

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**Propriedades magnéticas de trímeros de
 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em Pt(111)**

IVAN DE PAULA MIRANDA

ORIENTADORA: PROF.^a DR.^a HELENA MARIA PETRILLI

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS

BANCA EXAMINADORA:

PROF.^a DR.^a HELENA MARIA PETRILLI (IFUSP)

PROF. DR. GABRIEL TEIXEIRA LANDI (UFABC)

PROF. DR. KLEBER ROBERTO PIROTA (UNICAMP)

SÃO PAULO

2016

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

Miranda, Ivan de Paula
Propriedades magnéticas de trímeros de FexCo_{1-x} depositados em
 $\text{Pt}(111)$. São Paulo, 2016.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de
Física. Depto. Física dos Materiais e Mecânica.

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

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Fenômenos magnéticos; 3. Estrutura
eletrônica; 4. Materiais nanoestruturados.

USP/IF/SBI-032/2016

UNIVERSITY OF SÃO PAULO

PHYSICS INSTITUTE

**Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ trimers
deposited on Pt(111)**

IVAN DE PAULA MIRANDA

ADVISOR: PROF. DR. HELENA MARIA PETRILLI

DISSERTATION PRESENTED TO THE
PHYSICS INSTITUTE AS A REQUIREMENT TO
THE TITLE OF MASTER IN SCIENCE

EXAMINING COMMITTEE:

PROF. DR. HELENA MARIA PETRILLI (IFUSP)

PROF. DR. GABRIEL TEIXEIRA LANDI (UFABC)

PROF. DR. KLEBER ROBERTO PIROTA (UNICAMP)

SÃO PAULO

2016

*Aos meus pais, Nina e José,
e à minha noiva, Juliana,
com carinho.*

“(...) Essas integrais são para a matemática a mesma coisa que trabalhar com pesos e fazer ginástica para o futebol. (...) Se você quer jogar futebol para ganhar a vida, ou mesmo participar do time do colégio, vai ter de passar uma porção de fins de semana enfadonhos no campo de treinamento. Não há outro jeito. Mas aqui está a boa notícia. Se os exercícios são demais para você, sempre pode jogar por diversão, com os amigos. Pode apreciar a emoção de passar driblando pelos zagueiros ou marcar um gol de longe, exatamente como um atleta profissional. Você será mais saudável e feliz do que se ficasse em casa assistindo aos profissionais na TV. (...) Com a matemática acontece mais ou menos a mesma coisa.”

JORDAN ELLENBERG, em “O Poder do Pensamento Matemático: A Ciência de Como Não Estar Errado” (p. 10)

“So many of our dreams at first seem impossible, then they seem improbable, and then, when we summon the will, they soon become inevitable.”

CHRISTOPHER REEVE

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pela paz nos momentos difíceis, e por guiar minha vida.

A citação do livro “O Poder do Pensamento Matemático: A Ciência de Como Não Estar Errado”, de Jordan Ellenberg, é a mais pura verdade. A realização de uma dissertação de mestrado, por mais organizado que se seja, a dedicação de vários finais de semana. Mas o que esta citação não mostra é que, de fato, o trabalho final é fruto do esforço de uma série de pessoas, e não apenas do seu autor principal.

Então, devo meus sinceros agradecimentos:

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. 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, pelo incentivo e disponibilidade para discussões;

aos 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;

à minha atual noiva e futura esposa, Juliana Santos Oliveira, pelo carinho e conselhos verdadeiros. Enfim, por me tolerar todo este tempo – eu sei que não foi fácil! 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;

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

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

aos colegas do Departamento de Física dos Materiais, que muito me ajudaram nesta jornada e por tornarem o ambiente de trabalho agradável: Adamor Luz, Rafael Nascimento, Philippe Petersen, Eduardo Suárez, Arles Rebaza, Arthur Camargo, Filipe Dalmatti, Marcos Brown, David Tijerina, José Maximiano, Michel Lacerda, Samuel Silva e Luiz Eleno. Gostaria de deixar aqui o meu agradecimento especial ao Ricardo Noboru Igarashi, que me co-orientou com paciência neste projeto e muito me ensinou sobre o magnetismo nas nanoestruturas e sobre a correta utilização do RS-LMTO-ASA;

à minha colega de sala Ana Valencia, pelas calorosas discussões sobre os *flakes* de grafeno, que me mantiveram sempre antenado à outras áreas da Física dos Materiais;

aos funcionários do Departamento, em especial à Sandra e à Rosana, por toda ajuda administrativa;

ao Prof. Dr. Luis Gregório Dias, pelas discussões e pelo excelente curso de Teoria Quântica de Muitos Corpos;

à Prof.^a Dr.^a Marília Junqueira Caldas, que me recebeu no grupo *Nanomol*;

à Prof.^a Dr.^a Lucy Vitória Credidio Assali, por toda ajuda;

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

aos meus amigos do IFUSP, Uiran, Stevan, Evandro, Thiago, Nimay, Hugo, Guilherme, Felipe, Jullian, Rodrigo, Vini, Ribolli, 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 Vaz, Ivan Oyama, Caio Oyama, Guilherme Lopes, Flávio Domingos, Guilherme Vargas, Guilherme Nascimento, Renato Migrone, André Ericsson, André Filipe, Felipe Portella, Tiago Bardella, Willian Buratto, Renato Migrone, Rafael Toni, Rodrigo Kiritá, 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 CENAPAD, e seus respectivos funcionários, pela disponibilização dos recursos computacionais necessários para a execução deste trabalho;

às agências de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq, e ao INEO pelo indispensável apoio financeiro e pela concessão de auxílios para conferências.

Resumo

Quais propriedades magnéticas são modificadas quando se agrupam átomos de Fe/Co para formar estruturas *quasi-2D*, se comparadas aos nanofios (*quasi-1D*) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$? E como estas propriedades reagem com a variação da proporção de Fe/Co nos aglomerados? A fim de responder a estas questões, trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em Pt(111) são investigados utilizando o método de primeiros princípios *Real Space-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation* (RS-LMTO-ASA) no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Diferentes configurações de trímeros triangulares são consideradas, variando-se as posições e a concentração dos átomos de Fe/Co.

Neste trabalho, demonstra-se a ocorrência de uma tendência não-linear estritamente decrescente dos momentos orbitais médios como função da concentração de Fe, distinta do encontrado tanto para os nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ (dependência linear) quanto para a monocamada correspondente (dependência não-linear). Os resultados obtidos mostram ainda que os momentos orbitais variam com o ambiente local e com a direção de magnetização, especialmente quando associados aos átomos de Co, em concordância com publicações anteriores. A mudança de dimensionalidade *quasi-1D* (nanofios) para *quasi-2D* (trímeros compactos) não afeta o comportamento dos momentos de *spin*, que permanecem descritos por uma função linear com respeito à proporção de Fe/Co. Ambos o formato e a concentração de Fe nos sistemas apresentam um papel importante nos valores de energia de anisotropia magnética. Em adição, observou-se que o substrato de Pt opera ativamente na definição das propriedades magnéticas dos aglomerados. Embora todas as configurações lineares e compactas dos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sejam estáveis e exibam interações fortemente ferromagnéticas entre os primeiros vizinhos, nem todas revelaram o ordenamento colinear como estado fundamental, apresentando uma interação de Dzyaloshinskii-Moriya não-desprezível induzida pelo acoplamento *spin*-órbita. Estes casos específicos são: o trímero triangular de Co puro e o trímero linear (nanofio) de Fe puro, para o qual foi verificado o acoplamento do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida entre os átomos de Fe constituintes.

Os resultados obtidos contribuem para o entendimento de quais mecanismos

definem o magnetismo nos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, e discutem as questões presentes atualmente na literatura no contexto destes sistemas.

Palavras-chave: Estrutura eletrônica; Teoria do Funcional da Densidade; Nanomagnetismo; Sistemas nanoestruturados; Metais de transição.

Abstract

Which nanomagnetic properties change when we group Fe/Co atoms to form *quasi*-2D structures, in comparison with $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ nanowires (*quasi*-1D) arrangements? And how these properties react with the Fe/Co proportion variation? To answer these questions, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ trimers deposited on the Pt(111) surface are investigated with the first-principles Real Space–Linear Muffin-Tin Orbital–Atomic Sphere Approximation (RS–LMTO–ASA) method in the framework of the Density Functional Theory (DFT). Different configurations of triangular trimers are considered, varying the positions and concentration of Fe/Co atoms.

We demonstrate the occurrence of a strictly decreasing nonlinear trend of the average orbital moments with the Fe concentration, different from what was found for $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ nanochains (linear dependence), but also contrasting to the monolayer behavior (nonlinear dependence). Our results show that the orbital moments change with local environment and the direction of magnetization, especially for Co atoms, in agreement with previous investigations. When the structures deposited on Pt(111) change from *quasi*-1D (nanowires) to *quasi*-2D (compact trimers) arrangements, the average spin moments are still described by a linear function with respect to Fe/Co proportion. Both the Fe concentration and shape of the system have an important role on the magnetic anisotropy energy values. In addition, we observed that Pt substrate operates actively on the obtained magnetic properties. Although all studied linear and compact $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ configurations are stable and substantially ferromagnetic for nearest-neighbors interactions, not all revealed a collinear magnetic ordering as ground state, presenting a non-negligible Dzyaloshinskii–Moriya interaction induced by spin-orbit coupling. For this particular case we can mention the triangular pure Co trimer and the linear (nanowire) pure Fe trimer, which shows a Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida-like coupling between the constituent Fe atoms.

The obtained results contribute to the understanding of which mechanisms define the magnetism of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ trimers, and discuss issues currently present

in literature in the context of these systems.

Keywords: Electronic structure; Density Functional Theory; Nanomagnetism; Nanostructured systems; Transition metals.

Conteúdo

Agradecimentos	iv
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxii
1 Introdução	1
1.1 Contextualização do problema	2
1.2 A escolha do sistema de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ e do método	7
1.3 Os efeitos da dimensionalidade e da proporção de Fe	10
1.4 Questões fundamentais e divisão desta dissertação	14
2 Tópicos em magnetismo	15
2.1 Modelo da interação de troca para um material ferromagnético	15
2.2 Ordenamentos magnéticos: colinear e não-colinear	18
2.2.1 Frustração magnética	21
2.3 Interação de longo alcance: teoria de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)	22
2.4 Acoplamento <i>spin</i> -órbita (ASO)	25
2.5 Interação de Dzyaloshinskii–Moriya (DM)	26
2.6 Energia de anisotropia magnética (MAE)	29
3 O método RS–LMTO–ASA	31
3.1 Introdução: Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e métodos aproximativos	31
3.1.1 Esquema de Kohn–Sham	33
3.1.2 Escolha do funcional de troca-correlação (E_{xc})	35
3.2 Orbitais lineares do tipo <i>muffin-tin</i> (LMTO) e o formalismo LMTO–ASA no espaço \vec{k}	37
3.2.1 Matrizes Hamiltoniana (\mathcal{H}) e de <i>overlap</i> (\mathbf{O})	37
3.2.2 Potenciais do tipo <i>muffin-tin</i>	38
3.2.3 Aproximação da esfera atômica (ASA)	42
3.2.4 Obtenção da base canônica $\{\chi_{RL}^0\}$	44

3.2.5	Formalismo LMTO–ASA na base genérica	51
3.2.6	Base <i>tight-binding</i> (TB): mais localizada	54
3.2.7	Base ortogonal	55
3.2.8	Representação ortogonal da matriz \mathcal{H} em termos de parâmetros da base TB	57
3.3	O Método de Recorrência	59
3.4	Formalismo LMTO–ASA no espaço direto (RS–LMTO–ASA)	63
3.4.1	Implementação do RS–LMTO–ASA	64
3.4.1.1	Parte geral	65
3.4.1.2	Parte atômica	67
3.5	Processo autoconsistente para sistemas metálicos bidimensionais (superfícies) no RS–LMTO–ASA	69
3.6	Processo autoconsistente para defeitos em superfícies metálicas no RS–LMTO–ASA	72
3.7	Descrição estrutural da Pt <i>bulk</i> e da Pt(111)	74
3.7.1	Pt <i>bulk</i>	74
3.7.2	Superfície de Pt(111)	75
3.8	Determinação de \mathcal{J}_{ij} no método RS–LMTO–ASA	78
4	Resultados	79
4.1	Estrutura eletrônica para a Pt <i>bulk</i> e superfície de Pt(111)	80
4.1.1	Resultados para a Pt <i>bulk</i>	80
4.1.2	Resultados para a Pt(111)	83
4.2	Trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sobre a superfície de Pt(111)	87
4.2.1	Trímeros triangulares (compactos) e lineares (nanofios)	88
4.2.1.1	Análise dos momentos magnéticos de <i>spin</i> e orbital	89
4.2.1.2	Efeitos da relaxação estrutural nos momentos magnéticos	111
4.2.1.3	Análise das interações de troca (\mathcal{J}_{ij})	113
4.2.1.4	Cálculos não-colineares e interação do tipo RKKY	125
4.2.1.5	Comparação energética entre os trímeros compactos e os nanofios	136
5	Conclusões	139
A	Modelo de impureza de Anderson	142
B	Tentativa de análise da energia de anisotropia magnética (MAE)	144
B.1	Resultados disponíveis na literatura	145
B.2	Resultados obtidos via RS–LMTO–ASA	147
B.3	Determinação da MAE pelo método do torque (adátomo)	150
C	Equações para as posições dos sítios na superfície (111) da rede FCC	153
	Bibliografia	154

Lista de Figuras

1.1	Imagem obtida com microscópio eletrônico de transmissão (MET) de um meio de gravação de CoPtCrB [2]. Os grãos, de tamanhos típicos da ordem de 10nm, apresentam cores claras e escuras que diferenciam sua orientação de magnetização.	4
1.2	Representação esquemática dos componentes de um dispositivo de gravação magnética perpendicular convencional.	4
1.3	Curva de Slater–Pauling: momento magnético por átomo como função da concentração de elétrons em ligas (<i>bulk</i>) de metais de transição [16].	8
1.4	Ilustração do efeito de <i>exchange splitting</i> das bandas de $spin\uparrow$ e $spin\downarrow$ [53]. No modelo de Stoner, o <i>exchange splitting</i> é a energia necessária para reverter o <i>spin</i> de um elétron em um ferromagneto itinerante. Trata-se, portanto, da energia relevante para a formação do momento magnético local, e é representado por Δ . Como a energia de Fermi (ϵ_F na figura) deve ser a mesma para ambas as direções dos <i>spins</i> (mesmo potencial químico μ) o <i>splitting</i> causa uma redistribuição eletrônica e um <i>shift mútuo</i> das duas sub-bandas [54].	9
1.5	Expoente crítico β como função da espessura, em número de monocamadas, de um filme fino de Ni depositado em W(110), que mostra a transição do comportamento bidimensional ao tridimensional (área hachurada) [68].	11
1.6	Representação esquemática da configuração magnética não-colinear (<i>half-skyrmion</i>) de uma cruz com cinco átomos de Mn sobre Fe(001) [28]. As esferas em cinza, azul e laranja indicam, respectivamente, átomos de Fe na superfície (camada S) distantes do Mn central, Fe próximos do Mn central, e impurezas de Mn depositadas [37].	12

- 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. 19
- 2.2 Representação esquemática de uma rede triangular AFM frustrada [96]. 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. 21
- 2.3 Dependência da polarização de *spin* dos elétrons de condução – e, portanto, do parâmetro de troca \mathcal{J}_{ij} – com a distância x entre os sítios, de acordo com o modelo RKKY [16]. Em destaque, apresenta-se a função $F(x)$, que descreve este comportamento. 23
- 2.4 Representação esquemática da polarização de *spin* dos elétrons de condução em torno de uma impureza localizada, evidenciando as oscilações características do modelo RKKY (Eq. 2.14) [101]. 24
- 2.5 Representação de dois adátomos (A e B) em uma superfície não-magnética interagindo com um átomo pertencente à esta superfície, localizados, respectivamente, nas posições \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , e $\mathbf{R} = 0$ [111]. Os momentos de *spin* de A e B são levemente inclinados devido ao termo proporcional a $\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B$ (Eq. 2.24). 28
- 2.6 Representação esquemática [32] de duas fases possíveis em um sistema magnético: **(a)** espiral de *spin*; **(b)** *skyrmions*. Os cones indicam a direção dos momentos de *spin* atômicos. 29
- 2.7 Magnetização relativa nos *bulks* de Fe, Co e Ni para campos externos aplicados em diferentes direções, demonstrando a existência da anisotropia magnética [120]. 30
- 3.1 Ciclo de autoconsistência usual para o esquema de KS. 34
- 3.2 Potencial monoelétrônico $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ autoconsistente obtido próximo à superfície de (100) do Ni *bulk* (FCC), por meio do método LAPW [65]: **(a)** *full-potential*; **(b)** potencial *muffin-tin*. 39
- 3.3 Potencial *muffin-tin* cristalino obtido como resultado de um cálculo utilizando o método FLAPW [139]. 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. 42

3.4	Representação esquemática da função envelope na esfera em \mathbf{R} [136]. . .	43
3.5	Fluxograma representativo da <i>parte geral</i> do método RS-LMTO-ASA [37].	65
3.6	Fluxograma representativo da <i>parte atômica</i> do método RS-LMTO-ASA [37].	67
3.7	Representação esquemática do <i>cluster</i> , com ≈ 5000 átomos, construído no espaço real com a identificação dos planos que constituem a superfície de Pt(111) (FCC). Cada esfera retrata um átomo de Pt.	71
3.8	Representação esquemática de um adátomo de Fe depositado na superfície de Pt(111), em localização aproximadamente central do <i>cluster</i> . 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. .	74
3.9	Modelo de uma estrutura FCC com corte transversal do plano (111) [155].	75
4.1	Densidades de estados locais (LDOS), total e por orbital (s , p e d), calculadas para a Pt metálica (<i>bulk</i>) incluindo o termo $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$, na fase FCC: (a) sem OP; (b) com OP. Em (c) , apresenta-se a LDOS do mesmo sistema <i>sem</i> considerar a aproximação de segunda ordem ($\bar{h}\bar{o}\bar{h}$), e sem OP. As setas \uparrow e \downarrow indicam as ocupações por <i>spin</i> nas sub-bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.	81
4.2	Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) da Pt <i>bulk</i> (FCC) [158].	82
4.3	Densidades de estados locais, total e por orbital (s , p e d), calculadas para a superfície de Pt(111) sem a inclusão do termo $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$ e na fase FCC, de um sítio nas camadas: (a) Pt(S); (b) Pt(S - 1); (c) Pt(S - 2); (d) Pt(S - 3); (e) Pt(S - 3) sobreposta à da Pt <i>bulk</i> . As setas \uparrow e \downarrow indicam as ocupações <i>spin</i> nas sub-bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.	85
4.4	Transferências amplificadas ($\Delta Q_{sup} \times 10^2$), em unidades de carga eletrônica e , como funções das respectivas camadas da superfície de Pt(111). As linhas azuis contínuas são guias para os olhos.	87

- 4.5 Ilustração de trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ com **(a)** 6 NN e **(b)** 7 NN depositados nas posições *hollow* da superfície de Pt(111). Em **(c)**, é mostrado o trímero linear correspondente, juntamente com seus primeiros vizinhos de Pt. Os átomos de Fe/Co estão representados de forma genérica pelas esferas de cor rosa, enquanto as esferas cinzas, em posição inferior, representam os átomos de Pt mais próximos, localizados na camada Pt(S). Os números nos centros rotulam as posições internas no *cluster*. 88
- 4.6 Todas as possíveis configurações (indicadas pelos números) dos *clusters* compactos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ com 7 NN, considerando as diferentes posições e concentrações de Fe (x) como situações não equivalentes. Os rótulos das configurações são análogos para os aglomerados triangulares com 6 NN. Ao contrário da **Fig. 4.5**, os átomos de Fe e Co são representados pelas esferas laranjas e de cor rosa, respectivamente. Por sua vez, as esferas cinzas, em posição inferior, representam os primeiros vizinhos de Pt do *cluster*. 89
- 4.7 Momentos magnéticos de *spin* individuais e médios para os trímeros triangulares/nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ /Pt(111). Os resultados dos *clusters* compactos são relativos aos trímeros com 6 NN. As nomenclaturas e os valores apresentados dos momentos estão de acordo com as **Eqs. 4.1** e **4.2**. As linhas contínuas/pontilhadas são guias para os olhos. 93
- 4.8 Momentos magnéticos de *spin* individuais para os átomos de Fe/Co, em função da concentração de Co na liga (*bulk*) [54]. As linhas contínuas são guias para os olhos. 94
- 4.9 Densidade de estados totais por *spin* relativo ao [54]: **(a)** Fe *bulk* (BCC), onde a linha contínua representa o estado ferromagnético ($m_s^{\text{Fe}} = 2,2 \mu_B/\text{átomo}$ [54]) e a linha pontilhada, o estado não-magnético (no qual força-se $m_s^{\text{Fe}} = 0$); **(b)** Co *bulk* (HCP), um ferromagneto itinerante *forte*; **(c)** liga de Fe-Co (*bulk*, estrutura do CsCl), na qual a linha sólida indica a DOS individual dos átomos de Fe, e a linha pontilhada, a DOS dos átomos de Co. 95
- 4.10 LDOS dos átomos de Fe na posição 1 dos *clusters* de **(a)** $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}$ /Pt(111), e **(b)** $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}$ /Pt(111), com 6 NN. O sítio 1 segue o padrão definido na **Fig. 4.5**. As notações “Total”, “*s*”, “*p*”, e “*d*” indicam, nesta ordem, as contribuições total e de cada um destes estados. As setas \uparrow e \downarrow representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente. 96

- 4.11 Esquema de arranjo dos átomos em um heptâmero hexagonal. 97
- 4.12 LDOS dos átomos de Fe, Co e Pt selecionados no *cluster* de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$, com 6 NN. O sítio de Pt está na primeira vizinhança de ambos os átomos de Fe e Co. Seguindo o padrão usual, as setas \uparrow e \downarrow indicam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente. 99
- 4.13 Momentos magnéticos orbitais individuais e médios para os trímeros triangulares/nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. A linha preta contínua indica o ajuste linear ($f(x) = Ax + B$) de \bar{m}_l (pontos em vermelho). Os resultados dos *clusters* compactos são relativos aos trímeros com 6 NN. As nomenclaturas e os valores apresentados dos momentos estão de acordo com as Eqs. 4.1 e 4.2. As linhas contínuas são guias para os olhos, exceto para o ajuste linear. 101
- 4.14 Dependência do momento orbital médio com a proporção de Fe do (a) Fe–Co *bulk* (primeira metade do gráfico) [48]; (b) monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ [49]; (c) nanofio de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, com e sem OP [36]. Ao lado, ilustrações de cada tipo de sistema. Note que a concentração do gráfico em (a) segue o caminho contrário das outras: de 100% Fe \rightarrow 100% Co. 102
- 4.15 Momentos magnéticos orbitais médios para os trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ em um gráfico di-log. A linha preta contínua indica o ajuste linear ($g(x) = k \log(ax)$) de \bar{m}_l , seguindo o *ansatz* $f(x) = ax^k$. As linhas pontilhadas em vermelho são guias para os olhos. 103
- 4.16 Momentos magnéticos orbitais de átomos de Co (em preto) e Fe (em vermelho) na posição 1 dos aglomerados triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN. As configurações foram agrupadas em dois conjuntos separados (1A–1D e 2A–2D), dependendo de qual elemento ocupa a posição 1; assim, sua nomenclatura não segue o mesmo padrão da Fig. 4.6. 104
- 4.17 LDOS totais dos átomos de Co selecionados (posição 1, seguindo o padrão definido na Fig. 4.5) nos *clusters* de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$, $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$ e de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$, com 6 NN. As setas \uparrow e \downarrow representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente. 108

- 4.18 LDOS projetadas por orbital canônico d_α dos átomos de Co selecionados dos sistemas: **(a)** $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN; **(b)** Co *bulk* (FCC); **(c)** monocamada de Co/Pt(111) [14]. Em **(c)**, as linhas sólidas (pontilhadas) representam as densidades de estados minoritários (majoritários) dos elétrons d . As setas \uparrow e \downarrow em **(a)** e **(b)** representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente. 109
- 4.19 Momentos magnéticos médios calculados em função da concentração de Fe (x) para os casos relaxados ($\Delta d_{ij} = -1\%$, -2%) e não-relaxado ($\Delta d_{ij} = 0\%$) dos trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN: **(a)** de *spin*; **(b)** orbitais. As linhas contínuas/pontilhadas são guias para os olhos. 113
- 4.20 Representação do sistema de $\text{Fe}_2/\text{Pt}(111)$, considerando-se apenas os primeiros vizinhos não-equivalentes de Pt incluídos no cálculo. As esferas cinzas e laranjas representam, respectivamente, os átomos de Pt e de Fe. 115
- 4.21 Modelo de *double exchange* para dois átomos de Co vizinhos: **(a)** representação esquemática, adaptada da referência [185]; **(b)** LDOS total para um adátomo de Co/Pt(111); **(c)** LDOS total para um Co típico no dímero de Co/Pt(111) [$\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$]. 117
- 4.22 Interações de troca entre os átomos de Fe das pontas ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$) em função da energia para os trímeros lineares de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ (linha preta contínua) e de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$ (linha vermelha pontilhada). No caso do aglomerado composto, o átomo de Co foi simulado ocupando a posição central do *cluster*. 120
- 4.23 Interações de troca entre os primeiros vizinhos de Fe ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)}$) em função da energia para o trímero compacto, com 6 NN, de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ não-relaxado (linha preta contínua), e 2% relaxado em direção à Pt(111) (linha azul pontilhada). Escolheu-se o acoplamento entre os átomos nas posições 1 e 3, tal como definidas na Fig. 4.5. 120
- 4.24 Representação esquemática da competição entre as interações de troca FM e AFM dentro da nanoestrutura e com o substrato [37]: **(a)** dímero AFM; **(b)** substrato FM genérico; **(c)** deposição do dímero; **(d)** surgimento de um estado não-colinear de mais baixa energia. 121

- 4.25 Representação esquemática do ordenamento FM entre os átomos de Co no trímero de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ (à esquerda) e de duas configurações AFM possíveis para esta mesma nanoestrutura (à direita). As setas douradas indicam a direção do momento magnético de *spin* de determinado sítio. 124
- 4.26 Definição para os ângulos azimutal (ϕ) e polar/vertical (θ) em coordenadas esféricas. Figura adaptada do *site* <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/sphc.html>. Acesso em 05/02/2016. 126
- 4.27 Representação esquemática das configurações magnéticas finais para os trímeros: **(a)** triangular de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$; **(b)** triangular de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$; **(c)** triangular de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$; **(d)** triangular de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$; **(e)** linear de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$; e **(f)** linear de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, obtidas com base nos cálculos não-colineares. As setas douradas indicam as direções dos momentos de *spin* relativos aos átomos de Fe/Co. O Fe, o Co e a Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas laranjas, rosas e prateadas. 127
- 4.28 Reprodução esquemática da configuração magnética final para o trímero triangular de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, obtida com base nos cálculos não-colineares. As setas douradas indicam as direções dos momentos de *spin* relativos aos átomos de Fe. Também são mostrados os ângulos planares ϑ_{ij} e de inclinação $\Theta^{\text{Fe}} \approx 25^\circ$ com o substrato. Os átomos de Fe e Pt estão simbolizados pelas esferas laranjas e prateadas, respectivamente. 129
- 4.29 Esquema que demonstra a influência do crescimento lateral nas estruturas *quasi*-2D e 2D de Fe/Pt(111): **(a)** trímero compacto de Fe_3 (quase-colinear); **(b)** heptâmero hexagonal de Fe_7 (quase-colinear); **(c)** monocamada de Fe (não-colinear [49]). Como de costume, para as nanoestruturas de Fe_3 e Fe_7 são mostrados apenas os primeiros vizinhos de Pt (esferas cinzas). 130
- 4.30 Interação de troca \mathcal{J}_{ij} como função da distância entre os sítios i e j , relativa ao arranjo linear de $\text{Fe}_7/\text{Pt}(111)$. A curva preta contínua representa o ajuste dos valores teóricos pelo resultado de Ruderman e Kittel [24]. *Inset*: representação esquemática do nanofio de Fe em questão junto aos primeiros vizinhos de Pt, demonstrando a proposta para a obtenção dos parâmetros \mathcal{J}_{ij} . No *inset*, os átomos de Fe e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas laranjas e prateadas. As linhas vermelhas são guias para os olhos. 132

- 4.31 Representação esquemática da interação de troca mediada pela superfície, entre dois momentos magnéticos localizados [203]. 134
- 4.32 Interação de troca \mathcal{J}_{ij} como função da distância entre os sítios i e j , relativa ao arranjo linear de Co₇/Pt(111). A estratégia para a obtenção dos valores \mathcal{J}_{ij} seguiu o padrão definido na Fig. 4.30. As linhas são guias para os olhos. 135
- 4.33 Representação esquemática dos sistemas considerados para a comparação energética: um trímero compacto com 7 NN (posição HCP) e um trímero linear. Os átomos de Fe/Co, e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas rosas e prateadas. 137
- B.1 Representação esquemática de um trímero compacto de Fe_{0.33}Co_{0.67}/Pt(111), com 6 $N^{(1)}$, evidenciando: (a) as três direções de crescimento do *cluster* ($\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$, e $\langle 01\bar{1} \rangle$), seguindo as setas vermelhas; (b) os respectivos eixos perpendiculares ($\langle 11\bar{2} \rangle$, $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle \bar{2}11 \rangle$), *in-plane*, seguindo as setas azuis. As setas em preto indicam a direção do eixo perpendicular à superfície de Pt(111) (direção $\langle 111 \rangle$). Os átomos de Fe, Co e Pt estão simbolizados pelas esferas laranjas, rosas e prateadas, respectivamente. 145
- B.2 Resultados de (a) MAE (ΔE); (b) anisotropia ampliada do momento orbital ($\Delta m_l \times 10^2$) obtidos para as situações relaxada e não-relaxada dos trímeros triangulares com 6 $N^{(1)}$, como funções da concentração de Fe (x) nestes aglomerados. Os valores de Δm_l foram calculados tomando-se o átomo na posição 2 do *cluster* como referência, tal como definido na Fig. 4.5, empregando a relação $\Delta m_l \equiv (m_l^{\text{fácil}} - m_l^{\text{difícil}})$. Os pontos nos gráficos representam as médias calculadas para cada proporção de Fe nos aglomerados. As linhas pontilhadas e contínuas são guias para os olhos. 148
- B.3 Representação esquemática de um adátomo de Co/Pt(111), e das direções $\langle 111 \rangle$ (*out-of-plane*) e $\langle \bar{2}11 \rangle$ (*in-plane*) de magnetização do sistema consideradas no problema. O ângulo β é definido em relação ao eixo $\langle 111 \rangle$. Como de costume, os átomos de Co e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas rosas e prateadas. 151

- B.4 Energias totais para o adátomo de Co/Pt(111) sujeito à diferentes direções de magnetização $\langle a11 \rangle$. As energias $E(\beta)$ foram corrigidas com a adição de uma constante, visando a simplificação da escala no eixo γ . A curva contínua em preto representa o resultado final do ajuste pela função $E(\beta) = K_0 + K_1 \cos^2(\beta) + K_2 \cos^4(\beta)$ dos valores calculados via RS-LMTO-ASA. As linhas vermelhas são guias para os olhos. 152

Lista de Tabelas

3.1	Mapa de primeiros, segundos e terceiros vizinhos para um átomo localizado na camada S da superfície de Pt(111), bem como para um átomo depositado sobre este substrato (adátomo), simulado pela substituição de uma esfera vazia na camada ESF-1 (veja a Seção 3.6). Aqui, a representa o parâmetro de rede da estrutura, para o qual foi adotado o valor $3,92 \text{ \AA}$ [151]. A coluna “Bulk” se refere ao sistema <i>bulk</i> da rede FCC, a mesma da Pt.	77
4.1	Ocupações calculadas por orbital para as sub-bandas majoritárias (<i>spin</i> \uparrow) e minoritárias (<i>spin</i> \downarrow) da Pt <i>bulk</i> (FCC).	83
4.2	Ocupações por orbital para as sub-bandas majoritárias (<i>spin</i> \uparrow) e minoritárias (<i>spin</i> \downarrow) e transferências totais de carga (ΔQ_{sup}) calculadas para as camadas Pt(S), Pt($S - 1$), Pt($S - 2$), e Pt($S - 3$) da superfície de Pt(111) (FCC), e nas camadas justapostas de esferas vazias (ESF-1 e ESF-2). Tanto a ocupação como ΔQ_{sup} são expressos em quantidade de elétrons por sítio. Os valores para a Pt <i>bulk</i> são os mesmos da Tabela 4.1 , e foram incluídos para efeito de comparação.	86
4.3	Comparação entre os momentos de <i>spin</i> (m_s^{Co}) e orbital (m_l^{Co}) de um átomo de Co no sistema $Co_2/Pt(111)$	90
4.4	Ocupações calculadas por orbital, projetadas sobre as sub-bandas majoritárias (<i>spin</i> \uparrow) e minoritárias (<i>spin</i> \downarrow) de um Co típico nos <i>clusters</i> compactos de $Fe_{0,00}Co_{1,00}/Pt(111)$ triangular (com 6 NN) e hexagonal, em que foi escolhido o Co central. Também são apresentadas as ocupações eletrônicas obtidas para os primeiros vizinhos de Co e Pt. As diferenças ΔQ_{Hex-Tr} entre as cargas totais nas bandas \uparrow e \downarrow dos respectivos átomos de Co/Pt presentes no hexágono (7Co) e no trímero (3Co) estão incluídas na tabela. Valores calculados para os sistemas sem a inclusão de OP.	98

4.5	Diferenças de energia $\Delta E_i^{\text{total}} \equiv (E_{\text{linear},i}^{\text{total}} - E_{\text{compacto},i}^{\text{total}})$ calculadas para todas as possíveis configurações $1 \leq i \leq 8$ de trímeros com 7 Pt NN. Os números de configuração entre colchetes são atribuídos de acordo com a Fig. 4.6	138
B.1	Valores de MAE (meV/átomo) e direção do eixo de fácil magnetização (EFM) para algumas nanoestruturas (trímeros compactos e nanofios) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$	146

Capítulo 1

Introdução

A crescente busca pela miniaturização de componentes eletrônicos voltou-se recentemente para a investigação de sistemas nanoestruturados. Estes sistemas podem ser definidos como materiais que apresentam uma dimensão em escala nanométrica, com tamanhos da ordem de $1 - 10^2$ nm. Do ponto de vista quântico, diminuir a extensão, a dimensionalidade ou variar a geometria dos materiais provoca o surgimento de uma nova fenomenologia, principalmente pela maior relevância dos efeitos de superfície e das interações quânticas de natureza eletrônica. Por outro lado, do ponto de vista clássico, tanto a repulsão Coulombiana quanto as tensões de acoplamento mecânico devido à diferença existente entre os parâmetros de rede do substrato e da matéria depositada são determinantes para a acomodação da estrutura – e, portanto, em parte responsáveis pela variedade de comportamentos observados. Para P. W. Anderson, laureado com o Prêmio Nobel de Física de 1977, a hipótese reducionista – cujo escopo centra-se na formulação de um conjunto de leis fundamentais, responsáveis pelo controle de tudo o que conhecemos – não implica em uma teoria *construcionista*, e efeitos espontâneos e inesperados podem ocorrer como resultado da quebra de simetria [1]. Particularmente, a ideia de Anderson sustenta a evolução do estudo do magnetismo em escala atômica (nanomagnetismo) como uma das fronteiras do magnetismo atual. Como apontado por A. Moser *et al.* [2], as tecnologias baseadas em gravação magnética estão atingindo seu limite segundo o processo *top-down*, e uma das soluções para o aumento da densidade de gravação em novos dispositivos é o desenvolvimento de nanoestruturas, seguindo o processo inverso (*bottom-up*). Neste contexto, S. Sun *et al.* demonstraram que nanocristais de FePt da ordem de 4 nm podem suportar transições reversas de magnetização estáveis (*bits*) [3], essencialmente por apresentarem alta anisotropia magnética após o *annealing*. Na mesma época, M. Yu *et al.* realizaram um estudo experimental de uma matriz de C com nanocristais de CoPt (8–20 nm), a partir

da qual foram medidas elevada coercividade e estabilidade térmica, propriedades importantes para alta densidade de gravação [4]. Por sua vez, recentemente foi proposto um modelo para operações lógicas executadas por cadeias atômicas, governadas por interações de troca entre os componentes e frustrações magnéticas [5].

