi}$. De fato, se $E - E_\nu \leq 0,1 \text{ Ry}$, o próximo termo da expansão de Taylor, $\frac{1}{2}(E - E_\nu)^2 \ddot{\varphi}$, é duas ou três ordens de grandeza menor que φ , justificando, assim, a aproximação da Eq. **B.12** de acordo com a escolha de E_ν . As funções $\varphi_{Rl}(r, E)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r, E)$ são, então, normalizadas em suas próprias esferas ($\int_0^s \varphi_{Rl}(r, E) r^2 dr = 1$) e construídas de forma a respeitar a ortogonalidade entre φ e $\dot{\varphi}$ ($\int_0^s \varphi_{Rl}(r, E) \dot{\varphi}_{Rl}(r, E) r^2 dr = 0$) [137].

Por simplicidade, consideraremos aqui um arranjo cristalino como uma associação de células primitivas contendo um *único* átomo. O espaço é, então, dividido em esferas *muffin-tin* centradas nos átomos constituintes e em regiões intersticiais (ou interstícios). A Fig. **B.2** ilustra com precisão esta definição. Nesse caso, o termo $k_{Rl}(\kappa r)$ na Eq. **B.11**, relacionado com a função centrada no sítio $\mathbf{R}$, é expandido em termos das funções de Bessel $j_{R'L'}(\kappa \mathbf{R}) = j_{R'L'}(\kappa r) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})$ dentro das demais esferas, centradas em $\mathbf{R}'$. Este processo, entretanto, será desenvolvida dentro da aproximação ASA, na qual desconsideram-se os interstícios.

Figura B.2: Potencial *muffin-tin* cristalino obtido como resultado de um cálculo utilizando o método FLAPW [268]. A região intersticial é identificada em vermelho, enquanto as funções $V_{MT}(\mathbf{r})$ dentro das esferas centradas nos átomos do material são representadas pelos poços em cores frias.

Apresentados de maneira introdutória os orbitais do tipo *muffin-tin*, convém seguir com a aproximação ASA. Nela, o número de onda será fixado em $\kappa^2 = 0$.

B.1.3 Aproximação da esfera atômica (ASA)

Junto à definição dos MTO são usadas algumas aproximações que visam simplificar ainda mais os cálculos de estrutura eletrônica. A principal delas é a ASA, na qual um cristal é considerado totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo do material, de modo que as regiões intersticiais e de sobreposição (*overlaps*) são desprezadas. A rigor, a aproximação ASA trata-se de um termo cunhado por Andersen [131] que consiste essencialmente em *duas* aproximações: (i) o valor de κ^2 é fixado em um valor adequado (na prática, $\kappa^2 = 0$), tornando-o independente da energia E ; (ii) a célula de Wigner-Seitz (WS) do material é reduzida a uma esfera de mesmo volume V_Ω desta célula, com raio r_{WS} . Assim, pela proposição (ii), o raio de cada esfera *muffin-tin* é tal que $r_{WS} = \left(\frac{3V_\Omega}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$. A ASA é conveniente na presente investigação, pois este trabalho tratará de sistemas densamente empacotados. No caso de um material formado por mais de um tipo de átomo, deve-se satisfazer a relação $\frac{4\pi}{3} \sum_R r_{WS_R}^3 = V_\Omega$, onde r_{WS_R} é o raio de WS de um dado átomo em $\mathbf{R}$, e o somatório $\sum_R$ se estende sobre todos os sítios contidos na célula primitiva. Por exemplo, para uma liga binária AB , as esferas que circundam o átomo da espécie A podem ter um raio proporcional ao de WS do A puro, enquanto as esferas que circundam o átomo B podem ter o raio proporcional ao de WS do elemento B puro, sendo que ambos devem ser ajustados para que a soma dos volumes seja igual a V_Ω .

A escolha de $\kappa^2 = 0$ produz consequências interessantes. Neste caso, as funções

esféricas de Bessel e Neumann seguem as formas definidas na Eq. **B.9** para $\kappa r \rightarrow 0$. Se a é um fator de escala arbitrário (raio médio de WS, parâmetro de rede do material investigado, entre outros), determinado de maneira a tornar as funções $j_{Rl}(\kappa r) \equiv j_{Rl}(r)$ e $K_{Rl}(\kappa r) \equiv k_{Rl}(r)$ *adimensionais*, então a Eq. **B.9** pode ser reescrita do seguinte modo [125, 138]:

$$\begin{cases} j_{Rl}(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{a}\right)^l \\ k_{Rl}(r) = \left(\frac{a}{r}\right)^{l+1} \end{cases}, \quad (\text{B.13})$$

onde $k_{Rl}(r)$ é, por exemplo, a solução da equação de Laplace $\nabla^2 k_{Rl}(r) = 0$, regular no infinito, e irregular na origem. Frequentemente, adota-se a como sendo o raio de WS do material [138]. Por simplicidade de notação, e tendo como base as variáveis definidas anteriormente, indicaremos, de agora em diante, esse raio por s . Note que $j_{Rl}(r)$ e $k_{Rl}(r)$ não dependem mais do número de onda κ , pois, fixado, este se torna apenas um parâmetro no problema em questão. Usando a condição que para $r \rightarrow \infty$ a função de base $\chi_{RL,i}$ deve se anular, então a região intersticial é descrita apenas por $k_{Rl}(r)$:

$$\chi_{RL,i}(r) = \left(\frac{s}{r}\right)^{l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \text{ se } r > s, \quad (\text{B.14})$$

em semelhança ao descrito na Eq. **B.11**, mas envolvendo a forma explícita da função de Neumann apresentada na Eq. **B.13**. O fato de se assumir $\chi_{RL,i}$ nulo no infinito está relacionado à necessidade de construção da base mais localizada possível. Na aproximação ASA, $K_{RL}(\mathbf{r}) = k_{Rl}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ atua como uma *função envelope*, isto é, que descreve o comportamento da base na borda das esferas ($r = s$) (veja a Fig. **B.3**, abaixo). Vale a pena também destacar que esta função envelope possui a mesma forma que um potencial eletrostático de um multipolo pontual [232].

Figura B.3: Representação esquemática da função envelope na esfera em **R**. Figura reproduzida da referência [137].

Ambas as soluções nas regiões fora e dentro da esfera localizada em **R** podem ser

combinadas suavemente na borda para gerar uma nova definição de MTO, respeitando-se as condições de continuidade:

$$\chi_{RL,i}(r, E) = \begin{cases} \mathcal{W}(\varphi_\nu, \dot{\varphi}_\nu)_{RL}^{-1} [\mathcal{W}(K, \dot{\varphi}_\nu)_{RL} \varphi_{RL\nu} - \mathcal{W}(K, \varphi_\nu)_{RL} \dot{\varphi}_{RL\nu}], & \text{se } r \leq s \\ K_{RL}, & \text{se } r > s \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

onde $\varphi_{RL\nu} \equiv \varphi_{RL}(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, $\dot{\varphi}_{RL\nu} \equiv \dot{\varphi}_{RL}(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, e $\mathcal{W}$ representa o Wronskiano, calculado em $r = s$, que garante a condição de continuidade necessária. Assim, se $f(r)$ e $g(r)$ são duas funções deriváveis, o Wronskiano no ponto de interesse $r = s$ é definido por:

$$\mathcal{W}(f, g) = s^2 \begin{vmatrix} f(s) & g(s) \\ \frac{\partial}{\partial r} f(r)|_{r=s} & \frac{\partial}{\partial r} g(r)|_{r=s} \end{vmatrix} = s^2 [f(r)g'(r) - f'(r)g(r)] \quad (\text{B.16})$$

Neste caso, é importante lembrar que, se $\kappa^2 = 0$ é uma quantidade fixa, então as equações diferenciais **B.7** e **B.8** modificam-se, e suas soluções não serão as mesmas da Eq. **B.11** – resolvida para o caso geral. Isto significa que a notação baseada em $\cotg(k_{RL})$ (*phase-shift*) não tem mais sentido [125], passando a valer como definição do MTO a Eq. **B.15**.

Finalmente, na ASA utilizam-se apenas os orbitais s , p , d (e f). Portanto, as matrizes Hamiltoniana e de *overlap* (seção **B.1.1**) são escritas levando-se em conta que $\kappa^2 = 0$, sendo truncadas até $l_{\text{máx}} = 2$ ou $l_{\text{máx}} = 3$ – escolha que depende do sistema investigado [132]. Apresentadas a aproximação da esfera atômica e os orbitais *muffin-tin* linearizados (Eq. **B.12**), é natural, portanto, seguir com a definição das bases canônica, genérica, ortogonal, e TB, com as quais se desenvolveu o método que considera estas duas abordagens simultaneamente: o LMTO-ASA [130, 131].

B.1.4 Obtenção da base canônica $\{\chi_{RL}^0\}$

Nesta seção, emprega-se o sobrescrito 0 (*zero*) a fim de diferenciar a base canônica de outras bases utilizadas no LMTO-ASA. A construção de $\{\chi_{RL}^0\}$ inicia-se com a definição explícita da função envelope relacionada à esfera *muffin-tin* em $\mathbf{R}$, introduzida na seção anterior. Tal como mencionado, seu papel é estabelecer as condições de continuidade no contorno $r = s$. No caso da base canônica, a função envelope no sítio $\mathbf{R}$ é a própria $K_{RL}(\mathbf{r}) \equiv K_{RL}^0(\mathbf{r})$, reescrita como um produto entre a função esférica de Neumann ($k_{RL}(r) \equiv k_{RL}^0(r)$) no limite de κr pequeno, e do esférico harmônico $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ (tal como

descrito pela Eq. **B.14**):

$$K_{RL}^0(\mathbf{r}) = k_{RL}^0(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{s}{r}\right)^{l+1}Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \text{ se } r > s. \quad (\text{B.17})$$

A partir da Eq. **B.17**, prossegue-se com um procedimento comumente referido na literatura como *augmentation* [232], que consiste essencialmente de duas etapas. Resumidamente, o *augmentation* caracteriza-se como o processo de substituição da função envelope (Eq. **B.17**) vinculada a um *único* sítio, objetivando considerar os demais sítios (átomos) não-equivalentes do cristal. Note que, neste contexto, pretende-se calcular a estrutura eletrônica de um sistema cristalino, e não de um átomo isolado. Assim, a primeira etapa do *augmentation* é definida explicitamente pela expansão da parte de $K_{RL}^0(\mathbf{r})$ que se estende às demais esferas centradas nos sítios genéricos $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ (cauda), denotada aqui por $K_{R'L'}^0(\mathbf{r}')$, em termos das soluções da equação de Laplace regulares na origem com momento angular $L' = \{l', m'\}$, haja vista que $k_{R'L'}^0(r')$ diverge no ponto $\mathbf{r}' = 0$. Em conformidade com a notação usada na Eq. **B.9**, o termo regular na origem será aqui representado por $j_{R'L'}^0(r')$; assim, por definição, $\nabla^2 j_{R'L'}^0(r') = 0$. A função $K_{R'L'}^0(\mathbf{r}')$ é, então, reescrita pela seguinte expansão com coeficientes $S_{R'L',RL}^0$:

$$K_{R'L'}^0(\mathbf{r}') = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') S_{R'L',RL}^0 \quad (\text{B.18})$$

na qual $r' = |\mathbf{r}' - \mathbf{R}'|$, e as funções $J_{R'L'}^0(r')$ são dadas por:

$$J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') = \begin{cases} j_{R'L'}^0(r)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') = \frac{1}{2(2l'+1)} \left| \frac{r'}{s} \right|^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'), & \text{se } r' \leq s \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

Na Eq. **B.18**, os coeficientes $S_{R'L',RL}^0$ dependem apenas das distâncias entre os sítios $\mathbf{R}$ e $\mathbf{R}'$, anulando-se para $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$. Além disso, o fator $\frac{1}{2(2l'+1)}$ produz uma matriz $\mathbf{S}^0 \equiv (S_{R'L',RL}^0)$ hermitiana. Assim, por depender da organização espacial característica do material estudado, $\mathbf{S}^0$ é denominada **matriz de estrutura canônica** [265]. Seus elementos $S_{R'L',RL}^0$ são determinados pela expressão:

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} G_{l'm',lm} \left| \frac{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}{s} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1,m'-m}^* \left(\frac{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right) \quad (\text{B.20})$$

na qual os parâmetros $G_{l'm',lm}$ valem:

$$G_{l'm',lm} = (-1)^{l+m+1} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!}}. \quad (\text{B.21})$$

Os valores de $S_{R'L',RL}^0$ e $G_{l'm',lm}$ apresentados nas Eqs. **B.20** e **B.21** são obtidos por meio do Teorema da Expansão a que as funções $j_{Rl}^0(r)$ e $k_{Rl}^0(r)$ estão sujeitas; $G_{l'm',lm}$ caracterizam-se, portanto, como os coeficientes desta expansão em l' . Um desenvolvimento detalhado desta passagem pode ser encontrado na referência [125]. Assim, a função envelope *final*, associada a todo o espaço externo às esferas e denotada aqui por $(K_{RL}^0)^\infty$, pode ser escrita em termos de $K_{RL}(\mathbf{r})$ centrada em $\mathbf{R}$ (Eq. **B.17**) e da Eq. **B.18** como:

$$\begin{aligned} (K_{RL}^0)^\infty &= K_{RL}^0(\mathbf{r}) - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') S_{R'L',RL}^0 \\ &= k_{Rl}^0(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) - \sum_{R'L'} j_{R'l'}^0(r') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^0. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Percebe-se que a função harmônica esférica $Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}')$, como de costume, está implicitamente incluída em $J_{R'L'}^0(\mathbf{r}')$. Ainda por esta definição, é possível notar que $(K_{RL}^0)^\infty$ continua divergindo na origem do sítio $\mathbf{R}$, essencialmente por envolver a função $K_{RL}^0(\mathbf{r})$. De modo análogo à Eq. **B.13**), as funções esféricas $k_{Rl}^0(r)$ e $j_{R'l'}^0(r')$ foram definidas por:

$$k_{Rl}^0(r) = \left| \frac{r}{s} \right|^{-l-1} \quad (\text{B.23})$$

e

$$j_{R'l'}^0(r') = \frac{1}{2(2l'+1)} \left| \frac{r'}{s} \right|^{l'}. \quad (\text{B.24})$$

É também possível expressar o conjunto de funções envelope de maneira simplificada, com o auxílio da notação *bra-ket*, ao considerar os termos da Eq. **B.22** como componentes de vetores linha $|\dots\rangle^1$:

$$|K^0\rangle^\infty = |K^0\rangle - |J^0\rangle \mathbf{S}^0, \quad (\text{B.25})$$

onde, explicitamente, os vetores $|K^0\rangle$, $|J^0\rangle$ e $|K^0\rangle^\infty$ possuem as componentes $|K_{RL}^0\rangle$, $|J_{R'L'}^0\rangle$ e $|K_{RL}^0\rangle^\infty$, nesta ordem. De modo similar, $\langle K|$, $\langle J^0|$ e ${}^\infty\langle K^0|$ são vetores coluna (complexos conjugados), enquanto $\mathbf{S}^0$, ${}^\infty\langle K^0|K^0\rangle^\infty$, entre outros, são matrizes por cons-

¹Note que esta notação não segue o padrão usual empregada para a descrição de autovetores em Mecânica Quântica. Assim, o desenvolvimento teórico aqui está baseado na notação utilizada originalmente por Andersen [131]. Lembre-se também que, neste contexto, $\langle\phi|\phi\rangle$ representa uma **matriz**, e é equivalente ao produto externo (*outer product*) $|\phi\rangle\langle\phi|$ na notação usual.

trução. Vale lembrar que, nesta nova notação, os vetores incluem as partes harmônicas $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ e $Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}')$.

Até agora, o *augmentation* focou-se na região *externa* às esferas não-equivalentes do material. Definida a função $(K_{RL}^0)^\infty$, a próxima e última etapa do *augmentation* consiste na substituição da parte da função envelope no *interior* das esferas por funções relacionadas às soluções radiais φ_{RL}^0 da Eq. **B.7** nestas regiões (considerando $\kappa^2 = 0$, e, portanto, $E = E_\nu$). Seguindo a ideia de linearização esboçada na seção **B.1.2**, é possível escrever a base $(\chi_{RL}^0)^\infty$ independente da energia em todo o espaço interno às esferas *muffin-tin* em termos de uma combinação linear das partes radiais $\varphi_{RL}^0(r, E_\nu)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r, E_\nu)$:

$$(\chi_{RL}^0)^\infty = \varphi_{RL}^0(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^0(r', E_\nu) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') h_{R'L', RL}^0. \quad (\text{B.26})$$

As funções radiais $\varphi_{RL}^0(r, E_\nu) \equiv \varphi_{RL}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r, E_\nu) \equiv \dot{\varphi}_{RL}^0(r)$ ¹ são definidas como nulas nas regiões externas às esferas *muffin-tin* a que se referem. Além disso, pode-se mostrar que $\varphi_{RL}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r)$ são aproximadamente ortogonais aos estados de caroço na esfera em **R** [137]. Em consequência, $(\chi_{RL}^0)^\infty$ apresenta a mesma propriedade. Assim, o processo de construção do orbital *augmented* (Eq. **B.26**) pode ser visto como uma forma de ortogonalizar os orbitais de base nos estados de caroço, e as autofunções ψ_j (Eq. **B.1**) podem ser descritas em termos de um conjunto contendo um número limitado de funções de base [138]. Entretanto, nesta representação, $\varphi_{RL}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RL}^0(r)$ não são necessariamente ortonormais. Na seção **B.1.2**, assumiu-se que $\varphi_{RL}(r, E)$ é normalizada à unidade ($\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$), e também ortogonal à $\dot{\varphi}_{RL}(r, E)$ ($\langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0$). A relação entre a onda parcial $\varphi_{RL}^0(r, E)$ dependente da energia e $\varphi_{RL}(r, E)$ é dada pelo seguinte [131, 232]

$$\varphi_{RL}^0(r, E) = [1 + (E - E_\nu) o_{RL}^0] \varphi_{RL}(r, E), \quad (\text{B.27})$$

válida, obviamente, para qualquer valor de E . Em particular, para $E = E_\nu$, tem-se que $\varphi_{RL}^0(r, E_\nu) \equiv \varphi_{RL}(r, E_\nu)$. Por outro lado, a partir da Eq. **B.27** é possível também definir $\dot{\varphi}_{RL}^0(r, E_\nu)$ como função de $\varphi_{RL}(r, E_\nu)$ e $\dot{\varphi}_{RL}(r, E_\nu)$ como:

$$\dot{\varphi}_{RL}^0(r, E_\nu) = \dot{\varphi}_{RL}(r, E_\nu) + \varphi_{RL}(r, E_\nu) o_{RL}^0. \quad (\text{B.28})$$

¹Note que a dependência em energia pode ser omitida, pois $E = E_\nu$ representa apenas um parâmetro no problema.

$$(\chi_{RL}^0)^\infty = \varphi_{Rl}(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + \sum_{R'l'} [\dot{\varphi}_{R'l'}(r, E_\nu) + \varphi_{R'l'}(r, E_\nu) o_{R'l', Rl}^0] Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') h_{R'l', RL}^0. \quad (\text{B.29})$$

A Eq. **B.28** revela que qualquer função derivada da energia é uma combinação linear do par ortonormal $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$. Finalmente, as matrizes $\mathbf{h}^0$ e $\mathbf{o}^0$, de elementos $h_{R'l', RL}^0$ e o_{Rl}^0 , respectivamente, garantem a igualdade nas Eqs. **B.28** e **B.29**, e são determinadas após a imposição das condições de contorno impostas pela função envelope $(K_{RL})^\infty$; a forma explícita destas matrizes será derivada mais adiante. Utilizando novamente a notação vetorial, as expressões das Eqs. **B.28** e **B.29** ficam

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \mathbf{o}^0, \quad (\text{B.30})$$

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle \mathbf{h}^0, \quad (\text{B.31})$$

onde $|\varphi\rangle$, por exemplo, é um vetor linha com componentes $|\varphi_{RL}\rangle$. As Eqs. **B.30** e **B.31** ser combinadas para gerar:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0 \mathbf{h}^0) + |\dot{\varphi}\rangle \mathbf{h}^0. \quad (\text{B.32})$$

Neste caso $\mathbb{1}$ simboliza a matriz unitária de mesma dimensão que $\mathbf{o}^0 \mathbf{h}^0$. Note que as partes angulares de $\varphi_{RL}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{Rl}(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ e $\varphi_{RL}^0(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{Rl}^0(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ foram “absorvidas” nos vetores $|\dots\rangle$. Além disso, assumiu-se que estes harmônicos esféricos estão normalizados à unidade em torno do sítio $\mathbf{R}$. Por outro lado, se $\varphi_{Rl}^0(r)$ está normalizada na esfera, haja vista sua equivalência com $\varphi_{Rl}(r)$ pela Eq. **B.28** se $E = E_\nu$, então:

$$\langle \varphi^0 | \varphi^0 \rangle = \mathbb{1} = \langle \varphi | \varphi \rangle. \quad (\text{B.33})$$

Da Eq. **B.33** obtém-se por diferenciação com respeito à energia:

$$\langle \dot{\varphi} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \dot{\varphi} \rangle = 0 \quad (\text{B.34})$$

e

$$\langle \dot{\varphi} | \dot{\varphi} \rangle = \mathbf{p}. \quad (\text{B.35})$$

Na Eq. **B.35** definiu-se a matriz diagonal $\mathbf{p}$. As seguintes relações matriciais, que serão úteis posteriormente, também podem ser deduzidas fazendo-se o uso das relações

$(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))|\varphi\rangle = E_\nu|\varphi\rangle$ e $(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))|\dot{\varphi}\rangle = |\varphi\rangle$ [131, 232] (aqui E_ν é uma matriz diagonal com elementos $E_{\nu Rl}$):

$$\langle\varphi| -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = E_\nu, \quad (\text{B.36})$$

$$\langle\dot{\varphi}| -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = 0, \quad (\text{B.37})$$

$$\langle\varphi| -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\dot{\varphi}\rangle = 1, \quad (\text{B.38})$$

$$\langle\dot{\varphi}^0| -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = E_\nu \mathbf{o}^0. \quad (\text{B.39})$$