O aprimoramento das técnicas experimentais [6], capazes de manipular e caracterizar fisicamente estruturas inclusive de extensão atômica, foi – junto à evolução dos supercomputadores nas últimas décadas – também decisivo para impulsionar as investigações de caráter teórico dentro do nanomagnetismo. Dentre essas técnicas, destacam-se: (i) o microscópio de força atômica (ATFM – **AT**omic **F**orce **M**icroscope), que permitiu a visualização de superfícies em escala atômica sem a necessidade de uma condutividade elétrica intrínseca na amostra [7], baseado na detecção de forças da ordem de 10^{-18} N; (ii) o microscópio de corrente de tunelamento (STM – **S**canning **T**unneling **M**icroscope) [8], e sua variação com *spin* polarizado (SP-STM) [6], que possibilitaram um mapeamento topológico detalhado de superfícies, com resolução da ordem de Å, além de determinar suas estruturas magnéticas no espaço real, uma vez que a ponta é sensível à magnetização local do sistema [9]; (iii) a técnica XMCD (**X**-**R**ay **M**agnetic **C**ircular **D**ichroism) [10], fundamentada na diferença, em um material magnético, entre a absorção de raios-X com polarização circular esquerda ou direita, e capaz de estabelecer tanto valores dos momentos magnéticos de *spin* e orbital como a energia de anisotropia magnética a partir das Regras de Soma [11]; entre outras. Além disso, concomitantemente ocorreu a evolução das próprias **técnicas de fabricação** de nanoestruturas. Portanto, a capacidade de manipulação e controle de sistemas em escala nanométrica e a determinação experimental de suas propriedades magnéticas possibilita, de certa forma, que as soluções seguindo o processo *bottom-up* possam ser futuramente empregadas como novas tecnologias.

1.1 Contextualização do problema

O armazenamento e leitura de dados é tópico de constante interesse tecnológico; cada vez mais, sistemas que suportam maior densidade de informação fazem-se necessários. A relevância desta área é incontestável: a descoberta do efeito de magnetorresistência gigante (GMR) [12, 13], utilizado para a leitura magnética de dados, foi tema do Prêmio Nobel de Física de 2007. Nesse contexto, o princípio fundamental da gravação magnética é que a informação pode ser decomposta em unidades binárias (*bits*), representadas pela direção de magnetização de pequenas regiões do material, cujos momentos magnéticos estão alinhados. Considerando os meios de gravação atuais, a informação de **um bit** é armazenada em poucas **centenas** de partículas ou grãos de

domínios únicos, e o limite desta tecnologia ocorrerá quando cada partícula ou grão representar exatamente um *bit* [14].

Baseados no método longitudinal de gravação, os meios tradicionais apresentam uma camada formada por grãos (domínios únicos) magnéticos fracamente acoplados, constituídos, por exemplo, em um filme fino de CoPtCrX ($X = \text{Ta, B}$) [15], como mostrado na **Fig. 1.1**. A informação é escrita no meio como consequência da magnetização localizada induzida pelo cabeçote de gravação (“*write head*”). Tanto o formato quanto a extensão desses domínios configuram o estado de menor energia magnetostática do sistema, dependendo da temperatura (T) e da existência ou não de campos magnéticos externos. E não apenas desses fatores: microscopicamente, a presença de um ordenamento de longo alcance ($\approx 1 - 10\text{nm}$) é explicado por fortes interações de troca entre os constituintes, e a estrutura dos grãos resulta de uma combinação do material utilizado com a presença de impurezas. Por outro lado, a largura δ da parede dos domínios (região na qual ocorre a inversão da magnetização) é fruto da competição existente entre as energias de anisotropia (K) e de troca (\mathcal{J}), ou $\delta \propto \sqrt{\frac{\mathcal{J}}{K}}$ [16]; tipicamente δ é da ordem de 10^3 a 10^4Å [17]. Aumentar a densidade de armazenamento implica principalmente em diminuir o tamanho médio desses domínios, embora também seja necessário o estreitamento das paredes – visto que a informação não pode ser gravada nessas regiões intermediárias.

Entretanto, de acordo com A. Moser *et al.* [2], com a redução das extensões de ordenamento magnético os efeitos térmicos tornam-se mais expressivos. Sendo o acoplamento entre os domínios suficientemente fraco, a mídia de gravação pode ser em primeira aproximação tratada como uma coleção de nanopartículas independentes. Nos casos em que a energia térmica $k_B T$ é comparável à energia de anisotropia KV ¹ do sistema magnético, observa-se o fenômeno do *superparamagnetismo*, no qual a magnetização dessas nanopartículas inverte-se espontaneamente. Pela Lei de Nèel-Arrhenius, o tempo de relaxação τ é proporcional a $e^{\frac{KV}{k_B T}}$, de modo que pequenas variações no volume V das partículas geram enormes mudanças em τ . O superparamagnetismo não é um efeito físico em si, mas pode ser visto como uma consequência da velocidade de leitura da magnetização. Se essa velocidade fosse superior (maior tempo de medida) ou se a energia de anisotropia fosse aumentada, seria possível a observação do regime *bloqueado*, e, conseqüentemente, de uma direção de magnetização única. Por

¹Trata-se de uma forma simplificada de representar a energia de anisotropia magnética. Nesse caso, poderíamos considerar K como uma constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), que leva em consideração todas as contribuições intrínsecas (anisotropia magnetocristalina) e extrínsecas (forma da amostra, seu estado de tensão mecânica, entre outras) ao material. Por exemplo, para um cristal cúbico, teríamos $K_{eff} = [K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 + \dots]$ [16], onde os α_i são os cossenos diretores definidos em relação aos eixos do cristal (veja a **Seção 2.6**). Note que, entretanto, pretende-se realizar uma análise preliminar de dependência da energia de anisotropia com o volume V do domínio, sem que a definição de K seja importante para a análise.

outro lado, a fim de se evitar a perda de informação em virtude da magnetização reversa termicamente ativada, a energia de anisotropia magnética do sistema deve ser de, pelo menos, 1,2 eV/domínio [14] (ou ≈ 12 meV/átomo se um domínio típico tem cerca de 10^5 átomos magnéticos), uma quantidade elevada se comparada aos valores para os materiais *3d bulk*, de poucos $\mu\text{eV}/\text{átomo}$ [18, 19]. Portanto, uma característica importante e que pode ser obtida em materiais nanoestruturados [20] é um alto valor de energia de anisotropia magnética (MAE).

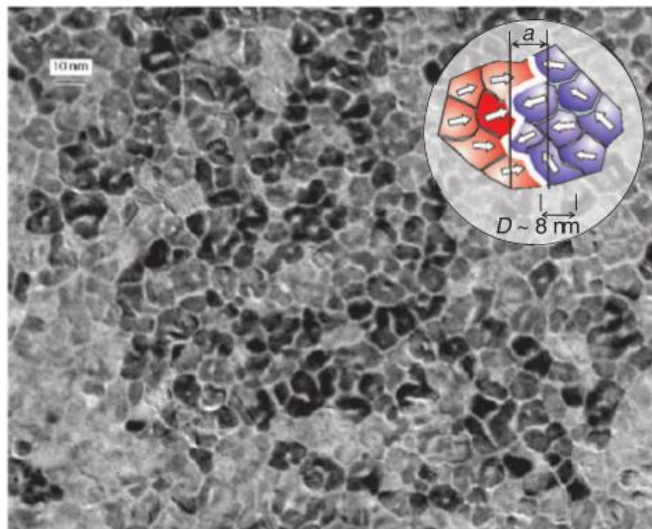


Figura 1.1: Imagem obtida com microscópio eletrônico de transmissão (MET) de um meio de gravação de CoPtCrB [2]. Os grãos, de tamanhos típicos da ordem de 10 nm, apresentam cores claras e escuras que diferenciam sua orientação de magnetização.

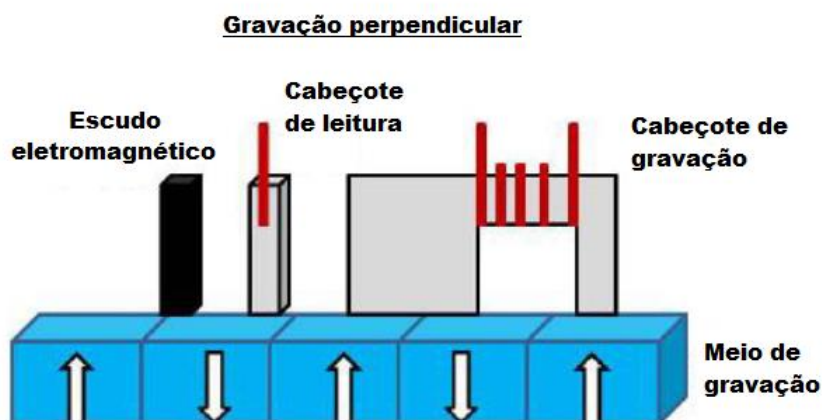


Figura 1.2: Representação esquemática dos componentes de um dispositivo de gravação magnética perpendicular convencional.

A estrutura básica de um dispositivo de gravação magnética é mostrada na **Fig. 1.2**. Existem três partes essenciais para o processo de armazenamento de dados em mídias magnéticas: o cabeçote de leitura “*read head*”), o cabeçote de gravação (“*write head*”) – previamente citado –, e a mídia (ou meio) de gravação (“*recording medium*”)

propriamente dita. O *read head*, responsável pela leitura da informação, em geral constitui-se de um material com elevada sensibilidade à medida da orientação de magnetização dos domínios no meio, bem como alta proporção sinal-ruído (SNR: *Signal-to-Noise Rate*), cujo valor depende do tamanho do *bit*, da largura do cabeçote, do diâmetro do grão e de outros parâmetros de normalização [2]. Tipicamente, a sensibilidade do cabeçote de leitura é obtida por meio do efeito de GMR. Estruturas tipo multicamadas de materiais magnéticos (p. e. Fe, Co) separadas por camadas de materiais não-magnéticos (entre eles: Cr, Cu, Ag) podem acoplar-se antiparalela ou paralelamente na ausência de campo. Nesse caso, a aplicação de um campo externo suficientemente intenso para ordenar paralelamente os momentos e saturar a magnetização do sistema provoca uma queda significativa na resistência elétrica do material, tornando-se possível a detecção local do campo magnético gerado pelo alinhamento dos *spins* no grão. A origem microscópica desse efeito é atribuída ao espalhamento dependente de *spin* [12], que provoca mudanças na resistividade elétrica dos materiais envolvidos. Alguns dispositivos mais recentes também utilizam-se do efeito de magnetoresistência de tunelamento (TMR) [21], observado em materiais organizados em multicamadas nos quais filmes ferromagnéticos são separados por espaçadores isolantes, encarregados pelo tunelamento dependente de *spin*.

Por sua vez, o meio de gravação deve apresentar algumas propriedades específicas: alto valor de MAE (já discutido), elevado momento magnético total, e fraco acoplamento entre as unidades binárias magnéticas (domínios). Por exemplo, caso os *spins* tenham uma interação de troca de longo alcance, os átomos de um determinado domínio podem influenciar os *spins* de outro domínio vizinho, de forma que a informação é danificada, pois sua leitura depende da magnetização gerada localmente pelos *spins*. Isso justifica o fraco acoplamento entre os domínios. Entretanto, internamente este acoplamento deve ser intenso, uma vez que o campo magnético percebido pelo cabeçote de leitura depende da densidade de magnetização do meio, e, em nível mais fundamental, dos momentos magnéticos atômicos individuais dentro da extensão do *bit*. O *write head*, responsável por escrever os dados no meio de gravação, também deve produzir um campo magnético intenso e localizado, capaz de mudar a orientação de magnetização na unidade binária sem afetar os demais *bits* ao redor [22].

O sucesso experimental do uso de nanocompostos (dentre eles, nanocristais de FePt) e nanopartículas (de CoPt, por exemplo) para gravação longitudinal [3, 4] constituiu-se como um passo importante para a consideração dos nanomateriais como uma vertente de pesquisa relevante na área de gravação magnética. Sun *et al.* [3], ajustando apenas a temperatura e o tempo de *annealing*, conseguiram controlar a coercividade de nanopartículas de FePt e beneficiaram-se também da sua alta anisotropia magnética para o registro de dados utilizando um dispositivo estático de gravação e

leitura [23]. As propriedades ajustadas das nanopartículas são, em vista da competição entre as energias térmica e de anisotropia magnética, fundamentais para manter seu estado por tempos suficientemente longos. Ademais, a formação de nanopartículas monodispersas ($\sigma \rightarrow 0$ na razão *signal-to-noise*, SNR) e não-interagentes apresenta a vantagem em relação às tecnologias tradicionais, baseadas em domínios magnéticos organizados em materiais *bulk*, de exibir ruído reduzido [2]. Por outro lado, recentemente Khajetoorians *et al.* [5] construíram, com o auxílio de um STM, sistemas de Fe/Cu(111) em escala atômica dispostos em cadeia, capazes de realizar operações lógicas consistentes com a álgebra booleana, tais como *NOT* e *OR*. Nesse caso, os *bits* 0 e 1 foram definidos de acordo com a orientação de magnetização de cada átomo, respectivamente representados pelos estados magnéticos \uparrow e \downarrow . A informação é transmitida pelo acoplamento do tipo Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [24–26] existente entre os átomos de Fe, e os *inputs* são determinados pela magnetização perpendicular à superfície presente em ilhas de Co [27], também depositadas no Cu(111). Devido ao tamanho reduzido, essas ilhas caracterizam-se como monodomínios magnéticos, e a interação AFM ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Co}} < 0$) com o primeiro átomo da cadeia determina a orientação do seu momento de *spin*, transmitida, então, ao último átomo do fio. A associação de duas cadeias com *inputs* distintos, em conjunto com a frustração magnética presente no trímero de Fe formado pelo último átomo (*gate*) e pelos dois penúltimos átomos de cada fio, permitiu a implementação da operação lógica *OR* nesse sistema.

Assim, a investigação de propriedades magnéticas locais em nanoestruturas metálicas e do seu comportamento é de natural interesse para um desenho racional de novos dispositivos. Por exemplo, a escolha de uma superfície não-magnética na referência [5] está relacionada à prevenção de qualquer competição de origem magnética entre o substrato e o sistema depositado, tal como ocorre no caso de nanoestruturas de Mn adsorvidas em Fe(001) [28] – uma vez que é conveniente preservar a colinearidade dos momentos de *spin*. Por sua vez, estudos experimentais anteriores [29] já haviam demonstrado a presença de interações do tipo RKKY em estruturas *quasi*-unidimensionais (*quasi*-1D)² de Fe em Cu(111). De fato, em geral os parâmetros de Heisenberg para acoplamentos Fe–Fe em fios atômicos oscilam em função da distância com valores negativos não-desprezíveis, apresentando inclusive um comportamento semelhante para a Pt(111) como substrato [31]. Dessa forma, a presença de interações de longo alcance foi determinante na decisão por cadeias de Fe/Cu(111). Além disso, as elevadas coercividade, remanência e saturação de magnetização de ilhas de Co em Cu(111) [27], observadas experimentalmente, são apropriadas para a permanência do estado de *input* em [5]. Logo, sem uma descrição detalhada da fenomenologia local presente nesses

²Nanofio, ou uma estrutura que não é completamente unidimensional, pois não é infinita para os dois lados. Esta nomenclatura, usual na literatura (por exemplo, veja a referência [30]), será adotada ao longo de toda a presente dissertação.

sistemas, seria improvável o êxito da referência [5] na concepção de portas lógicas em escala atômica baseadas na dinâmica de *spins*.

Por fim, é importante enfatizar que esta contextualização tem apenas um caráter motivacional, e não faz parte das conclusões desta dissertação. De fato, o presente trabalho visa estudar as propriedades magnéticas locais de trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ e verificar o seu comportamento, sem a pretensão de oferecer uma proposta de material para o desenvolvimento de novos dispositivos.

1.2 A escolha do sistema de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ e do método

Conforme mencionado anteriormente, a pesquisa envolvendo materiais nanoestruturados tem atraído grande interesse nas últimas décadas, principalmente pela observação de propriedades não-convencionais [5, 12, 31–40] (em geral ausentes em amostras volumétricas) com enorme potencial para aplicação no desenvolvimento de novos dispositivos relacionados à gravação magnética. O comportamento inesperado destes sistemas está relacionado à combinação da dimensionalidade reduzida e da quebra de simetria de inversão espacial com a presença de um acoplamento *spin*-órbita (ASO) não-desprezível e de uma forte interação de troca magnética entre os constituintes [41]. É importante ressaltar que, como se tratam aqui de sistemas metálicos os quais apenas incluem o Fe, o Co e a Pt, as propriedades magnéticas são resultantes da natureza itinerante dos elétrons de condução (subnível *d*), e da hibridização entre os estados eletrônicos. Em especial, a associação de metais de transição *3d* (como aglomerado depositado) e *5d* (como substrato) é promissora tanto pela possibilidade do surgimento espontâneo de configurações não-colineares de *spin* – em semelhança ao obtido experimentalmente para a monocamada de Fe em Ir(111) [42] – quanto pelo aumento da MAE em relação a nanoestruturas livres [43, 44], ambos essencialmente induzidos pelo elevado ASO de metais pesados, como a Pt ou o Ir.

A escolha da liga de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, evidentemente, não foi por acaso. Tal como apontado na **Seção 1.1**, a motivação inicial do presente trabalho derivou da possibilidade em se superar os limites dos momentos magnéticos (m_s , m_l) apresentados pelo *bulk* Fe–Co (BCC: *Body Centered Cubic*), cujo momento de *spin* médio por átomo é alto (em torno de $2,4\mu_B$ para 30% de Co em composição [45]) e segue a curva de Slater-Pauling (veja **Fig. 1.3**). Observou-se que, enquanto no Fe *bulk* (BCC) o momento magnético local é de $2,2\mu_B/\text{átomo}$, no Fe–Co, com $\approx 50\%$ de Co, esse valor aumenta para aproximadamente $3\mu_B/\text{átomo}$ [46]. O comportamento magnético incomum da liga volumétrica é governado sobretudo por dois fatores: o significativo *exchange splitting* do Fe (**Fig. 1.4**), de $\sim 2\text{eV}$, e o potencial mais atrativo do Co [47]. A elevada hibridização entre o Fe e o Co

aumenta a densidade de estados eletrônicos na banda majoritária (*spin* ↑) do Fe, e consequentemente eleva seu m_s . Possuindo o Co um elétron de valência adicional quando comparado ao Fe, esse elétron será compartilhado pelos dois tipos de átomos. Outra característica notável é que na fase BCC do Fe–Co, o momento magnético orbital médio por átomo descreve uma função não-linear, que diminui com a concentração de Fe [48]. Esse comportamento está também de acordo com o calculado para uma monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositada em Pt(111) [49]. Como já enunciado, a liga de Fe–Co apresenta, entre os ferromagnetos, um dos maiores valores de magnetização de saturação [50], atingida para uma concentração de Co próxima de 20% [47]. Ademais, o Fe–Co *bulk* (BCC) é caracterizado por possuir alta temperatura de Curie [51], que previne o surgimento do estado paramagnético. Portanto, além de exibir um magnetismo rico e se caracterizar como um importante sistema a ser investigado em nível fundamental, o $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ *bulk* (BCC) manifesta propriedades com potencial aplicação no *write head* em dispositivos de gravação magnética (por apresentarem valores elevados de momento magnético), embora tenha a MAE reduzida devido à simetria cúbica. Mesmo assim, resultados teóricos anteriores [52] demonstraram ser possível aumentar o valor da MAE (para cerca de 0,8 meV/átomo) das ligas de Fe–Co quando submetidas a distorções específicas – sendo que, neste mesmo trabalho, Burkert *et al.* [52] inclusive sugerem o crescimento dessa estrutura em Pt para aumentar ainda mais a energia de anisotropia, devido ao forte ASO.

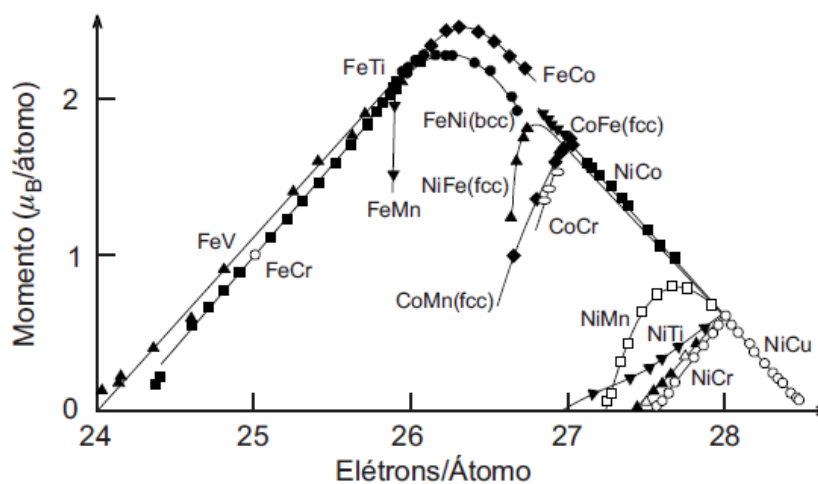


Figura 1.3: Curva de Slater–Pauling: momento magnético por átomo como função da concentração de elétrons em ligas (*bulk*) de metais de transição [16].

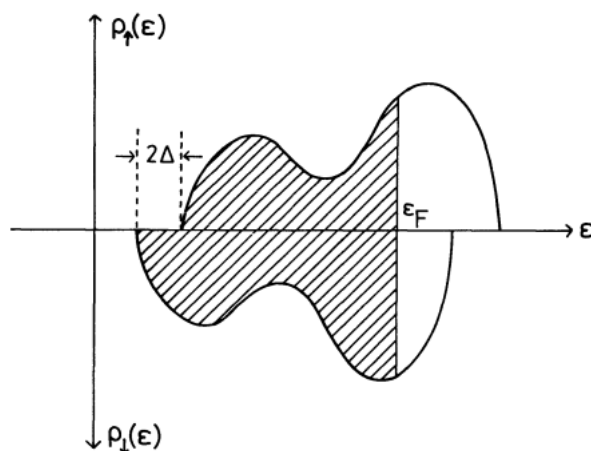


Figura 1.4: Ilustração do efeito de *exchange splitting* das bandas de $spin\uparrow$ e $spin\downarrow$ [53]. No modelo de Stoner, o *exchange splitting* é a energia necessária para reverter o *spin* de um elétron em um ferromagneto itinerante. Trata-se, portanto, da energia relevante para a formação do momento magnético local, e é representado por Δ . Como a energia de Fermi (ϵ_F na figura) deve ser a mesma para ambas as direções dos *spins* (mesmo potencial químico μ) o *splitting* causa uma redistribuição eletrônica e um *shift mútuo* das duas sub-bandas [54].

Dessa forma, o Fe_xCo_{1-x} apresenta-se como um material promissor, pois como mudanças na rede podem aumentar consideravelmente o valor da energia de anisotropia magnética no *bulk*, a variação da disposição espacial e quebra de simetria translacional podem ter efeito semelhante; podem, inclusive aumentar os momentos magnéticos do *bulk*. Com efeito, a literatura sugere que, além de distorções na rede, uma maneira de conseguir aumentar os limites de m_s , m_l e MAE obtidos para o *bulk* é reduzir a dimensionalidade, partindo da construção de estruturas organizadas em multicamadas [55] e ou de aglomerados depositados em superfícies [56, 57]. A estratégia adotada, com base em importantes resultados experimentais anteriores [20, 34], foi a análise de pequenos aglomerados de Fe_xCo_{1-x} depositados em Pt(111). Outro ponto favorável ao estudo destas estruturas é a própria possibilidade de construção experimental. Apesar da considerável discordância (*misfit*) entre os parâmetros de rede do Fe/Pt (-10,3%) e do Co/Pt (-9,4%) [49], atingiu-se o crescimento pseudomórfico das ilhas de Fe_xCo_{1-x} sobre a superfície no trabalho de Moulas *et al.* [49]. Recentemente, um estudo sobre o nanomagnetismo presente em cadeias atômicas de $Fe_xCo_{1-x}/Pt(111)$ [36], sugere que a continuação natural desta investigação seja o cálculo das propriedades magnéticas de nanoestruturas compactas (trímeros triangulares, heptâmeros hexagonais) de Fe-Co sobre Pt(111).

Na literatura, métodos baseados na solução da equação de Schrödinger por meio de funções de Green, como o KKR-GF (*Korringa-Kohn-Rostocker – Green's Function*) [58, 59] e LMTO-GF (*Linear Muffin-Tin Orbitals – Green's Function*) [60] são utilizados

para o estudo da estrutura eletrônica de sistemas com quebra de simetria espacial. No presente trabalho, optou-se pelo uso de uma abordagem no espaço real, denominada RS-LMTO-ASA (*Real-Space Linear Muffin-Tin Orbitals Atomic-Sphere-Approximation*) [61–63], que se trata de um método auto-consistente de primeiros princípios baseado no formalismo LMTO-ASA [64, 65]. Por se tratar de um método no **espaço real**, o RS-LMTO-ASA claramente garante a não-interação do sistema com uma imagem periódica, tornando-se adequado para o tratamento de nanoestruturas depositadas em superfícies.

A investigação teórica em escala nanométrica passa por sistemas com quebra de simetria de inversão. Para evitar efeitos de borda na superfície convergida, ou seja, garantir que os aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados tenham vizinhos mais próximos no substrato com estrutura eletrônica equivalente à obtida para um sistema com superfície ideal infinita, o cálculo no espaço real deve considerar um substrato formado por um grande conjunto de átomos (no presente trabalho, ≈ 5000). Dessa forma, uma vantagem em favor da utilização do RS-LMTO-ASA é o custo computacional: enquanto para cálculos no espaço recíproco contendo N átomos não-equivalentes os tempos de convergência são da ordem de $O(N^2)$ ou $O(N^3)$, para o método no espaço real o custo de cálculo cresce linearmente com N [66]. Como parte do objetivo deste trabalho foi identificar as consequências na mudança da estequiometria do sistema de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, o ganho em tempo computacional foi de extrema importância, uma vez que os cálculos para cada sistema foram realizados várias vezes, apenas substituindo, em cada novo *input*, um átomo de Co por outro de Fe (aumento de x), ou alterando as posições internas no *cluster*. É importante lembrar aqui que o RS-LMTO-ASA também possibilita cálculos para sistemas com polarização de *spin*. Assim, é possível obter mais rapidamente – ou com a utilização de computadores menos robustos, em tempos satisfatórios – a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas locais a ela associadas de sistemas complexos envolvendo metais de transição, tal como as nanoestruturas *quasi-2D*³ de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositadas em Pt(111).

1.3 Os efeitos da dimensionalidade e da proporção de Fe

Dado que os sistemas escolhidos para análise foram os trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, é importante também apresentar uma introdução sobre os efeitos que se pretendem estudar nessa dissertação. É bem conhecido que a variação da dimensionalidade pode afetar diretamente as propriedades físicas (e, dentre elas, as magnéticas) do material. Por exemplo, a mudança de comportamento magnético de um sistema como função

³Trímeros ou outras nanoestruturas não completamente bidimensionais (tais como uma monocamada).

da dimensionalidade reflete-se nos expoentes críticos que aparecem na descrição de divergências próximo às temperaturas de transição [67]. Entre elas, a magnetização (M) apresenta uma dependência expressa por $M \sim |T_C - T|^\beta$ para temperaturas $T < T_C$ (sendo T_C a temperatura crítica). Neste caso, a transição de um sistema bidimensional (monocamada) para uma estrutura volumétrica (tridimensional) de Ni em W(110) – aumentando-se a espessura do filme de Ni – resultou no comportamento experimentalmente observado na Fig. 1.5 [68].

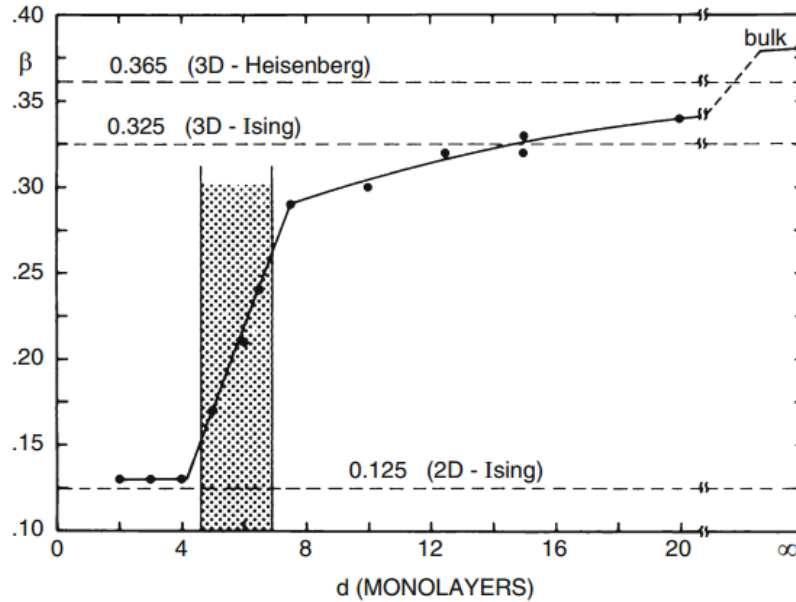


Figura 1.5: Expoente crítico β como função da espessura, em número de monocamadas, de um filme fino de Ni depositado em W(110), que mostra a transição do comportamento bidimensional ao tridimensional (área hachurada) [68].

Em 2006, Rössler *et al.* [69] demonstraram teoricamente pela primeira vez a possibilidade de formação de *skyrmions* espontâneos em sistemas de matéria condensada a temperatura finita, sendo que sua solução pressupunha sistemas com quebra de simetria de inversão (superfícies, filmes finos, nanoestruturas, entre outros). Nestes casos, o estado de menor energia leva à interações quirais (Dzyaloshinskii–Moriya não-desprezível), resultando em estruturas de *spins* não-triviais, caracterizadas pelo magnetismo não-colinear. Nota-se aqui que, por estarem a uma temperatura T , essas estruturas de *spin* evoluem no tempo segundo a equação de Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) [70], corrigida mais recentemente por Slonczewski [71] para considerar o efeito de *spin transfer torque* – mas, ainda assim, existem espontaneamente em certos materiais, como na já mencionada monocamada de Fe em Ir(111) [42].

Outro exemplo relevante é o trabalho de Igarashi *et al.* [28] sobre nanoestruturas de Mn em Fe(001). Diferentemente da monocamada (2D) de Mn/Fe(100) [72], na qual a frustração magnética com o substrato induz um arranjo em que os momentos de *spin*

dos átomos de Mn formam ângulos de $\approx 80^\circ$ em relação à superfície (quase perpendicular) com $\mathcal{J}_{ij} < 0$, a deposição de nanofios (*quasi-1D*) e nanoestruturas compactas (*quasi-2D*) resulta em configurações magnéticas não-colineares complexas, tais como espirais helicoidais de *spin* e arranjos do tipo *half-skyrmion* (Fig. 1.6). Isto é, com a redução da dimensionalidade e, conseqüentemente, uma maior participação do ASO, o estado de menor energia do sistema passou de uma configuração não-colinear trivial (periódica) para arranjos não-triviais dos momentos de *spin*. Vale a pena lembrar que, neste caso, os resultados foram obtidos por cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e, portanto, a $T = 0$ K. No entanto, a comparação entre o nanomagnetismo da monocamada e das nanoestruturas é razoável, pois em ambos os sistemas analisou-se seu estado fundamental. Nota-se, portanto, um claro efeito da mudança de dimensão.

Além disso, pode-se também citar um resultado experimental recente. Em 2008, Lounis *et al.* [38] haviam previsto via cálculos *ab initio* que nanofios de Mn depositados em Ni(001) estão sujeitos a um **efeito de paridade**: fios com um número **ímpar** de átomos de Mn apresentam um magnetismo colinear (com ordenamento antiferromagnético), enquanto fios com um número **par** de átomos apresentam um magnetismo não-colinear. Em 2013, Holzberger *et al.* [73] observaram, com auxílio de um STM de *spin*-polarizado (Sp-STM), que de fato isto ocorre, investigando nanofios de Mn depositados em Ni(110)⁴. A existência, por exemplo, de uma configuração não-colinear de *spins* pode pressupor um acoplamento do tipo Dzyaloshinskii–Moriya não-desprezível em relação à interação de troca usual (Heisenberg), e isto se relaciona diretamente à dimensionalidade reduzida das nanoestruturas de Mn neste caso.

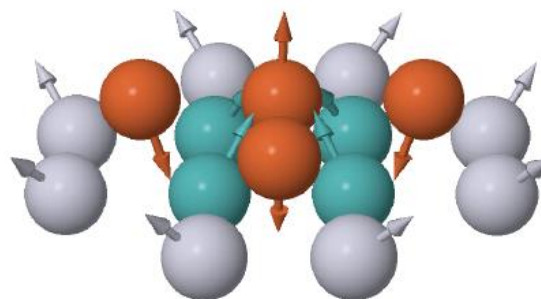


Figura 1.6: Representação esquemática da configuração magnética não-colinear (*half-skyrmion*) de uma cruz com cinco átomos de Mn sobre Fe(001) [28]. As esferas em cinza, azul e laranja indicam, respectivamente, átomos de Fe na superfície (camada S) distantes do Mn central, Fe próximos do Mn central, e impurezas de Mn depositadas [37].

⁴Nesse caso, a escolha de uma diferente direção de crescimento para a superfície de Ni foi motivada pela facilidade experimental em se produzir este sistema, em comparação ao Mn/Ni(100).

A **proporção de Fe** também pode produzir efeitos consideráveis nas propriedades magnéticas de um dado sistema metálico. Neste sentido, cabe citar o trabalho de Moulas *et al.* [49], cuja alteração na concentração de Fe na monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ provocou mudanças no comportamento de m_s , m_l em relação ao *bulk* de Fe–Co, e também na MAE do sistema, transladando o eixo de fácil magnetização *out-of-plane* para *in-plane*. Ainda na referência [49], concluiu-se a existência de um *pico* no valor da energia de anisotropia magnética do sistema, dado para uma concentração x (de Fe) intermediária.

A criação de ligas em nanoestruturas, por quebra de simetria e presença de quantidades distintas de elétrons de valência nos constituintes, modifica as características das bandas eletrônicas, e, conseqüentemente, tanto a estrutura quanto as propriedades delas derivadas. O mesmo ocorre para a redução ou aumento no *número de coordenação de primeira ordem*⁵ (ou número médio de primeiros vizinhos) em um sistema. Tomando como exemplo um sistema de Co, no qual os átomos têm o subnível $3d$ parcialmente preenchido, o aumento do número de coordenação alarga a banda d , de maneira que ambos os momentos magnéticos (de *spin* e orbital) para cada sítio são reduzidos [14] – conseqüência direta da deslocalização dos elétrons nesta banda. Por outro lado, segundo a teoria perturbativa desenvolvida por Bruno [74], a MAE relaciona-se com a **anisotropia** da componente de L paralela ao eixo de quantização do *spin* (momento orbital). Dessa forma, a redução no número de primeiros vizinhos também apresenta uma forte correlação com a MAE, e espera-se que a energia de anisotropia magnética seja maior para sistemas com dimensão inferior. Fruchart e Thiaville [75] compilaram os resultados de medidas experimentais de m_l e MAE disponíveis para sistemas de Co_n/Pt , com diferentes dimensionalidades, e é possível perceber o aumento destas duas quantidades com a redução da dimensão.