Da mesma forma, as seguintes expressões também podem escritas a partir da Eq. B.30:

$$\langle\varphi|\dot{\varphi}^0\rangle = \mathbf{o}^0 \quad (\text{B.40})$$

$$\langle\dot{\varphi}^0|\dot{\varphi}^0\rangle = (\mathbf{o}^0)^2 + \mathbf{p} \equiv \mathbf{p}^0 \quad (\text{B.41})$$

$$[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E_\nu]|\dot{\varphi}^0\rangle = |\varphi\rangle \quad (\text{B.42})$$

A partir do conjunto de funções de base introduzido na Eq. B.32 pode-se, enfim, obter as matrizes Hamiltoniana $\mathcal{H}^0$ e de *overlap* $\mathbf{O}^0$, ambas na representação canônica, como se segue [232]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^0 &= {}^\infty\langle\chi^0| -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\chi^0\rangle^\infty \\ &= (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger \mathbf{h}^0 + (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger E_\nu (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + (\mathbf{h}^0)^\dagger E_\nu \mathbf{p}\mathbf{h}^0 \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

e

$$\mathbf{O}^0 = {}^\infty\langle\chi^0|\chi^0\rangle^\infty = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + (\mathbf{h}^0)^\dagger \mathbf{p}\mathbf{h}^0 \quad (\text{B.44})$$

nas quais as expansões em termos de $\mathbf{h}^0$, $\mathbf{p}$, e $\mathbf{o}^0$ são obtidas utilizando-se as Eqs. B.33 a B.42. Portanto, nota-se que as funções de base $|\chi^0\rangle^\infty$ serão ortogonais se $\mathbf{O}^0 \sim \mathbb{1}$, isto é, somente se o produto $\mathbf{o}^0\mathbf{h}^0$ puder ser desprezado, haja vista que os elementos da matriz $\mathbf{p}$ são pequenos [131]. Observe também que $\mathcal{H}^0$ e $\mathbf{O}^0$ levam os índices que as identificam como sendo da base canônica. De posse destas matrizes Hamiltoniana e de *overlap* (Eqs. B.43 e B.44) pode-se escrever, então, a equação secular do método LMTO (problema de

autovalores) como:

$$(\mathcal{H}^0 - E\mathbf{O}^0)\mathbf{u}^0 = 0. \quad (\text{B.45})$$

Com a finalidade de se obter explicitamente as matrizes $\mathbf{h}^0$ e $\mathbf{o}^0$, torna-se necessário o casamento contínuo e diferenciável na borda das esferas, ou seja, na superfície definida por $r = s$. Estas duas matrizes são, como é possível observar na Eq. **B.32**, as que efetivamente definem a base canônica [138]. Assim, cada função radial envelope, $k_{Rl}^0(r)$ (Eq. **B.23**) e $j_{Rl}^0(r)$ (Eq. **B.24**) – definidas em termos do parâmetro de escala $a = s$ –, deve ser casada com uma combinação linear de $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$, haja vista que estas funções por construção estão associadas à região *interna* da esfera em **R**. A expressão usual de substituição para que o casamento (ou “*matching*”), em um dado ponto de interesse $r = s$, de uma função genérica e diferenciável $f(r = s)$ com a combinação linear de duas funções $a(r = s)$ e $b(r = s)$ previamente estabelecidas que satisfaça as condições de contorno é obtida com o auxílio de Wronskianos [137] (Eq. **B.16**):

$$f(s) \rightarrow \frac{a(s)\mathcal{W}(f, b) - b(s)\mathcal{W}(f, a)}{\mathcal{W}(a, b)}. \quad (\text{B.46})$$

Logo, para $a(r) \equiv \dot{\varphi}_{Rl}^0(r)$ e $b(r) \equiv \varphi_{Rl}(r)$ é possível determinar as seguintes relações para os elementos de $\mathbf{h}^0$ e $\mathbf{o}^0$ [269]:

$$h_{R'l', RL}^0 = \left[-\frac{\mathcal{W}(k_{Rl}^0, \varphi_{Rl})}{\mathcal{W}(k_{Rl}^0, \dot{\varphi}_{Rl}^0)} + \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}) S_{R'l', RL}^0 \mathcal{W}(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}) \sqrt{\frac{2}{s}} \right] \quad (\text{B.47})$$

e a matriz diagonal $\mathbf{o}^0 \equiv (o_{Rl}^0)$

$$o_{Rl}^0 = -\frac{\mathcal{W}(j_{Rl}^0, \dot{\varphi}_{Rl})}{\mathcal{W}(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl})}. \quad (\text{B.48})$$

De posse dos coeficientes $\mathbf{o}^0$ e $\mathbf{h}^{01}$, a base canônica $|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle(\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + |\dot{\varphi}\rangle\mathbf{h}^0$ está completamente determinada. Contudo, no formalismo LMTO-ASA é comum separar o coeficiente $\mathbf{h}^0$ em termos de parâmetros que dependem e outros que independem do potencial. Isto será útil ao se definir a base ortogonal, pois a Hamiltoniana resultante poderá ser descrita de forma conveniente. Assim, introduzem-se os denominados **parâmetros de**

¹A fim de facilitar o entendimento em determinadas passagens, matrizes como $\mathbf{h}^0$, $\mathbf{o}^0$, $\mathbf{C}^0$, $\mathbf{\Delta}^0$, entre outras, são às vezes referidas como *coeficientes* ou *parâmetros*, embora não se deva esquecer do seu caráter matricial.

potencial $\mathbf{C}^0$ e $\Delta^{01/2}$ (matrizes diagonais) na equação para $\mathbf{h}^0$ (Eq. B.47) objetivando reescrevê-la da seguinte maneira:

$$h_{RL,R'L'}^0 = (C_{Rl}^0 - E_{\nu Rl})\delta_{R,R'}\delta_{L,L'} + (\Delta_{Rl}^0)^{1/2} S_{RL,R'L'}^0 (\Delta_{Rl}^0)^{1/2}, \quad (\text{B.49})$$

onde são definidos os elementos de matriz:

$$C_{Rl}^0 = E_{\nu Rl} - \frac{\mathcal{W}(k_{Rl}, \varphi_{Rl})}{\mathcal{W}(k_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl}^0)} \quad (\text{B.50})$$

e

$$(\Delta_{Rl}^0)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}). \quad (\text{B.51})$$

Portanto, $\mathbf{h}^0$ agora é expresso em termos: (i) da matriz $\mathbf{S}^0$ (Eq. B.20), que depende da estrutura do problema, isto é, somente das posições atômicas $\mathbf{R}$ e $\mathbf{R}'$ (em unidades do parâmetro $a = s$), porém é totalmente independente dos potenciais nas esferas *muffin-tin*; (ii) dos parâmetros $\mathbf{C}^0$ e $\Delta^{01/2}$, associados às condições de contorno nas esferas por meio dos Wronskianos e, logo, sujeitos ao potencial.

Assim, *a priori*, o problema está solucionado: da solução da Eq. B.45 considerando-se a base descrita pela Eq. B.32, deriva a estrutura eletrônica do material investigado. Contudo, o procedimento de espaço direto só será viável se a matriz Hamiltoniana for localizada e esta característica não é garantida ao se utilizar a representação canônica. Isto porque a matriz $\mathbf{S}^0$, relacionada à distância entre os sítios $\mathbf{R}$ e $\mathbf{R}'$ do material (Eq. B.20), demonstra um decaimento muito lento com a distância, proporcional a $\frac{1}{r^{2l+1}}$, que se estende por diversas camadas de vizinhos – em particular para o caso dos orbitais s ($l = 0$) e p ($l = 1$). Logo, $\mathbf{S}^0$ não é localizada e $\mathcal{H}^0$ também não o será. Visando contornar esse entrave, pode-se passar a trabalhar, dentro do formalismo LMTO-ASA, com sua representação geral, caracterizada pelos *números de blindagem*; esta representação possibilitou procurar um conjunto de base mais apropriado ao tratamento no espaço real, de interesse para sistemas com quebra de simetria de inversão. Sendo assim, nas próximas sub-seções este procedimento será descrito com mais detalhes.

B.1.5 Formalismo LMTO-ASA na base genérica

Uma das vantagens do LMTO-ASA, como foi argumentado anteriormente, é o fato de o problema de autovalores (Eq. B.2) poder ser resolvido em termos de outras bases que não a canônica, para a qual o método foi originalmente desenvolvido. Logo, a obtenção

de uma nova base requer a construção inicial de um novo conjunto de funções envelope. Estas funções são as que definem os orbitais de base, tornando-os contínuos no espaço determinando seu alcance. Assim, o novo conjunto é gerado, novamente, pela realização do processo de *augmentation*, caracterizado pela substituição da função envelope nas regiões em que ela diverge por combinações de funções regulares $\varphi(r)$ e $\dot{\varphi}(r)$, por sua vez definidas para uma energia $E = E_\nu$ prévia e adequadamente escolhida. Trata-se, portanto, de um procedimento análogo à construção da base canônica. Visando diferenciar os parâmetros apresentados nesta seção, será adotado o índice G – relativo à base genérica.

Procuram-se funções envelope que apresentem maior liberdade. Assim, o caminho natural é tomar as soluções gerais $K_{RL}^G(\mathbf{r}) \equiv k_{RL}^G(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ da equação de Laplace na vizinhança de $\mathbf{R}$, que são proporcionais a $K_{RL}^0(\mathbf{r})$. Definindo o chamado **parâmetro de mistura** (ou de blindagem), $\mathbf{Q}^G$ (matriz diagonal), e lembrando que as expansões de cauda em torno das demais esferas nos sítios $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ são dadas nesta representação por

$$K_{R'L'}^G(\mathbf{r}') = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^G, \quad (\text{B.52})$$

então a função envelope $(K_{RL}^G)^\infty$ em todo o espaço (externo às esferas) é dada, em semelhança ao formalismo canônico (Eq. B.22), por:

$$(K_{RL}^G)^\infty(\mathbf{r}) = K_{RL}^G(\mathbf{r}) - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^G. \quad (\text{B.53})$$

A nova base é obtida misturando-se uma fração $Q_{R'L',R'L'}^G \equiv Q_{R'L'}^G$ de soluções irregulares $K_{R'L'}^0(\mathbf{r})$ às soluções nas esferas em $\mathbf{R}'$, ou seja:

$$J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') \equiv j_{R'L'}^G(r')Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') = J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') - K_{R'L'}^0(\mathbf{r}')Q_{R'L'}^G. \quad (\text{B.54})$$

As Eqs. B.53 e B.54 podem também ser escritas na forma vetorial usual do método LMTO como se segue:

$$|K^G\rangle^\infty = |K^G\rangle - |J^G\rangle \mathbf{S}^G \quad (\text{B.55})$$

e

$$|J^G\rangle = |J^0\rangle - |K^0\rangle \mathbf{Q}^G. \quad (\text{B.56})$$

Como antes, os vetores linha $|K^G\rangle^\infty, |J^G\rangle, \dots$, possuem componentes $|K_{RL}^G\rangle^\infty, |J_{RL}^G\rangle$, e assim por diante, que se anulam fora de sua esfera localizada em $\mathbf{R}$. O parâmetro $\mathbf{Q}^G$ determina o grau de mistura das funções irregulares, definindo a base em questão. Por exemplo, no caso de $\mathbf{Q}^G \equiv 0$ a base canônica é restaurada. É conveniente lembrar também

que os elementos de mesmo sítio, $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$ (*on-site*), da matriz de estrutura canônica $\mathbf{S}^0$ são definidos como nulos, conforme a expressão para a função envelope $|K_{RL}^0\rangle^\infty$ (Eq. **B.22**). Por outro lado, considerando a matriz $\mathbf{S}^G$, estes elementos não são mais necessariamente nulos.