Portanto, a investigação de nanoestruturas compactas (*quasi*–2D) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ pode não levar a apenas uma simples reprodução das propriedades magnéticas dos nanofios (*quasi*–1D) [36], mas a novos comportamentos relacionados ao seu arranjo espacial. Além disso, possibilita uma comparação entre essas configurações, de grande utilidade para a escolha da melhor estrutura para .

⁵Neste trabalho, a expressão **número de coordenação** caracteriza o conjunto dos n -ésimos vizinhos mais próximos ao sítio de referência, onde n depende do contexto (ou dos cálculos realizados) de determinada propriedade. Em geral, na literatura este termo está associado ao conjunto dos *primeiros* vizinhos, mas algumas propriedades magnéticas são também indiretamente afetadas pela presença (ou ausência) de vizinhos mais distantes, e, por isso, a expressão estará empregada de forma mais ampla. Para caracterizar abertamente os primeiros vizinhos, basta adicionar o termo “*de primeira ordem*” à expressão.

1.4 Questões fundamentais e divisão desta dissertação

Como escopo deste trabalho, trímeros compactos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositadas em Pt(111) são investigadas, tentando responder às seguintes perguntas:

- Que mudanças magnéticas ocorrem ao se agruparem átomos de Fe/Co para formar estruturas quase-bidimensionais (*quasi-2D*), quando comparadas com os nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ investigados por Igarashi *et al.* [36]?
- Como essas propriedades reagem com a estequiometria, isto é, com a variação da concentração de Fe nesses sistemas, e com a relaxação estrutural?

O estudo das propriedades magnéticas concentrou-se na obtenção, para ambas dimensões (nanofios e sistemas *quasi-2D*), de resultados como: as interações de troca seguindo o modelo clássico de Heisenberg (\mathcal{J}_{ij}), momentos magnéticos médios (\bar{m}_s e \bar{m}_l) e sua variação com a concentração de átomos de Fe no *cluster*, a configuração de *spins* determinada a partir de cálculos não-colineares – com e sem a inclusão do ASO em cada passo da auto-consistência –, os efeitos da polarização orbital (OP) definida pelo termo de energia de Brooks [76, 77], e a variação da energia total com a compactação das nanoestruturas (trímeros e nanofios) de Fe–Co.

A dissertação está organizada da seguinte maneira. Nos próximos dois capítulos (2 e 3), apresenta-se uma revisão detalhada de tópicos relevantes dentro do nanomagnetismo e do método RS–LMTO–ASA (inclusive o detalhamento dos processos auto-consistentes para superfícies e defeitos adsorvidos), empregados para a simulação dos trímeros e demais nanoestruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, e sua posterior análise. No **Capítulo 4**, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos à luz dos modelos físicos e da literatura existentes. Já no **Capítulo 5**, as conclusões são expostas. Finalmente, no **Apêndice B**, demonstra-se uma *tentativa* para o cálculo da MAE nas nanoestruturas utilizando o esquema de espaço direto.

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 até nanoestruturas pode passar por pelo menos um modelo de interação eletrônica apresentada neste capítulo. Em vista do trabalho desenvolvido na presente dissertação, 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 Modelo da interação de troca para um material ferromagnético

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 $\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{S}$ [78]. 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 [79], 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*), acrescido do fato de existir um operador relacionado a cada sítio, 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 ($\mathcal{J}_{ij} \approx 0$, se $|i - j| > 1$) – em especial, os materiais isolantes [16]. 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 [54]. 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 $\mathcal{J}_{ij} \approx 0$ não deve ser empregada considerando-se uma extensão maior de vizinhos [37]. Para um dado material, seguindo essa definição, o estado ferromagnético (FM) ocorre quando $\mathcal{J}_{ij} > 0$, e o estado antiferromagnético (AFM) ocorre quando $\mathcal{J}_{ij} < 0$.

Neste trabalho, a análise do comportamento magnético dos *clusters* investigados são discutidos à luz do modelo clássico de Heisenberg, implementado na forma sugerida por Liechtenstein *et al.* [80], que dá origem à abordagem incluída no método RS-LMTO-ASA (Capítulo 3).

Oguchi *et al.* [81] apresentaram em 1983 um modo de calcular o parâmetro de troca baseado na diferença de energia de um determinado par de átomos quando em configurações FM e AFM, onde o parâmetro de Heisenberg é expresso como

$$\mathcal{J}_{ij} = -\frac{(\Delta E_{FM} - \Delta E_{AFM})}{2S^2} \quad (2.3)$$

sendo S a magnitude do *spin* atômico¹. A Eq. 2.3 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.* [80] 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. 2.3. 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. É importante enfatizar, no entanto, que o método de Liechtenstein *et al.* é deduzido a partir da forma clássica da Hamiltoniana definida pela Eq. 2.2. Assim, define-se \mathcal{H}_{exc} segundo os versores $\hat{\mathbf{m}}_i$ que apontam na direção dos momentos magnéticos de *spin*, produzindo $\mathcal{H}_{exc} = -2\sum_{i<j} \mathcal{J}_{ij}\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_j$. Uma variação angular θ do momento de *spin* em um determinado sítio n (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 $\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_n \equiv \cos \theta$, obviamente:

$$\delta E = 2 \sum_i \mathcal{J}_{ni} (1 - \cos \theta) \quad (2.4)$$

onde \mathcal{J}_{ni} representa o parâmetro de Heisenberg entre os sítios genéricos n e i . Se o ângulo θ for suficientemente pequeno, então $(1 - \cos \theta) \approx \frac{1}{2}\theta^2$ e a Eq. 2.4 pode ser reescrita como $\delta E \approx \sum_i \mathcal{J}_{ni}\theta^2$. Ou ainda, considerando $J_n = \sum_i \mathcal{J}_{ni}$ como uma constante efetiva de troca local no sítio n , $\delta E \approx J_n\theta^2$. 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:

$$\delta E_{\text{par}} = \delta E_{ni} - \delta E_n - \delta E_i \approx \frac{1}{2} \mathcal{J}_{ni} \theta^2 \quad (2.5)$$

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*.

Logo, a conexão do cálculo dos parâmetros de troca \mathcal{J}_{ij} com 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 [80], Liechtenstein e colaboradores empregam o *Teorema da Força Local* de Andersen [82, 83], 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 [80]

$$\delta E = - \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon [\delta n(\epsilon)] d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\epsilon_F} [\delta N(\epsilon)] d\epsilon \quad (2.6)$$

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. 2.6 correspondente a rotações dos momentos de *spin* nos sítios 1, 2, ..., k do sistema, emprega-se a abordagem denominada *multiple scattering* [84]². Assim, de acordo com a fórmula de Lloyd [84]

$$N(\epsilon) = N_0(\epsilon) + \frac{1}{\pi} \mathcal{I}m \text{Tr} \ln \hat{\mathbf{T}} \quad (2.7)$$

na qual $N_0(\epsilon)$ é o número de estados no sistema sem perturbações na densidade de *spin*, e $\hat{\mathbf{T}}$ é o chamado *scattering path operator* [85], que compreende todos os eventos de espalhamento entre dois sítios específicos. A substituição da Eq. 2.7 na Eq. 2.6 e subsequentes desenvolvimentos teóricos considerando-se a perturbação do sistema pela rotação local dos *spins* resultam na fórmula de Liechtenstein *et al.*, que depende de sua função de Green. Esta expressão para \mathcal{J}_{ij} , no âmbito do método utilizado aqui, será apresentada no próximo capítulo.

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 lugar ao **magnetismo coletivo**. Nos sólidos metálicos, este *overlap*, quando vinculado à efeitos de periodicidade da estrutura, provocam uma forte dependência da energia de um dado estado eletrônico tanto de seu vetor de onda (momento) \mathbf{k} como de seu *spin*, 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

²A apresentação da equação de Liechtenstein *et al.* [80] tem caráter introdutório nesta dissertação. Portanto, não será apresentada a abordagem *multiple scattering*, pois foge do escopo do texto. Uma descrição detalhada deste método pode ser encontrada nas referências [84, 85].

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. Por outro lado, interações de Heisenberg intensas entre os constituintes pode gerar uma vasta gama de configurações magnéticas em nível microscópico.

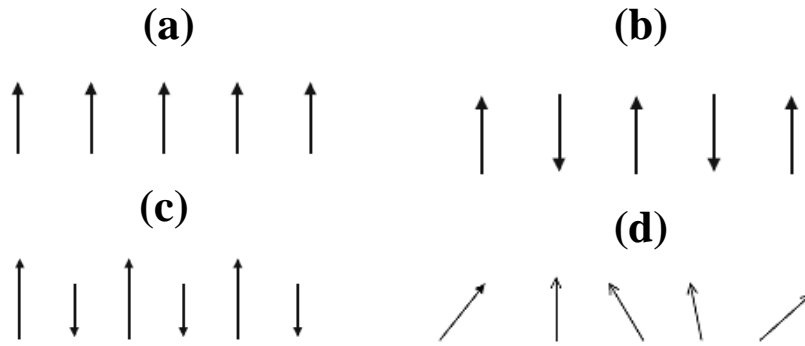


Figura 2.1: Tipos de ordenamento magnético: (a) ferromagnético (FM); (b) antiferromagnético (AFM); (c) ferrimagnético (FI); e (d) não-colinear. As setas representam as direções dos momentos de *spin* atômicos.

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)). Por fim, existe também o ordenamento *ferrimagnético* (FI), na qual os momentos são antiparalelos, embora apresentem magnitudes distintas (Fig. 2.1 (c)).

O **critério de Stoner** [86], qualitativamente, sintetiza estas condições. Este critério estabelece que o material será ferromagnético se [53]

$$In(E_F) > 1 \quad (2.8)$$

onde I é o chamado parâmetro de Stoner (ou energia de *exchange*), uma quantidade que varia lentamente ao longo da tabela periódica, e $n(E_F)$ simboliza a densidade de estados **não-magnética** no nível de Fermi. O modelo de Stoner, do qual deriva a Eq. 2.8, 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 $\chi = \frac{2\mu_B^2 n(E_F)}{[1 - In(E_F)]}$ [53, 87], 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 $ln(E_F) \rightarrow 1$, 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* [88] e *double exchange* [89, 90], que favorecem, respectivamente, os acoplamentos AFM e FM entre os sítios. Estes modelos, em semelhança ao realizado por Mavropoulos *et al.* [91] para *nanoclusters* de Fe/Co depositados em Cu(111), serão discutidos mais adiante, na **Seção 4.2.1.3**.

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 na presente dissertação, é a presença de interações antissimétricas de Dzyaloshinskii–Moriya (DM) [92, 93] não-desprezíveis, mediadas pelo acoplamento *spin*-órbita (ASO). 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 insignificantes, uma vez que o espalhamento dos elétrons no processo de *hopping*, conduzido pelo ASO, é isotrópico [94]. 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 sólidos é a presença de interações *indiretas* do tipo Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [24–26], especialmente nos metais terras-raras [95]. Esse tipo de interação caracteriza-se pelo comportamento oscilatório dos parâmetros de troca \mathcal{J}_{ij} , de **longo alcance** (**Seção 2.3**).

2.2.1 Frustração magnética

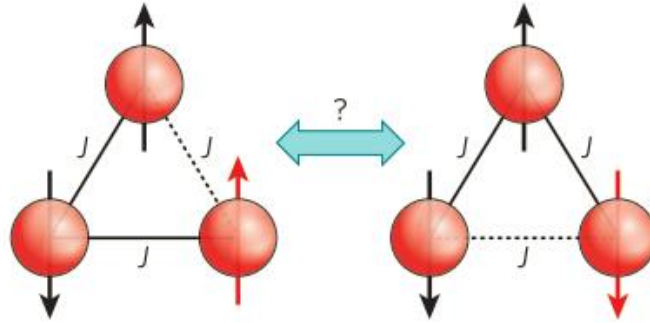


Figura 2.2: Representação esquemática de uma rede triangular AFM frustrada [96]. Se a interação de troca J entre os momentos de *spin* é sempre negativa, não há alinhamento colinear trivial que resolva a Hamiltoniana de Heisenberg e leve à configuração de menor energia.

As explicações teóricas mais comuns para o ordenamento não-colinear espontâneo envolvem os efeitos de **frustração geométrica dos spins** (ou, simplesmente, **frustração magnética**) [28, 38, 97]. 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 $\theta_{i,j}$ com o eixo x . Logo, a energia E associada a este sistema será dada por [98]:

$$\begin{aligned} E &= J \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = J (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) \\ &= JS^2 [\cos(\theta_1 - \theta_2) + \cos(\theta_2 - \theta_3) + \cos(\theta_3 - \theta_1)] \end{aligned} \quad (2.9)$$

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. 2.9), basta tomar sua primeira derivada em relação a cada ângulo

θ_i ($i = 1, 2, 3$) e forçá-la ser zero, isto é:

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial \theta_1} = -JS^2 [\text{sen}(\theta_1 - \theta_2) - \text{sen}(\theta_3 - \theta_1)] = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \theta_2} = -JS^2 [\text{sen}(\theta_2 - \theta_3) - \text{sen}(\theta_1 - \theta_2)] = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \theta_3} = -JS^2 [\text{sen}(\theta_3 - \theta_1) - \text{sen}(\theta_2 - \theta_3)] = 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

As três relações da **Eq. 2.10** são simultaneamente satisfeitas se $(\theta_1 - \theta_2) = (\theta_2 - \theta_3) = (\theta_3 - \theta_1) = \frac{2\pi}{3}$, 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 $J \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -\frac{3}{2}JS^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2$, que é claramente minimizada se $(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3)^2 \equiv 0$ – produzindo a estrutura com os \mathbf{m}_s inclinados 120° em relação ao eixo x [98]. A frustração magnética também pode ser encontrada em outros sistemas simples, como em um rede linear com condições periódicas de contorno.

2.3 Interação de longo alcance: teoria de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)

O mecanismo de interação *direta*, apresentado na **Seção 2.1** como uma consequência do *overlap* de funções de onda eletrônicas, frequentemente não é aceito como o único responsável pelo acoplamento entre *spins* em um dado material, em especial quando a separação entre os átomos ou íons magnéticos é consideravelmente grande. Isto sugere que os sistemas magnéticos estão, muitas vezes, sujeitos à interações *indiretas* entre os momentos de *spin*.

Friedel [99] demonstrou que a presença de uma impureza em um gás de elétrons livres causa uma perturbação **oscilatória** da densidade de carga ao seu redor, blindando-a. A origem física desta perturbação é o espalhamento dos elétrons livres pelo potencial associado a esta impureza. Analogamente, em 1954, Ruderman e Kittel [24] foram os primeiros a sugerir que um momento local, no caso um *spin* nuclear, pode induzir a polarização dos elétrons de condução vizinhos. Pelo princípio de Pauli, essa *nuvem* de polarização não fica restrita às regiões próximas ao *spin* nuclear de referência, mas é composta de uma sequência de “rarefações” e “condensações” [100]. De modo similar, posteriormente Kasuya [25] e Yosida [26] empregaram o modelo proposto por Ruderman e Kittel para tratar da polarização dos elétrons itinerantes de condução em metais ferromagnéticos mediante a interação dos estados $s - d$. A partir dessas investigações pioneiras, a interação conjuntamente proposta por Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida

(RKKY) foi caracterizada como uma consequência direta da oscilação das densidades de carga vinculadas aos elétrons $spin\uparrow$ e $spin\downarrow$ na presença de impurezas magnéticas, cuja **superposição** também leva ao caráter oscilatório da densidade de $spin$. Dessa maneira, a informação atribuída aos $spins$ é carregada por relativamente longas distâncias. Na medida em que esta informação é sentida por outro $spin$ na vizinhança, percebe-se um acoplamento FM ou AFM. A **Fig. 2.3**, a seguir, mostra a dependência oscilatória de \mathcal{J}_{ij} com a separação entre os sítios, prevista pelo modelo. Note que a **Fig. 2.3** apresenta apenas um esboço da função que descreve o RKKY (definida mais adiante), tratando-se, portanto, de um caso geral.

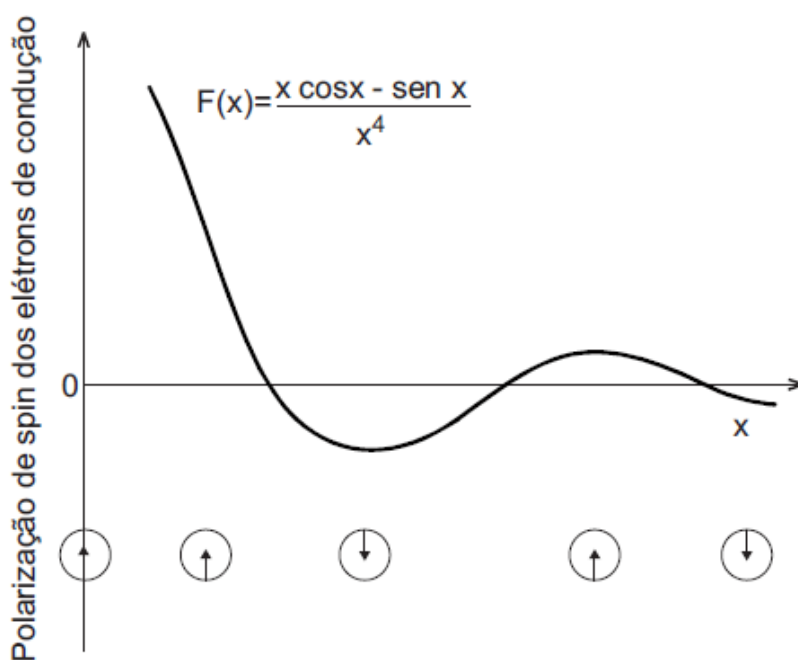


Figura 2.3: Dependência da polarização de $spin$ dos elétrons de condução – e, portanto, do parâmetro de troca \mathcal{J}_{ij} – com a distância x entre os sítios, de acordo com o modelo RKKY [16]. Em destaque, apresenta-se a função $F(x)$, que descreve este comportamento.

Mohn [54], tomando como exemplo átomos $3d$ depositados em um substrato de Pd, em que os momentos de $spin$ são particularmente elevados, discute que a polarização dos $spins$ nos átomos da superfície formam uma *nuvem* de magnetização (**Fig. 2.4**), cuja natureza oscilatória pode ser entendida como variações na densidade de carga. Em outras palavras, seguindo o formalismo proposto pela Teoria do Funcional da Densidade (**Seção 3.1**), cada elétron sente um potencial externo efetivo da forma $V_{\text{ext}}^{\pm}(\mathbf{r}) \approx V_c(\mathbf{r}) \pm V_x(\mathbf{r})m(\mathbf{r})$ [54]. Como será discutido mais adiante, na **Seção 4.2.1.3**, para certas concentrações de Fe nos *clusters* de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, também se verifica a existência de acoplamentos indiretos entre os átomos de Fe/Co.

Ondas de densidade de *spin* Em torno de um átomo

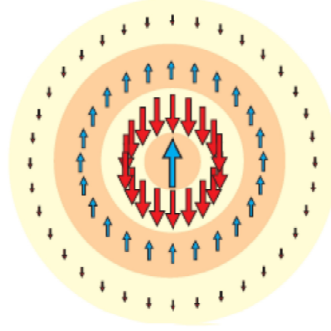


Figura 2.4: Representação esquemática da polarização de *spin* dos elétrons de condução em torno de uma impureza localizada, evidenciando as oscilações características do modelo RKKY (Eq. 2.14) [101].

A abordagem teórica desta interação entre os *spins atômicos* através dos elétrons de condução (ou itinerantes) desenvolve-se em torno da hipótese de uma densidade de *spin* não-uniforme. Neste caso, a polarização dos elétrons assume, por exemplo, a forma [102]:

$$\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \propto \sum_{\mathbf{q}} [A(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + B(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \quad (2.11)$$

onde $A(\mathbf{q})$ e $B(\mathbf{q})$ são coeficientes da expansão de Fourier, e $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ representa a densidade de *spins* σ em determinada posição \mathbf{r} . É importante ressaltar que, embora a polarização de *spin* varie com a distância, a densidade de carga permanece constante. Assim, a interação que conduz ao resultado mostrado na Eq. 2.11 é descrita pela Hamiltoniana isotrópica de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exc} = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.12)$$

em que o parâmetro de troca depende das posições \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j dos sítios genéricos i e j no cristal. Logo, a expressão de \mathcal{J}_{ij} que satisfaz a Eq. 2.12 é do tipo [16]

$$\mathcal{J}_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \propto \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) \mathcal{J}(\mathbf{q})^2 \cos[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \quad (2.13)$$

na qual a susceptibilidade $\chi(\mathbf{q})$ é dada como uma função da susceptibilidade de Pauli χ_P do material, e $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ pode ser aproximado para uma constante entre primeiros vizinhos (\mathcal{J}_0), levando à relação obtida por Ruderman e Kittel [24]

$$\mathcal{J}_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \propto \chi_P \mathcal{J}_0^2 F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \text{ com } F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (2.14)$$

A Eq. 2.14 demonstra o caráter oscilatório (com período $\frac{1}{2k_F}$) de $\mathcal{J}_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, cuja amplitude decai com $\frac{1}{R^3}$ ³. Este é o resultado mais importante do modelo RKKY.

2.4 Acoplamento *spin-órbita* (ASO)

Sob um ponto de vista clássico, o ASO 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 ASO é um efeito **relativístico**, e surge naturalmente do tratamento da equação de Schrödinger neste regime (teoria 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 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, no **Capítulo 4**. Considere a equação de onda relativística proposta por Paul Dirac em 1928 [103] 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 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

com

$$\mathcal{H} \equiv -eV(\mathbf{r}) + \beta mc^2 + \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

Aqui $\boldsymbol{\alpha}$ representa 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. 2.15 são os quadrivetores usualmente escritos como

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \zeta(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

em que os bivetores $\varphi(\mathbf{r})$ e $\zeta(\mathbf{r})$ são componentes da função de onda. Inserindo a Eq. 2.17 na Eq. 2.15 e utilizando a Eq. 2.16, obtêm-se duas equações diferenciais

$$\left[E - 2mc^2 + eV(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \zeta(\mathbf{r}) \quad (2.18a)$$

$$\left[E + 2mc^2 + eV(\mathbf{r}) \right] \zeta(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\alpha} \cdot [c\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.18b)$$

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 $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$, e supondo

³ $R \equiv |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$

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 ($e = 1$, $\hbar = 1$):

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{1}{4m_{\text{rel}}^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \quad (2.19)$$

em que a massa de repouso m do elétron é substituída pela massa relativística m_{rel} . Assim, 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. 2.19 resulta na expressão para o acoplamento *spin*-órbita:

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{1}{2m_{\text{rel}}^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{m}_l \cdot \mathbf{s} \quad (2.20)$$

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 ASO. 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*. Nos cálculos autoconsistentes, o termo da Eq. 2.20 é adicionado à Hamiltoniana do problema em cada etapa variacional.

A correção de Brooks [76] visa simular o efeito de polarização orbital (OP) intra-atômica de origem eletrostática. Eriksson *et al.* [104] sugeriram este efeito pode ser introduzido no sistema adicionando-se à Hamiltoniana o termo de energia

$$\mathcal{H}_{OP} = -\frac{1}{2} B m_l^2 \quad (2.21)$$

no qual B representa o parâmetro de Racah [105] para os estados d .

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 [92] e Moriya [93] observaram que este acoplamento de troca pode conter, também, um termo **anisotrópico**. Baseado em argumentos de simetria e na teoria de Landau [106], Dzyaloshinskii previu uma correção no Hamiltoniano original da forma $\mathcal{H}' \propto \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$, 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 ASO como o mecanismo responsável por este termo extra antissimétrico, a partir da expansão da teoria de Anderson para o acoplamento de *superexchange* [107] 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:

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.22)$$

intrinsecamente distinto à Hamiltoniana de Heisenberg, pois $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j = -\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i$; perde-se, portanto, a invariância sobre rotações globais. Na equação acima, \mathbf{D}_{ij} é denominado vetor de Dzyaloshinskii–Moriya.

Um importante resultado, que estendeu a aplicabilidade da interação de troca anisotrópica (Eq. 2.22) para sistemas formados puramente por metais de transição, foi obtido por Fert e Levy em 1980 [108]. Em 1976, D. A. Smith [109] demonstrou, no caso especial de duas impurezas distantes com troca indireta de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) [24–26] via um hospedeiro 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 orbital 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 DM. Posteriormente, algumas observações experimentais [110] indicavam que a adição de impurezas não-magnéticas com elevado ASO (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 [108] consideraram um modelo de troca *local* entre um elétron de condução (*spin* \mathbf{s} , momento orbital \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. 2.5). 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:

$$V' = -\mathcal{J}_{s-d} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_A - \mathcal{J}_{s-d} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_B + \xi(\mathbf{r}) \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (2.23)$$

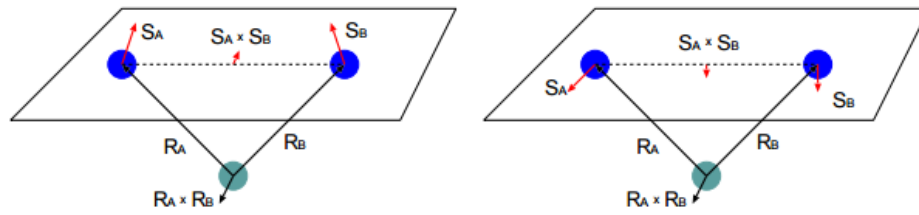


Figura 2.5: Representação de dois adátomos (A e B) em uma superfície não-magnética interagindo com um átomo pertencente à esta superfície, localizados, respectivamente, nas posições \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , e $\mathbf{R} = 0$ [111]. Os momentos de *spin* de A e B são levemente inclinados devido ao termo proporcional a $\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B$ (Eq. 2.24).

onde ξ , seguindo a notação usual, representa a magnitude (*strength*) do ASO (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 [108], podem ser reescritos como $\text{Tr}(\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{s})(\mathbf{S}_B \cdot \mathbf{s}) \propto i(\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B)$. De fato, o termo de energia **dominante** no modelo de Fert e Levy é:

$$\mathcal{H}_{DM} \propto \frac{\text{sen}[k_F(R_A + R_B + R_{AB}) + \eta] \hat{\mathbf{R}}_A \cdot \hat{\mathbf{R}}_B}{R_A R_B R_{AB}} (\hat{\mathbf{R}}_A \times \hat{\mathbf{R}}_B) \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) \quad (2.24)$$

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. 2.24 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. 2.22, e sugere que este acoplamento manifesta a mesma natureza descrita por Dzyaloshinskii e Moriya – responsável, assim, pelo aumento no campo anisotrópico do material.

À parte dos modelos brevemente apresentados, a interação de DM está no âmago do processo de formação de texturas complexas de *spin*, essencialmente por desestabilizar os estados colinear e favorecer estruturas magnéticas construídas em torno de um eixo preferencial de rotação [112]. Entre elas, pode-se citar: (i) espirais de *spin* [113, 114] (Fig. 2.6 (a)); e (ii) *skyrmions* [39, 42, 115, 116] (Fig. 2.6 (b)). 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 [117]. Por outro lado, em superfícies ou outros sistemas cuja simetria de inversão é quebrada [118], é possível que sua intensidade se torne relativamente importante, em especial quando induzida por espécies atômicas com elevado ASO. Neste sentido, é conveniente avaliar a razão $\frac{J}{D}$ [39] – 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.

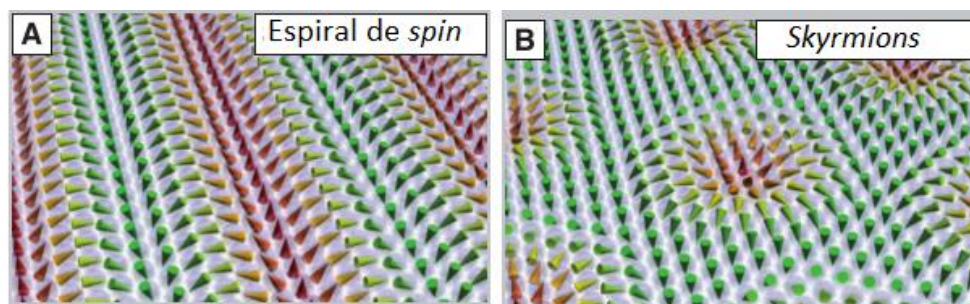


Figura 2.6: Representação esquemática [32] de duas fases possíveis em um sistema magnético: (a) espiral de *spin*; (b) *skyrmions*. Os cones indicam a direção dos momentos de *spin* atômicos.

Embora a interação de DM tenha sido extensamente estudada para sistemas *bulk* [69] ou filmes finos/monocamadas [32, 94], pouco ainda se sabe, no âmbito experimental, sobre como este acoplamento emergente do mecanismo de troca indireta mediada por elétrons de condução ocorre entre dois átomos magnéticos individuais [119], depositados em uma superfície não-magnética – que constitui o modelo originalmente proposto por Smith [109].

2.6 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. 2.7 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, ...), 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 [120].

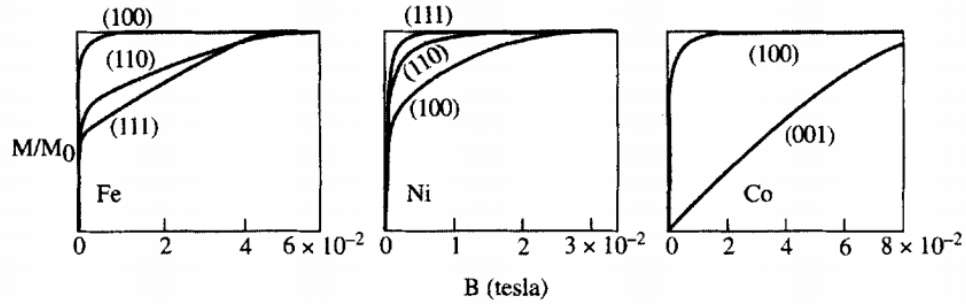


Figura 2.7: Magnetização relativa nos *bulks* de Fe, Co e Ni para campos externos aplicados em diferentes direções, demonstrando a existência da anisotropia magnética [120].

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 (**H**exagonal **C**lose **P**acked), tais como o *bulk* de Co [120]. Nela, a energia total pode ser expressa da seguinte forma [67, 121, 122]:

$$E(\theta) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} K_n \sin^{2n}(\theta) \approx K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) \quad (2.25)$$

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. 2.25.

A energia de anisotropia surge pelo fato de as funções de onda atômicas dos íons magnéticos 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. Para arranjos com dimensionalidade reduzida, a quebra de simetria de inversão introduz outras contribuições à MAE, entre elas – no caso de sistemas envolvendo superfícies/interfaces – a denominada **anisotropia magnética de superfície** [123].

Capítulo 3

O método RS–LMTO–ASA

3.1 Introdução: Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e métodos aproximativos

A teoria 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 genérico. Definindo i, j como os índices para os N elétrons, e A, B os índices relativos aos M núcleos, \mathcal{H} é descrito pela seguinte expressão (em unidades atômicas de Rydberg¹, u.a.):

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.

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

Em geral, o desenvolvimento exato da Eq. 3.1 não é factível, tornando-se necessária a utilização de determinadas abordagens. A primeira, chamada de separação de Born–Oppenheimer [124] (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 eletrônico e nuclear (tratamento separado), sendo este último governado pelo potencial efetivo obtido a partir da solução do Hamiltoniano \mathcal{H}_{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: *Density Functional Theory*), introduzida a partir dos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK) [125], 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 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) [126], 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 KS consiste em resolver a seguinte equação de Schrödinger monoelétrica² (em u.a.) [64]:

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

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 [127]:

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

Assim, a Eq. 3.6 reduz o problema inicial 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. 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*.

²Este tipo de equação também é comumente referido pela literatura de *tipo-Schrödinger*.

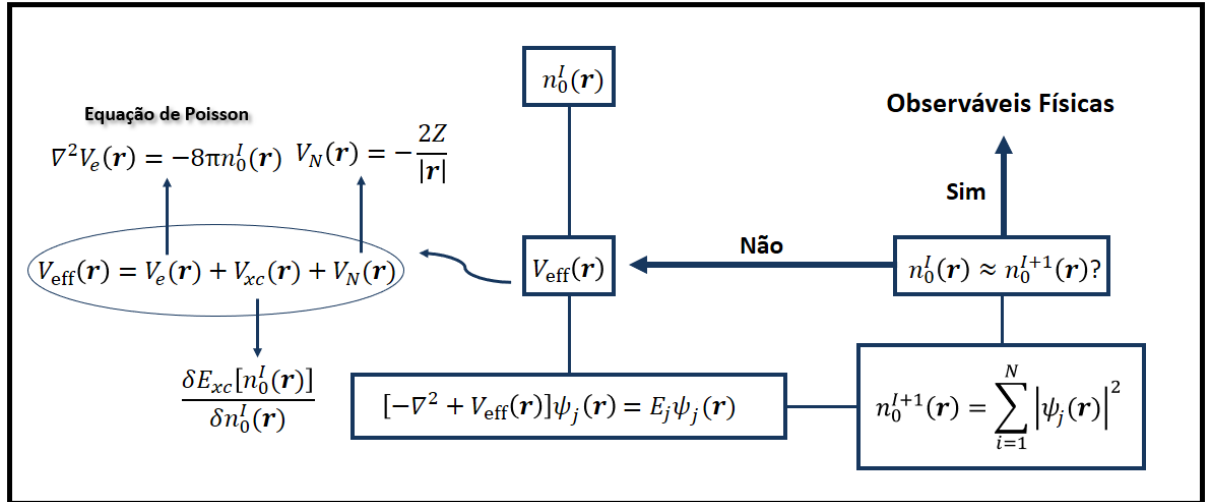


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência usual para o esquema de KS.

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 $V_N(\mathbf{r}) = -\frac{2Z}{|\mathbf{r}|}$ (Z é 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 [126]. 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.

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

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 [128, 129]. 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 do 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 $E_{xc}^{\text{LDA}}[n]$. Obviamente, isto não ocorre por acaso: para qualquer densidade $n \equiv n(\mathbf{r})$, deve-se satisfazer o vínculo $\int n_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1$ [130], 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 [128], 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 $\mathbb{1}_{2 \times 2}$ 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 [37]:

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

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 **quebra de simetria de inversão**. Existem diversos métodos para a determinação da estrutura eletrônica em sólidos, tais como o KKR (**K**orringa–**K**ohn–**R**ostocker) [58, 59], o APW (**A**ugmented **P**lane **W**ave) [131], o LMTO (**L**inear **M**uffin-**T**in **O**rbital) [65, 132], o LAPW (**L**inear **A**ugmented **P**lane **W**ave) [133], entre outros. Na presente dissertação, a investigação das propriedades magnéticas dos *nanoclusters* de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ é desenvolvida com base no método **linear** de Andersen [65, 132], o 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. Neste método, tomam-se os autoestados da equação de KS (Eq. 3.6) expandidos em torno de uma base de funções $\{\chi_{RL,i}\}$ independente da energia. Por sua vez, esta base é construída a partir da combinação *linear* de soluções e suas primeiras derivadas da equação *tipo-Schrödinger* dentro das esferas *muffin-tin* localizadas nas posições genéricas \mathbf{R} , para uma determinada energia E_ν . Assim, recai-se em um **problema de autovalores** cujos autoestados são bem descritos com poucas funções de base que apresentam estas características.

Neste capítulo (**Seção 3.4**), o desenvolvimento método LMTO de **espaço direto** na **aproximação da esfera atômica** (ASA: **A**tomical **S**phere **A**pproximation) – o RS–LMTO–ASA [61–63] – será brevemente apresentado. Sua implementação computacional foi desenvolvida inicialmente na década de 90 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). Antes, porém, convém discutir o conjunto de bases LMTO e o Método de Recorrência, o que será feito nas **Seções 3.2 e 3.3**, adiante. Durante toda a descrição da metodologia serão apenas tratados os estados eletrônicos, imersos em um potencial associado aos núcleos (considerados fixos) do material estudado, e 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. $\mathcal{H}_{KS}^{\text{LSDA}} \equiv \mathcal{H}$).

O 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) e do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo da Universidade Estadual de Campinas (CENAPAD–UNICAMP).

3.2 Orbitais lineares do tipo *muffin-tin* (LMTO) e o formalismo LMTO–ASA no espaço \vec{k}

Na presente seção são descritas as diferentes bases das quais o LMTO–ASA se utiliza, a saber: 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 nesta dissertação. 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 [134], e, portanto, aqui sua exposição tem caráter introdutório. O desenvolvimento desta seção teórico está fundamentado nos anais da *International School of Physics “Enrico Fermi”*, de 1985, elaborados por Andersen, Jepsen e Glötzel [65]; um detalhamento maior das passagens apresentadas pode ser encontrado, por exemplo, nas referências [65, 135, 136].

3.2.1 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 [64]:

$$\psi_j(\mathbf{r}, E) = \sum_i \chi_{RL,i}(\mathbf{r}) u_{RL,i}(E) \quad (3.14)$$

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. 3.14, 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 [137], podem ser determinados como os autovetores do seguinte **problema de autovalores** (Eq. 3.6 na representação matricial):

$$(\mathcal{H} - E\mathbf{O})\mathbf{u} = 0 \quad (3.15)$$

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

$$\mathcal{H}_{RL,R'L'} = \langle \chi_{R'L'} | \mathcal{H} | \chi_{RL} \rangle \equiv \langle \chi_{R'L'} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \chi_{RL} \rangle \quad (3.16)$$

e

$$O_{RL,R'L'} = \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle \quad (3.17)$$

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*, requerimento matematicamente definido por [138]:

$$\begin{cases} \mathcal{H}_{RL,R'L'} \approx 0, & \text{se } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| > R_{\text{máx}} \\ O_{RL,R'L'} \approx 0, & \text{se } |\mathbf{R} - \mathbf{R}'| > R_{\text{máx}} \end{cases} \quad (3.18)$$

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, Andersen [65] demonstrou que o LMTO também pode ser desenvolvido em termos de outras bases. Assim, tem-se a liberdade de escolha para a base que seja mais apropriada ao tratamento do sistema de interesse.

3.2.2 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. 3.16) e uma matriz de *overlap* (Eq. 3.17) 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: 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) [64, 65]. Nele, cada átomo do cristal é representado por uma esfera de raio s ao redor do sítio genérico \mathbf{R} e, portanto, seu potencial $V_{MT}(\mathbf{r})$ é **esfericamente simétrico**. Por outro lado, fora desta esfera considera-se que o potencial *muffin-tin* assume um valor constante, denotado aqui por V_0 . Entretanto, convém por simplicidade ajustar $V_{MT}(\mathbf{r})$ de tal maneira que seu valor na região $r > s$ seja nulo:

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r) - V_0, & \text{se } r \leq s \\ 0, & \text{se } r > s \end{cases} \quad (3.19)$$

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

Um potencial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ típico é mostrado na Fig. 3.2, obtida para uma posição próxima à superfície (100) do Ni cristalino (FCC: *Face Centered Cubic*). Particularmente, na Fig. 3.2 (b) apresenta-se um potencial do tipo *muffin-tin*, em que $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{MT}(\mathbf{r})$ (Eq. 3.19). Nota-se uma clara semelhança entre as funções apresentadas nas Figs. 3.2 (a) e (b), o que caracteriza o potencial do tipo *muffin-tin* (Seção 3.2) como uma boa aproximação.

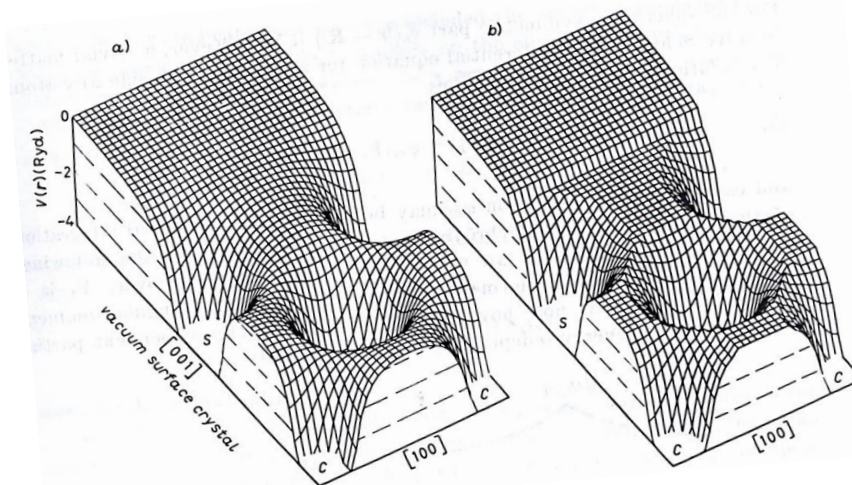


Figura 3.2: Potencial monoelétrônico $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ autoconsistente obtido próximo à superfície de (100) do Ni *bulk* (FCC), por meio do método LAPW [65]: (a) *full-potential*; (b) potencial *muffin-tin*.

A escolha do potencial apresentado na Eq. 3.19 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 $\kappa = \sqrt{E - V_0}$, no qual E é a autoenergia da Eq. 3.15. 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* ($\varphi_{RI}(r, E)$) e outra *harmônica* ($Y_L(\hat{\mathbf{r}})$), na qual $\hat{\mathbf{r}} \equiv (\theta, \phi)$. 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 $r = s$. De fato, $\varphi_{RI}(r, E)$ 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:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{MT}(\mathbf{r}) - \kappa^2 \right] r\varphi_{RI}(r, E) = 0 \quad (r \leq s) \quad (3.20)$$

Na região fora da esfera, por sua vez, o potencial constante reduz a Eq. 3.6 à bem conhecida equação de Helmholtz:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2 \right] r\varphi_{RI}(r, E) = 0 \quad (r > s) \quad (3.21)$$

para a qual existem *duas* soluções linearmente independentes: as funções esféricas de Bessel $j_{RI}(\kappa r)$ e de Neumann $k_{RI}(\kappa r)$, respectivamente definidas no limite de pequenos valores de κr (i.e., $\kappa r \rightarrow 0$) por [64]:

$$\begin{cases} j_{RI}(\kappa r) \rightarrow \frac{(\kappa r)^l}{(2l+1)!!} \\ k_{RI}(\kappa r) \rightarrow -\frac{(2l-1)!!}{(\kappa r)^{l+1}} \end{cases} \quad (3.22)$$

em termos do duplo fatorial $!!$, caracterizado para qualquer número n natural por $n!! = n(n-2)(n-4)\dots$, e $(-1)!! = 1$. Já quando $\kappa r \rightarrow \infty$, as funções $j_{RI}(\kappa r)$ e $k_{RI}(\kappa r)$ assumem as seguintes formas *assintóticas* [64]:

$$\begin{cases} j_{RI}(\kappa r) \rightarrow \frac{\text{sen}(\kappa r - \frac{l\pi}{2})}{\kappa r} \\ k_{RI}(\kappa r) \rightarrow -\frac{\text{cos}(\kappa r - \frac{l\pi}{2})}{\kappa r} \end{cases} \quad (3.23)$$

ambas regulares no infinito. Pela Eq. 3.22, no entanto, apenas $j_{RI}(\kappa r)$ mostra-se regular na origem. Tendo em vista que as funções de base $\{\chi_{RL}\}$ devem seguir os requisitos apresentados anteriormente, Andersen [133] introduziu os chamados orbitais *muffin-tin* adicionando uma função de Bessel esférica à solução radial $\varphi_{RI}(r, E)$ dentro da esfera localizada no sítio \mathbf{R} , com o objetivo de cancelar a parte divergente de $\varphi_{RI}(r, E)$, 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:

$$\chi_{RL,i}(E, \kappa, \mathbf{r}) = Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \varphi_{RI}(r, E) + \kappa \cotg(k_{RI}) j_{RI}(\kappa r), & \text{se } r \leq s \\ \kappa k_{RI}(\kappa r), & \text{se } r > s \end{cases} \quad (3.24)$$

Uma propriedade importante da Eq. 3.24 é que a função definida em $r \leq s$ é regular na origem, enquanto a cauda $\kappa k_{RI}(\kappa r)$ é regular no infinito. O fato de $k_{RI}(\kappa r)$ 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. 3.24 não é *totalmente* independente da energia, pois carrega a autoenergia E em 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 $\varphi_{RI}(r, E)$ (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) [138]. Matematicamente, isto equivale fazer a seguinte aproximação para $\varphi_{RI}(r, E)$ em $r \leq s$:

$$\varphi_{RI}(r, E) \approx \varphi_{RI}(r, E_\nu) + (E - E_\nu) \dot{\varphi}_{RI}(r, E_\nu) \quad (3.25)$$

na qual $\dot{\varphi}$ é a primeira derivada em relação à energia de φ ($\dot{\varphi}_{RI}(r, E_\nu) = \frac{\partial}{\partial E} \varphi_{RI}(r, E)|_{E=E_\nu}$). 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. 3.25 de acordo com a escolha de E_ν . As funções $\varphi_{RI}(r, E)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r, E)$ são normalizadas em suas próprias esferas ($\int_0^s \varphi_{RI}(r, E) r^2 dr = 1$) e são ortogonais ($\int_0^s \varphi_{RI}(r, E) \dot{\varphi}_{RI}(r, E) r^2 dr = 0$) [136].

Por simplicidade, considera-se 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. 3.3 ilustra com precisão esta definição. Nesse caso, o termo $k_{RI}(\kappa r)$ na Eq. 3.24, 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.

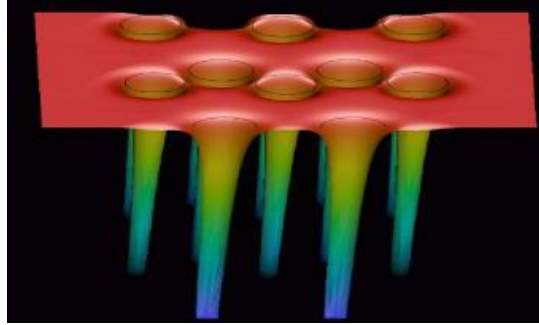


Figura 3.3: Potencial *muffin-tin* cristalino obtido como resultado de um cálculo utilizando o método FLAPW [139]. A região intersticial é identificada em vermelho, enquanto as funções $V_{MT}(\mathbf{r})$ dentro das esferas centradas nos átomos do material são representadas pelos *poços* em cores frias.

Apresentados de maneira introdutória os orbitais do tipo *muffin-tin*, convém seguir com a aproximação ASA. Nela, a energia cinética será fixada em $\kappa^2 = 0$.

3.2.3 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 [65] que consiste essencialmente em *duas* aproximações: (i) o valor de κ^2 é fixado em um valor adequado (na prática, $\kappa^2 = 0$), torando-o independente da energia E ; (ii) a célula de WS do material é considerada como uma esfera de raio r_{WS} , de mesmo volume V_{Ω} da célula primitiva. Pela proposição (ii), portanto, o raio s de cada esfera *muffin-tin* é tal que $s \equiv r_{WS} = \left(\frac{3V_{\Omega}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$. A ASA é conveniente na presente investigação, pois esta dissertação tratará de sistemas **densamente empacotados**. No caso de um material formado por mais de um tipo de átomo, deve-se satisfazer a relação $\frac{4\pi}{3} \sum_{\mathbf{R}} s_{\mathbf{R}}^3 = V_{\Omega}$, onde $s_{\mathbf{R}}$ é o raio de WS de um dado átomo em \mathbf{R} , e o somatório $\sum_{\mathbf{R}}$ se estende sobre todos os sítios contidos na célula primitiva. Por exemplo, para um material constituído de um único tipo de elemento, o raio de cada esfera é dado simplesmente pelo raio de WS do elemento pelo qual é constituído. Em contrapartida, em 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.

A escolha de $\kappa^2 = 0$ produz consequências interessantes. Neste caso, as funções esféricas de Bessel e Neumann seguem as formas definidas na Eq. 3.22 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 $j_{RI}(\kappa r) \equiv j_{RI}(r)$ e $K_{RI}(\kappa r) \equiv k_{RI}(r)$ **adimensionais**, então a Eq. 3.22 pode ser reescrita do seguinte modo [64, 135]:

$$\begin{cases} j_{RI}(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r}{a}\right)^l \\ k_{RI}(r) = \left(\frac{a}{r}\right)^{l+1} \end{cases} \quad (3.26)$$

onde $k_{RI}(r)$ é, por exemplo, a solução da equação de Laplace $\nabla^2 k_{RI}(r) = 0$, regular no infinito, e irregular na origem. Frequentemente, adota-se a como sendo o raio de WS do material [135]; para todos os efeitos, sem perda de generalidade considera-se $a \equiv s$. Note que $j_{RI}(r)$ e $k_{RI}(r)$ 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 $k_{RI}(r)$:

$$\chi_{RL,i}(r) = \left(\frac{s}{r}\right)^{l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \text{ se } r > s \quad (3.27)$$

em semelhança ao descrito na Eq. 3.24, mas envolvendo a forma explícita da função de Neumann apresentada na Eq. 3.26. 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, $K_{RL}(\mathbf{r}) = k_{RI}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ atua como uma **função envelope**, isto é, que descreve o comportamento da base na borda das esferas ($r = s$) (Fig. 3.4, abaixo). Vale a pena também destacar que esta função envelope possui a mesma forma que um potencial eletrostático de um multipolo pontual [138].

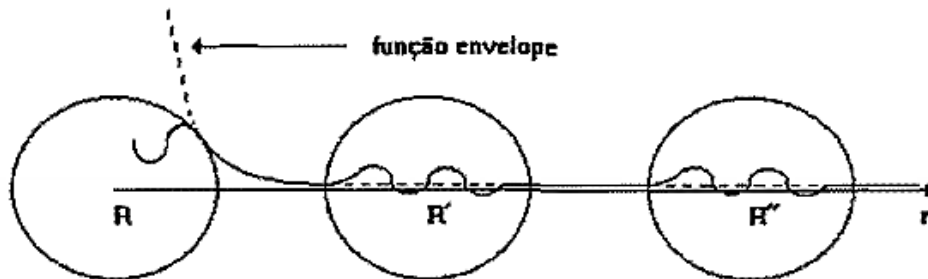


Figura 3.4: Representação esquemática da função envelope na esfera em \mathbf{R} [136].

Ambas as soluções nas regiões fora e dentro da esfera localizada em \mathbf{R} podem ser

combinadas suavemente na borda para gerar uma nova definição de MTO, respeitando-se as condições de continuidade:

$$\chi_{RL,i}(r, E) = \begin{cases} \mathcal{W}(\varphi_\nu, \dot{\varphi}_\nu)_{RL}^{-1} [\mathcal{W}(K, \dot{\varphi}_\nu)_{RL} \varphi_{RL\nu} - \mathcal{W}(K, \varphi_\nu)_{RL} \dot{\varphi}_{RL\nu}], & \text{se } r \leq s \\ K_{RL}, & \text{se } r > s \end{cases} \quad (3.28)$$

onde $\varphi_{RL\nu} \equiv \varphi_{RI}(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, $\dot{\varphi}_{RL\nu} \equiv \dot{\varphi}_{RI}(r, E_\nu) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, e $\{...\}$ representa o Wronskiano, calculado em $r = s$, que garante a condição de continuidade necessária. Se $f(r)$ e $g(r)$ são duas funções deriváveis, o Wronskiano no ponto de interesse $r = s$ é definido por:

$$\mathcal{W}(f, g) = s^2 \begin{vmatrix} f(s) & g(s) \\ \frac{\partial}{\partial r} f(r)|_{r=s} & \frac{\partial}{\partial r} g(r)|_{r=s} \end{vmatrix} = s^2 [f(r)g'(r) - f'(r)g(r)] \quad (3.29)$$

Neste caso, é importante lembrar que, se $\kappa^2 = 0$ é uma quantidade *fixa*, então as equações diferenciais 3.20 e 3.21 modificam-se, e suas soluções não serão as mesmas da Eq. 3.24 – resolvida para o caso geral. Isto significa que a notação baseada em $\cotg(k_{RI})$ (*phase-shift*) não tem mais sentido [64], passando a valer como definição do MTO a Eq. 3.28.

Finalmente, na ASA utilizam-se apenas os orbitais s , p , d (e f). Portanto, as matrizes Hamiltoniana e de *overlap* (Seção 3.2.1) 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 [61]. Apresentadas a aproximação da esfera atômica e os orbitais *muffin-tin* linearizados (Eq. 3.25), 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 [65, 132].

3.2.4 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 ($k_{RI}(r) \equiv k_{RI}^0(r)$) no limite de κr pequeno, e do esférico harmônico $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$:

$$K_{RL}^0(\mathbf{r}) = k_{RI}^0(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{s}{r}\right)^{l+1} Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \text{ se } r > s \quad (3.30)$$

A partir da Eq. 3.30, prossegue-se com um procedimento comumente referido na literatura como *augmentation* [138], que consiste essencialmente de duas etapas. Resumidamente, o *augmentation* caracteriza-se como o processo de substituição da função envelope (Eq. 3.30) 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 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. 3.22, 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 $S_{R'L',RL}^0$:

$$K_{R'L'}^0(\mathbf{r}') = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') S_{R'L',RL}^0 \quad (3.31)$$

na qual $r' = |\mathbf{r}' - \mathbf{R}'|$, e as funções $J_{R'L'}^0(r')$ são dadas por:

$$J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') = \begin{cases} j_{R'L'}^0(r') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') = \frac{1}{2(2l'+1)} \left| \frac{r'}{s} \right|^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'), & \text{se } r' \leq s \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.32)$$

Na Eq. 3.31, 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** [133]. Seus elementos $S_{R'L',RL}^0$ são determinados pela expressão:

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} G_{l'm',lm} \left| \frac{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}{s} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1, m'-m}^* \left(\frac{\mathbf{R} - \mathbf{R}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right) \quad (3.33)$$

na qual os parâmetros $G_{l'm',lm}$ valem:

$$G_{l'm',lm} = (-1)^{l+m+1} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'-m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!}} \quad (3.34)$$

Os valores de $S_{R'L',RL}^0$ e $G_{l'm',lm}$ apresentados nas Eqs. 3.33 e 3.34 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 [64]. 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. 3.30) e da Eq. 3.31 como:

$$\begin{aligned} (K_{RL}^0)^\infty &= K_{RL}^0(\mathbf{r}) - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') S_{R'L',RL}^0 \\ &= k_{RI}^0(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) - \sum_{R'L'} j_{R'L'}^0(r') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

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. 3.26), as funções esféricas $k_{RI}^0(r)$ e $j_{R'L'}^0(r')$ foram definidas por:

$$k_{RI}^0(r) = \left| \frac{r}{s} \right|^{-l-1} \quad (3.36)$$

e

$$j_{R'L'}^0(r') = \frac{1}{2(2l'+1)} \left| \frac{r'}{s} \right|^{l'} \quad (3.37)$$

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. 3.35 como componentes de vetores linha $|\dots\rangle^3$:

$$|K^0\rangle^\infty = |K^0\rangle - |J^0\rangle \mathbf{S}^0 \quad (3.38)$$

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 construção. 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 etapa do *augmentation* consiste na substituição da parte da função envelope no *interior* das esferas por funções relacionadas às soluções radiais φ_{RI}^0 da Eq. 3.20 nestas regiões (considerando $\kappa^2 = 0$, e, portanto, $E = E_\nu$). Seguindo a ideia de linearização esboçada na Seção 3.2.2, é possível escrever a base $(\chi_{RL}^0)^\infty$ independente da energia em todo o espaço *interno* às esferas *muffin-tin* em

³Note 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 [65]. 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.

termos de uma combinação linear das partes radiais $\varphi_{RI}^0(r, E_\nu)$ e $\dot{\varphi}_{RI}^0(r, E_\nu)$:

$$\left(\chi_{RL}^0\right)^\infty = \varphi_{RI}^0(r, E_\nu)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'I'}^0(r', E_\nu)Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}')h_{R'L',RL}^0 \quad (3.39)$$

As funções radiais $\varphi_{RI}^0(r, E_\nu) \equiv \varphi_{RI}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}^0(r, E_\nu) \equiv \dot{\varphi}_{RI}^0(r)$ ⁴ são definidas como nulas nas regiões externas às esferas *muffin-tin* a que se referem. Pode-se mostrar que $\varphi_{RI}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}^0(r)$ são aproximadamente ortogonais aos estados de caroço na esfera em \mathbf{R} [136]. Em consequência, $\left(\chi_{RL}^0\right)^\infty$ apresenta a mesma propriedade. Assim, o processo de construção do orbital *augmented* (Eq. 3.39) pode ser visto como uma forma de ortogonalizar os orbitais de base nos estados de caroço, e as autofunções ψ_j (Eq. 3.14) podem ser descritas em termos de um conjunto contendo um número limitado de funções de base [135]. Entretanto, nesta representação, $\varphi_{RI}^0(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}^0(r)$ não são necessariamente ortonormais. Na Seção 3.2.2, assumiu-se que $\varphi_{RI}(r, E)$ é normalizada à unidade ($\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$), e também ortogonal à $\dot{\varphi}_{RI}(r, E)$ ($\langle\varphi|\dot{\varphi}\rangle = 0$). A relação entre a onda parcial $\varphi_{RI}^0(r, E)$ dependente da energia e $\varphi_{RI}(r, E)$ é dada pelo seguinte [65, 138]

$$\varphi_{RI}^0(r, E) = \left[1 + (E - E_\nu)o_{RI}^0\right]\varphi_{RI}(r, E) \quad (3.40)$$

válida, obviamente, para qualquer valor de E . Em particular, para $E = E_\nu$, tem-se que $\varphi_{RI}^0(r, E_\nu) \equiv \varphi_{RI}(r, E_\nu)$. Por outro lado, a partir da Eq. 3.40 é possível também definir $\dot{\varphi}_{RI}^0(r, E_\nu)$ como função de $\varphi_{RI}(r, E_\nu)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r, E_\nu)$ como:

$$\dot{\varphi}_{RI}^0(r, E_\nu) = \dot{\varphi}_{RI}(r, E_\nu) + \varphi_{RI}(r, E_\nu)o_{RI}^0 \quad (3.41)$$

$$\left(\chi_{RL}^0\right)^\infty = \varphi_{RI}(r, E_\nu)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + \sum_{R'I'} \left[\dot{\varphi}_{R'I'}(r, E_\nu) + \varphi_{R'I'}(r, E_\nu)o_{R'I',R'I'}^0\right]Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}')h_{R'L',RL}^0 \quad (3.42)$$

A Eq. 3.41 revela que qualquer função derivada da energia é uma combinação linear do par ortonormal $\varphi_{RI}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r)$. Finalmente, as matrizes \mathbf{h}^0 e \mathbf{o}^0 , de elementos $h_{R'L',RL}^0$ e o_{RI}^0 , respectivamente, garantem a igualdade nas Eqs. 3.41 e 3.42, 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. 3.41 e 3.42 ficam

$$|\dot{\varphi}^0\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle\mathbf{o}^0 \quad (3.43)$$

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle\mathbf{h}^0 \quad (3.44)$$

⁴Note que a dependência em energia pode ser omitida, pois $E = E_\nu$ representa apenas um parâmetro no problema.

onde $|\varphi\rangle$, por exemplo, é um vetor linha com componentes $\langle\varphi_{RL}\rangle$. As **Eqs. 3.43 e 3.44** ser combinadas para gerar:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle(\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + |\dot{\varphi}\rangle\mathbf{h}^0 \quad (3.45)$$

Neste caso $\mathbb{1}$ simboliza a matriz unitária de mesma dimensão que $\mathbf{o}^0\mathbf{h}^0$. Note que as partes angulares de $\varphi_{RL}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{RI}(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ e $\varphi_{RL}^0(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{RI}^0(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ (harmônicos esféricos) 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 $\varphi_{RI}^0(r)$ está normalizada na esfera, haja vista sua equivalência com $\varphi_{RI}(r)$ pela **Eq. 3.41** se $E = E_\nu$, então:

$$\langle\varphi^0|\varphi^0\rangle = \mathbb{1} = \langle\varphi|\varphi\rangle \quad (3.46)$$

Da **Eq. 3.46** obtém-se por diferenciação com respeito à energia:

$$\langle\dot{\varphi}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\dot{\varphi}\rangle = 0 \quad (3.47)$$

e

$$\langle\dot{\varphi}|\dot{\varphi}\rangle = \mathbf{p} \quad (3.48)$$

Na **Eq. 3.48** 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 $(-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}))|\dot{\varphi}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle$ [65, 138] (\mathcal{E}_ν é uma matriz diagonal com elementos $E_{\nu RI}$):

$$\langle\varphi|-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = \mathcal{E}_\nu \quad (3.49)$$

$$\langle\dot{\varphi}|-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = 0 \quad (3.50)$$

$$\langle\varphi|-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\dot{\varphi}\rangle = \mathbb{1} \quad (3.51)$$

$$\langle\dot{\varphi}^0|-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\varphi\rangle = \mathcal{E}_\nu\mathbf{o}^0 \quad (3.52)$$

Da mesma forma, as seguintes expressões também podem escritas a partir da **Eq. 3.43**:

$$\langle\varphi|\dot{\varphi}^0\rangle = \mathbf{o}^0 \quad (3.53)$$

$$\langle\dot{\varphi}^0|\dot{\varphi}^0\rangle = (\mathbf{o}^0)^2 + \mathbf{p} \equiv \mathbf{p}^0 \quad (3.54)$$

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - E_\nu\right]|\dot{\varphi}^0\rangle = |\varphi\rangle \quad (3.55)$$

A partir do conjunto de funções de base introduzido na **Eq. 3.45** pode-se, enfim,

obter as matrizes Hamiltoniana \mathcal{H}^0 e de *overlap* \mathbf{O}^0 , ambas na representação canônica, como se segue [138]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^0 &= {}^\infty\langle\chi^0|-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})|\chi^0\rangle^\infty \\ &= (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger \mathbf{h}^0 + (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger \mathcal{E}_v(\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + (\mathbf{h}^0)^\dagger \mathcal{E}_v \mathbf{p}\mathbf{h}^0 \end{aligned} \quad (3.56)$$

e

$$\mathbf{O}^0 = {}^\infty\langle\chi^0|\chi^0\rangle^\infty = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0)^\dagger (\mathbb{1} + \mathbf{o}^0\mathbf{h}^0) + (\mathbf{h}^0)^\dagger \mathbf{p}\mathbf{h}^0 \quad (3.57)$$

nas quais as expansões em termos de \mathbf{h}^0 , \mathbf{p} , e \mathbf{o}^0 são obtidas utilizando-se as Eqs. 3.46 a 3.55. Portanto, nota-se que as funções de base $|\chi^0\rangle^\infty$ serão ortogonais se $\mathbf{O}^0 \approx \mathbb{1}$, 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 [65]. 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. 3.56 e 3.57) pode-se escrever, então, a equação secular do método LMTO (problema de autovalores) como:

$$(\mathcal{H}^0 - E\mathbf{O}^0)\mathbf{u}^0 = 0 \quad (3.58)$$

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. 3.45, as que efetivamente definem a base canônica [135]. Assim, cada função radial envelope, $k_{RI}^0(r)$ (Eq. 3.36) e $j_{RI}^0(r)$ (Eq. 3.37) – definidas em termos do parâmetro de escala $a = s -$, deve ser casada com uma combinação linear de $\varphi_{RI}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r)$, haja vista que estas funções por construção estão associadas à região *interna* da esfera em \mathbf{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 satisfaça as condições de contorno é obtida com o auxílio de Wronskianos [136] (Eq. 3.29):

$$f(s) \rightarrow \frac{a(s)\mathcal{W}(f, b) - b(s)\mathcal{W}(f, a)}{\mathcal{W}(a, b)} \quad (3.59)$$

Logo, para $a(r) \equiv \dot{\varphi}_{RI}^0(r)$ e $b(r) \equiv \varphi_{RI}(r)$ é possível determinar as seguintes relações para os elementos de \mathbf{h}^0 e \mathbf{o}^0 [140]:

$$h_{R'L',RL}^0 = \left[-\frac{\mathcal{W}(k_{RI}^0, \varphi_{RI})}{\mathcal{W}(k_{RI}^0, \dot{\varphi}_{RI}^0)} + \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{RI}^0, \varphi_{RI}) S_{R'L',RL}^0 \mathcal{W}(j_{RI}^0, \varphi_{RI}) \sqrt{\frac{2}{s}} \right] \quad (3.60)$$

e a matriz diagonal $\mathbf{o}^0 \equiv (o_{RI}^0)$

$$o_{RI}^0 = -\frac{\mathcal{W}(j_{RI}^0, \dot{\varphi}_{RI})}{\mathcal{W}(j_{RI}^0, \varphi_{RI})} \quad (3.61)$$

De posse dos coeficientes \mathbf{o}^0 e \mathbf{h}^0 ⁵, 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 potencial** \mathbf{C}^0 e $\Delta^{01/2}$ (matrizes diagonais) na equação para \mathbf{h}^0 (Eq. 3.60) objetivando reescrevê-la da seguinte maneira:

$$h_{RL,R'L'}^0 = (C_{RI}^0 - E_{vRI})\delta_{R,R'}\delta_{L,L'} + (\Delta_{RI}^0)^{1/2} S_{RL,R'L'}^0 (\Delta_{RI}^0)^{1/2} \quad (3.62)$$

onde são definidos os elementos de matriz:

$$C_{RI}^0 = E_{vRI} - \frac{\mathcal{W}(k_{RI}, \varphi_{RI})}{\mathcal{W}(k_{RI}, \dot{\varphi}_{RI}^0)} \quad (3.63)$$

e

$$(\Delta_{RI}^0)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{RI}^0, \varphi_{RI}) \quad (3.64)$$

Portanto, \mathbf{h}^0 agora é expresso em termos: (i) da matriz \mathbf{S}^0 (Eq. 3.33), 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. 3.58 considerando-se a base descrita pela Eq. 3.45, 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 Hamiltoniana do problema, 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** (ou genérica), caracterizada pelos *números de blindagem*; esta representação possibilitou

⁵A fim de facilitar o entendimento em determinadas passagens, matrizes como \mathbf{h}^0 , \mathbf{o}^0 , \mathbf{C}^0 , Δ^0 , entre outras, são às vezes referidas como *coeficientes* ou *parâmetros*, embora não se deva esquecer do seu caráter matricial.

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.

3.2.5 Formalismo LMTO–ASA na base genérica

Uma das vantagens do LMTO–ASA, como foi argumentado no início desta seção, é o fato de o problema de autovalores (Eq. 3.15) 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 $E = E_\nu$ previamente 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

$$K_{R'L'}^G(\mathbf{r}') = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^G \quad (3.65)$$

então a função envelope $(K_{RL}^G)^\infty$ em todo o espaço (externo às esferas) é dada, em semelhança ao formalismo canônico (Eq. 3.35), por:

$$(K_{RL}^G)^\infty(\mathbf{r}) = K_{RL}^G(\mathbf{r}) - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') S_{R'L',RL}^G \quad (3.66)$$

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:

$$J_{R'L'}^G(\hat{\mathbf{r}}') \equiv j_{R'L'}^G(r')Y_L(\hat{\mathbf{r}}') = J_{R'L'}^0(\mathbf{r}') - K_{R'L'}^0(\mathbf{r}')Q_{R'L'}^G \quad (3.67)$$

As Eqs. 3.66 e 3.67 podem também ser escritas na forma vetorial usual do método LMTO como se segue:

$$|K^G\rangle^\infty = |K^G\rangle - |J^G\rangle \mathbf{S}^G \quad (3.68)$$

e

$$|J^G\rangle = |J^0\rangle - |K^0\rangle \mathbf{Q}^G \quad (3.69)$$

Como anteriormente, os vetores linha $|K^G\rangle^\infty$, $|J^G\rangle$, entre outros, 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. 3.35). Por outro lado, considerando a matriz \mathbf{S}^G , estes elementos não são mais necessariamente nulos.

Comparando a Eq. 3.38 com as Eqs. 3.68 e 3.69, 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. 3.69 estabelece uma conexão entre $|J^G\rangle$ e $|J^0\rangle$:

$$\mathbf{S}^G = \mathbf{S}^0 (\mathbb{1} - \mathbf{Q}^G \mathbf{S}^0)^{-1} \quad (3.70)$$

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. 3.70, as funções $|K^G\rangle^\infty$ e $|K^0\rangle^\infty$ ficam conseqüentemente relacionadas por:

$$|K^G\rangle^\infty = |K^0\rangle^\infty (\mathbb{1} - \mathbf{Q}^G \mathbf{S}^0)^{-1} \quad (3.71)$$

De modo exatamente similar 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:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle \mathbf{h}^G \quad (3.72)$$

e

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \mathbf{o}^G \quad (3.73)$$

que, em analogia a $|\chi^0\rangle^\infty$ (Eq. 3.45), se reduz a:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + |\dot{\varphi}\rangle \mathbf{h}^G \quad (3.74)$$

utilizando-se das mesmas propriedades apresentadas nas **Eqs. 3.46 a 3.55**, porém no âmbito da base genérica em questão.

Ainda de maneira semelhante às **Eqs. 3.60 e 3.61**, 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

$$k_{RI}^G(r) = \left| \frac{r}{s} \right|^{-l-1} \quad (3.75)$$

$$j_{RI}^G(r) = \frac{1}{2(2l+1)} \left| \frac{r}{s} \right|^l \quad (3.76)$$

como uma combinação linear de $\varphi_{RI}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r)$, com auxílio dos Wronskianos (**Eq. 3.29**):

$$h_{R'L,RL}^G = \left[-\frac{\mathcal{W}(k_{RI}^G, \varphi_{RI})}{\mathcal{W}(k_{RI}^G, \dot{\varphi}_{RI}^G)} + \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{RI}^G, \varphi_{RI}) S_{R'L,RL}^G \mathcal{W}(j_{RI}^G, \varphi_{RI}) \sqrt{\frac{2}{s}} \right] \quad (3.77)$$

e

$$o_{RI}^G = -\frac{\mathcal{W}(j_{RI}^G, \dot{\varphi}_{RI})}{\mathcal{W}(j_{RI}^G, \varphi_{RI})} = -\frac{\mathcal{W}(j_{RI}^0, \dot{\varphi}_{RI}) - \mathcal{W}(k_{RI}^0, \dot{\varphi}_{RI}) Q_{RI}^G}{\mathcal{W}(j_{RI}^0, \varphi_{RI}) - \mathcal{W}(k_{RI}^0, \varphi_{RI}) Q_{RI}^G} \quad (3.78)$$

Vale a pena destacar que, na **Eq. 3.78** 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. 3.69**.