Comparando a Eq. **B.25** com as Eqs. **B.55** e **B.56**, encontra-se a expressão para a matriz de estrutura genérica (ou *blindada*) $\mathbf{S}^G$ em termos da matriz de estrutura canônica $\mathbf{S}^0$, pois a Eq. **B.56** estabelece uma conexão entre $|J^G\rangle$ e $|J^0\rangle$:

$$\mathbf{S}^G = \mathbf{S}^0(\mathbb{1} - \mathbf{Q}^G \mathbf{S}^0)^{-1}. \quad (\text{B.57})$$

É importante ressaltar que $\mathbf{S}^G$ também está relacionada à estrutura do material (como sua própria nomenclatura sugere), embora não seja totalmente independente do potencial nas esferas *muffin-tin*. Assim, a partir da Eq. **B.57**, as funções $|\mathbf{K}^G\rangle^\infty$ e $|\mathbf{K}^0\rangle^\infty$ ficam consequentemente relacionadas por:

$$|\mathbf{K}^G\rangle^\infty = |\mathbf{K}^0\rangle^\infty(\mathbb{1} - \mathbf{Q}^G \mathbf{S}^0)^{-1}. \quad (\text{B.58})$$

De modo exatamente igual ao realizado para a base canônica, pode-se definir a base $|\chi^G\rangle^\infty$ como função dos novos coeficientes $\mathbf{h}^G$ e $\mathbf{o}^G$ na base genérica (*ansatz*):

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle \mathbf{h}^G, \quad (\text{B.59})$$

e

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \mathbf{o}^G \quad (\text{B.60})$$

que, em analogia a $|\chi^0\rangle^\infty$ (Eq. **B.32**), se reduz a:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle(\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + |\dot{\varphi}\rangle \mathbf{h}^G \quad (\text{B.61})$$

utilizando-se das mesmas propriedades apresentadas nas Eqs. **B.33** a **B.42**, porém no âmbito da base genérica em questão.

Ainda de maneira semelhante às Eqs. **B.47** e **B.48**, os elementos que compõem os coeficientes $\mathbf{h}^G \equiv (h_{R'L',RL}^G)$ e $\mathbf{o}^G \equiv (o_{RI}^G)$ (matriz diagonal) são obtidos a partir do casamento contínuo e diferenciável no contorno das esferas de cada função radial

$$k_{RI}^G(r) = \left| \frac{r}{s} \right|^{-l-1}, \quad (\text{B.62})$$

$$j_{Rl}^G(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left| \frac{r}{s} \right|^l \quad (\text{B.63})$$

como uma combinação linear de $\varphi_{Rl}(r)$ e $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$, com auxílio dos Wronskianos (Eq. **B.16**):

$$h_{R'L',RL}^G = \left[-\frac{\mathcal{W}(k_{Rl}^G, \varphi_{Rl})}{\mathcal{W}(k_{Rl}^G, \dot{\varphi}_{Rl})} + \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{Rl}^G, \varphi_{Rl}) S_{R'L',RL}^G \mathcal{W}(j_{Rl}^G, \varphi_{Rl}) \sqrt{\frac{2}{s}} \right] \quad (\text{B.64})$$

e

$$o_{Rl}^G = -\frac{\mathcal{W}(j_{Rl}^G, \dot{\varphi}_{Rl})}{\mathcal{W}(j_{Rl}^G, \varphi_{Rl})} = -\frac{\mathcal{W}(j_{Rl}^0, \dot{\varphi}_{Rl}) - \mathcal{W}(k_{Rl}^0, \dot{\varphi}_{Rl}) Q_{Rl}^G}{\mathcal{W}(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}) - \mathcal{W}(k_{Rl}^0, \varphi_{Rl}) Q_{Rl}^G}. \quad (\text{B.65})$$

Vale a pena destacar que, na Eq. **B.65** verifica-se a relação direta entre os parâmetros $\mathbf{o}^G$ e $\mathbf{Q}^G$, ou seja, ao se definir um deles, o outro está automaticamente determinado. Esta expressão é derivada a partir da Eq. **B.56**.

Por fim, obtido o conjunto de funções de base $|\chi^G\rangle^\infty$ em termos de $\mathbf{h}^G$ e $\mathbf{o}^G$, as matrizes Hamiltoniana $\mathcal{H}^G \equiv \infty \langle \chi^G | -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \chi^G \rangle^\infty$, e de *overlap* $\mathbf{O}^G \equiv \infty \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty$, ambas na base genérica, podem ser também encontradas, a saber:

$$\mathcal{H}^G = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{h}^G + (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger E_\nu (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + (\mathbf{h}^G)^\dagger E_\nu \mathbf{p} \mathbf{h}^G \quad (\text{B.66})$$

e

$$\mathbf{O}^G = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + (\mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{p} \mathbf{h}^G, \quad (\text{B.67})$$

onde, novamente, E_ν é uma matriz diagonal com elementos $E_{\nu Rl}$.

O procedimento desenvolvido nesta sub-seção resulta em expressões de $|\chi^G\rangle^\infty$, $\mathcal{H}^G$ e $\mathbf{O}^G$ no formalismo LMTO-ASA válidas para qualquer valor do parâmetro $\mathbf{Q}^G$ (ou de $\mathbf{o}^G$). Assim, resta prosseguir com a determinação de outras bases de interesse, geradas a partir da escolha de parâmetros de mistura convenientes: as bases *tight-binding* (localizada) e ortogonal (na qual se toma $\mathbf{o}^G \equiv \mathbb{0}$, e, portanto, reduz a matriz *overlap* $\mathbf{O}^G$ à unidade).

B.1.6 Base *tight-binding* (TB)

A ideia fundamental por trás da criação desta base traduz-se na possibilidade de determinar um valor de $\mathbf{Q}^G$ de forma que o conjunto $|\chi^G\rangle^\infty$ seja o mais localizado possível, isto é, de maneira que apenas as interações entre os vizinhos mais próximos sejam suficientes para uma boa descrição do sistema investigado. Em termos das quantidades definidas anteriormente, significa dizer que $\mathbf{S}^G$ deve se constituir de elementos $S_{RL,R'L'}^G$ de curto alcance. Isto porque uma matriz Hamiltoniana descrita em termos de bases mais

localizadas (matrizes esparsas) torna viável o uso do Método de Recorrência (seção **B.2**), adequado para o tratamento de problemas no espaço direto. Ademais, cálculos realizados com bases menores são mais rápidos e eficientes de serem executados. Em vista das Eqs. **B.57** e **B.58**, que definem a base genérica, verifica-se que a base será localizada se a matriz de estrutura $\mathbf{S}^G$ conectar unicamente os sítios adjacentes.

No caso de metais de transição, em geral, o interesse concentra-se exclusivamente nos orbitais s , p e d ($l \leq 2$), e, logo, faz-se necessário escolher $Q_l^G = 0$ para $l > 2$. Na literatura [131] existem valores tabelados para $\mathbf{Q}^G$ (obtidos empiricamente) e convenientemente independentes do tipo de estrutura considerada, de tal forma que a matriz $\mathbf{S}^G$ correspondente apresenta o caráter localizado pretendido. Uma importante propriedade desta matriz é que esses valores decrescem exponencialmente com a distância entre os sítios. Além disso, toma-se $\mathbf{Q}^G$ independente do sítio, e será determinado por três parâmetros Q_s^G , Q_p^G , e Q_d^G . Aqui e doravante, os parâmetros associados à representação TB serão denotados com o sobrescrito *barra* (isto é, considera-se $\mathbf{Q}^G \equiv \bar{\mathbf{Q}}$, que localiza a base). Assim, os valores de $\bar{\mathbf{Q}}$ que dão a $\bar{\mathbf{S}}$ o alcance mais curto possível, quando calculados para as redes cúbicas (*fcc*, *bcc*, e cúbica simples), apresentam a conveniente propriedade de serem aproximadamente independentes do tipo de rede, e explicitamente são dados por [130, 131]:

$$\begin{cases} \bar{Q}_s = 0,3845 \\ \bar{Q}_p = 0,05303 \\ \bar{Q}_d = 0,010714 \\ \bar{Q}_l \equiv 0, \text{ se } l \geq 3 \end{cases} \quad (\text{B.68})$$

Com o auxílio da Eq. **B.57** é possível verificar que, se $\bar{\mathbf{Q}}$ depender unicamente de valores constantes, então a matriz $\bar{\mathbf{S}}$ se sujeitará apenas à estrutura do material por intermédio de $\mathbf{S}^0$. Na base TB, a equação de autovalores

$$(\bar{\mathcal{H}} - E\bar{\mathbf{O}})\bar{\mathbf{u}} = 0 \quad (\text{B.69})$$

é descrita em termos dos parâmetros $\bar{\mathbf{h}}$ e $\bar{\mathbf{o}}$, por sua vez determinados pelas Eqs. **B.64** e **B.65** para os valores $\bar{Q}_l$ definidos na Eq. **B.68**. Usando as Eqs. **B.66** e **B.67**, na representação genérica, e substituindo $\mathbf{h}^G$ e $\mathbf{o}^G$, respectivamente, por $\bar{\mathbf{h}}$ e $\bar{\mathbf{o}}$, obtém-se as seguintes relações para a matriz Hamiltoniana $\bar{\mathcal{H}}$ e de *overlap* $\bar{\mathbf{O}}$:

$$\bar{\mathcal{H}} = (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger \bar{\mathbf{h}} + (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger E_\nu (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}) + (\bar{\mathbf{h}})^\dagger E_\nu \mathbf{p}\bar{\mathbf{h}} \quad (\text{B.70})$$

ou

$$\bar{\mathbf{O}} = (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}) + (\bar{\mathbf{h}})^\dagger \mathbf{p}\bar{\mathbf{h}}. \quad (\text{B.71})$$

Analogamente aos desenvolvimentos dos formalismos anteriores, é possível também escrever os elementos que compõem as matrizes $\bar{\mathbf{h}}$ e $\bar{\mathbf{o}}$, tomando como ponto de partida a representação genérica. Porém, antes de prosseguirmos com a apresentação definitiva do conjunto de base do LMTO-ASA utilizado para a vertente deste método no espaço real, cabe aqui comentar um pouco sobre a base ortogonal.