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 $\mathcal{H}^G \equiv \langle \chi^G | -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \chi^G \rangle^\infty$, e de *overlap* $\mathbf{O}^G \equiv \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty$, ambas na base genérica, podem ser também encontradas, a saber:

$$\mathcal{H}^G = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{h}^G + (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger \mathcal{E}_\nu (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + (\mathbf{h}^G)^\dagger \mathcal{E}_\nu \mathbf{p} \mathbf{h}^G \quad (3.79)$$

e

$$\mathbf{O}^G = (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^\dagger (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G) + (\mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{p} \mathbf{h}^G \quad (3.80)$$

onde, novamente, \mathcal{E}_ν é uma matriz diagonal com elementos $E_{\nu RI}$.

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).

3.2.6 Base *tight-binding* (TB): mais localizada

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 3.3), adequado para o tratamento de problemas no espaço direto. Em vista das Eqs. 3.70 e 3.71, 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 ($l = 0, 1, 2$), e, logo, faz-se necessário escolher $Q_l^G = 0$ para $l > 2$. Na literatura [65] 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 [65, 132]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{Q}_s = 0,3845 \\ \bar{Q}_p = 0,05303 \\ \bar{Q}_d = 0,010714 \\ \bar{Q}_l \equiv 0, \text{ se } l \geq 3 \end{array} \right. \quad (3.81)$$

Com o auxílio da Eq. 3.70 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

$$(\bar{\mathcal{H}} - E\bar{\mathbf{O}})\bar{\mathbf{u}} = 0 \quad (3.82)$$

é descrita em termos dos parâmetros $\bar{\mathbf{h}}$ e $\bar{\mathbf{o}}$, por sua vez determinados pelas Eqs. 3.77 e 3.78 para os valores \bar{Q}_l definidos na Eq. 3.81. Usando as Eqs. 3.79 e 3.80, na representação genérica, e substituindo \mathbf{h}^G e \mathbf{o}^G , respectivamente, por $\bar{\mathbf{h}}$ e $\bar{\mathbf{o}}$, obtêm-se as seguintes relações para a matriz Hamiltoniana $\bar{\mathcal{H}}$ e de *overlap* $\bar{\mathbf{O}}$:

$$\bar{\mathcal{H}} = (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger \bar{\mathbf{h}} + (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger \mathcal{E}_v (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}) + (\bar{\mathbf{h}})^\dagger \mathcal{E}_v \mathbf{p}\bar{\mathbf{h}} \quad (3.83)$$

ou

$$\bar{\mathbf{O}} = (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^\dagger (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}) + (\bar{\mathbf{h}})^\dagger \mathbf{p}\bar{\mathbf{h}} \quad (3.84)$$

Analogamente aos desenvolvimentos 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 prosseguir 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.

3.2.7 Base ortogonal

Na presente sub-seção será apresentada a base ortogonal, construída com o objetivo de facilitar a solução do problema de autovalores (Eq. 3.15), e que é particularmente interessante para os sistemas analisados nesta dissertação. Neste sentido, uma sugestão natural é anular o parâmetro \mathbf{o}^G na Eq. 3.80 ($\mathbf{o}^G = \mathbb{0}$), 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 [65], e o termo $(\mathbf{h}^G)^\dagger \mathbf{p}\mathbf{h}^G$ na Eq. 3.80 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

$$\mathcal{H} = \mathbf{h} + \mathcal{E}_v \quad (3.85)$$

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. 3.79. Portanto, a equação de autovalores será, nesta base

$$\mathcal{H}\mathbf{u} = E\mathbf{u} \Rightarrow (\mathbf{h} + \mathcal{E}_v)\mathbf{u} = E\mathbf{u} \quad (3.86)$$

e, isolando \mathbf{h} na equação acima:

$$\mathbf{h} = (E - \mathcal{E}_v) \approx \mathbf{h}^G \quad (3.87)$$

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 chamados **parâmetros de potencial** na base ortogonal (\mathbf{C} , $\Delta^{1/2}$ e \mathbf{Q}), a seguinte expressão é obtida:

$$\mathcal{H} = \mathbf{C} + \Delta^{1/2} \mathbf{S} \Delta^{1/2} \quad (3.88)$$

onde os elementos C_{RI} e $\Delta_{RI}^{1/2}$ das matrizes \mathbf{C} e $\Delta^{1/2}$ determinam, nesta ordem, a posição da banda RI , e sua largura e intensidade de hibridização. A Eq. 3.88 revela a forma confortável da Hamiltoniana nesta base, dividindo o problema em duas partes: uma dependente exclusivamente da espécie atômica investigada através de $\hat{\varphi}$, φ , e E_v ; e outra, dependente da estrutura. Explicitamente, C_{RI} e $\Delta_{RI}^{1/2}$ são escritos como:

$$C_{RI} = E_v - \frac{\mathcal{W}(k_{RI}, \varphi_{RI})}{\mathcal{W}(k_{RI}, \hat{\varphi}_{RI})} \quad (3.89)$$

e

$$\Delta^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(j_{RI}, \varphi_{RI}) \quad (3.90)$$

Assim, a nova matriz de estrutura \mathbf{S} ortogonal, partindo da Eq. 3.70, é dada por:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^0 (\mathbb{1} - \mathbf{Q} \mathbf{S}^0)^{-1} \quad (3.91)$$

na qual o parâmetro \mathbf{Q} é obtido pela escolha de $\mathbf{o}^G \equiv \mathbb{0}$ na Eq. 3.78. Seus elementos assumem os valores:

$$Q_{RI} = \frac{\mathcal{W}(j_{RI}, \hat{\varphi}_{RI})}{\mathcal{W}(k_{RI}, \hat{\varphi}_{RI})} \quad (3.92)$$

Nas Eqs. 3.91 e 3.92 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. 3.88 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. 3.74) consiste em tomar $\mathbf{o}^G = \mathbb{0}$ e trocar o coeficiente \mathbf{h}^G pela relação obtida na Eq. 3.85, resultando em:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\hat{\varphi}\rangle (\mathcal{H} - \mathcal{E}_v) \quad (3.93)$$

que pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\hat{\varphi}\rangle (E - \mathcal{E}_v) \quad (3.94)$$

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 .

3.2.8 Representação ortogonal da matriz \mathcal{H} em termos de parâmetros da base TB

Na Seção 3.2.5 anterior, a função envelope genérica foi definida segundo o conjunto de Eqs. 3.68 e 3.69. Por outro lado, com o auxílio dos *parâmetros de mistura*, nas Seções 3.2.6 e 3.2.7 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 3.3). 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 ($\mathcal{H} = \mathbf{h} + \mathcal{E}_\nu$) em termos da base generalizada. Isto é alcançado comparando-se os termos em $|\phi\rangle$ nas bases $|\chi\rangle^\infty$ (Eq. 3.93) e $|\chi^G\rangle^\infty$ (Eq. 3.74), o que resulta na seguinte relação entre \mathbf{h} e \mathbf{h}^G :

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}^G (\mathbb{1} + \mathbf{o}^G \mathbf{h}^G)^{-1} \quad (3.95)$$

Logo, por \mathbf{h}^G e \mathbf{o}^G caracterizarem-se como coeficientes genéricos, a Eq. 3.95 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:

$$\mathcal{H} = \mathbf{h} + \mathcal{E}_\nu = \bar{\mathbf{h}} (\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}} \bar{\mathbf{h}})^{-1} + \mathcal{E}_\nu \quad (3.96)$$

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. 3.96 da seguinte maneira:

$$\mathcal{H} = \mathcal{E}_\nu + \bar{\mathbf{h}} (\mathbb{1} - \bar{\mathbf{o}} \bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}} \bar{\mathbf{h}} \bar{\mathbf{o}} \bar{\mathbf{h}} + \dots) \quad (3.97)$$

ou

$$\mathcal{H} = \mathcal{E}_\nu + \bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{h}} \left(-\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \dots \right) \quad (3.98)$$

Usando o fato que $\bar{\mathbf{h}} = (E - \mathcal{E}_\nu)$ (Eq. 3.87) e considerando que na maioria dos sistemas de interesse uma boa aproximação é atingida considerando-se os termos até primeira ordem em $(E - \mathcal{E}_\nu)$, é possível reescrevê-la:

$$\mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{E}_\nu + \bar{\mathbf{h}} \quad (3.99)$$

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 $(E - \mathcal{E}_\nu)$. 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. 3.99 as regiões de validade do LMTO–ASA se restringem àquelas em torno de \mathcal{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. 3.99 é modificada para:

$$\mathcal{H} = \bar{\mathbf{C}} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{\mathbf{S}} \bar{\Delta}^{1/2} \quad (3.100)$$

equivalente à construir a matriz \mathcal{H} cujos elementos são:

$$\mathcal{H}_{RL,R'L'} = \bar{C}_{RI} \delta_{R,R'} \delta_{L,L'} + \bar{\Delta}_{RI}^{1/2} \bar{S}_{RL,R'L'} \bar{\Delta}_{RI}^{1/2} \quad (3.101)$$

na qual os parâmetros de potencial TB são definidos como:

$$\bar{C}_{RI} = E_\nu - \frac{\mathcal{W}(\bar{k}_{RI}, \varphi_{RI})}{\mathcal{W}(\bar{k}_{RI}, \dot{\varphi}_{RI})} \quad (3.102)$$

e

$$\bar{\Delta}_{RI}^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{s}} \mathcal{W}(\bar{j}_{RI}, \varphi_{RI}) \quad (3.103)$$

Os elementos dos parâmetros de potencial, representados na base ortogonal (C_{RI} , Δ_{RI} , e Q_{RI}) 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 [65]. No RS–LMTO–ASA os parâmetros de potencial são usados na representação ortogonal, sendo necessário empregar uma expressão que relacione C_{RI} , Δ_{RI} e Q_{RI} da representação ortogonal com os parâmetros \bar{C}_{RI} , $\bar{\Delta}_{RI}$ e \bar{Q}_{RI} na base TB. Andersen [65] propôs que isto é

alcançado utilizando a seguinte relação:

$$\frac{\bar{\Delta}_{RI}^{1/2}}{\Delta_{RI}^{1/2}} = \left[1 - (Q_{RI} - \bar{Q}_{RI}) \frac{C_{RI} - E_v}{\Delta_{RI}} \right] = \frac{\bar{C}_{RI} - E_v}{C_{RI} - E_v} \quad (3.104)$$

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{C} e $\bar{\Delta}$ que serão usados na determinação de $\mathcal{H}^{(1)}$ (Eq. 3.100). A outra parte depende da estrutura do material, e consiste no cálculo da matriz de estrutura \bar{S} que, como mencionado, está diretamente relacionada à distância entre os sítios, sendo responsável por estabelecer a conexão entre eles.

3.3 O Método de Recorrência

Na Seção 3.2 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 $9N \times 9N$, 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). Devido à dimensão considerável desta matriz, torna-se inviável encontrar os autovalores da Eq. 3.15 e calcular as densidades de estados em semelhança aos métodos tradicionais [65]. Introduzido por Haydock [141], 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.

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 $G_0(E) \equiv \langle u_0 | (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} | u_0 \rangle$ 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):

$$\mathcal{H}|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_{n-1}|u_{n-1}\rangle \quad (3.105)$$

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 Hamiltoniana ser uma matriz hermitiana. Partindo da Eq. 3.105,

para $n = 0$:

$$\mathcal{H}|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle \quad (3.106)$$

Multiplicando a Eq. 3.106 pela matriz adjunta $\langle u_0|$, e usando a propriedade de ortonormalidade entre os estados $|u_n\rangle$, tem-se que:

$$a_0 = \langle u_0|\mathcal{H}|u_0\rangle \quad (3.107)$$

Obtido a_0 , pode-se, logo, prosseguir para o cálculo do coeficiente b_1 :

$$b_1|u_1\rangle = (\mathcal{H} - a_0)|u_0\rangle \quad (3.108)$$

Novamente, tomando o produto de $b_1|u_1\rangle$ por seu conjugado transposto $\langle u_1|b_1^* \equiv \langle u_1|b_1$:

$$\begin{aligned} \langle u_1|b_1^2|u_1\rangle &= \langle u_0|(\mathcal{H} - a_0)^\dagger(\mathcal{H} - a_0)|u_0\rangle \\ b_1^2 &= \langle u_0|(\mathcal{H} - a_0)^\dagger(\mathcal{H} - a_0)|u_0\rangle \end{aligned} \quad (3.109)$$

Determinando b_1 , pode-se também calcular o vetor $|u_1\rangle$ da seguinte maneira, baseada na Eq. 3.108:

$$|u_1\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_0)}{b_1}|u_0\rangle \quad (3.110)$$

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 $0 < n \leq N$:

$$a_n = \langle u_n|\mathcal{H}|u_n\rangle \quad (3.111)$$

$$b_{n+1}^2 = [\langle u_n|(\mathcal{H} - a_n)^\dagger - \langle u_{n-1}|b_n^*][(\mathcal{H} - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle] \quad (3.112)$$

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(\mathcal{H} - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle}{b_{n+1}} \quad (3.113)$$

Assim, vê-se que \mathcal{H} é uma matriz tridiagonal na forma:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.114)$$

A partir da construção da Hamiltoniana nesta forma simples, a densidade local de estados (LDOS: *Local Density Of States*) projetada no orbital $|u_0\rangle$ de referência é facilmente calculada por [142]:

$$n_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0(E)] = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\langle u_0 | (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} | u_0 \rangle] \quad (3.115)$$

Usando o formato da matriz \mathcal{H} definido na Eq. 3.114, a função de Green local correspondente ao estado $|u_0\rangle$, expressa em termos da base ortogonal $\{|u_n\rangle\}$, é:

$$G_0(E) = (E\mathbb{1} - \mathcal{H})^{-1} = \begin{bmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & \dots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.116)$$

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 cofator⁶ e o determinante da matriz em questão:

$$A_{ij}^{-1} = \frac{\text{cof}(A)_{ij}}{\det(A)} \quad (3.117)$$

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 determinante da matriz $(E\mathbb{1} - \mathcal{H})$ com as n primeiras linhas e colunas suprimidas, tem-se por extensão que:

$$G_0(E) = \frac{D_{1,1}}{D_{0,0}} \equiv \frac{D_{1,1}}{\det(E\mathbb{1} - \mathcal{H})} \quad (3.118)$$

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

$$\det(A)_{n \times n} = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} A_{i1} D_{i,1} \quad (3.119)$$

então:

$$D_{0,0} = (-1)^{1+1} (E - a_0) D_{1,1} + (-1)^{2+1} (-b_1) D_{2,1} = (E - a_0) D_{1,1} + b_1 D_{2,1} \quad (3.120)$$

⁶O 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 $\text{cof}(A)_{ij}$.

e $D_{2,1} = (-1)^{1+1}(-b_1)D_{2,2} = -b_1D_{2,2}$. Assim, pode-se escrever o seguinte:

$$D_{0,0} = (E - a_0)D_{1,1} - b_1^2D_{2,2} \quad (3.121)$$

Mas, pelas definições da função de Green (Eqs. 3.116 e 3.118):

$$G_0(E) = \frac{D_{1,1}}{D_{0,0}} = \frac{1}{\frac{D_{0,0}}{D_{1,1}}} = \frac{1}{(E - a_0) - b_1^2 \frac{D_{2,2}}{D_{1,1}}} \quad (3.122)$$

Por outro lado, é possível expandir $D_{1,1}$ como:

$$D_{1,1} = (E - a_1)(-1)^2D_{2,2} - (-b_2)^2D_{3,3} \quad (3.123)$$

ou, genericamente:

$$D_{n,n} = (E - a_n)D_{n+1,n+1} - (-b_{n+1})^2D_{n+2,n+2} \quad (3.124)$$

Desta forma, tomando a substituição para $n \rightarrow \infty$ da Eq. 3.124 na Eq. 3.122, verifica-se que a função $G_0(E)$ pode ser expressa pela seguinte **fração continuada**:

$$G_0(E) \equiv \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{(E - a_3) - \dots}}} \quad (3.125)$$

Se a matriz \mathcal{H} for **esparsa** (*tight-binding*) é possível truncar $G_0(E)$ 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 [143], em 1984. Neste caso, a fração continuada infinita é substituída pela expressão:

$$G_0(E) \rightarrow \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL-1}) - \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL}) - t(E)}}}} \quad (3.126)$$

Na Eq. 3.126, $t(E)$ 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:

$$t(E) \equiv \frac{b^2}{E - a - t(E)} \quad (3.127)$$

Portanto, para encontrar $t(E)$ basta resolver a equação de segundo grau:

$$[t(E)]^2 - (E - a)t(E) + b^2 = 0 \quad (3.128)$$

cuja solução é

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[(E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)} \right] \quad (3.129)$$

Assim, a Eq. 3.129, quando substituída na Eq. 3.126, 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 \mathbf{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.

3.4 Formalismo LMTO–ASA no espaço direto (RS–LMTO–ASA)

O método LMTO–ASA, em qualquer uma das bases apresentadas na Seção 3.2, permite resolver o problema de autovalores (Eq. 3.15) 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: *Real Space*) RS–LMTO–ASA [61–63] é bastante conveniente. Diferentemente do formalismo LMTO–ASA no espaço recíproco, no qual é fundamentado, o RS–LMTO–ASA calcula os autovalores da Eq. 3.15 usando o Método de Recorrência de Haydock [141] em conjunto com o terminador de Beer–Pettifor [143] (Seção 3.3). Conforme apresentado pela Eq. 3.15, o problema de autovalores é escrito como [66, 135, 136, 144]:

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}_\nu) \mathbf{u} = 0$$

e a função de onda Ψ_E correspondente é dada por:

$$\Psi_E = \sum_{RL} [\varphi_{RI}(r) + (E - E_\nu)\dot{\varphi}_{RI}(r)] Y_L(\hat{\mathbf{r}}) u_{RL}(E) \quad (3.130)$$

Na Eq. 3.130, $\varphi_{RI}(r)$ e $\dot{\varphi}_{RI}(r)$ são, respectivamente, as soluções da equação *tipo-Schrödinger* radial para uma única partícula, e sua primeira derivada em relação à energia, definidas na Seção 3.2.4.

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

$$\mathcal{H} = \bar{\mathbf{h}}(\mathbb{1} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}})^{-1} + \mathcal{E}_\nu \approx \mathcal{E}_\nu + \bar{\mathbf{h}}(\mathbb{1} - \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}} + \dots) \Rightarrow \mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{E}_\nu + \bar{\mathbf{h}}$$

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 $(E - \mathcal{E}_\nu)^2$], a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ fica:

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

Como de costume, $\bar{\mathbf{C}}$, $\bar{\mathbf{\Delta}}^{1/2}$ são parâmetros de potencial e $\bar{\mathbf{S}}$ é a matriz de estrutura 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. 3.100). No Capítulo 4, mais adiante, são realizados cálculos para ambas as aproximações (de primeira e segunda ordem de \mathcal{H}) no caso de Pt *bulk* (FCC). Conforme argumenta-se de forma mais aprofundada nas Seções 4.1.1 e 4.1.2, para as propriedades magnéticas investigadas neste trabalho, a inclusão do termo de segunda ordem (proporcional a $\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}$) não acarreta diferenças significativas nos resultados; além disso, torna o processo autoconsistente muito mais custoso computacionalmente.

3.4.1 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. 3.5 e 3.6. Em termos gerais, a *parte atômica* encarrega-se da determinação do potencial e dos parâmetros ($C_{RI}, \Delta_{RI}, Q_{RI}$) 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. 3.4) 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 Seções 3.4.1.1 e 3.4.1.2, a seguir, serão apresentados em mais detalhes ambos o processos que constituem o RS-LMTO-ASA.

3.4.1.1 Parte geral

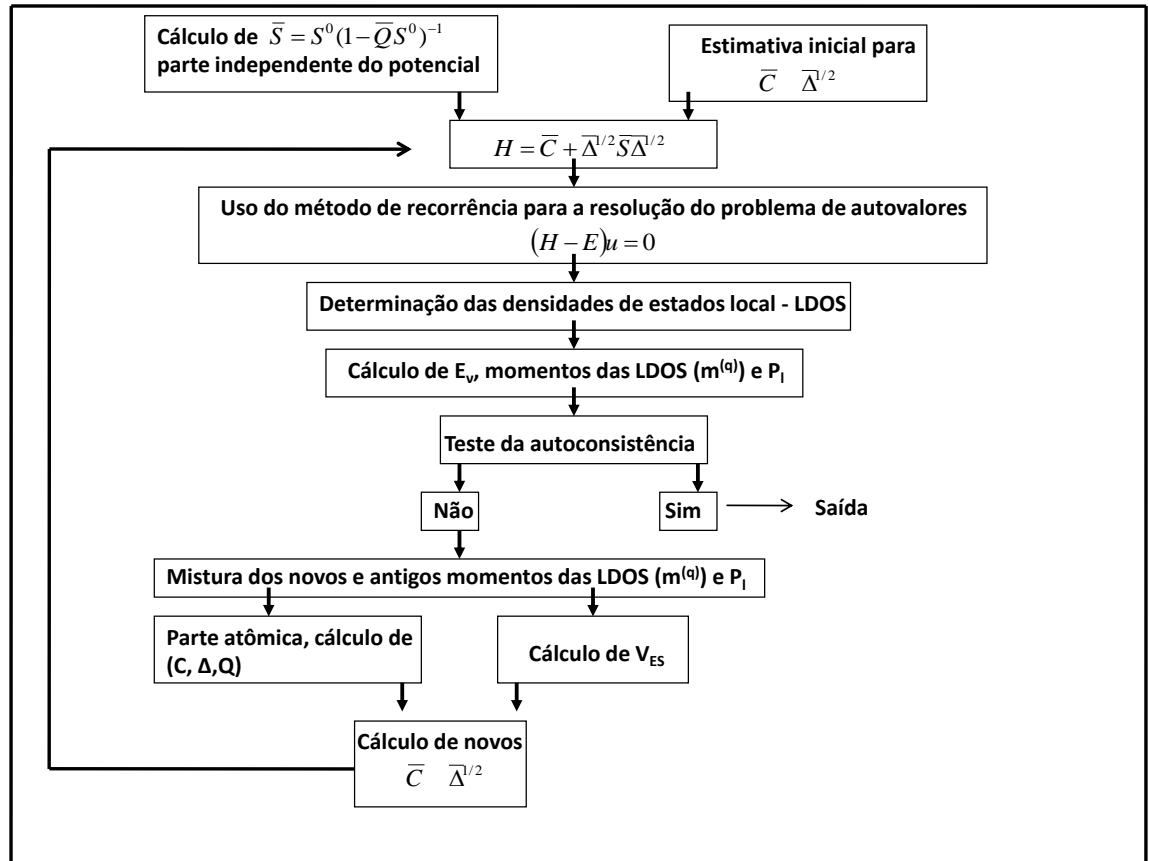


Figura 3.5: Fluxograma representativo da *parte geral* do método RS-LMTO-ASA [37].

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 [65]:

$$\frac{\Delta_{RI}^{1/2}}{\bar{\Delta}_{RI}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q}_{RI} - Q_{RI}) \frac{\bar{C}_{RI} - E_v}{\bar{\Delta}_{RI}} = \frac{C_{RI} - E_v}{\bar{C}_{RI} - E_v} \quad (3.131)$$

Esta expressão pode ser facilmente derivada das Eqs. 3.102, 3.103, 3.89, e 3.90, e sua dedução foi desenvolvida em detalhes na referência [87]. Note que, na Eq. 3.131, utiliza-se a notação sem barra estabelecida na Seção 3.2.7 para a base ortogonal. O parâmetro $\bar{\mathbf{Q}}$, independente da estrutura do material, relaciona a matriz \mathbf{S} escrita na base ortogonal com a da base TB, por meio da expressão:

$$\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{S}(\mathbb{1} - \bar{\mathbf{Q}}\mathbf{S})^{-1} \quad (3.132)$$

Os valores de \mathbf{S} e $\bar{\mathbf{Q}}$ estão tabelados na literatura [132] e foram apresentados na Seção 3.2.6. 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 [87], reduzindo o problema à inversão de uma matriz de dimensão 180×180 . Calculada a constante de estrutura do material com o auxílio da Eq. 3.132, concomitantemente se faz uma estimativa inicial dos elementos de matriz \bar{C}_{RI} e $\bar{\Delta}_{RI}$ em cada esfera não-equivalente, obtidas a partir de cálculos da *parte atômica* para os momentos $m_{RI}^{(q)}$ da LDOS (de ordem q) e do parâmetro P_l apropriados; os valores \bar{C}_{RI} e $\bar{\Delta}_{RI}^{1/2}$ se modificam a cada iteração. De posse destas quantidades, é possível construir a Hamiltoniana $\mathcal{H}^{(1)}$ na aproximação de primeira ordem em $(E - E_v)$, dada pela Eq. 3.4. Então, a partir do Método de Recorrência (Seção 3.3) são obtidos os *novos* autovalores e os momentos $m_{RI}^{(q)}$, a saber:

$$m_{RI}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_{v,RI})^q N_{RL}(E) dE \quad (3.133)$$

onde q varia entre 0, 1 e 2 e $m_{RI}^{(q)} \equiv m^{(q)}$ são relativos à energia escolhida $E_{v,RI} \equiv E_v$. 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_v 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 [62, 135]:

$$P_l = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan(D_v) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \left\{ 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_v}{C_l - E_v - \Delta Q_l^{-1}} - 1 \right] \right\} \quad (3.134)$$

onde $0 < P_l \leq 1$ e D_v é a derivada logarítmica da solução da equação de KS impondo condições de continuidade no contorno da esfera [136]. Obtidos os momentos da LDOS ($m^{(0)}, m^{(1)} = 0, m^{(2)}$), o parâmetro P_l , e de posse da energia E_v , a *parte atômica* (Seção

3.4.1.2) 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. 3.5).

3.4.1.2 Parte atômica

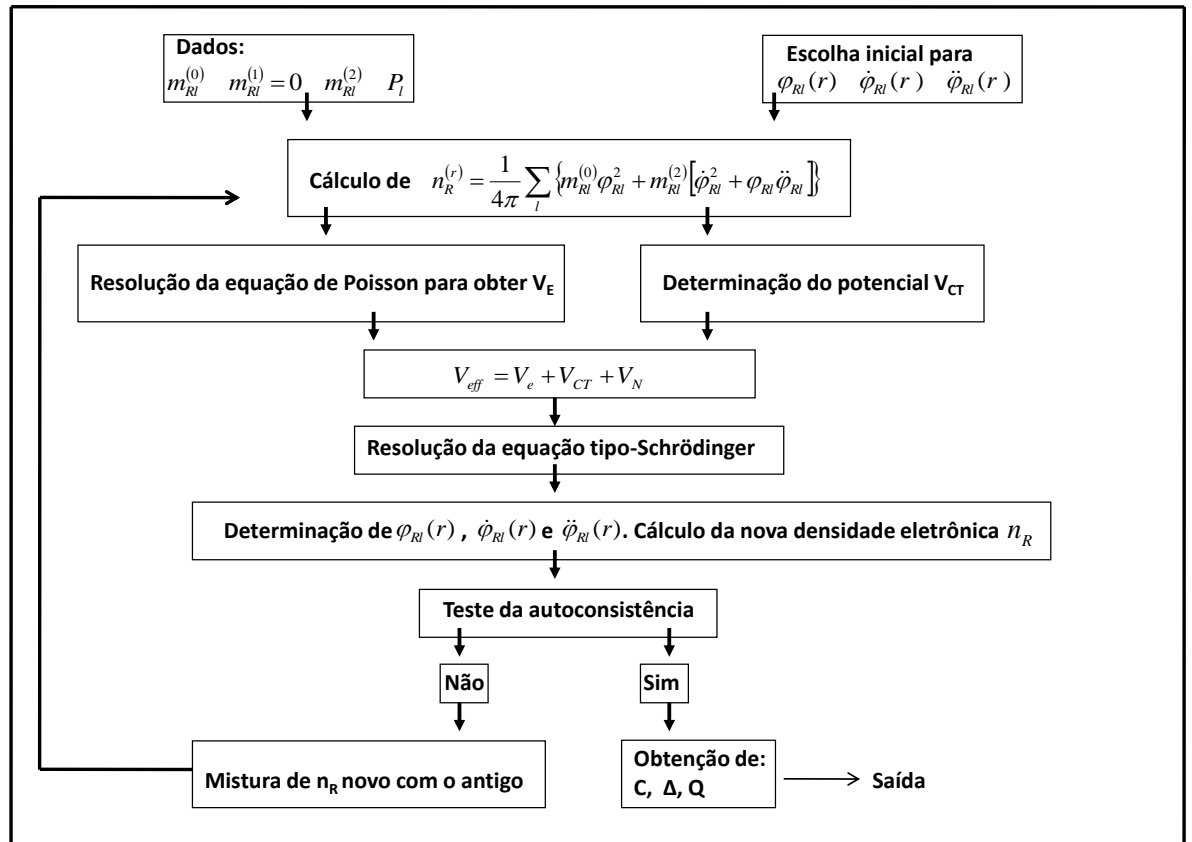


Figura 3.6: Fluxograma representativo da *parte atômica* do método RS-LMTO-ASA [37].

Na *parte atômica*, esquematizada pela Fig. 3.6, 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 [65] ($m^{(1)} = 0$):

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[m_{RI}^{(0)} \varphi_{RI}^2 + m_{RI}^{(2)} (\dot{\varphi}_{RI} + \varphi_{RI} \ddot{\varphi}_{RI}) \right] \quad (3.135)$$

onde $m_{RI}^{(q)}$ são os momentos definidos pela Eq. 3.133, e os φ_{RI} são as soluções das equações *tipo-Schrödinger* na região em que $|\mathbf{r}| \leq s$. A Eq. 3.135 é resolvida a partir

de uma estimativa inicial para φ_{RI} e usando valores fixados de $m_{RI}^{(0)}$ e $m_{RI}^{(2)}$, 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_{CT}) (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:

$$V_{\text{eff}} = V_e + V_{CT} + V_N = V_e + V_{CT}[n(\mathbf{r})] + V_N[n(\mathbf{r})] \quad (3.136)$$

Com o valor de V_{eff} e as condições de contorno expressas em termos do parâmetro P_l (Eq. 3.134) 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_{RI} , $\dot{\varphi}_{RI}$, e P_l ficam determinadas. Caso esta diferença seja ainda 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:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow \alpha n_{\text{nov}}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha)n_{\text{antigo}}(\mathbf{r}) \quad (3.137)$$

Tem-se, assim, uma nova estimativa para a densidade eletrônica. Atingida a convergência, encontram-se, então, os novos parâmetros de potencial na base ortogonal ($C_{RI}, \Delta_{RI}, Q_{RI}$) para cada sítio não-equivalente do sistema. C_{RI} e Δ_{RI} estão relacionados, respectivamente, ao centro e à largura da banda, enquanto Q_{RI} é calculado de tal forma que $\mathbf{o} \equiv \mathbb{0}$, mencionados nas seções precedentes. Entretanto, cabe lembrar que, no Método de Recorrência (Seção 3.3), é conveniente empregar estes parâmetros em uma base mais localizada. Portanto, com o auxílio da Eq. 3.131, obtêm-se facilmente os mesmos parâmetros na base TB ($\bar{C}_{RI}, \bar{\Delta}_{RI}, \bar{Q}_{RI}$), 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 R . Ou seja, de fato deslocam-se a energia escolhida $E_{\nu,RI}$ e os parâmetros C_{RI} por uma quantidade expressa pelo

termo eletrostático:

$$V_{ES,i} = \sum_{j \neq i} \frac{2\Delta Q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{2\Delta Q_i}{r_{WS}} \quad (3.138)$$

para sítios genéricos j vizinhos do sítio i de referência. Na Eq. 3.138, pela notação usual, $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ é a distância entre as posições i e j , r_{WS} 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*.

3.5 Processo autoconsistente para sistemas metálicos 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 [61–63], impurezas e defeitos locais em hospedeiros metálicos [144, 145], e outros sistemas como superfícies limpas e com nanoestruturas depositadas [28, 31, 36, 66, 146, 147]. 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) [148]. 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 metal. 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 [149].

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:

$$\sum_{RL} \int_{-\infty}^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_{\text{valência}} \quad (3.139)$$

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 [150]. 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.* [149] 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 *et al.*, resultando, assim, tanto no potencial de Madelung (Eq. 3.138) 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 $m_{RI}^{(0)}$, $m_{RI}^{(1)} = 0$, $m_{RI}^{(2)}$, e P_l associados aos átomos pertencentes à estes dois planos, obtém-se, seguindo o esquema para a *parte atômica*, os parâmetros C_{RI} , Δ_{RI} , e Q_{RI} 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 $m_{RI}^{(q)}$, 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. 3.7 mostra um esquema dos planos utilizados na convergência da Pt(111).

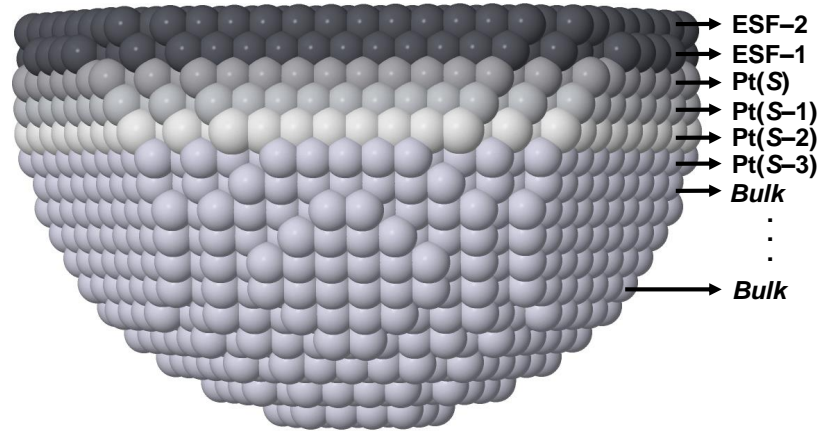


Figura 3.7: Representação esquemática do *cluster*, com ≈ 5000 átomos, construído no espaço real com a identificação dos planos que constituem a superfície de Pt(111) (FCC). Cada esfera retrata um átomo de Pt.

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 $m_{RI}^{(q)}$ e o parâmetro P_l de ESF-1 e MT(S) são mantidos, enquanto, para ESF-2, estes valores partem novamente de estimativas iniciais⁷. 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 $m_{RI}^{(q)}$ 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*.

⁷Devido 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.

3.6 Processo autoconsistente para defeitos em superfícies metálicas no RS–LMTO–ASA

Após a execução do processo autoconsistente para o sistema bidimensional limpo (Seção 3.5), 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 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:

$$\begin{cases} \Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local} \\ V_{ES} = V_{ES_{sup}} + V_{ES_{local}} \end{cases} \quad (3.140)$$

posto que o princípio da superposição se aplica à energia potencial. 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 $\tilde{\mathbf{S}}$ 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 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 $\bar{\Delta}^{1/2}$ e \bar{C} são definidos naqueles obtidos para a superfície limpa. A partir do Método de Recorrência (Seção 3.3), calculam-se os valores de $N_{RL}(E)$, segundo os quais a transferência de carga total, ΔQ , é determinada pela Eq. 3.139. Dessa forma, ΔQ_{local} é facilmente obtida pela Eq. 3.140, 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. 3.140, 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 – do adátomo.

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 (Seção 3.4.1.1), 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 $\Delta Q \approx \Delta Q_{sup}$ e $V_{ES} \approx V_{ES_{sup}}$ pela Eq. 3.140. A Fig. 3.8 apresenta de maneira ilustrativa o conjunto de primeiros e segundos vizinhos de um adátomo de Fe na superfície de Pt(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.

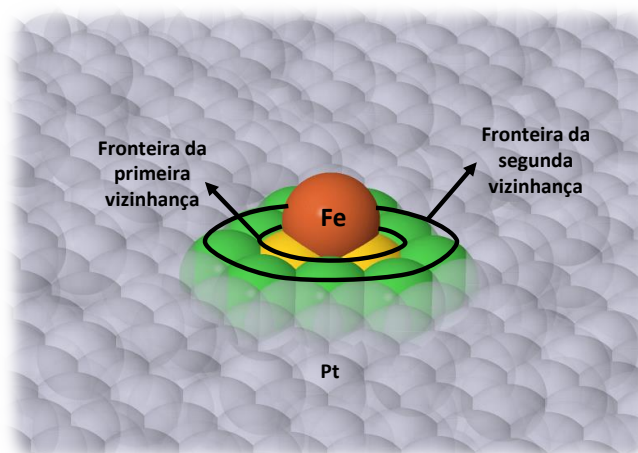


Figura 3.8: Representação esquemática de um adátomo de Fe depositado na superfície de Pt(111), em localização aproximadamente central do *cluster*. Os primeiros e segundos vizinhos da impureza em Pt(S) são evidenciados pelas cores amarela e verde das esferas, respectivamente. Os átomos de Pt são ilustrados pelas esferas cinzas translúcidas, enquanto o átomo de Fe é indicado pela esfera laranja, ambos sinalizados pelas legendas na figura.

3.7 Descrição estrutural da Pt *bulk* e da Pt(111)

3.7.1 Pt *bulk*

Inicialmente, foi simulada uma rede FCC de Pt contendo ≈ 7400 átomos (hospedeiro puro), considerando-se o parâmetro de rede de $3,92 \text{ \AA}$ [151], obtido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este valor coincide com o encontrado no âmbito da LDA [152], e está em concordância com demais investigações teóricas anteriores [121, 153]. Também foi realizada uma otimização de geometria utilizando o método de pseudopotencial PW (*Plane-Wave*) como implementado no código PWscf do pacote Quantum ESPRESSO [154], resultando no mesmo parâmetro de rede.

O cálculo da Pt *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 ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) são definidos em termos dos versores cartesianos $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$ como $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$, e $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$, onde a é o parâmetro de rede do material. O número de coordenação (i.e., de primeiros vizinhos) de cada átomo de Pt é 12 (de distância $a\frac{\sqrt{2}}{2}$ com o átomo de referência, ou $2,77 \text{ \AA}$), seguido por 6 segundos vizinhos (de distância a com o átomo de referência, ou $3,92 \text{ \AA}$), 24 terceiros vizinhos (de distância $a\sqrt{\frac{3}{2}}$ com o átomo de referência, ou $4,80 \text{ \AA}$), e assim por diante.

3.7.2 Superfície de Pt(111)

A superfície de Pt(111) foi modelada por um *cluster* contendo ≈ 5000 átomos, levando em conta duas camadas de esferas vazias (ESF-1 e ESF-2), e quatro camadas de Pt (Pt(S), Pt(S - 1), Pt(S - 2), e Pt(S - 3)), sendo que, para as demais camadas de Pt, os parâmetros de potencial foram fixados naqueles obtidos para o *bulk* (Fig. 3.7). Com o parâmetro de rede $a = 3,92\text{Å}$ determinado, o raio de WS de cada esfera é $r_{WS} \equiv a\sqrt{\frac{3}{16\pi}} \approx 1,532\text{Å}$.

Existem dois tipos de vizinhança: os sítios que se localizam em uma mesma camada e os que estão nas camadas inferiores. A Fig. 3.9 mostra o corte transversal do plano (111) em uma estrutura FCC. No caso da Pt(111), a distância entre os primeiros vizinhos localizados em uma mesma camada é $d_1 = a\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 2,77\text{Å}$, enquanto, para os sítios mais afastados, as distâncias características são: $d_2 = a\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 4,80\text{Å}$, $d_3 = a\sqrt{2} \approx 5,54\text{Å}$, $d_4 = a\sqrt{\frac{7}{2}} \approx 7,33\text{Å}$, $d_5 = 3a\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 8,32\text{Å}$, e assim por diante. Note que, apesar de d_1 representar de fato a distância entre **primeiros vizinhos** em todo o sistema, $\{d_2, \dots, d_5, \dots\}$ não são necessariamente as separações entre segundos, terceiros, quartos e quintos vizinhos, mas as distâncias entre duas posições sucessivas no plano Pt(S). Por exemplo, d_3 é a distância entre os terceiros sítios *mais próximos* do sítio de referência *em uma mesma camada*. Para a separação entre n átomos sucessivos na superfície, d_n , pode-se escrever:

$$d_n = \begin{cases} \left(\frac{n+1}{4}\right)a\sqrt{2} \approx 1,39(n+1)\text{Å} & \text{se } n \text{ é ímpar} \\ \frac{1}{4}a\sqrt{2(n+1)^2 + 6} \approx 0,98\sqrt{2(n+1)^2 + 6}\text{Å} & \text{se } n \text{ é par} \end{cases} \quad (3.141)$$

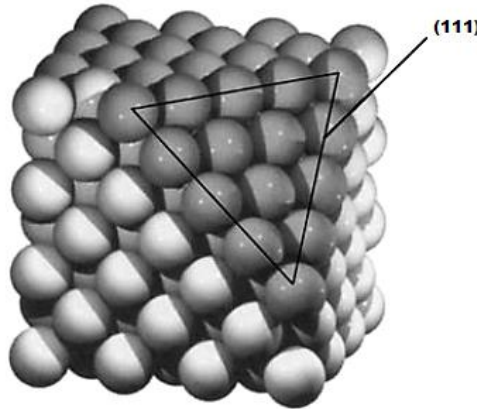


Figura 3.9: Modelo de uma estrutura FCC com corte transversal do plano (111) [155].

Diferentemente do *bulk* FCC, no qual cada átomo possui 12 primeiros vizinhos, na Pt(111) um determinado sítio apresenta 6 **primeiros vizinhos** no mesmo plano (Pt(S), por exemplo), e 3 primeiros vizinhos nas camadas adjacentes (Pt(S-1) e ESF-1), separados pela distância $\frac{a\sqrt{2}}{2} \approx 2,77 \text{ \AA}$ (Eq. 3.141). Por outro lado, os **segundos vizinhos** são aqueles localizados nas camadas imediatamente acima ou abaixo (Pt(S-1) e ESF-1), havendo 3 sítios com separação $a = 3,92 \text{ \AA}$ do local de origem, uma vez que esta é a distância característica da segunda vizinhança em uma estrutura cristalina FCC ideal. Considerando a própria camada na qual o átomo de referência está inserido, a **terceira vizinhança** é caracterizada pelos 6 átomos com distância $a\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 4,80 \text{ \AA}$ do ponto de origem. Além disso, há mais 6 sítios nas camadas adjacentes Pt(S-1) e ESF-1, e 3 sítios em cada uma das camadas subsequentes (Pt(S-2) e ESF-2) que estão a $a\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 4,80 \text{ \AA}$ do local de referência, caracterizados também como **terceiros vizinhos**. Para o caso de um átomo adsorvido nesta superfície, o número de coordenação será reduzido quando comparado a um átomo da superfície na camada Pt(S), já que os demais sítios do mesmo plano no qual o adátomo está inserido são preenchidos por esferas vazias. Os dados de vizinhança descritos aqui estão apresentados de forma resumida na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Mapa de primeiros, segundos e terceiros vizinhos para um átomo localizado na camada S da superfície de Pt(111), bem como para um átomo depositado sobre este substrato (adátomo), simulado pela substituição de uma esfera vazia na camada ESF-1 (veja a **Seção 3.6**). Aqui, a representa o parâmetro de rede da estrutura, para o qual foi adotado o valor $3,92 \text{ \AA}$ [151]. A coluna “Bulk” se refere ao sistema *bulk* da rede FCC, a mesma da Pt.

Átomo da superfície/impureza em Pt(S)			Adátomo em ESF-1			Bulk
Ordem da vizinhança	Quantidade / Localização	Distância	Ordem da vizinhança	Quantidade / Localização	Distância	Nº
1^{os} vizinhos	6 / Pt(S) 3 / Pt($S - 1$)	$a\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 2,77 \text{ \AA}$	1^{os} vizinhos	3 / Pt(S)	$a\frac{\sqrt{2}}{2} \approx 2,77 \text{ \AA}$	12
2^{os} vizinhos	3 / Pt($S - 1$)	$a = 3,92 \text{ \AA}$	2^{os} vizinhos	3 / Pt(S)	$a = 3,92 \text{ \AA}$	6
3^{os} vizinhos	6 / Pt(S) 6 / Pt($S - 1$) 3 / Pt($S - 2$)	$a\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 4,80 \text{ \AA}$	3^{os} vizinhos	6 / Pt(S) 3 / Pt($S - 1$) -	$a\sqrt{\frac{3}{2}} \approx 4,80 \text{ \AA}$	24

No **Apêndice C**, apresenta-se como as equações para as posições dos sítios, no espaço real, de uma superfície (111) da rede FCC são estabelecidas.

3.8 Determinação de \mathcal{J}_{ij} no método RS–LMTO–ASA

No método RS–LMTO–ASA (**Seção 3.4**), o cálculo da interação de troca magnética segue uma abordagem bem similar à adotada por Liechtenstein *et al.*, por meio da relação [156]:

$$\mathcal{J}_{ij} = \frac{1}{4\pi} \mathcal{I} m \text{Tr} \int_{-\infty}^{E_F} dE [\delta_i(E) \mathbf{G}_{ij}^{\uparrow\uparrow}(E) \delta_j(E) \mathbf{G}_{ji}^{\downarrow\downarrow}(E)] \quad (3.142)$$

Note que os parâmetros \mathcal{J}_{ij} são descritos em termos das funções 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, $\delta_i(E)$ é uma matriz diagonal dentro do conjunto dos orbitais (s , p e d), composta pelos elementos:

$$\delta_{li} = \frac{C_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow} - C_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow} + (\Delta_{li}^{\downarrow} - \Delta_{li}^{\uparrow}) E}{(\Delta_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow})^{1/2}}, \quad (3.143)$$

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 3.2.7**). A quantidade $\delta_i(E)$ é associada com o *exchange splitting* local no sítio i . Se $\Delta_i^{\downarrow} = \Delta_i^{\uparrow}$, a **Eq. 3.143** 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 4**, os resultados de \mathcal{J}_{ij} (**Eq. 3.142**) 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: ferromagnético ou antiferromagnético (veja a **Seção 2.2**). Assim, caso o valor da interação de troca seja positivo ($\mathcal{J}_{ij} > 0$) para um estado inicialmente ferromagnético, 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 antiferromagnética. Ademais, nos casos em que os valores de \mathcal{J}_{ij} sejam negativos tanto nas configurações ferromagnéticas quanto antiferromagnéticas, os resultados sugerem a possibilidade do ordenamento *não-colinear* como estado fundamental [157].

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, referentes à investigação das propriedades magnéticas de trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ¹ depositadas sobre a superfície de Pt(111). De fato, embora a investigação dos trímeros seja o objetivo principal deste trabalho, também foram estudados os nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ visando justamente comparar o nanomagnetismo em diferentes dimensionalidades; assim, por vezes durante a apresentação dos resultados, utilizar-se-ão os termos **aglomerado(s)** ou **cluster(s)** para referir ao conjunto de nanoestruturas (trímeros e nanofios) depositados na superfície.

Este capítulo está organizado como se segue. Na **Seção 4.1**, as principais propriedades calculadas com a abordagem autoconsistente para Pt *bulk* (FCC) e para a superfície de Pt(111) são discutidas. A convergência do sistema volumétrico e da superfície livre (sem defeitos) foi responsável pela determinação dos parâmetros de potencial e do nível de Fermi (E_F) do substrato livre, necessários para a correta simulação das nanoestruturas adsorvidas na Pt(111) (**Seção 3.6**). Já a **Seção 4.2** trata do nanomagnetismo presente nos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. Nela, as propriedades magnéticas do estado fundamental são descritas e comparadas com resultados experimentais e teóricos disponíveis.

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com o método RS-LMTO-ASA [61–63], descrito no **Capítulo 3**, conforme implementado na versão 0.99a do código RS-LMTO-ASA (sem modificações).

¹Os subscritos dependentes de x em $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ indicam as *porcentagens* de Fe/Co. Assim, por exemplo, $x = 0,33$ especifica um aglomerado constituído de 33% de Fe.

4.1 Estrutura eletrônica para a Pt *bulk* e superfície de Pt(111)

4.1.1 Resultados para a Pt *bulk*

A descrição estrutural foi feita na **Seção 3.7.1**. Considerando a base com 9 orbitais por sítio descrita no **Capítulo 3**, foi utilizada a aproximação de densidade local por *spins* (LSDA) como funcional de troca e correlação ($E_{xc}^{LSDA}[n]$) no âmbito da DFT, proposta por von Barth–Hedin [128]. Para a obtenção das propriedades magnéticas do *bulk*, assim como em todas as outras simulações realizadas no presente trabalho (superfície e nanoestruturas), o Método de Recorrência de Haydock [141] foi definido a partir do parâmetro de corte $LL = 21$ níveis de fração continuada. Este valor foi escolhido com base em investigações anteriores [36, 138], sobre fios atômicos de Fe_xCo_{1-x} depositados em Pt(111). Utilizou-se também o terminador $t(\epsilon)$ descrito por Beer e Pettifor [143]. Além disso, determinaram-se os valores dos momentos magnéticos orbital e de *spin* (m_l, m_s) com e sem a correção de polarização orbital de Brooks (OP) [76, 77] (**Seção 2.4**), tomando a aproximação de segunda ordem para a Hamiltoniana, que inclui o termo $\bar{h}\bar{oh}$ (**Capítulo 3**). A inclusão de OP, nesse caso, se justifica pelo trabalho de Eriksson *et al.* [104], que verificaram valores de momento magnético orbital mais próximos dos experimentais quando incluída esta correção em sistemas de Fe, Co e Ni. No entanto sabe-se, *a priori*, que o valor de m_l para a Pt é desprezível e nenhum efeito significativo deve ser observado, o que foi comprovado pelos resultados obtidos. Os gráficos de LDOS mostrados na **Fig. 4.1** são para a Pt *bulk*. Vale ressaltar, porém, a dificuldade em se estimar uma incerteza dos resultados devido tanto às aproximações utilizadas no método quanto ao próprio erro computacional (relacionado, por exemplo, ao truncamento das casas decimais) durante a execução dos cálculos. Contudo, consideram-se razoáveis as últimas casas decimais significativas definidas na Tese de Doutorado de Igarashi [37], com base em comparações com os valores experimentais previamente disponíveis na literatura: $\sim 10^{-2} \mu_B/\text{átomo}$ para os momentos magnéticos (m_s, m_l), $\sim 10^{-1}$ meV para os parâmetros de troca magnética, e, finalmente, $\sim 10^{-3}$ elétron para as transferências de carga (ΔQ) e ocupações eletrônicas.

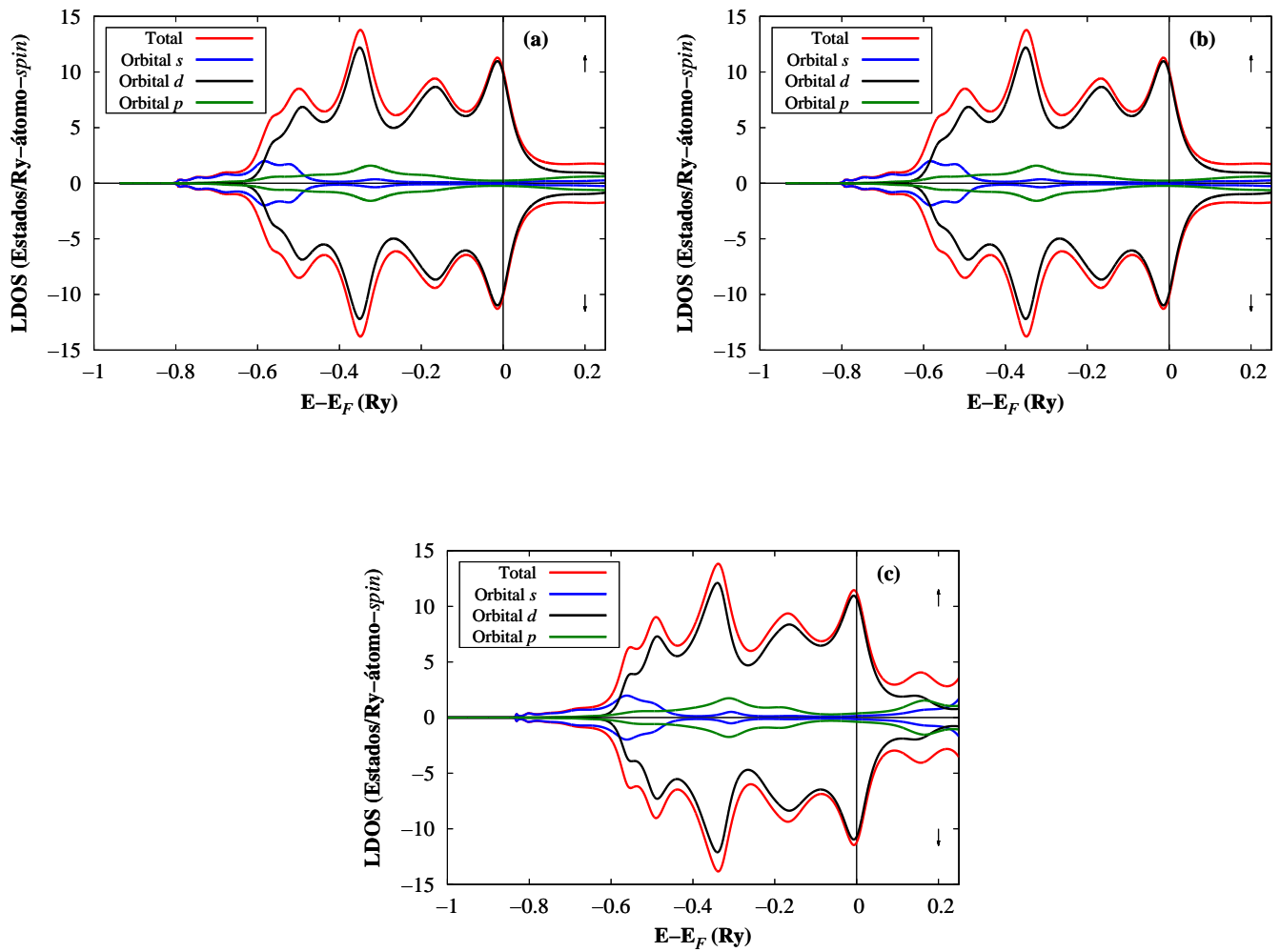


Figura 4.1: Densidades de estados locais (LDOS), total e por orbital (s , p e d), calculadas para a Pt metálica (*bulk*) incluindo o termo $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$, na fase FCC: (a) sem OP; (b) com OP. Em (c), apresenta-se a LDOS do mesmo sistema *sem* considerar a aproximação de segunda ordem ($\bar{h}\bar{o}\bar{h}$), e sem OP. As setas \uparrow e \downarrow indicam as ocupações por *spin* nas sub-bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.

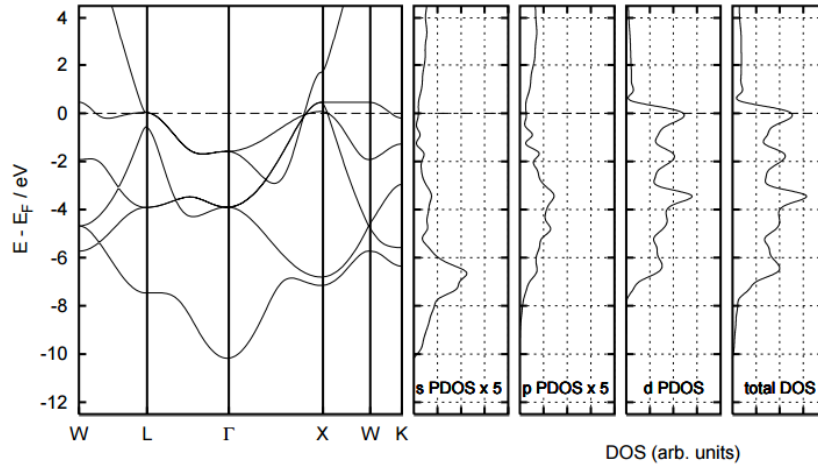


Figura 4.2: Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) da Pt *bulk* (FCC) [158].

Os resultados para a Pt *bulk*, como esperado, estão em boa concordância com os resultados da literatura obtidos com outros métodos como, por exemplo, apresentado na Fig. 4.2 [158]. Nota-se que a contribuição dominante para as densidades de estado da Pt refere-se à banda *d*, uma vez que esta concentra a maior ocupação dos elétrons de valência. Embora a diferença de energia com E_F (relativa) seja uma quantidade confiável e extensamente explorada na literatura [61, 63, 66] para a construção da LDOS, a energia de Fermi (absoluta) não representa um valor com significado físico em si, uma vez que é limitada pelo uso da aproximação ASA (Capítulo 3); desta forma, não convém apresentá-la. É possível observar também, pela Fig. 4.1 (c), que o cálculo considerando apenas a Hamiltoniana de primeira ordem ($\mathcal{H}^{(1)}$) descreve bem os estados até o nível de Fermi, como esperado, e nenhuma diferença significativa nesta faixa de energia é observada em relação às Figs. 4.1 (a) e (b). Além disso, observa-se que a banda *d* é mais estreita que a banda *s*, um típico comportamento de metal de transição [151]. Ainda pela Fig. 4.1, é possível observar a equivalência da ocupação eletrônica nas sub-bandas majoritária (\uparrow) e minoritária (\downarrow), de forma que a magnetização resultante calculada é nula. Assim, por ser a Pt (FCC) um metal **não-magnético**, é compreensível que a LDOS não se altere com a inclusão de polarização de orbital (Fig. 4.1 (a) e (b)), haja vista a dependência do termo na Hamiltoniana com m_l [104] (Seção 2.4).

O critério qualitativo de Stoner estabelece que há um estado de ordenamento ferromagnético (FM) quando $\alpha_0 \equiv In(E_F) > 1$ [53] (Seção 2.2). Considerando a fase FCC, na literatura é possível encontrar dois valores diferentes para o parâmetro de Stoner associado à Pt (I_{Pt}): $I_{Pt} = 0,0217$ Ry [159] ou $I_{Pt} = 0,049$ Ry [160]. Tomando o valor calculado de $n(E_F) \approx 10$ Estados/Ry-átomo-*spin* (Fig. 4.1) – comparável ao reportado por Sigalas e Papaconstantopoulos [159], de 13,587 Estados/Ry-átomo-*spin* –, chega-se, para ambos I_{Pt} em $\alpha_0 < 1$, o que corrobora com os resultados anteriores. Embora

o estado FM não ocorra no *bulk* de Pt, a elevada LDOS no nível de Fermi caracteriza uma alta susceptibilidade magnética para este metal. Os resultados das ocupações por orbital das sub-bandas \uparrow e \downarrow , expressa em quantidade de elétrons, de um átomo de Pt ocupando aproximadamente a posição central do aglomerado são apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1: Ocupações calculadas por orbital para as sub-bandas majoritárias (*spin* \uparrow) e minoritárias (*spin* \downarrow) da Pt *bulk* (FCC).

Orbital	<i>spin</i> \uparrow	<i>spin</i> \downarrow
<i>s</i>	0,397	0,397
<i>p</i>	0,455	0,455
<i>d</i>	4,148	4,148

Note-se que estas são ocupações para os orbitais *s*, *p*, e *d* de **base** considerados neste caso.

4.1.2 Resultados para a Pt(111)

De maneira análoga ao *bulk*, observa-se uma elevada densidade de estados em E_F para todas as camadas de Pt (**Fig. 4.3**) – o que caracteriza, novamente, a alta susceptibilidade magnética do sistema, seguindo a teoria de Stoner. Tal como é conhecido pela literatura [161], com o **número de coordenação reduzido**, a banda *5d* dos átomos em Pt(*S*) é visivelmente mais estreita que as demais (veja a **Fig. 4.3**), uma vez que há uma menor hibridização dos estados na banda, resultando, portanto, em uma densidade de estados mais localizada. A partir deste ponto, cabe entender a **hibridização** como a probabilidade de interação entre estados, em semelhança à introduzida pelo modelo de impureza de Anderson [162] (**Apêndice A**). Assim, com o aumento do número de coordenação, por exemplo, a interação entre os elétrons no orbital *5d* de um determinado átomo de Pt com o “meio” torna-se mais provável, alargando a curva de LDOS; ou seja, a densidade de ocupação se estenderá por uma faixa maior de energia. Trata-se do caso contrário ao de um átomo isolado, no qual os elétrons ocupam determinados *níveis* de energia, e a LDOS é representada por deltas de Dirac.

A perturbação em Pt(*S*) introduzida pela presença do vácuo (quebra de simetria) é rapidamente desvanecida nas camadas mais internas, e a LDOS de Pt(*S*–3) apresenta uma forma bem próxima da densidade local de estados da Pt *bulk* FCC, como mostram as **Figs. 4.3 (d) e (e)** (aproximação de primeira ordem). Neste caso, a inclusão da polarização orbital (OP) não se fez necessária, uma vez que, já para o *bulk* de Pt (veja as **Figs. 4.1 (a) e (b)**), não houve efeito significativo tanto nas ocupações por orbital

quanto na própria densidade de estados local. Além disso, os termos de segunda ordem em $(E - E_\nu)$, i.e., $\bar{\mathbf{h}}\bar{\mathbf{o}}\bar{\mathbf{h}}$, não foram incluídos no Hamiltoniano para a superfície de Pt(111), pois tornam o processo autoconsistente muito mais custoso computacionalmente, sem ganho de qualidade nos resultados. A aplicação do critério de Stoner nos resultados da **Fig. 4.3** leva, como esperado, a $\alpha_0 < 1$ em todos os casos, já que os valores calculados de $n(E_F)$ são $\approx 10.0, 12.0, 12.5,$ e 11.0 Estados/Ry-átomo-*spin* para Pt(S), Pt(S - 1), Pt(S - 2), e Pt(S - 3), respectivamente, o que corrobora para a caracterização da superfície como não-magnética.

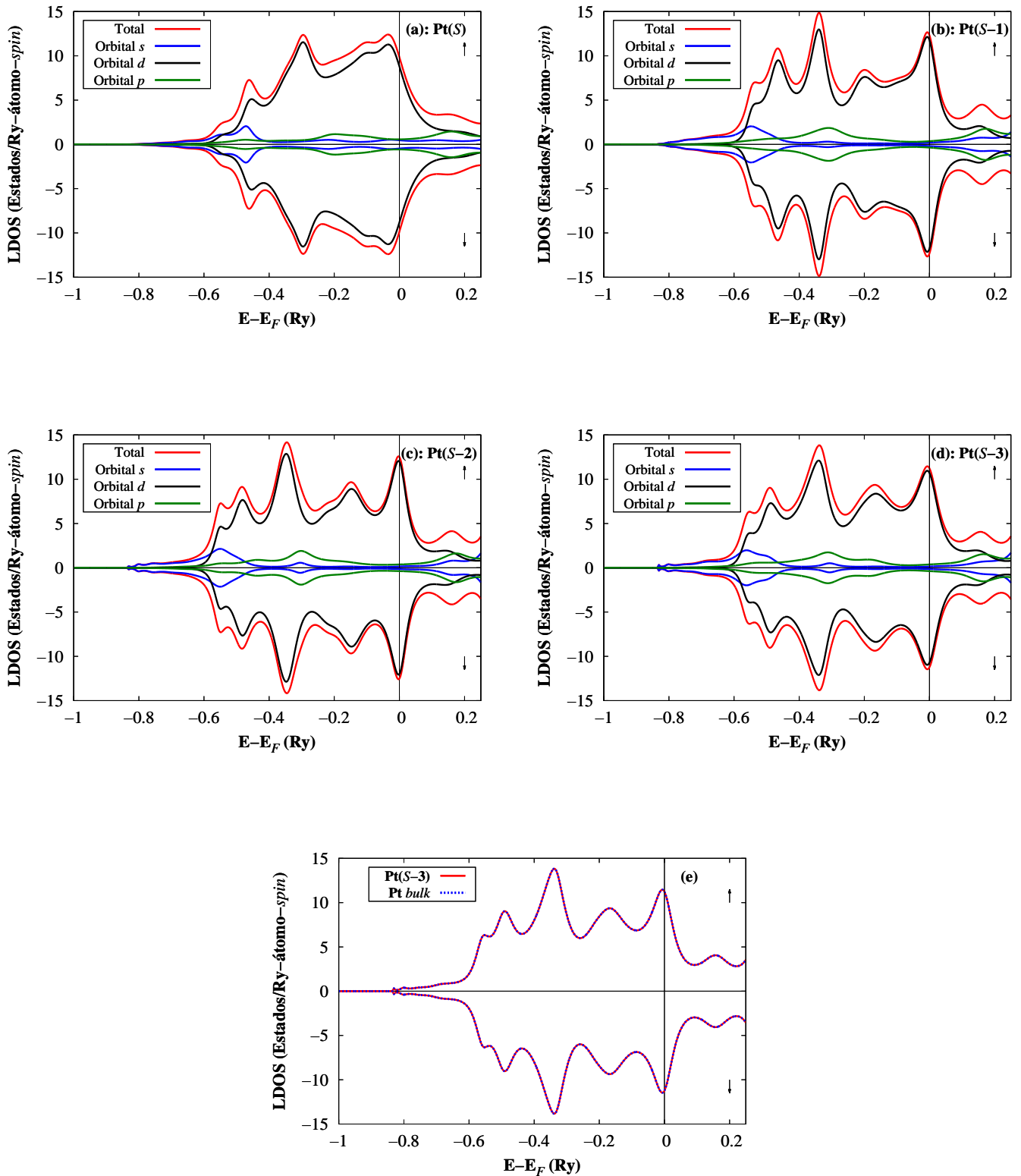


Figura 4.3: Densidades de estados locais, total e por orbital (s , p e d), calculadas para a superfície de Pt(111) sem a inclusão do termo $\hbar\omega$ e na fase FCC, de um sítio nas camadas: (a) Pt(S); (b) Pt(S-1); (c) Pt(S-2); (d) Pt(S-3); (e) Pt(S-3) sobreposta à da Pt bulk. As setas \uparrow e \downarrow indicam as ocupações $spin$ nas sub-bandas majoritária e minoritária, respectivamente. E_F é a energia de Fermi do sistema.

Na **Tabela 4.2**, a seguir, são apresentados os valores calculados das transferências totais de carga ($\Delta Q_{sup} = Q_{camada} - Q_{valência}$ para as camadas de Pt, ou $\Delta Q_{sup} = Q_{camada}$ para as camadas de esferas vazias²) e das ocupações eletrônicas, nas sub-bandas \uparrow e \downarrow , por orbital para cada camada da superfície de Pt(111), obtidos de forma autoconsistente. Note que, sendo as cargas ΔQ_{sup} definidas em termos da carga do elétron, uma transferência positiva ($\Delta Q_{sup} > 0$) representa um ganho de elétrons pelo sítio, enquanto $\Delta Q_{sup} < 0$ indica que elétrons deixaram o sítio. É possível observar uma (curta) oscilação do tipo Friedel [99] na densidade de carga próxima à superfície (**Fig. 4.4**), responsável por blindar a carga de Pt(S).

Tabela 4.2: Ocupações por orbital para as sub-bandas majoritárias (*spin* \uparrow) e minoritárias (*spin* \downarrow) e transferências totais de carga (ΔQ_{sup}) calculadas para as camadas Pt(S), Pt(S - 1), Pt(S - 2), e Pt(S - 3) da superfície de Pt(111) (FCC), e nas camadas justapostas de esferas vazias (ESF-1 e ESF-2). Tanto a ocupação como ΔQ_{sup} são expressos em quantidade de elétrons por sítio. Os valores para a Pt *bulk* são os mesmos da **Tabela 4.1**, e foram incluídos para efeito de comparação.

Camada	$s\uparrow$	$s\downarrow$	$p\uparrow$	$p\downarrow$	$d\uparrow$	$d\downarrow$	ΔQ_{sup}
ESF-2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
ESF-1	0,025	0,025	0,035	0,035	0,012	0,012	0,14
Pt(S)	0,407	0,407	0,371	0,371	4,137	4,137	-0,17
Pt(S - 1)	0,414	0,414	0,476	0,476	4,124	4,124	0,03
Pt(S - 2)	0,413	0,413	0,477	0,477	4,109	4,109	0,00
Pt(S - 3)	0,412	0,412	0,475	0,475	4,112	4,112	0,00
Pt <i>bulk</i>	0,397	0,397	0,455	0,455	4,148	4,148	-

²Sendo $Q_i = \sum_i q_i$ a soma das cargas q_i nos orbitais s , p e d , com estados de *spin* \uparrow e \downarrow , da camada i , e $Q_{valência} = 10e$ a carga de valência da Pt (**Eq. 3.139**).

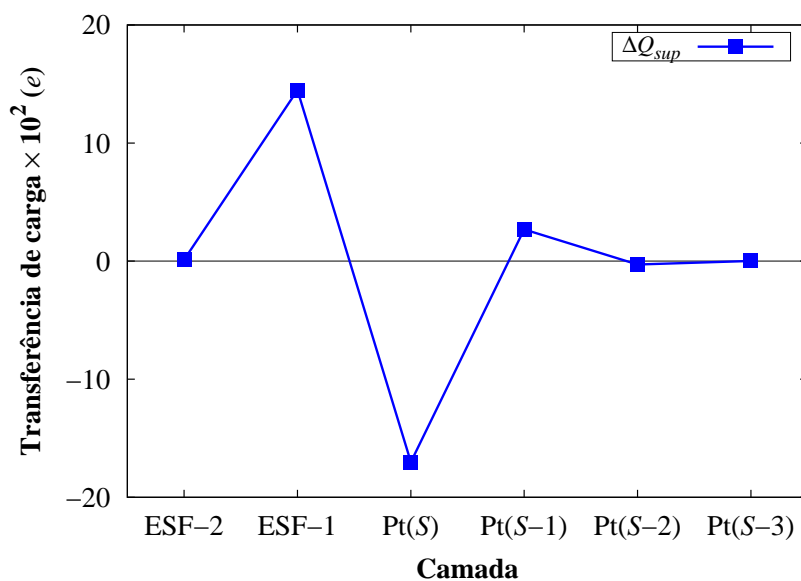


Figura 4.4: Transferências amplificadas ($\Delta Q_{sup} \times 10^2$), em unidades de carga eletrônica e , como funções das respectivas camadas da superfície de Pt(111). As linhas azuis contínuas são guias para os olhos.

4.2 Trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ sobre a superfície de Pt(111)

Nesta seção, apresentam-se os resultados dos cálculos de primeiros princípios para a estrutura eletrônica de **trímeros** de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados na superfície de Pt(111), mas também dos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ contendo 3 ou 7 átomos (heptâmeros), como foi mencionado no preâmbulo do presente capítulo. Este estudo foi motivado pelas discussões desenvolvidas no **Capítulo 1** sobre como o magnetismo se altera quando os aglomerados mudam sua dimensionalidade, passando de configurações *quasi*-1D (nanocadeias finitas) a arranjos *quasi*-2D (pequenas ilhas e *clusters* compactos). Os resultados concentram-se nos efeitos da composição e do ambiente nos quais as estruturas compactas de FeCo estão inseridas, obtidos essencialmente variando-se as posições internas dos átomos e a concentração de Fe no sistema. Ademais, as comparações energéticas entre os *nanoclusters* e as cadeias atômicas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ são discutidas, bem como as interações de troca entre os átomos de Fe/Co/Pt, a análise dos cálculos não-colineares, e a densidade local de estados tanto das impurezas depositadas quanto dos átomos do substrato.