B.1.7 Base ortogonal

Na presente sub-seção será apresentada a base ortogonal, construída com o objetivo de facilitar a solução do problema de autovalores (Eq. **B.2**), e que é particularmente interessante para os sistemas analisados neste trabalho. Assim, uma sugestão natural é anular o parâmetro $\mathbf{o}^G$ na Eq. **B.67** ($\mathbf{o}^G = \mathbb{0}$), o que reduz a matriz de *overlap*, simplesmente, à unidade ($\mathbf{O}^G = \mathbb{1}$). Isto porque, como mencionado anteriormente, os elementos da matriz $\mathbf{p}$ são pequenos [131], e o termo $(\mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{p}\mathbf{h}^G$ na Eq. **B.67** pode ser desprezado. Com a finalidade de não carregar a notação, os parâmetros na base ortogonal serão denotados *sem* índice. Logo, a matriz Hamiltoniana $\mathcal{H}$ pode ser escrita nesta representação como

$$\mathcal{H} = \mathbf{h} + E_\nu, \quad (\text{B.72})$$

uma vez que, com $\mathbf{o}^G \equiv \mathbf{o} = \mathbb{0}$, $(\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) \equiv \mathbb{1}$ na Eq. **B.66**. Portanto, a equação de autovalores será, nesta base

$$\mathcal{H}\mathbf{u} = E\mathbf{u} \Rightarrow (\mathbf{h} + E_\nu)\mathbf{u} = E\mathbf{u} \quad (\text{B.73})$$

e, isolando $\mathbf{h}$ na equação acima:

$$\mathbf{h} = (E - E_\nu) \sim \mathbf{h}^G, \quad (\text{B.74})$$

considerando o caso usual no qual $\mathbf{o}^G$ não é rigorosamente zero, mas constituído de elementos suficientemente pequenos. Dessa maneira, escrevendo a Hamiltoniana $\mathcal{H}$ em termos dos parâmetros de potencial na base ortogonal ($\mathbf{C}$, $\Delta^{1/2}$ e $\mathbf{Q}$), a seguinte expressão é obtida:

$$\mathcal{H} = \mathbf{C} + \Delta^{1/2} \mathbf{S} \Delta^{1/2}, \quad (\text{B.75})$$

onde os elementos C_{Rl} e $\Delta_{Rl}^{1/2}$ das matrizes $\mathbf{C}$ e $\mathbf{\Delta}^{1/2}$ determinam, nesta ordem, a posição (em unidades de energia) do centro da banda Rl , e sua largura. A Eq. **B.75** revela a forma confortável da Hamiltoniana nesta base, dividindo o problema em duas partes: uma dependente exclusivamente da espécie atômica investigada através de $\dot{\varphi}$, φ , e E_ν ; e outra, dependente da estrutura. Explicitamente, C_{Rl} e $\Delta_{Rl}^{1/2}$ são escritos como:

$$C_{Rl} = E_\nu - \frac{\mathcal{W}(k_{Rl}, \varphi_{Rl})}{\mathcal{W}(k_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl})} \quad (\text{B.76})$$

e

$$\Delta_{Rl}^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{Rl}, \varphi_{Rl}). \quad (\text{B.77})$$

Assim, a nova matriz de estrutura $\mathbf{S}$ ortogonal, partindo da Eq. **B.57**, é dada por:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^0 (\mathbf{1} - \mathbf{Q} \mathbf{S}^0)^{-1}, \quad (\text{B.78})$$

na qual o parâmetro $\mathbf{Q}$ é obtido pela escolha de $\mathbf{o}^G \equiv \mathbb{0}$ na Eq. **B.65**. Seus elementos assumem os valores:

$$Q_{Rl} = \frac{\mathcal{W}(j_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl})}{\mathcal{W}(k_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl})}. \quad (\text{B.79})$$

Nas Eqs. **B.78** e **B.79** acima, nota-se que $\mathbf{S}$, ao contrário de $\mathbf{S}^0$ e $\bar{\mathbf{S}}$, apresenta uma dependência com a estrutura do material, pois o parâmetro $\mathbf{Q}$ está sujeito às condições de contorno na esfera *muffin-tin*. Em outras palavras, com a simplificação dos coeficientes, as informações relativas ao material investigado são transferidas à $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{S}$ como funções do potencial. Portanto, a Hamiltoniana da Eq. **B.75** não pode ser dividida em uma parte dependente e outra independente do potencial, tal como realizado no caso da representação canônica.

A determinação da função de base $|\chi\rangle^\infty$ (via Eq. **B.61**) consiste em tomar $\mathbf{o}^G = \mathbb{0}$ e trocar o coeficiente $\mathbf{h}^G$ pela relação obtida na Eq. **B.72**, resultando em:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle(\mathcal{H} - E_\nu), \quad (\text{B.80})$$

que pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle(E - E_\nu). \quad (\text{B.81})$$

É interessante observar que, no LMTO-ASA, as funções de base na representação ortogonal são dadas por uma expansão em série de Taylor até primeira ordem (linear) em energia de ondas parciais $|\varphi(E, r)\rangle$, ao redor de uma dada energia E_ν .

B.1.8 Representação ortogonal da matriz $\mathcal{H}$ em termos de parâmetros da base TB

Na seção **B.1.5** anterior, a função envelope genérica foi definida segundo o conjunto de Eqs. **B.55** e **B.56**. Por outro lado, com o auxílio dos parâmetros de mistura, nas Seções **B.1.6** e **B.1.7** desenvolveu-se o formalismo LMTO-ASA em ambas as bases TB e ortogonal. Essas transformações são necessárias e vantajosas para o tratamento de problemas no espaço direto, pois o uso da base ortogonal em conjunto com a base TB possibilitaria, ao mesmo tempo, a simplificação do problema de autovalores, por reduzir a matriz de *overlap* à unidade, e a utilização do Método de Recorrência (seção **B.2**). Entretanto, partindo da representação genérica, não há uma escolha do parâmetro $\mathbf{Q}^G$ que produza, concomitantemente, uma base localizada e ortogonal – tornando necessária a adoção de determinadas aproximações. Assim, nesta seção, convém apresentar as aproximações que permitem a obtenção de uma Hamiltoniana ortogonal em termos dos parâmetros de potencial na representação TB.

Inicialmente, expressa-se a Hamiltoniana ortogonal ($\mathcal{H} = \mathbf{h} + E_\nu$) em termos da base generalizada. Isto é alcançado comparando-se os termos em $|\dot{\varphi}\rangle$ nas bases $|\chi\rangle^\infty$ (Eq. **B.80**) e $|\chi^G\rangle^\infty$ (Eq. **B.61**), o que resulta na seguinte relação entre $\mathbf{h}$ e $\mathbf{h}^G$:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}^G(\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^{-1}. \quad (\text{B.82})$$

Logo, por $\mathbf{h}^G$ e $\mathbf{o}^G$ caracterizarem-se como coeficientes genéricos, a Eq. **B.82** deve ser válida para qualquer base dentro do formalismo LMTO-ASA. Portanto, a Hamiltoniana $\mathcal{H}$ na base ortogonal, em termos da base TB, pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = \mathbf{h} + E_\nu = \bar{\mathbf{h}}(\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^{-1} + E_\nu. \quad (\text{B.83})$$

Uma primeira aproximação é considerar que $(\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})$ apresenta elementos suficientemente pequenos, validando a expansão do termo $(\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^{-1}$ em uma série de potências, conhecida como série de Neumann, e reescrever a Hamiltoniana da Eq. **B.83** da seguinte maneira:

$$\mathcal{H} = E_\nu + \bar{\mathbf{h}}(\mathbb{1} - \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \dots) \quad (\text{B.84})$$

ou

$$\mathcal{H} = E_\nu + \bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{h}}(-\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \dots). \quad (\text{B.85})$$

Usando o fato que $\bar{\mathbf{h}} = (E - E_\nu)$ (Eq. **B.74**) e considerando que na maioria dos sistemas de

interesse uma boa aproximação é atingida considerando-se os termos até primeira ordem em $(E - E_\nu)$, é possível reescrevê-la:

$$\mathcal{H}^{(1)} = E_\nu + \bar{\mathbf{h}} \quad (\text{B.86})$$

Neste caso, a vantagem do método aproximativo é que a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ fornece resultados monoelétrônicos corretos em energia até a primeira ordem de $(E - E_\nu)$. A inclusão de mais termos apenas aumenta a precisão à medida em que se afasta da energia E_ν . Ou seja, usando-se $\mathcal{H}$ na forma determinada pela Eq. **B.86** as regiões de validade do LMTO-ASA se restringem àquelas em torno de E_ν .

Dentro do formalismo desenvolvido no espaço direto, a Hamiltoniana utilizada é aquela da representação ortogonal escrita em termos dos parâmetros na base TB, em que a Eq. **B.86** é modificada para:

$$\mathcal{H} = \bar{\mathbf{C}} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{\mathbf{S}} \bar{\Delta}^{1/2}, \quad (\text{B.87})$$

sendo equivalente construir a matriz $\mathcal{H}$ cujos elementos são:

$$\mathcal{H}_{RL,R'L'} = \bar{C}_{RL} \delta_{R,R'} \delta_{L,L'} + \bar{\Delta}_{RL}^{1/2} \bar{S}_{RL,R'L'} \bar{\Delta}_{RL}^{1/2}, \quad (\text{B.88})$$

na qual os parâmetros de potencial TB são definidos como:

$$\bar{C}_{RL} = E_\nu - \frac{\mathcal{W}(\bar{k}_{RL}, \varphi_{RL})}{\mathcal{W}(\bar{k}_{RL}, \dot{\varphi}_{RL})} \quad (\text{B.89})$$

e

$$\bar{\Delta}_{RL}^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(\bar{j}_{RL}, \varphi_{RL}). \quad (\text{B.90})$$

Os elementos dos parâmetros de potencial, representados na base ortogonal (C_{RL} , Δ_{RL} , e Q_{RL}) estão diretamente relacionados à solução da equação *tipo-Schrödinger* em cada esfera centrada na posição $\mathbf{R}$, e são calculados nos códigos LMTO-ASA de espaço $\mathbf{k}$ usuais. Estes parâmetros se encontram tabelados na literatura para metais de transição e são o ponto de partida para cálculos parametrizados [131]. No RS-LMTO-ASA os parâmetros de potencial são usados na representação ortogonal, sendo necessário empregar uma expressão que relacione C_{RL} , Δ_{RL} e Q_{RL} da representação ortogonal com os parâmetros $\bar{C}_{RL}$, $\bar{\Delta}_{RL}$ e $\bar{Q}_{RL}$ na base TB. Andersen [131] demonstrou que isto é alcançado utilizando a seguinte relação:

$$\frac{\bar{\Delta}_{RL}^{1/2}}{\Delta_{RL}^{1/2}} = \left[1 - (Q_{RL} - \bar{Q}_{RL}) \frac{C_{RL} - E_\nu}{\Delta_{RL}} \right] = \frac{\bar{C}_{RL} - E_\nu}{C_{RL} - E_\nu}. \quad (\text{B.91})$$

O cálculo da Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ de primeira ordem na base ortogonal, expressa em termos de parâmetros de potencial da base TB, pode ser separado em duas partes. Uma delas depende do potencial em cada esfera e consiste na obtenção dos parâmetros $\bar{\mathbf{C}}$ e $\bar{\Delta}$ que serão usados na determinação de $\mathcal{H}^{(1)}$ (Eq. B.87). A outra parte depende da estrutura do material, e consiste no cálculo da matriz de estrutura $\bar{\mathbf{S}}$ que, como mencionado, está diretamente relacionada à distância entre os sítios, sendo responsável por estabelecer a conexão entre eles.