Por facilidade de notação e seguindo , o conjunto dos primeiros vizinhos de Pt dos átomos de Fe e Co que compõem os trímeros será denotado por NN (*nearest neighbors*), usual na literatura [36]. Exceto para os casos nos quais é realizada a relaxação, as informações estruturais relativas aos primeiros, segundos e terceiros vizinhos de Pt estão indicados na **Tabela 3.1**. Já a quantidade de átomos mais próximos de Fe/Co de um determinado sítio de referência dependerá da dimensionalidade e posição deste sítio dentro da nanoestrutura de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, variando entre 1 e 2 átomos vizinhos.

Por sua vez, os termos *aglomerado* e *cluster*, os quais designavam a estrutura representativa da superfície de Pt(111), ilustrada pela **Fig. 3.7**, agora nomeiam nanoestruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ – objetos principais de estudo desta seção, e muito menores em extensão e quantidade de átomos.

4.2.1 Trímeros triangulares (compactos) e lineares (nanofios)

Seguindo o esquema descrito na **Seção 3.6**, inicialmente foram investigadas as duas configurações possíveis de trímeros compactos (ou triangulares) na superfície (111) da rede cristalina FCC: os *clusters* triangulares com 6 NN, localizados nos sítios *hollow* FCC do substrato, e os trímeros compactos com 7 NN, localizados nos sítios *hollow* HCP da Pt(111), como mostram as **Figs. 4.5 (a) e (b)**, respectivamente. Muitas das propriedades estudadas na presente dissertação são relativas às estruturas localizadas nos sítios FCC da Pt(111), pois, tal como mencionado na referência [153], a adsorção nestas posições é *mais estável* em $\approx 0,1$ eV quando comparada à deposição nos sítios HCP. Os trímeros *lineares* (ou nanofios) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ foram também calculados de forma autoconsistente, e estão apresentados junto aos seus primeiros vizinhos de Pt na **Fig. 4.5 (c)**.

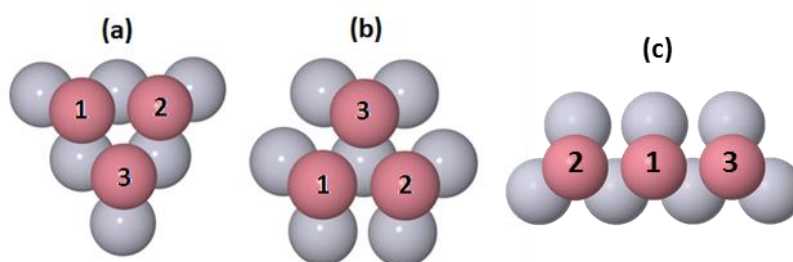


Figura 4.5: Ilustração de trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ com (a) 6 NN e (b) 7 NN depositados nas posições *hollow* da superfície de Pt(111). Em (c), é mostrado o trímero linear correspondente, juntamente com seus primeiros vizinhos de Pt. Os átomos de Fe/Co estão representados de forma genérica pelas esferas de cor rosa, enquanto as esferas cinzas, em posição inferior, representam os átomos de Pt mais próximos, localizados na camada Pt(S). Os números nos centros rotulam as posições internas no *cluster*.

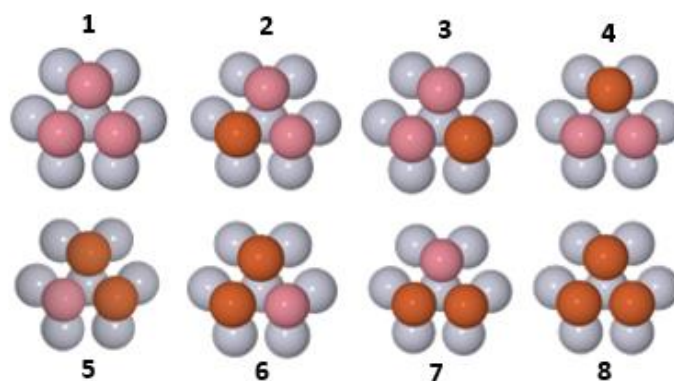


Figura 4.6: Todas as possíveis configurações (indicadas pelos números) dos *clusters* compactos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ com 7 NN, considerando as diferentes posições e concentrações de Fe (x) como situações não equivalentes. Os rótulos das configurações são análogos para os aglomerados triangulares com 6 NN. Ao contrário da Fig. 4.5, os átomos de Fe e Co são representados pelas esferas laranjas e de cor rosa, respectivamente. Por sua vez, as esferas cinzas, em posição inferior, representam os primeiros vizinhos de Pt do *cluster*.

Na Fig. 4.6, as configurações {2,3,4} e {5,6,7} aparentam ser homólogos por rotação. Entretanto, não se pode esquecer que os trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ foram calculados levando-se em conta *toda* a superfície de Pt apresentada na Fig. 3.7; as esferas em cinza nas Figs. 4.5 e 4.6 representam apenas os átomos **não-equivalentes** de Pt incluídos na autoconsistência. Assim, como será analisado mais a frente, o deslocamento relativo da camada sub-superficial de Pt em relação à camada Pt(S) provoca ligeiras mudanças nas propriedades magnéticas dos sítios de Fe/Co.

4.2.1.1 Análise dos momentos magnéticos de *spin* e orbital

Em ambos os arranjos espaciais (trímeros e nanofios), a dependência dos momentos magnéticos com a concentração de Fe nos aglomerados (x) foi verificada pela análise de todas as estruturas com diferentes posições internas dos átomos de Fe/Co (8 no total), ilustradas pela Fig. 4.6. Todas as propriedades magnéticas descritas nesta seção resultaram apenas da consideração dos primeiros vizinhos de Pt, haja vista que a inclusão dos segundos vizinhos como átomos não equivalentes na autoconsistência não alterou de modo significativo os resultados dos cálculos³. Tomando como exemplo o dímero de Co depositado na Pt(111) (ou simplesmente $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$), os momentos magnéticos dos átomos de Co obtidos para o sistema com primeiros vizinhos de Pt no cálculo autoconsistente, sem considerar o efeito de polarização de orbital, foram

³Apesar desta observação, na Seção 4.2.1.3 verifica-se a existência de um sítio não-equivalente no trímero triangular por intermédio dos resultados de \mathcal{J}_{jj} , essencialmente devido ao deslocamento da camada sub-superficial – tal como sugerido por Mavropoulos *et al.* [91]. Entretanto, na definição dos momentos magnéticos esta afirmação continua válida.

$m_s^{\text{Co}} = 2,38 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_l^{\text{Co}} = 0,33 \mu_B/\text{átomo}$. Já para o sistema com segundos vizinhos de Pt no cálculo autoconsistente, ainda sem OP, os valores encontrados foram $m_s^{\text{Co}} = 2,35 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_l^{\text{Co}} = 0,33 \mu_B/\text{átomo}$, implicando em uma variação desprezível de $\approx -1,3\%$ no momento magnético de *spin* – suficientemente pequena para se descartar o custo computacional extra gerado pela inclusão de um maior número de sítios não-equivalentes no cálculo.

Comparando os resultados para o $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$ com os existentes na literatura, Gambardella *et al.* [20] obtiveram para o mesmo sistema os valores $m_s^{\text{Co}} = 2,11 \mu_B$ e $m_l^{\text{Co}} = 0,38 \mu_B$, que estão em boa concordância com as quantidades encontradas via RS–LMTO–ASA. Da parte experimental, ainda pela referência [20], o momento orbital encontrado foi de $\bar{m}_l^{\text{Co}} = (0,78 \pm 0,05) \mu_B/\text{átomo}$. A **Tabela 4.3** sintetiza a comparação entre os resultados de m_s^{Co} e m_l^{Co} com a literatura para o $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$. Nota-se, portanto, que o valor de m_l^{Co} é maior quando obtido por meio da experiência. Essa discrepância entre os resultados teóricos e experimental do momento orbital não pode ser desprezada. Isto porque o m_l é importante para a determinação de outras propriedades do sistema: o **Apêndice B**, por exemplo, discute o fato de a MAE ser proporcional à anisotropia de m_l associada a diferentes direções de magnetização.

Tabela 4.3: Comparação entre os momentos de *spin* (m_s^{Co}) e orbital (m_l^{Co}) de um átomo de Co no sistema $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$.

Referência	m_s^{Co} ($\mu_B/\text{átomo}$)	m_l^{Co} ($\mu_B/\text{átomo}$)
Este trabalho	2,38	0,33
[20]	2,11	0,38
[33]	2,17	0,40
[163]	2,15	0,41
[41]	2,16	0,44
[20] (exp.)	–	$(0,78 \pm 0,05)$

Eriksson *et al.* [104] e, pouco depois, Söderlind *et al.* [48] já haviam sinalizado um melhor acordo para resultados teóricos que consideram a correção de polarização orbital com os dados experimentais disponíveis. Com efeito, o cálculo do dímero de Co em Pt(111), levando em conta esta correção, resultou em um valor mais próximo do reportado pelas referências [20, 34], porém razoavelmente superestimado: $m_l^{(\text{OP})\text{Co}} = 0,92 \mu_B/\text{átomo}$. Cabe lembrar que no presente trabalho adota-se a proposta de Brooks (OP) [76] (**Seção 2.4**) para esta correção. Logo, os valores de momento orbital obtidos com OP (m_l^{OP}) e sem OP (m_l^{NOP}) seguem modelos diferentes. De posse dessas quantidades, o momento orbital em um determinado sítio é usualmente definido na literatura [37] como sendo a média aritmética ($\langle m_l \rangle$) de m_l^{OP} e m_l^{NOP} :

$$\langle m_l \rangle = m_l \equiv \frac{1}{2} (m_l^{\text{OP}} + m_l^{\text{NOP}}) \quad (4.1)$$

a qual será utilizada em todos os resultados apresentados nesta seção⁴. Isto é, para *todas* as estruturas investigadas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ em Pt(111), realizaram-se cálculos com e sem OP. Em ambos os testes, a variação nos valores de m_s é desprezível, e, portanto, não há necessidade de uma equação análoga à 4.1 para os momentos magnéticos de *spin*. Ainda considerando o sistema $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$, o momento orbital dos átomos de Co obtido por meio da Eq. 4.1 foi $m_l^{\text{Co}} = 0,63 \mu_B/\text{átomo}$, apresentando boa concordância com o resultado experimental. Assim, o teste realizado com o dímero de Co garante a robustez dos cálculos de momento magnético para aglomerados maiores, como os trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$.

Ao contrário da superfície livre de Pt(111) (Seção 4.1.2), portanto, a inclusão da correção de orbital polarizado surtiu um efeito considerável nos momentos magnéticos orbitais finais dos átomos de Fe/Co, uma vez que este termo depende diretamente do valor de m_l em cada iteração [104] (Seção 2.4. Neste caso, os valores de m_l nos átomos de metais de transição $3d$, com alta magnetização e relativamente fraco ASO [164], são preservados da *extinção* pela hibridização entre os estados $3d - 5d$ com a superfície, cujos átomos assumem elevado ASO. O momento orbital calculado para o Co *bulk* (HCP) é de $0,078 \mu_B/\text{átomo}$ [49], menor por um fator de, pelo menos, 4 do resultado obtido para o $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$, sem OP. O número de coordenação reduzido do dímero em Pt(111) está relacionado ao momento orbital expressivo calculado para os átomos de Co, essencialmente pelo estreitamento da banda d e, em consequência, uma menor hibridização dos estados $3d$ entre estes átomos (ou maior localização dos estados) [14, 165]. Gambardella *et al.* [34], em 2002, demonstraram experimentalmente este efeito para nanofios de Co em Pt(997), obtendo um valor médio de $\bar{m}_l^{\text{Co}} = (0,68 \pm 0,05) \mu_B/\text{átomo}$, consideravelmente elevado em relação aos sistemas de maior dimensão (*bulk* e monocamada de Co sobre um substrato de Pt, com um momento orbital empírico de $0,31 \pm 0,04 \mu_B/\text{átomo}$).

Dado que este estudo também pretende analisar o comportamento das propriedades magnéticas com a variação da proporção de Fe/Co nas estruturas depositadas em Pt(111), define-se o momento magnético médio (orbital ou de *spin*) de um determinado *cluster* de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($\bar{m}_{l,s}$) como a média ponderada pela concentração de Fe (x) entre os momentos magnéticos individuais ($\langle m_{l,s} \rangle^j$, com $j \equiv \text{Fe/Co}$) – calculados para cada elemento. Ou, simplesmente:

⁴Note que, como o momento magnético orbital, m_l , será *sempre* definido em termos da Eq. 4.1, pode-se suprimir a notação $\langle \dots \rangle$ para representar a média aritmética neste caso – ao contrário do que ocorre com a Eq. 4.2.

$$\bar{m}_{l,s} = x\langle m_{l,s} \rangle^{\text{Fe}} + (1-x)\langle m_{l,s} \rangle^{\text{Co}} \quad (4.2)$$

Lembrando que há 8 diferentes configurações de trímeros compactos (**Fig. 4.6**) e que foi mostrado na literatura [57] que uma mudança no *ambiente local* (tipo e número de primeiros vizinhos) pode afetar diretamente os valores dos momentos individuais, os resultados individuais para os átomos de Fe/Co devem ser as médias aritméticas dos momentos entre os *clusters* com a mesma concentração de Fe. Isto justifica o uso da notação $\langle \dots \rangle$ na **Eq. 4.2**.

Levando em conta todas as configurações compactas estudadas, os valores de $\langle m_s \rangle$ individuais calculados (**Fig. 4.7**) foram: $\langle m_s \rangle^{\text{Co}} = 2,3 \mu_B/\text{átomo}$ e $\langle m_s \rangle^{\text{Fe}} = 3,4 \mu_B/\text{átomo}$, ambos superiores aos encontrados para a monocamada ($m_s^{\text{Co}} = 2,0 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_s^{\text{Fe}} = 3,0 \mu_B/\text{átomo}$, *teóricos*; $m_s^{\text{Co}} = (1,8 \pm 0,1) \mu_B/\text{átomo}$, *experimental* [49]), e para os materiais *bulk* ($m_s^{\text{Co}}(\text{HCP/FCC}) \approx 1,7 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_s^{\text{Fe}}(\text{BCC}) \approx 2,2 \mu_B/\text{átomo}$ [54, 67]). Entretanto, estes resultados são próximos aos obtidos para as estruturas *quasi*-1D, de $\langle m_s \rangle^{\text{Co}} = 2,35 \mu_B/\text{átomo}$ e $\langle m_s \rangle^{\text{Fe}} = 3,5 \mu_B/\text{átomo}$, compatíveis com os momentos calculados por Igarashi *et al.* [36] e Mosca Conte *et al.* [153], cuja investigação teórica de nanofios de $\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ resultou em $m_l^{\text{Co}} = 2,12 \mu_B/\text{átomo}$ para o caso não-relaxado.

O cálculo de $\langle m_s \rangle^{\text{Fe,Co}}$ para todos os sistemas da **Fig. 4.6** permitiu concluir que os momentos de *spin* isolados permanecem quase **independentes** do ambiente local, como pode ser visualizado na **Fig. 4.7** (para os trímeros com 6 NN). Em outras palavras, a substituição de um átomo de Co, no entorno do sítio analisado em questão, por um átomo de Fe, por exemplo, essencialmente não altera os valores de $\langle m_s \rangle^{\text{Fe,Co}}$. A tendência linear, por sua vez, é explicada pelo simples fato de o momento médio de *spin* associado ao Fe ser menor que o associado ao Co ($\langle m_s \rangle^{\text{Co}} > \langle m_s \rangle^{\text{Fe}}$), e, em consequência da independência de $\langle m_s \rangle^{\text{Fe,Co}}$, é natural que o crescimento de x (maior porcentagem de Fe nos trímeros) altere linearmente o valor de \bar{m}_s pela **Eq. 4.2**. Esse comportamento linear de \bar{m}_s como função de x foi também observado tanto para os nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ [36] quanto para a monocamada correspondente [49], ambos em Pt(111). Por outro lado, a liga de Fe-Co (*bulk*) [47, 54] apresenta um comportamento distinto. Como mencionado anteriormente, no *bulk* o valor de \bar{m}_s segue o padrão da curva de Slater–Pauling⁵ [45] (**Fig. 1.3**), apresentando uma variação não-linear com o aumento da porcentagem de Co.

⁵Também denotada por S–P.

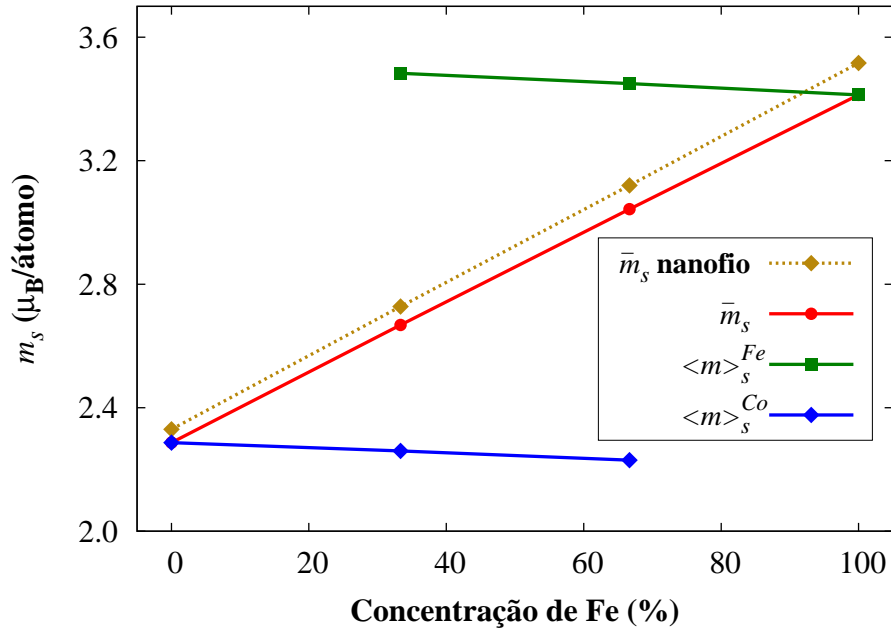


Figura 4.7: Momentos magnéticos de *spin* individuais e médios para os trimeros triangulares/nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. Os resultados dos *clusters* compactos são relativos aos trimeros com 6 NN. As nomenclaturas e os valores apresentados dos momentos estão de acordo com as Eqs. 4.1 e 4.2. As linhas contínuas/pontilhadas são guias para os olhos.

Mohn [54] atribuiu o comportamento de m_s no *bulk* à observação fenomenológica na qual o Co (HCP), por ser do ramo descendente da curva de S-P (onde $\frac{dm_s}{dn_e} < 0$, sendo n_e o número médio de elétrons de valência no material), caracteriza-se como um ferromagneto itinerante *forte*, enquanto o Fe (BCC) é qualificado como um ferromagneto itinerante *fraco*, posicionando-se no ramo ascendente de S-P (em que $\frac{dm_s}{dn_e} > 0$). Diferentemente do Co, no Fe a banda majoritária dos portadores de carga não está completamente preenchida. Assim, o aumento da concentração de Co na liga de Fe–Co eleva o valor de n_e em cada sítio, e, após um valor crítico – de $\approx 8,3$ elétrons de valência/sítio, ou uma concentração de $\approx 30\%$ de Co [37] –, os momentos individuais dos átomos de Fe diminuem, demonstrando um comportamento típico dos metais de transição $3d$ localizados no ramo descendente de S–P (Fig. 4.8). Uma comparação entre as densidades de estados dos materiais Fe *bulk* (BCC), Co *bulk* (HCP), e da liga de Fe–Co é mostrada na Fig. 4.9. A considerável hibridização entre os estados do Fe e do Co produz dois efeitos concomitantes: um pequeno aumento no *splitting* entre as bandas \uparrow e \downarrow do Fe em relação às bandas observadas para o Fe *bulk*, e o reforço das interações elétron-elétron no Fe pela saturação do momento magnético [49]. Estas duas consequências da inclusão de Co no sistema provocam uma redistribuição dos elétrons da sub-banda $3d\downarrow$

do Fe para os estados desocupados em $3d\uparrow$ [49], e, com o preenchimento da sub-banda majoritária, o Fe transforma-se, gradualmente e sob estas condições, em um ferromagneto forte.

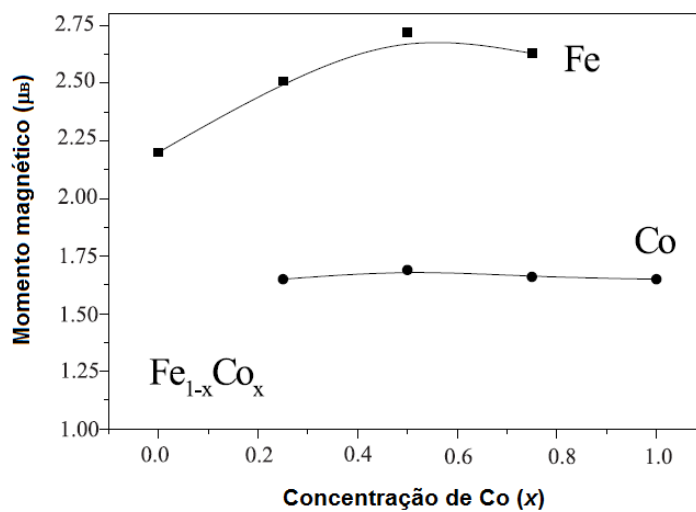


Figura 4.8: Momentos magnéticos de *spin* individuais para os átomos de Fe/Co, em função da concentração de Co na liga (*bulk*) [54]. As linhas contínuas são guias para os olhos.

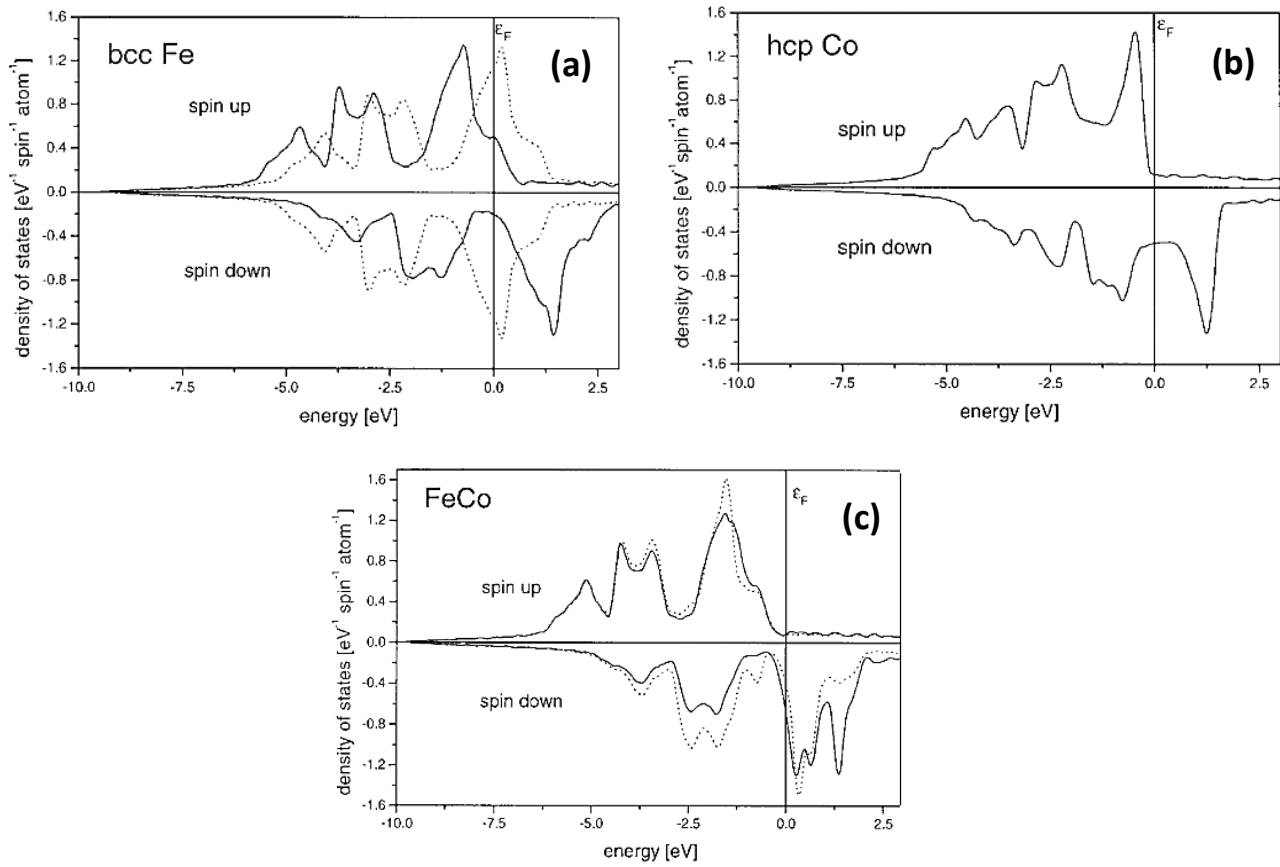


Figura 4.9: Densidade de estados totais por *spin* relativo ao [54]: (a) Fe *bulk* (BCC), onde a linha contínua representa o estado ferromagnético ($m_s^{\text{Fe}} = 2, 2\mu_B/\text{átomo}$ [54]) e a linha pontilhada, o estado não-magnético (no qual força-se $m_s^{\text{Fe}} = 0$); (b) Co *bulk* (HCP), um ferromagneto itinerante *forte*; (c) liga de Fe–Co (*bulk*, estrutura do CsCl), na qual a linha sólida indica a DOS individual dos átomos de Fe, e a linha pontilhada, a DOS dos átomos de Co.

Já para os sistemas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ com dimensionalidade reduzida, o menor número de coordenação dos átomos estreita a banda d de ambos os constituintes, e, em particular, também aumenta o *splitting* entre as sub-bandas majoritária e minoritária do Fe, obrigando este elemento a se comportar como um ferromagneto *forte*. Igarashi *et al.* [36], a partir da análise das LDOS calculadas, também constataram o ferromagnetismo *forte* dos átomos de Fe nas cadeias atômicas lineares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, devido à dimensionalidade reduzida destes sistemas. Assim, o Fe, sob estas condições, **independe** da presença do Co para que se comporte (ou seja considerado) como um ferromagneto *forte*, e tanto o Fe quanto o Co apresentam a sub-banda $3d\uparrow$ quase totalmente preenchida. Isto pode ser facilmente verificado com as ocupações eletrônicas totais calculadas para as bandas majoritárias de um átomo de Fe típico nos *clusters* triangulares de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ e $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$: no primeiro caso, a sub-banda \uparrow apresenta um total (s,p,d) de 5,302 elétrons, enquanto no segundo caso, 5,311 elétrons – uma

variação desprezível de carga. Tal como mencionado, a adição de Co nos *clusters* apenas reforça a localização da banda d , e diminui **linearmente** (ou proporcionalmente) o valor de \bar{m}_s , por ser o Co um elemento com menor momento magnético de *spin* individual quando comparado ao Fe neste caso. Na **Fig. 4.10 (a)**, é apresentada a LDOS total e por orbital para o Fe₁⁶ no trímero triangular de Fe_{1.00}Co_{0.00}/Pt(111) (com 6 NN), obtida via RS-LMTO-ASA, e convém confrontá-la com as densidades de estados das **Figs. 4.9 (a) e (c)**. A forma da LDOS é distinta, no entanto, observa-se de maneira clara as sub-bandas $3d\uparrow$ preenchidas até E_F em ambas as LDOS do trímero e da liga (FeCo *bulk*), em contraste com o resultado para o Fe *bulk* (BCC). Por sua vez, a **Fig. 4.10 (b)** mostra a LDOS do Fe₁ no trímero de Fe_{0.33}Co_{0.67}/Pt(111), também com 6 NN. Como é possível notar na **Fig. 4.10 (b)**, a localização dos estados eleva a altura dos picos na LDOS.

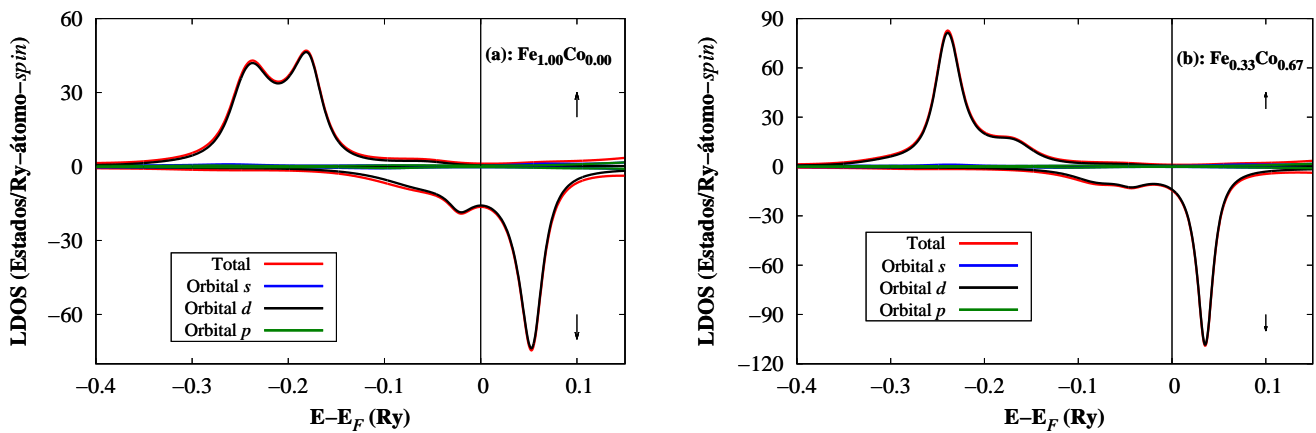


Figura 4.10: LDOS dos átomos de Fe na posição 1 dos *clusters* de (a) Fe_{1.00}Co_{0.00}/Pt(111), e (b) Fe_{0.33}Co_{0.67}/Pt(111), com 6 NN. O sítio 1 segue o padrão definido na **Fig. 4.5**. As notações “Total”, “s”, “p”, e “d” indicam, nesta ordem, as contribuições total e de cada um destes estados. As setas \uparrow e \downarrow representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente.

É interessante notar que a mudança de dimensão 3D (*bulk*) \rightarrow 2D (monocamada) dos sistemas de FeCo implica em uma alteração do comportamento de \bar{m}_s , que não é observada, por exemplo, nas mudanças 2D (monocamada) \rightarrow *quasi*-2D (trímeros) ou 2D (monocamada) \rightarrow *quasi*-1D (nanofios), embora *qualquer* redução de dimensionalidade implique na diminuição do número de coordenação médio por sítio. Na verdade, com o preenchimento da sub-banda $3d\uparrow$ do Fe dada pela transformação 3D \rightarrow 2D do sistema, não há mais a possibilidade de reordenamento dos elétrons da sub-banda minoritária para a majoritária, e o momento magnético de *spin* deve se portar de maneira equivalente nos aglomerados e cadeias atômicas finitas frente à variação da proporção de Co

⁶Átomo de Fe na posição 1 do *cluster*, de acordo com o padrão definido na **Fig. 4.5**.

– sistemas esses em que o Fe **permanece** um ferromagneto itinerante *forte*. Por outro lado, a menor quantidade de vizinhos nos sistemas *quasi-1D* e *quasi-2D* (**Tabela 3.1**) diminui a ocupação eletrônica na banda minoritária projetada nos átomos metálicos, o que eleva o valor de m_s , por exemplo, em relação à monocamada, pois $m_s \propto (n_\uparrow - n_\downarrow)$.

A fim de analisar o efeito do aumento do número de coordenação em m_s sob o ponto de vista das ocupações eletrônicas, considere o crescimento de um trímero compacto de Co puro para um heptâmetro hexagonal (**Fig. 4.11**) também constituído apenas de Co, ambas estruturas *quasi-2D*. A **Tabela 4.4** mostra os valores calculados de ocupação eletrônica em um Co de referência nestes sistemas, além dos seus respectivos primeiros vizinhos de Co (presentes em ESF-1) e de Pt, na camada Pt(S). A ocupação é expressa em quantidade de elétrons por orbital. No heptâmetro, tomou-se como referência o Co central, uma vez que ele possui a vizinhança mais próxima, entre os sistemas comparados, da vizinhança efetiva percebida por um átomo na monocamada de Co/Pt(111). Portanto, a partir dos resultados apresentados, é possível observar em boa aproximação que a inclusão de mais átomos de Co na autoconsistência resulta em uma redistribuição dos elétrons de valência extras sobretudo às bandas $3d$ minoritárias dos átomos de Co e $5d$ da Pt, haja vista a saturação dos estados $3d\uparrow$ no Co; pela **Fig. 4.3**, todos os sítios de Pt no sistema bidimensional apresentam os estados \uparrow e \downarrow desocupados, possibilitando a ocupação de ambos pela transferência de carga. Isto gera um momento não-desprezível induzido na Pt e diminui ao mesmo tempo o valor do momento de *spin* no Co. É bem conhecido na literatura que o aumento da quantidade média de vizinhos provoca a redução de m_s do átomo considerado [41], mas, como se pode notar pela **Tabela 4.4**, os cálculos de primeiros princípios realizados neste trabalho mostram explicitamente este mecanismo. O mesmo é esperado para o Fe, e foi efetivamente observado nos sistemas análogos calculados, como o trímero compacto de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$. Neste sentido, pela **Fig. 4.7**, pelo menor número de coordenação, verifica-se de forma clara que os momentos médios de *spin* dos trímeros compactos (em vermelho) são sistematicamente menores que os calculados para os *clusters* lineares (em amarelo).

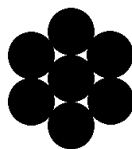


Figura 4.11: Esquema de arranjo dos átomos em um heptâmetro hexagonal.

Tabela 4.4: Ocupações calculadas por orbital, projetadas sobre as sub-bandas majoritárias (*spin* ↑) e minoritárias (*spin* ↓) de um Co típico nos *clusters* compactos de Fe_{0.00}Co_{1.00}/Pt(111) triangular (com 6 NN) e hexagonal, em que foi escolhido o Co central. Também são apresentadas as ocupações eletrônicas obtidas para os primeiros vizinhos de Co e Pt. As diferenças ΔQ_{Hex-Tr} entre as cargas totais nas bandas ↑ e ↓ dos respectivos átomos de Co/Pt presentes no hexágono (7Co) e no trímero (3Co) estão incluídas na tabela. Valores calculados para os sistemas sem a inclusão de OP.

Átomo	Total <i>spin</i> ↑	Total <i>spin</i> ↓	ΔQ_{Hex-Tr}
Co	3Co: 5,282	3Co: 2,991	<i>spin</i> ↑: 0,17
	7Co: 5,451	7Co: 3,522	<i>spin</i> ↓: 0,53
1° viz. Pt	3Co: 5,027	3Co: 4,885	<i>spin</i> ↑: 0,14
	7Co: 5,167	7Co: 4,968	<i>spin</i> ↓: 0,08
1° viz. Co	3Co: 5,282	3Co: 2,991	<i>spin</i> ↑: 0,04
	7Co: 5,320	7Co: 3,086	<i>spin</i> ↓: 0,10

Assim, definindo

- $\bar{N}^{cluster} = \sum_i p_i N_i$ como o número médio de primeiros vizinhos de determinado *cluster* somado sobre todos os sítios *i* não-equivalentes incluídos no cálculo;
- $p_i \equiv \frac{N_{equiv}}{N_{total}}$ o peso associado ao sítio *i*, dado pela razão entre a quantidade de átomos com o mesmo número de coordenação de primeira ordem (N_{equiv}) e a quantidade total de átomos no *cluster* (N_{total});
- N_i como o número efetivo de primeiros vizinhos de *i*;

então: $\bar{N}^{linear} = \left(\frac{2}{3} \times 1 + \frac{1}{3} \times 2\right) = \frac{4}{3}$ e $\bar{N}^{compacto} = \left(\frac{3}{3} \times 2\right) = 2$, que corrobora com os resultados anteriores, pois $\bar{N}^{linear} < \bar{N}^{compacto}$, e, ao mesmo tempo, verifica-se que $\bar{m}_s^{linear} > \bar{m}_s^{compacto}$. Ainda pela Fig. 4.10, é possível notar que a contribuição dominante para a LDOS refere-se à banda *d*, em detrimento às bandas *s* e *p*. Este resultado não surpreende, uma vez que o orbital 3*d* “carrega” a maioria absoluta das ocupações eletrônicas de valência nos átomos de Fe/Co. Observe também a ausência do caráter de *banda rígida* [166] entre as sub-bandas em ambos os casos.