B.2 O Método de Recorrência

Na seção B.1 mostrou-se que, no formalismo LMTO-ASA, a matriz Hamiltoniana pode ser escrita na base ortogonal em termos de parâmetros TB. Nesta representação no espaço direto, $\mathcal{H}$ é uma matriz $9N \times 9N$ ($18N \times 18N$, caso se leve em consideração o grau de liberdade de *spin*), onde N simboliza o número de átomos do aglomerado em questão, e 9 o número total de orbitais (um *s*, três *p* e cinco *d*) na base localizada. Devido à dimensão considerável desta matriz (quando N é grande), torna-se inviável encontrar os autovalores da Eq. B.2 e calcular as densidades de estados em semelhança aos métodos tradicionais [131]. Estendido por Haydock [135], o Método de Recorrência apresentado nesta seção é bastante apropriado, pois permite reduzir o problema tridimensional – envolvendo uma enorme quantidade de constituintes (da ordem de 10^3) – ao de uma cadeia linear finita que preserva as informações relevantes do sistema. De fato, o algoritmo que apresentaremos nesta seção foi proposto inicialmente por C. Lanczos [270] na década de 1950, mas seu uso tradicional durante muito tempo foi puramente numérico, isto é, como uma técnica exata de diagonalização de matrizes extensas para problemas de muitos corpos envolvendo sistemas pequenos [271]. Mais tarde, Haydock estendeu o método e desenvolveu aplicações para sistemas físicos com vários graus de liberdade – e, por isso, nos referiremos à esse algoritmo como Método de Haydock.

O procedimento de Haydock consiste em efetuar uma mudança de base que permite reescrever a matriz Hamiltoniana na representação *tridiagonal* (matriz de Jacobi). A partir disso, são facilmente calculados os elementos diagonais da função de Green $G_{00}(E) \equiv \langle u_0 | (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} | u_0 \rangle$ do sistema. Uma vez escolhido o estado inicial $|u_0\rangle$, definem-se os estados seguintes $|u_1\rangle$ e $|u_2\rangle$ a partir da seguinte relação (Relação de Recorrência):

$$\mathcal{H}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_{n-1}|u_{n-1}\rangle, \quad (\text{B.92})$$

sendo $\mathcal{H}$ a Hamiltoniana e $\{a_n, b_n\}$ os coeficientes que descrevem a interação dos estados

ortonormais $|u_n\rangle$ com $|u_{n+1}\rangle$ e $|u_{n-1}\rangle$. Note que esta equação é *simétrica* devido à componente $|u_{n+1}\rangle$ de $\mathcal{H}|u_n\rangle$ ser idêntica à $|u_n\rangle$ em $\mathcal{H}|u_{n+1}\rangle$. Isto é uma consequência direta do fato de a Hamitoniana ser uma matriz hermitiana. Partindo da Eq. **B.92**, para $n = 0$:

$$\mathcal{H}|u_0\rangle = a|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle \quad (\text{B.93})$$

Multiplicando a Eq. **B.93** pela matriz adjunta $\langle u_0|$, e usando a propriedade de ortonormalidade entre os estados $|u_n\rangle$, tem-se que:

$$a_0 = \langle u_0|\mathcal{H}|u_0\rangle. \quad (\text{B.94})$$

Obtido a , pode-se, logo, prosseguir para o cálculo do coeficiente b_1 :

$$b_1|u_1\rangle = (\mathcal{H} - a_0)|u_0\rangle. \quad (\text{B.95})$$

Novamente, tomando o produto de $b_1|u_1\rangle$ por seu conjugado transposto $\langle u_1|b_1^* \equiv \langle u_1|b_1$:

$$\begin{aligned} \langle u_1|b_1^2|u_1\rangle &= \langle u_0|(\mathcal{H} - a_0)^\dagger(\mathcal{H} - a_0)|u_0\rangle \\ b_1^2 &= \langle u_0|(\mathcal{H} - a)^\dagger(\mathcal{H} - a)|u_0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.96})$$

Determinando b_1 , pode-se também calcular o vetor $|u_1\rangle$ da seguinte maneira, baseada na Eq. **B.95**:

$$|u_1\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_0)}{b_1}|u_0\rangle. \quad (\text{B.97})$$

Com os valores de a_0 e b_1 , além do vetor $|u_1\rangle$ determinados, os próximos parâmetros a_1 e b_2 , e o estado seguinte $|u_2\rangle$ podem ser obtidos por meio de processo análogo. De posse destas quantidades, é, então, possível calcular a_2 , b_3 e $|u_3\rangle$, e assim por diante. Portanto, sem perda de generalidade, para qualquer índice $0 < n \leq N$:

$$a_n = \langle u_n|\mathcal{H}|u_n\rangle, \quad (\text{B.98})$$

$$b_{n+1}^2 = [\langle u_n|(\mathcal{H} - a_n)^\dagger - \langle u_{n-1}|b_n^*] [(\mathcal{H} - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle], \quad (\text{B.99})$$

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}}. \quad (\text{B.100})$$

Assim, vê-se que $\mathcal{H}$ é uma matriz tridiagonal na forma:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{B.101})$$

A partir da construção da Hamiltoniana nesta forma simples, a densidade local de estados (LDOS: **L**ocal **D**ensity **O**f **S**tates) projetada no orbital $|u_0\rangle$ de referência é calculada, pela fórmula de Lloyd [152], por [272]:

$$n_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{00}(E)] = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\langle u_0 | (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} | u_0 \rangle], \quad (\text{B.102})$$

onde $G_{00}(E)$ é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz $G_0(E)$.

Usando o formato da matriz $\mathcal{H}$ definido na Eq. **B.101**, a função de Green local correspondente ao estado $|u_0\rangle$, expressa em termos da base ortogonal $\{|u_n\rangle\}$, é:

$$G_0(E) = (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} = \begin{bmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & \dots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1}. \quad (\text{B.103})$$

É conhecido que o elemento de A_{ij}^{-1} da inversa de uma matriz genérica $A = (A_{ij})$, por construção, é dada pela razão entre seu cofator¹ e o determinante da matriz em questão:

$$A_{ij}^{-1} = \frac{\text{cof}(A)_{ij}}{\det(A)}. \quad (\text{B.104})$$

Assim, por exemplo, o elemento A_{11}^{-1} da matriz inversa é obtido pela a razão entre o cofator $\text{cof}(A)_{11}$ de $(E\mathbb{1} - \mathcal{H})$ e o seu respectivo determinante. Logo, se $D_{n,n}$ é a determinante da matriz $(E\mathbb{1} - \mathcal{H})$ com as n primeiras linhas e colunas suprimidas, tem-se por extensão

¹O cofator $\text{cof}(A)_{ij}$ pode ser definido como o determinante da matriz cujas linha i e coluna j suprimidas da matriz A original. A este resultado toma-se o produto por $(-1)^{i+j}$, que estabelece o *signal* de $\text{cof}(A)_{ij}$.

que:

$$G_{00}(E) = \frac{D_{1,1}}{D_{0,0}} \equiv \frac{D_{1,1}}{\det(E\mathbb{1} - \mathcal{H})}. \quad (\text{B.105})$$

Se a expansão do determinante de uma matriz A quadrada, de dimensão $n \times n$, em termos dos seus cofatores (expansão de Laplace), é expressa por

$$\det(A)_{n \times n} = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} A_{i1} D_{i,1}, \quad (\text{B.106})$$

então:

$$D_{0,0} = (-1)^{1+1}(E - a_0)D_{1,1} + (-1)^{2+1}(-b_1)D_{2,1} = \\ (E - a_0)D_{1,1} + b_1 D_{2,1} \quad (\text{B.107})$$

e $D_{2,1} = (-1)^{1+1}(-b_1)D_{2,2} = -b_1 D_{2,2}$. Assim, pode-se escrever o seguinte:

$$D_{0,0} = (E - a_0)D_{1,1} - b_1^2 D_{2,2}. \quad (\text{B.108})$$

Mas, pelas definições da função de Green (Eqs. **B.103** e **B.105**):

$$G_{00}(E) = \frac{D_{1,1}}{D_{0,0}} = \frac{1}{\frac{D_{0,0}}{D_{1,1}}} = \frac{1}{(E - a_0) - b_1^2 \frac{D_{2,2}}{D_{1,1}}}. \quad (\text{B.109})$$

Por outro lado, é possível expandir $D_{1,1}$ como:

$$D_{1,1} = (E - a_1)(-1)^2 D_{2,2} - (-b_2)^2 D_{3,3} \quad (\text{B.110})$$

ou, genericamente:

$$D_{n,n} = (E - a_n)D_{n+1,n+1} - (-b_{n+1})^2 D_{n+2,n+2}. \quad (\text{B.111})$$

Desta forma, tomando a substituição para $n \rightarrow \infty$ da Eq. **B.111** na Eq. **B.109**, verifica-se que a função $G_{00}(E)$ pode ser expressa pela seguinte *fração continuada*:

$$G_0(E) \equiv \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{(E - a_3) - \dots}}}}. \quad (\text{B.112})$$

Se a matriz $\mathcal{H}$ for *esparsa* (*tight-binding*) é possível truncar $G_{00}(E)$ em um certo ponto, limitado pelo parâmetro $n = LL$. Este procedimento leva a um espectro discreto. Uma

maneira de contornar este problema é utilizar um *terminador* para simular os termos desprezados e formar um espectro contínuo. O método empregado neste trabalho e apresentado a seguir foi sugerido por Beer e Pettifor [136], em 1984. Neste caso, a fração continuada infinita é substituída pela expressão:

$$G_{00}(E) \rightarrow \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL-1}) - t(E)}}}}. \quad (\text{B.113})$$

Na Eq. **B.113**, $t(E)$ é chamado de *terminador* da fração continuada e representa a contribuição dos termos para $n > LL$. Toma-se, então, $a_n \equiv a$ e $b_n \equiv b$ constantes para neste intervalo e, como a fração original é infinita, é possível escrever:

$$t(E) \equiv \frac{b^2}{E - a - t(E)} \quad (\text{B.114})$$

Portanto, para encontrar $t(E)$ basta resolver a equação de segundo grau:

$$[t(E)]^2 - (E - a)t(E) + b^2 = 0. \quad (\text{B.115})$$

cuja solução é

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[(E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)} \right]. \quad (\text{B.116})$$

Assim, a Eq. **B.116**, quando substituída na Eq. **B.113**, gera um espectro contínuo para a LDOS dentro do intervalo $a - 2b < E < a + 2b$.

Este processo é repetido para todos os orbitais centrados no mesmo sítio e, finalmente, somam-se suas respectivas contribuições. Isto gera uma densidade de estados *total* para este sítio. No caso da presente investigação, a fim de realizar o cálculo da densidade de estados nas esferas localizadas em **R** (com momento angular L), escolhe-se cada uma das funções de base $|u_0\rangle \equiv |\chi_{RL}^0\rangle$ como os estados iniciais. Logo, a densidade total de estados é obtida a partir da soma das LDOS relativas a cada um dos 9 orbitais considerados para o sistema.

Apêndice C

Formalismo LKAG perturbado

As expressões apresentadas na Seção 3.2.6, baseadas no formalismo de Liechtenstein-Katsnelson-Antropov-Gubanov (LKAG) [77], são válidas apenas para os casos nos quais não há acoplamento *spin*-órbita, embora tenhamos considerado o quadro geral de uma configuração não-colinear de *spins*. Assim, uma ideia para levar em conta os efeitos do acoplamento *spin*-órbita é adicioná-lo ao formalismo como uma *perturbação* ao sistema [156–158]; com esse intuito, adotemos como notação o símbolo $\prime$ para denotar os novos operadores e escalares perturbados. A partir deste ponto, nossa tarefa é tentar encontrar expressões para $\delta\mathbf{p}'$ e τ' , a fim de inseri-las na Eq. 3.40 visando obter a nova variação da energia $\delta E'_{ij}$ nessas condições. É possível demonstrar que a função de Green $\mathbf{G}'_{ij}$ é dada por

$$\mathbf{G}'_{ij} = G^0_{ij}\mathbb{1} + \xi \sum_k G^0_{ik} \mathcal{H}^{\text{SO}}_{kk} G^0_{kj} + \xi^2 \sum_{k,l} G^0_{ik} \mathcal{H}^{\text{SO}}_{kk} G^0_{kl} \mathcal{H}^{\text{SO}}_{ll} G^0_{lj} + \cdots, \quad (\text{C.1})$$

em que ξ representa a constante de acoplamento *spin*-órbita, e a matriz $\mathcal{H}^{\text{SO}}_{\nu\nu'}$ é proporcional aos elementos de $\mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, sendo $\mathbf{L}$ o operador de momento angular. Tomando a aproximação linear (de primeira ordem) em ξ^1 , escrevemos então que

$$\mathbf{G}'_{ij} \sim \mathbf{G}^0_{ij} + \Delta\mathbf{G}_{ij}, \quad (\text{C.2})$$

onde $\mathbf{G}^0_{ij}$ tem a estrutura de $G^0_{ij}\mathbb{1}$, enquanto $\Delta\mathbf{G}_{ij}$ é formado por um produto escalar do

¹É interessante notar que o termo proporcional a ξ^2 é definido, à parte de outros fatores, como uma multiplicação de duas matrizes de Pauli com índices distintos ν e ν' . Entretanto, não consideraremos as correções de segunda ou maior ordem para a perturbação neste trabalho.

tipo $\xi \mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Logo, pela comparação com a Eq. **C.1**, direto conclui-se que as componentes do vetor $\mathbf{\Gamma}_{ij}$ podem ser obtidas segundo a expressão

$$\Gamma_{ij}^{\mu} = \sum_k \mathbf{G}_{ik}^0 L^{\mu} \mathbf{G}_{kj}^0 \quad (\text{C.3})$$

onde o índice μ representa as coordenadas espaciais x, y, z . Usando o fato que $\Delta \mathbf{G}_{ij} = \xi \mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, então o *single site scattering operator* na aproximação de primeira ordem em teoria de perturbação para o acoplamento *spin*-órbita pode ser obtido pela expansão

$$\mathbf{t}'_i = \mathbf{t}_i + \xi \mathbf{t}_i (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_i = \mathbf{t}_i [1 + \xi (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_i] \Rightarrow (\mathbf{t}'_i)^{-1} \sim \mathbf{t}_i^{-1} - \xi (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (\text{C.4})$$

ou seja, por definição, e usando a separação de contribuições introduzida na Eq. **3.37** (omitindo a dependência na energia ε), temos que

$$\mathbf{p}'_i \sim \mathbf{p}_i - \xi (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = p_i^0 + (p_i \mathbf{e}_i - \xi \mathbf{\Gamma}_{ij}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (\text{C.5})$$

Isso implica na variação $\delta \mathbf{p}'_i \sim p_i \delta \mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma} = \delta \mathbf{p}_i$. Assim, tendo obtido o valor da matriz $\mathbf{p}$ perturbada em termos da matriz $\mathbf{p}$ não-perturbada, resta encontrarmos uma expressão para τ' . Sabemos da TEM que o *scattering path operator* τ_{ij} é definido com base nos operadores $\mathbf{t}$ da seguinte forma

$$\tau_{ij} = \mathbf{t}_i \delta_{ij} + \mathbf{t}_j \mathbf{G}_{ij}^0 (1 - \delta_{ij}) \mathbf{t}_j + \sum_{k \neq i} \mathbf{t}_i \mathbf{G}_{ik}^0 (1 - \delta_{ik}) \mathbf{t}_k \mathbf{G}_{km}^0 (1 - \delta_{km}) \mathbf{t}_m + \dots \quad (\text{C.6})$$

o que acarreta diretamente na relação recursiva

$$\tau'_{ij} = \mathbf{t}'_i \delta_{ij} + \sum_{k \neq i} \mathbf{t}'_i \mathbf{G}'_{ik} \tau'_{kj}. \quad (\text{C.7})$$

Logo, é possível, pelas relações estabelecidas nas Eqs. **C.1**, **C.4**, **C.6**, e **C.7**, supor

que o operador τ'_{ij} é separável em duas principais contribuições, a saber:

$$\tau'_{ij} = \tau_{ij} + \Delta\tau_{ij}, \quad (\text{C.8})$$

para o qual, após um longo exercício algébrico, encontra-se

$$\Delta\tau_{ij} = \xi \mathbf{t}_i (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_j \delta_{ij} + \xi \mathbf{t}_i (\mathbf{\Gamma}_{ii} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_i \mathbf{G}_{ij}^0 \mathbf{t}_j + \xi \mathbf{t}_i \mathbf{G}_{ij}^0 \mathbf{t}_j (\mathbf{\Gamma}_{jj} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_j + \xi \mathbf{t}_i (\mathbf{\Gamma}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{t}_j. \quad (\text{C.9})$$

Além disso, demonstra-se que $\Delta\tau_{ij}$ tem a mesma estrutura que τ_{ij} , isto é,

$$\Delta\tau_{ij} = \Delta T_{ij}^0 \mathbb{1} + \Delta \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (\text{C.10})$$

cujas matrizes transpostas dos elementos possui a propriedade $(\Delta T_{ij}^\alpha)^T = -\Delta T_{ji}^\alpha$, onde α representa tanto o índice 0, como as coordenadas espaciais x, y, z . Portanto, tal como a diferença de energia δE_{ij} havia sido deduzida e apresentada na Eq. 3.40, o cálculo de $\delta E'_{ij}$ resume-se em resolver a integral

$$\begin{aligned} \delta E'_{ij} &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr}(\delta \mathbf{p}'_i \tau'_{ij} \delta \mathbf{p}'_j \tau'_{ji}) \sim -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr}(\delta \mathbf{p}_i \tau'_{ij} \delta \mathbf{p}_j \tau'_{ji}) \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \text{ImTr}[\delta \mathbf{p}_i (\tau_{ij} + \Delta\tau_{ij}) \delta \mathbf{p}_j (\tau_{ji} + \Delta\tau_{ji})], \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

na qual pretende-se substituir a relação da Eq. C.10, e o fato que $\delta \mathbf{p}_i = p_i \delta \mathbf{e}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Portanto, usando as propriedades do traço de matrizes, é simples demonstrar que $\text{Tr}(p_i \Delta T_{ij}^\alpha p_j T_{ji}^\beta) = -\text{Tr}(p_i T_{ij}^\beta p_j \Delta T_{ji}^\alpha)$ e $\text{Tr}(p_i T_{ij}^\alpha p_j \Delta T_{ji}^\beta) = -\text{Tr}(p_i \Delta T_{ij}^\beta p_j T_{ji}^\alpha)$ (com $\{\alpha, \beta\} = \{0, x, y, z\}$), a partir das quais é possível deduzir as expressões finais apresentadas na Seção 3.2.6.

Apêndice D

Arquivo de entrada `damping.in`

O desenvolvimento de um formalismo para o cálculo do *damping* por primeiros princípios mostrou que essa grandeza é inversamente dependente do momento magnético total ($m_S + m_L$) do sítio de referência que se quer analisar (veja a Eq. **6.9**). Assim, é necessário que haja uma leitura dos valores de m_S e m_L previamente calculados de forma autoconsistente (por primeiros princípios).

Além disso, como foi detalhado na Seção **6.1**, o formalismo apresentado nesta tese é dependente de um *broadening* Λ da função espectral, que é obtido naturalmente do terminador de Beer-Pettifor (Λ_{RS}). Entretanto, para possibilitar a realização de alguns testes ou cálculos com valores de *broadening* existentes na literatura, deixou-se livre também para que o usuário possa alterar o valor de Λ_{RS} e/ou incluir manualmente outro valor para corresponder à parte imaginária da energia.

Os valores de m_S , m_L , e do *broadening* são expressos no arquivo de *input* `damping.in`¹. Esse arquivo organiza-se da seguinte forma:

```
1.0d0
0.0d0
  3.0401915 0.0973288
  3.0053599 0.0918761
...
  2.4733827 0.1168890
  2.4733827 0.1168890
...
```

¹Se não houver arquivo de entrada `damping.in` a versão entende que não é necessário realizar cálculo *ab-initio* de *damping*.

onde:

- na **primeira** linha, o 1.0d0 representa que o usuário está utilizando 100% do valor de Λ_{RS} no cálculo. Caso queira utilizar apenas 90%, por exemplo, a entrada deveria ser 0.9d0 (as porcentagens *não* são limitadas a 100%);
- na **segunda** linha, o 0.0d0 representa que o usuário não está somando *nenhum* valor de *broadening* Λ , em eV, extra no cálculo. Portanto, ao colocar o valor 2.0d0, por exemplo, diz-se ao programa que são somados 2 eV à parte imaginária da energia na função de Green (veja a Eq. 6.22);
- da **terceira** linha em diante, os valores como 3.0401915 0.0973288 representam, nesta ordem, o m_S e o m_L do i -ésimo átomo. Esta parte do arquivo deve ter $N_{bulk} + N_{rec}$ linhas, onde N_{bulk} é o número de sítios do tipo *bulk* e N_{rec} o número de átomos considerados no ciclo autoconsistente.

Trata-se, portanto, de um arquivo de entrada simples e que dá liberdade para que o usuário escolha a forma mais adequada do cálculo do *damping*, permitindo, por exemplo, a elaboração de estudos e testes como o apresentado na Fig. 6.11.

Apêndice E

Propriedades eletrônicas do Ir *bulk*

Inicialmente, modelamos o *bulk* de Ir por um *cluster* contendo ~ 30.000 átomos (hospedeiro puro). O Ir é um metal de transição $5d$ que, no estado fundamental, cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), pertencente ao grupo 196 da tabela internacional de cristalografia. Seu parâmetro de rede experimental é de $3,84 \text{ \AA}$ [188], obtido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Esse valor coincide com o encontrado após otimização estrutural utilizando o método de pseudopotenciais do tipo *Projector Augmented Wave* (PAW) [178, 179] tal como implementado no código PWSCF do pacote Quantum ESPRESSO [180, 181], que resultou em uma variação desprezível de $\sim +0,8\%$ no parâmetro de rede ($a_{\text{otm.}} = 3,87 \text{ \AA}$) à temperatura $T = 0 \text{ K}$ e pressão nula. Assim, dada a pequena diferença encontrada, adotamos o valor experimental para o cálculo das propriedades eletrônicas do Ir *bulk*.

O cálculo do *bulk* teve como finalidade determinar sua energia de Fermi (E_F) e parâmetros de potencial, necessários para a posterior convergência da superfície. Na estrutura cúbica de face centrada, os vetores primitivos $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ são definidos em termos dos versores cartesianos $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$ como $\mathbf{a} = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{b} = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}})$, e $\mathbf{c} = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$, sendo a o parâmetro de rede do material. O número de coordenação (isto é, de primeiros vizinhos) de cada átomo de Ir é 12 (com distância $a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2,72 \text{ \AA}$ do átomo de referência), seguido por 6 segundos vizinhos (à uma distância $a = 3,84 \text{ \AA}$), 24 terceiros vizinhos (localizados a $a\sqrt{\frac{3}{2}} = 4,70 \text{ \AA}$ do sítio de referência), e assim por diante. Uma representação esquemática da célula convencional do Ir é apresentada na Figura E.1. Neste caso, e para todos os demais cálculos apresentados neste capítulo, usamos o parâmetro de corte $LL = 22$ para o terminador de Beer-Pettifor.

Figura E.1: Célula convencional da estrutura cristalina (*fcc*) do Ir no estado fundamental.

A Figura E.2, abaixo, mostra a densidade local de estados (LDOS) total e por orbital calculada para o Ir *bulk*. Nota-se que a contribuição dominante para a densidade de estados no Ir, próximo ao nível de Fermi, é majoritariamente advinda da banda *d*, uma vez que esta concentra a maior ocupação dos estados de valência; por sua vez, as bandas com energias mais baixas são compostas sobretudo por estados *s* e *p*. Observa-se, ainda, uma banda *d* mais estreita do que a banda *s*, um comportamento típico e característico de metais de transição [188].

A análise da LDOS por orbital (Fig. E.2(b)) mostra um claro *splitting* dos orbitais *p* e *d* para uma dada direção de *spin*, por influência do elevado acoplamento *spin*-órbita do Ir. Esse *splitting* pode ser mais facilmente verificado quando o Ir *bulk*, para a mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede, é calculado sem levar em conta o termo de *spin*-órbita na autoconsistência (Fig. E.3). Além disso, a Fig. E.2(b) mostra que todos os orbitais *d* (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, e $d_{3z^2-r^2}$) estão igualmente presentes na região próxima ao nível de Fermi, formando de maneira equivalente, portanto, a superfície de Fermi do sistema. A simetria observada entre as chamadas bandas majoritárias ($\uparrow$) e minoritárias ($\downarrow$) de *spin* é responsável pelo caráter não-magnético do Ir ($m_S = m_L = 0$). Por outro lado, a pequena LDOS no nível de Fermi caracteriza uma baixa susceptibilidade magnética para esse metal, diferentemente do que ocorre com a Pt, por exemplo [193, 273].

Na Figura E.3, nota-se que os orbitais *d*, quando não estão sujeitos à quebra de degenerescência provocada pelo acoplamento *spin*-órbita, agrupam-se em duas representações irreduzíveis: o e_g , que corresponde aos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$ (bidegenerado), e o t_{2g} , que compreende os orbitais d_{xy} , d_{yz} , e d_{xz} (tridegenerado). Isso se deve ao *splitting* da banda *d* causado pelo campo cristalino do material, que, por sua vez, tem origem na organização dos múltiplos íons no cristal *fcc*.

Figura E.2: Densidades de estados locais (LDOS): (a) total e para cada estado s , p , e d ; e (b) por orbital, calculadas para o Ir metálico (*bulk*) na estrutura cristalina de face centrada (*fcc*). Em ambos considera-se o acoplamento *spin*-órbita na autoconsistência. As setas $\uparrow$ e $\downarrow$ indicam as ocupações por *spin* nas bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.

Figura E.3: LDOS por orbital, calculada para o Ir metálico (*bulk*) na estrutura cristalina de face centrada (*fcc*), sem considerar o acoplamento *spin*-órbita na autoconsistência. As setas $\uparrow$ e $\downarrow$ indicam as ocupações por *spin* nas bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.

Apêndice F

UppASD com defeitos: implementação

Embora o método RS-LMTO-ASA tenha sido empregado com sucesso diversas vezes na literatura para o cálculo de propriedades magnéticas de sistemas com quebra de simetria de inversão [142, 193, 274, 275], o pacote UppASD, para a realização de dinâmica de *spins* na aproximação atomística, é mais adequado para o tratamento de sistemas com condições periódicas de contorno. Em sua concepção original, o UppASD foi pensado para tratar materiais *bulk* [164], ou, no máximo, superfícies [276]. Entretanto, as operações de simetria são reduzidas à identidade quando consideramos sistemas contendo impurezas. Deve-se, portanto, utilizar alguns truques para realizar cálculos de dinâmica de *spins* confiáveis em sistemas com defeitos, partindo dos parâmetros obtidos via métodos de primeiros princípios; caso contrário, os arquivos de entrada seriam grandes demais para escrevê-los à mão.

Antes de prosseguir, porém, é importante enfatizar que o objetivo aqui é estudar impurezas embutidas em *superfícies* magnéticas. Ademais, neste Apêndice serão apresentadas as ideias que levaram aos resultados da Seção 5.4. O código-fonte para executá-las foi implementado na linguagem de programação Python3.

F.1 Repetição de impurezas no espaço

Dada a vocação do UppASD para o tratamento de sistemas com condições periódicas de contorno, um primeiro passo natural para posteriormente considerar um defeito iso-

lado em uma superfície é a repetição periódica de impurezas no espaço. Este tipo de configuração apresenta um potencial interesse tecnológico, pois pode ser utilizado para a criação de caminhos e portas lógicas de *skyrmions* [200, 253] (veja a Fig. 6.12). Consideremos, portanto, uma ilha de Fe na camada de Co da multicamada Pd/Co/Ir(111), esquematicamente representada na Figura F.1. Para que não existam “buracos” no plano de superfície, é axiomático que a unidade de repetição tenha a estrutura de uma das redes de Bravais em duas dimensões. No presente caso, em se tratando de uma superfície *fcc*(111), escolheu-se uma unidade de repetição hexagonal.

Figura F.1: Representação esquemática de uma ilha, de simetria hexagonal, contendo um defeito de Fe (19 átomos) localizado na camada de Co da multicamada Pd/Co/Ir(111). Esferas rosas e laranjas indicam os átomos de Co e Fe, respectivamente.

A fim de se obter bons resultados das simulações de dinâmica de *spins*, deve-se definir corretamente todos acoplamentos magnéticos ($\mathcal{J}_{ij}$, $\mathbf{D}_{ij}$, e interações de ordem superior¹) entre os sítios no espaço-real. Como o RS-LMTO-ASA consegue calcular apenas os parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathcal{D}_{ij}$ entre os sítios não-equivalentes considerados, tem-se ao final do processo as interações internas – no caso da Fig. F.1, entre os pares de átomos Fe-Fe, Co-Co, e Fe-Co. Entretanto, visando formar um plano de superfície completo, essas unidades de repetição (ilhas) devem ser conectadas entre si. A Figura F.2 mostra um diagrama de conexões possíveis e distintas J_1 , J_2 e J_3 entre átomos da borda de uma ilha, com simetria quadrada (com objetivo didático). Supõe-se, então, que a conexão inter-unidades (i.e., a interação entre sítios i e j de ilhas distintas) tenha a mesma magnitude e direção² de uma interação interna à unidade de repetição, e que compartilhe das mesmas espécies atômicas. Assim, por exemplo, assume-se que uma interação $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$ entre duas ilhas dis-

¹Ainda não implementadas.

²No caso do parâmetro $\mathbf{D}_{ij}$.

tintas tem a mesma magnitude que uma interação $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$ interna à ilha e com mesma distância entre os átomos de Co. Com isso, é possível conectar as ilhas e formar um plano de superfície coerente, contendo defeitos replicados pelo espaço.

Figura F.2: Diagrama de conexões possíveis e não-equivalentes na simetria quadrada, de magnitudes J_1 , J_2 e J_3 , entre um sítio localizado na borda de uma ilha e sítios vizinhos localizados na própria ilha ou em ilhas distintas.

F.2 Impureza isolada

O próximo passo, naturalmente, é isolar a impureza na superfície. Assim como no caso da Seção F.1, defeitos isolados também apresentam um potencial interesse tecnológico, haja vista que podem servir como centros de *pinning* ou de repulsão de *skyrmions*, e, portanto, garantir o controle do seu movimento [277]. A Fig. 5.20, no texto principal, representa bem a configuração de interesse aqui.

Nessa situação, é razoável que, longe do defeito, as propriedades magnéticas dos átomos do substrato tendam àqueles da superfície limpa. Portanto, para estes pode-se utilizar as interações magnéticas previamente calculadas para o sistema puro. Entretanto, próximo à impureza (região cinza na Fig. 5.20), os acoplamentos magnéticos obtidos para o *cluster* não-equivalente devem ser considerados. Assim, a transição entre a região próxima ao defeito e a superfície limpa depende do tipo de *cluster* considerado nos cálculos *ab-initio*: (i) ou o *cluster* tem átomos de superfície suficientes para que ocorra

essa transição (caso da Fig. 5.20), e a conexão com a superfície limpa é feita com os próprios parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ encontrados via primeiros princípios; (ii) ou a conexão com a superfície limpa é feita a partir da definição de um raio máximo externo ao *cluster* (fora da região cinza na Fig. 5.20) em que parâmetros diferentes daqueles do sistema puro devem ser considerados – caso da Fig. F.1, já que claramente não há átomos de Co suficientes na borda para fazer a transição do defeito de Fe (esferas em laranja) com a superfície limpa de Co na multicamada Pd/Co/Ir(111). Na situação (ii), os parâmetros $\mathcal{J}_{ij}$ e $\mathbf{D}_{ij}$ fora do *cluster* (até o raio máximo) são procurados *dentro* daqueles obtidos via cálculos *ab-initio* para o *cluster*. Escolhe-se, então, aqueles que compartilham as mesmas espécies atômicas e a mesma direção da interação de interesse.