Outro ponto a se destacar é que toda a análise desenvolvida em torno do **comportamento linear** de m_s como função da concentração de Fe independe do fato de os *clusters* ou a monocamada de Fe_{*x*}Co_{1-*x*} estarem depositados no substrato de Pt. Aravindh *et al.* [167], por exemplo, investigaram recentemente nanofios livres de Fe_{*x*}Co_{1-*x*} (isto é, na ausência de substrato), utilizando-se de simulações *ab initio*, e obtiveram o mesmo crescimento linear de m_s com o aumento da concentração de Fe (*x*) no sistema. Embora a presença da Pt como substrato não contribua para a tendência linear observada em

m_s , certamente é responsável por **acentuar** os momentos magnéticos de *spin*: os resultados da referência [167] para os nanofios livres de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ são $m_s^{\text{Co}} = 1,8 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_s^{\text{Fe}} = 2,6 \mu_B/\text{átomo}$, comparáveis aos dos sistemas *bulk* de Fe/Co. A forte hibridização entre os estados eletrônicos das impurezas de Fe/Co adsorvidas e da superfície de Pt (Fig. 4.12) leva a uma pequena transferência de carga da sub-banda minoritária ($3d\downarrow$) para os estados $5d$ desocupados dos átomos de Pt mais próximos, elevando os valores de m_s do Fe/Co em relação aos nanofios livres correspondentes.

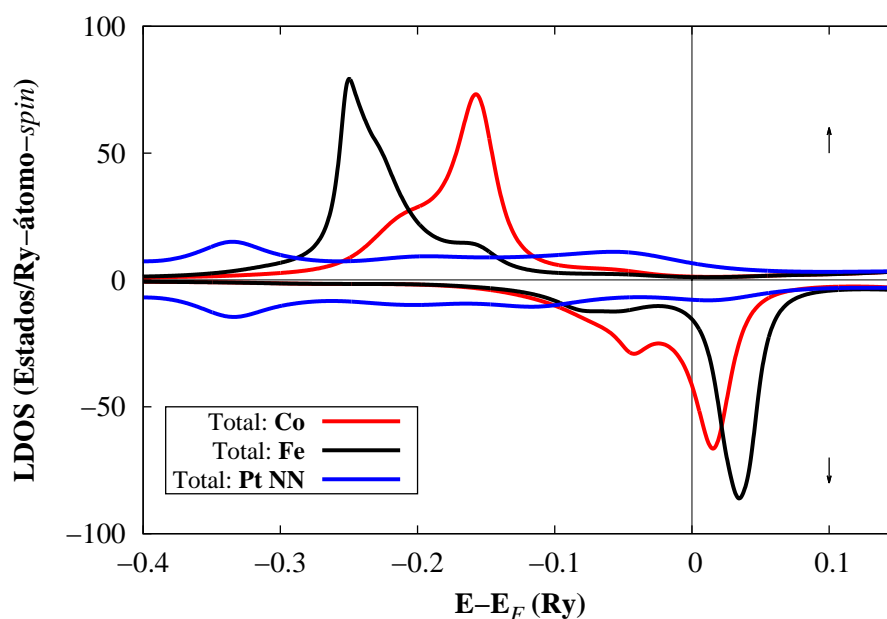


Figura 4.12: LDOS dos átomos de Fe, Co e Pt selecionados no *cluster* de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$, com 6 NN. O sítio de Pt está na primeira vizinhança de ambos os átomos de Fe e Co. Seguindo o padrão usual, as setas \uparrow e \downarrow indicam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente.

É interessante comparar esses resultados com outros substratos semelhantes. Por exemplo, para deposição de nanoestruturas $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ em Ir(111) verifica-se o mesmo aumento dos momentos de *spin* em relação ao caso das nanoestruturas livres, mas não para um substrato de Au(111) [41]. Os orbitais $5d$ da Pt e do Ir, preenchidos de forma parcial, são **especialmente estendidos**, estabelecendo um *overlap* apreciável com os estados $3d\downarrow$ dos aglomerados e, conseqüentemente, modificando seus momentos magnéticos por transferência de carga (relacionada à hibridização entre os estados). O Au, por sua vez, é um metal nobre e apresenta uma pequena LDOS no nível de Fermi [168], o que indica sub-bandas \uparrow e \downarrow quase totalmente preenchidas, e, portanto, uma interação insignificante com os estados eletrônicos $3d\downarrow$ dos *clusters* depositados.

Comparativamente, sabe-se que o raio orbital do subnível $5d$ dos átomos de Pt é $\approx 4\%$ maior em relação ao mesmo subnível no Au [169], favorecendo o *overlap* entre os estados $3d - 5d$ no primeiro caso. Trata-se da situação **contrária à esperada**, considerando-se apenas o parâmetro de rede a destes metais de transição: o Au(111) (FCC), com o maior valor de a dentre os três ($4,08 \text{ \AA}$ [151]), impõe uma maior distância entre os primeiros vizinhos de Fe/Co na superfície ideal (Eq. 3.141), e, assim, deveria resultar em um maior m_s pela localização dos estados eletrônicos – porém não é o que ocorre. Bornemann *et al.* [41] ainda atribuem o aumento expressivo dos momentos de *spin* ao abaixamento da energia associada aos estados $4p$ dos átomos de Fe/Co, resultante também da hibridização entre as bandas d das estruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ e da superfície. Esta alteração força o preenchimento dos estados $4p$ desocupados pela redistribuição dos elétrons existentes na sub-banda $3d$ minoritária das próprias impurezas, elevando ainda mais os valores de m_s .

Devido à alta polarizabilidade magnética da superfície de Pt(111), verificada na Seção 4.1.2, a presença dos aglomerados depositados induziu momentos magnéticos (de *spin* e orbital) nos primeiros vizinhos de Pt, cujas médias calculadas foram $\langle m_s \rangle^{\text{Pt}} = 0,15 \mu_B/\text{átomo}$ e $\langle m_l \rangle^{\text{Pt}} = 0,04 \mu_B/\text{átomo}$. Estes resultados estão em boa concordância com os reportados por Igarashi *et al.* [36] ($m_s^{\text{Pt}} = 0,12 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_l^{\text{Pt}} = 0,03 \mu_B/\text{átomo}$), por sua vez relacionados à deposição de nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ em Pt(111). Para a investigação de *clusters* de Fe/Co depositados em Pt(111), Bornemann *et al.* [41] também encontraram teoricamente valores próximos aos obtidos neste trabalho: $m_s^{\text{Pt}} = 0,15 \mu_B/\text{átomo}$ e $m_l^{\text{Pt}} = 0,03 \mu_B/\text{átomo}$. Apesar de substancialmente menores quando comparados aos momentos magnéticos dos átomos de Fe/Co, como esperado [34, 49], destacam-se em relação ao momento de *spin* induzido no Au(111), por exemplo, onde $m_s^{\text{Au}} \leq 0,03 \mu_B/\text{átomo}$ [41]. Assim, pode-se sugerir que em torno de cada Fe/Co depositado manifesta-se uma extensa nuvem de polarização de *spin* induzida pela presença dos átomos magnéticos [119], importante para a existência de interações indiretas do tipo RKKY, como será discutido mais adiante (Seção 4.2.1.4). Para a primeira vizinhança de Pt, a inclusão da correção de polarização orbital nos cálculos autoconsistentes aumentou entre $\approx 40\%$ e $\approx 140\%$ os valores iniciais de m_l^{Pt} (sem OP), em concordância com os resultados teóricos obtidos por Gambardella *et al.* [20].

Diferentemente de m_s , o momento orbital médio individual mostrou-se sensivelmente **dependente** à variação da vizinhança, em especial para os átomos de Co (Fig. 4.13, em azul). Os valores médios por sítio (\bar{m}_l) seguiram uma tendência **não-linear** decrescente com a alteração da proporção de Fe no *cluster*, como pode ser observado na Fig. 4.13. Os cálculos realizados sugerem que, nos trímeros compactos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN, os valores dos momentos orbitais individuais variaram $\approx 45\%$ para o Co e $\approx 15\%$ para o Fe em função da concentração x , contra uma mudança

desprezível de, no máximo, 2% em $\langle m_s \rangle$ para ambos os elementos (Fig. 4.7) – comparável à última casa significativa definida. Para nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em Pt(111) [36] ambos o momento de *spin* e o momento orbital médios (\bar{m}_s , \bar{m}_l) apresentam uma variação monotônica (**linear**) em relação à concentração de Fe; esta mesma tendência pode ser observada no gráfico da Fig. 4.13 (pontos em amarelo). Por outro lado, Moulas *et al.* [49] obtiveram uma dependência não-linear para o momento magnético orbital médio em uma monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, como função da concentração de Fe neste sistema. De fato, como se nota na Fig. 4.14, para ambos os sistemas de maior dimensão (*bulk* e monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$), a dependência de \bar{m}_l com a concentração é não-linear, porém visivelmente **diferente** da encontrada na Fig. 4.13 (regida por uma função estritamente decrescente).

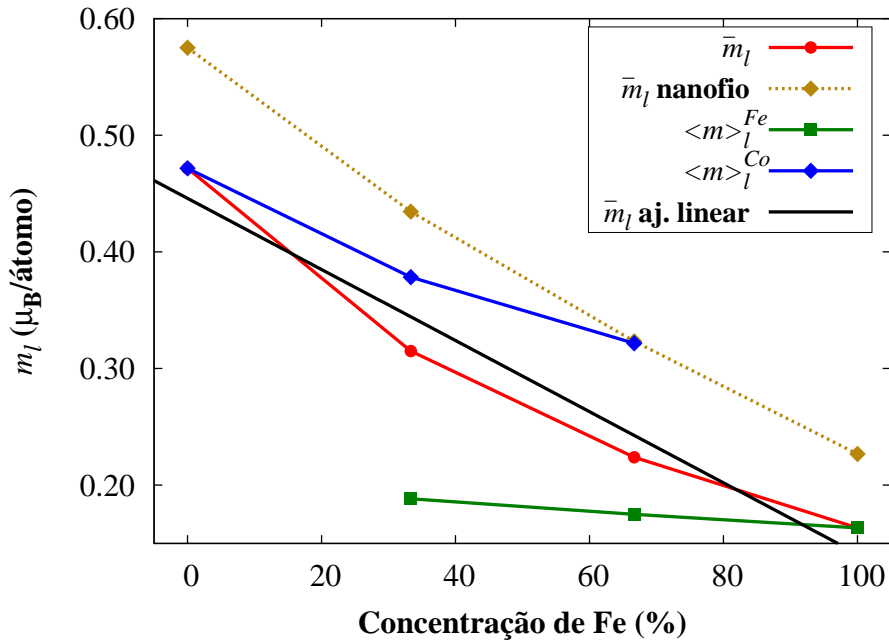


Figura 4.13: Momentos magnéticos orbitais individuais e médios para os trimeros triangulares/nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. A linha preta contínua indica o ajuste linear ($f(x) = Ax + B$) de \bar{m}_l (pontos em vermelho). Os resultados dos *clusters* compactos são relativos aos trimeros com 6 NN. As nomenclaturas e os valores apresentados dos momentos estão de acordo com as Eqs. 4.1 e 4.2. As linhas contínuas são guias para os olhos, exceto para o ajuste linear.

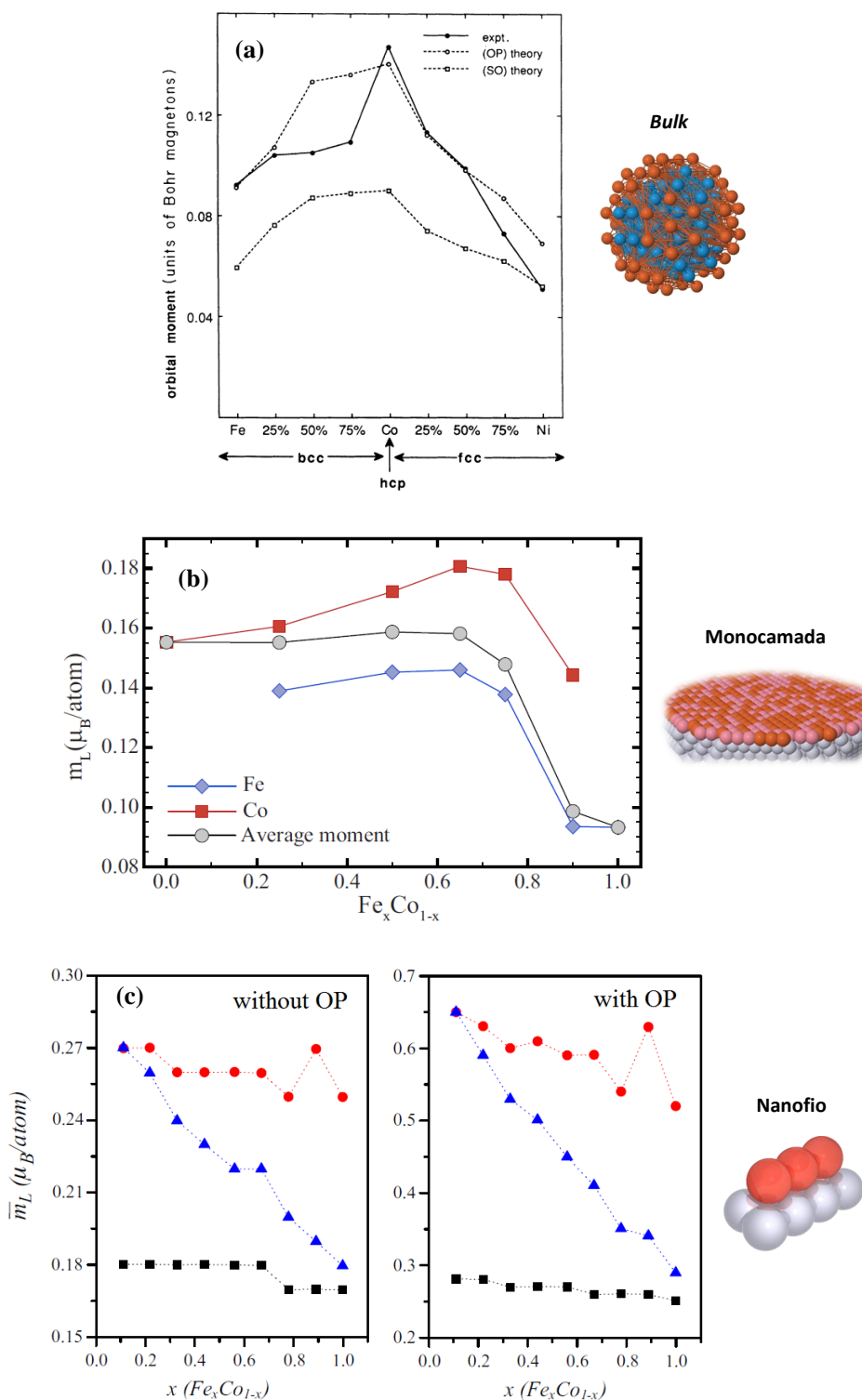


Figura 4.14: Dependência do momento orbital médio com a proporção de Fe do (a) Fe–Co *bulk* (primeira metade do gráfico) [48]; (b) monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ [49]; (c) nanofio de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, com e sem OP [36]. Ao lado, ilustrações de cada tipo de sistema. Note que a concentração do gráfico em (a) segue o caminho contrário das outras: de 100% Fe \rightarrow 100% Co.

Apesar da escassez de pontos, uma tentativa de determinar a função que rege o decaimento de \bar{m}_l para os trímeros compactos no Fig. 4.13 consiste em supor que essa função é do tipo $f(x) = ax^k$, onde a e k são parâmetros ajustáveis, e construir um gráfico “di-log” de \bar{m}_l versus a concentração de Fe (x). O resultado desta tentativa é mostrado na Fig. 4.15. Cabe lembrar que, como o primeiro valor do momento orbital médio (em vermelho) na Fig. 4.13 está definido para $x = 0$, então não é possível reproduzi-lo no gráfico di-log. Assim, efetuando o ajuste linear nos três pontos restantes, obtém-se que $k = (-0,56 \pm 0,06)$ (adimensional), no qual a incerteza é devida ao próprio ajuste. Isto é, com razoável aproximação, pode-se sugerir que \bar{m}_l para os trímeros triangulares segue uma tendência proporcional a $\frac{1}{\sqrt{x}}$, onde x representa a concentração de Fe no aglomerado.

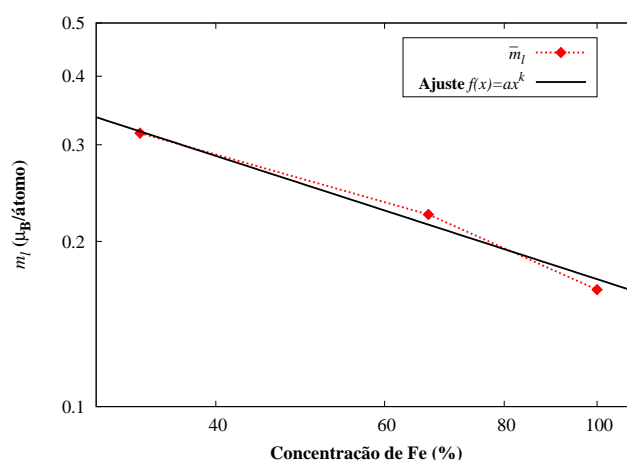


Figura 4.15: Momentos magnéticos orbitais médios para os trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ em um gráfico di-log. A linha preta contínua indica o ajuste linear ($g(x) = k \log(ax)$) de \bar{m}_l , seguindo o *ansatz* $f(x) = ax^k$. As linhas pontilhadas em vermelho são guias para os olhos.

Resultados similares foram publicados pela referência [57], na qual a magnitude de $\langle m_l \rangle$ para sistemas compactos de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}(100)$ sujeita-se fortemente ao número de coordenação e ao tipo dos primeiros vizinhos de um sítio típico de Fe/Co. Embora o substrato de Cu adotado na referência [57] seja distinto do investigado na presente dissertação, o Cu é um metal nobre e sua interação com um aglomerado depositado é de menor importância em relação às interações existentes entre os átomos **dentro** do próprio aglomerado [40]. Ademais, pelo baixo número atômico, os efeitos relativísticos no Cu são pequenos, de forma que o acoplamento *spin*-órbita tem menor relevância neste caso. Logo, pode-se inferir que os efeitos da vizinhança nas propriedades magnéticas dos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ observados na referência [57] são, em boa aproximação, provocados pelas próprias interações entre os átomos de Fe/Co – o

que concorda com os resultados apresentados aqui. Isto sugere que o comportamento de $\langle m_l \rangle$ não é predominantemente influenciado pela presença do substrato de Pt, mas sim intrínseco à geometria, dimensionalidade e proporção de Fe do aglomerado.

Ainda conforme observado por C. Etz *et al.* [57], o momento orbital do Fe apresenta menores oscilações provocadas pela variação de sua vizinhança em comparação com o m_l^{Co} , mais sensível ao ambiente local. O mesmo comportamento foi verificado nos cálculos realizados para as nanoestruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, e é apresentado na Fig. 4.16. Nela, os pontos em preto representam os valores de m_l para o Co na posição 1 dentro do trímero (Co_1); já os pontos em vermelho caracterizam os momentos orbitais para o Fe ocupando a mesma posição (Fe_1). Assim, as variações em $m_l^{\text{Fe,Co}}$ são essencialmente devidas à substituição dos outros dois átomos no trímero. Devido à simetria do *cluster* triangular (grupo D_3), as configurações {1B,1C} e {2B,2C}, definidas na Fig. 4.16, apresentam o mesmo valor de momento orbital individual. Tratam-se, portanto, de estruturas equivalentes sob a perspectiva do átomo de Fe/Co selecionado.

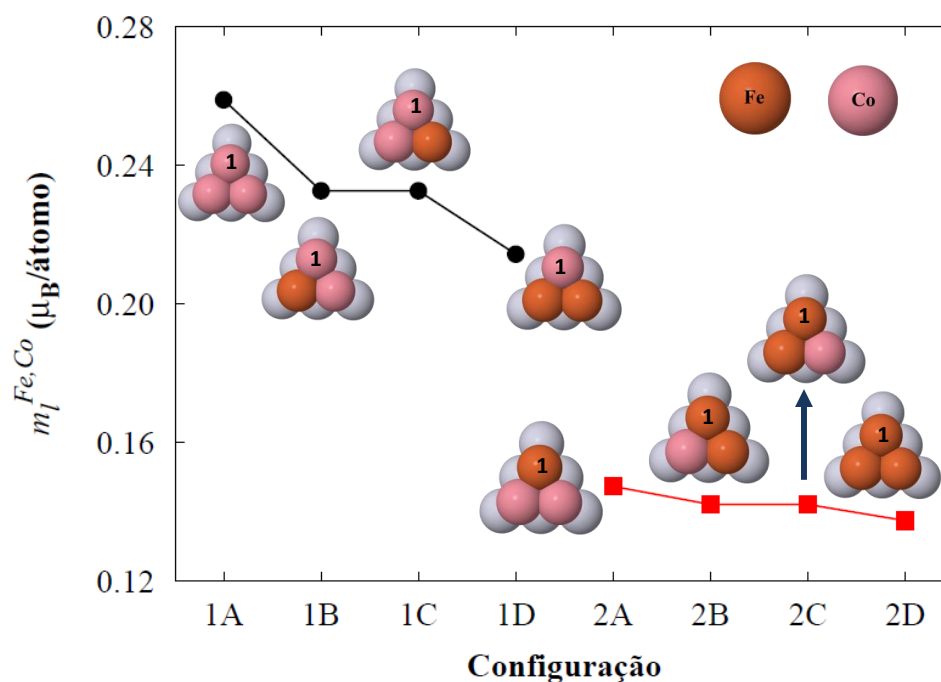


Figura 4.16: Momentos magnéticos orbitais de átomos de Co (em preto) e Fe (em vermelho) na posição 1 dos aglomerados triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN. As configurações foram agrupadas em dois conjuntos separados (1A–1D e 2A–2D), dependendo de qual elemento ocupa a posição 1; assim, sua nomenclatura não segue o mesmo padrão da Fig. 4.6.

Em 1990, Ebert *et al.* [170] propuseram um modelo, desenvolvendo teoria de perturbação de primeira ordem na interação *spin*-órbita, no qual o momento orbital é

proporcional à diferença entre as densidades locais de estados $d\ spin\uparrow$ e $d\ spin\downarrow$ no nível de Fermi. Isto equivale escrever o seguinte:

$$m_l = \langle L_z \rangle \approx -\xi \left[n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F) \right] \quad (4.3)$$

onde $\xi \equiv \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$ é fator de *strenght* do ASO (**Seção 2.4**), e $n_{\sigma}(E_F)$ simboliza a LDOS de elétrons com $spin\ \sigma \equiv \uparrow, \downarrow$ em E_F . Söderlind *et al.* [48], em concordância com o resultado de Ebert, igualmente alertaram para a importância do preenchimento⁷ da banda d na determinação dos momentos orbitais de ferromagnetos *bulk*. Pelas **Figs. 4.10 e 4.12**, e a partir da discussão exposta anteriormente, sabe-se que as sub-bandas majoritárias tanto do Fe quanto do Co nos aglomerados encontram-se totalmente preenchidas (pequena contribuição dos estados $3d\uparrow$ no nível de Fermi), de maneira que a **Eq. 4.3** pode ser reescrita, sem perda de generalidade, como $m_l \approx \xi n_{\downarrow}(E_F)$. A validade deste modelo foi testada por Cabria *et al.* [171] para átomos $5d$ adsorvidos em Ag(001), gerando bons resultados qualitativos e descrevendo satisfatoriamente a tendência dos valores calculados de momento orbital para estes sistemas.

O modelo proposto por Ebert *et al.* mostra-se bastante útil na explicação não apenas das diferenças verificadas entre os $\langle m_l \rangle$ individuais do Fe/Co, cujos valores encontrados são $\langle m_l \rangle^{Co} = 0,39 \mu_B/\text{átomo}$ e $\langle m_l \rangle^{Fe} = 0,17 \mu_B/\text{átomo}$, bem como do fato de se caracterizarem como quantidades superiores às das monocamadas de $Fe_xCo_{1-x}/Pt(111)$ ($m_l^{Co} = 0,31 \pm 0,06 \mu_B/\text{átomo}$, e $m_l^{Fe} = 0,14 \pm 0,02 \mu_B/\text{átomo}$) [49] e dos respectivos materiais *bulk* ($m_l^{Co} = 0,078 \mu_B/\text{átomo}$, e $m_l^{Fe} = 0,043 \mu_B/\text{átomo}$) [49]. Finalmente, explica também a acentuada sensibilidade do $\langle m_l \rangle^{Co}$ com o ambiente atômico (tipo de vizinhança) no qual o Co está inserido.

A existência de um elétron de valência a mais no Co em relação ao Fe popula sua sub-banda minoritária ($3d\downarrow$), pois seus estados majoritários ($3d\uparrow$) encontram-se totalmente preenchidos até o nível de Fermi. Ao mesmo tempo, o número de coordenação reduzido nos trímeros e o elevado *splitting* entre as sub-bandas do Fe – responsável, por exemplo, por maiores momentos magnéticos de *spin* nestes sítios [48] – causam o estreitamento da banda d e um aumento na LDOS próxima à energia de Fermi dos átomos de Co em relação aos átomos de Fe, de maneira que E_F intersecta uma seção do pico na sub-banda $3d\downarrow$ da LDOS do Co (**Fig. 4.12**). Ao contrário, para os átomos de Fe a energia de Fermi passa sobre uma região de baixa LDOS na sub-banda minoritária (**Figs. 4.10 e 4.12**). Assim, se $m_l \approx \xi n_{\downarrow}(E_F)$ (aproximação da **Eq. 4.3**), então a maior densidade local de estados $spin\downarrow$ do Co em E_F induz um momento orbital médio maior para este elemento quando comparado ao Fe. Isso explica o fato de que $\langle m_l \rangle^{Co} > \langle m_l \rangle^{Fe}$.

⁷Leia-se o *preenchimento* de uma banda como a diminuição da concentração de buracos.

Por outro lado, o aumento na concentração de Fe (x) no aglomerado e a considerável hibridização entre as bandas d dos átomos de Fe/Co provocam uma redistribuição da carga na sub-banda $3d\downarrow$ do Fe para o(s) átomo(s) de Co vizinho(s), principalmente nas regiões mais próximas do nível de Fermi, que concentram as maiores densidades de estados locais no trímero compacto de Fe puro (**Fig. 4.10 (a)**). Perceba que, na **Fig. 4.10 (b)** entre $\Delta E = (E - E_F) \approx -0,15\text{ Ry}$ e $\Delta E = 0\text{ Ry}$ (isto é, próximo a E_F), a função que descreve a LDOS da sub-banda minoritária do Fe tem um formato diferente quando comparada com o mesmo intervalo na **Fig. 4.10 (a)**. Explicitamente, a ocupação eletrônica calculada da sub-banda \downarrow do Fe passa de 1,890 elétrons no trímero compacto de $\text{Fe}_{1,00}\text{Co}_{0,00}/\text{Pt}(111)$ para 1,826 elétrons no trímero correspondente de $\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,67}/\text{Pt}(111)$. Paralelamente, a ocupação da sub-banda minoritária para os átomos de Co varia de 2,990 elétrons no trímero de $\text{Fe}_{0,00}\text{Co}_{1,00}/\text{Pt}(111)$ para 3,043 elétrons no trímero de $\text{Fe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}/\text{Pt}(111)$. Assim, a diferença entre o número de ocupação nas duas situações é de $\approx -0,06$ elétron na sub-banda minoritária do Fe, e $\approx +0,05$ elétron no caso do Co, ambos resultantes do aumento da concentração de Fe. Estas variações sugerem essencialmente a transferência de carga de um elemento a outro. Portanto, como pela proposta de Ebert *et al.* o valor de m_l de um determinado sítio é proporcional a $n_{\downarrow}(E_F)$, as transferências de carga ocorridas nas sub-bandas \downarrow do Fe/Co influenciam de maneira não-desprezível o momento orbital – ou seja, há, agora, uma influência do *ambiente* em m_l .

Em semelhança ao verificado para uma monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Rh}(001)$ no estado ferromagnético [172], a hibridização entre os estados na liga de Fe–Co leva à formação de um pico estreito (relativo ao Fe) sobreposto a um pico mais largo (relativo ao Co) na sub-banda minoritária da LDOS acima da energia de Fermi. Uma estrutura similar pode ser observada na **Fig. 4.12**⁸. Sua origem pode ser atribuída ao fato de que os orbitais do Fe e do Co não estão no mesmo nível de energia, favorecendo a redistribuição de carga do Fe para o Co entre os estados $3d\downarrow$ de ambos com o aumento de x . Apesar de a ocupação eletrônica na sub-banda minoritária dos átomos de Co se elevar com a adição de Fe no aglomerado, esta variação não é suficiente para mudar de maneira significativa os valores dos momentos magnéticos de *spin* individuais do Co, corroborando com a conclusão anterior sobre a *independência* de $\langle m_s \rangle^{\text{Fe,Co}}$ em relação à proporção de Fe, dado que ela representa cerca de 2% da ocupação eletrônica original de $3d\downarrow$ nos átomos.

⁸Por se tratar de uma monocamada (sistema 2D), o alargamento dos picos na sub-banda minoritária dos átomos de Co, na referência [172], é mais visível em comparação ao mostrado pela **Fig. 4.12**, dado o maior número de coordenação por sítio neste caso. Cabe lembrar que este efeito só é possível graças à quebra de simetria de inversão do sistema 2D, suficiente para induzir o preenchimento das sub-bandas majoritárias dos átomos $3d$.

A presença de uma maior quantidade de Fe e a consequente transferência de carga de um elemento a outro induzem um pequeno deslocamento (*shift*) para maiores energias da sub-banda minoritária do Co (**Fig. 4.17**), junto a um alargamento do pico nesta região. Isto provoca a redução $n_{\downarrow}(E_F)$ para o Co em relação ao trímero puro (constituído de 100% de Co), diminuindo o momento magnético orbital individual destes átomos. Estes efeitos são amplificados pela consideração da correção de polarização orbital nos cálculos. Por sua vez, as menores oscilações do m_l^{Fe} observadas na **Fig. 4.16** com o ambiente local resultam do fato de o nível de Fermi passar, em todos os casos observados, por um valor pequeno da densidade local de estados minoritários no Fe. Com a finalidade de comparar as mudanças nas densidades de estados, as LDOS de sítios selecionados de Co (posição 1) nos trimeros compactos de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$, $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$, e de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$, com 6 NN, são apresentadas na **Fig. 4.17**. A partir destes resultados, verifica-se que os momentos orbitais médios das configurações ilustradas na **Fig. 4.6** diminuem com o acréscimo da concentração de Fe devido a duas causas concomitantes: **(i)** a redução proporcional de \bar{m}_l quanto maior for a concentração de Fe x , haja vista que $\langle m_l \rangle^{\text{Fe}} < \langle m_l \rangle^{\text{Co}}$; **(ii)** a reorganização eletrônica nas sub-bandas minoritárias dos átomos de Co, que depende *não-linearmente* com a quantidade de Fe vizinhos, portanto sendo a principal responsável pelo decaimento **não-linear** de \bar{m}_l demonstrado pela **Fig. 4.13**. Note que, se o fator **(i)** atuasse sozinho no trímero de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, o aumento ou a diminuição de x provocaria uma variação linear de \bar{m}_l pela definição da média ponderada na **Eq. 4.2**; é exatamente isso que ocorre no caso de \bar{m}_s . Entretanto, os trimeros estão também sujeitos ao fator **(ii)**, e a elevada inclinação do pico da LDOS do Co na região de E_F (**Fig. 4.17**) indica uma sensibilidade de $n_{\downarrow}(E_F)$ ($\sim m_l$) a qualquer deslocamento da curva em direção a maiores ou menores energias. Nos arranjos compactos entra um fator decisivo para a mudança do comportamento de \bar{m}_l : a **organização espacial** dos sítios atômicos, que força a existência de diferentes tipos (ou intensidades) de hibridização entre os estados. Como pode ser observado na referência [36] ou na **Fig. 4.13** (pontos em amarelo), os nanofios de Fe–Co manifestam um decrescimento **linear** do momento orbital médio em função do aumento da concentração de Fe nas nanoestruturas. Neles, a organização espacial em uma *única* direção é responsável por este comportamento.

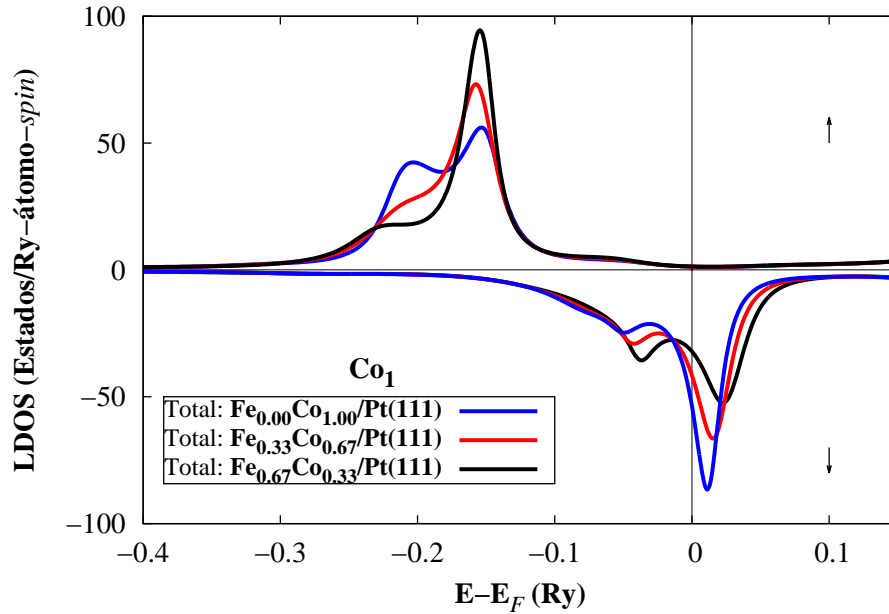


Figura 4.17: LDOS totais dos átomos de Co selecionados (posição 1, seguindo o padrão definido na Fig. 4.5) nos *clusters* de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$, $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$ e de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$, com 6 NN. As setas \uparrow e \downarrow representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente.

Šipr *et al.* [163] verificaram teoricamente (via métodos *ab initio*), por exemplo, um decaimento monotônico do momento de *spin* de *clusters* de $\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ em função do número de primeiros vizinhos de Co, mas uma diminuição não-linear de \bar{m}_l sob as mesmas condições. Ou seja, a hibridização Co-Co, estimulada pela formação de aglomerados *quasi-2D*, dá origem a um efeito semelhante ao observado na Fig. 4.13. Seria de se esperar, a princípio, uma diminuição proporcional do momento orbital com o número de coordenação – tal qual a discussão desenvolvida em torno de \bar{m}_s . No entanto, este comportamento não-linear de \bar{m}_l nos sistemas de Co_n , à luz do modelo de Ebert *et al.* [170], decorre da própria variação desproporcional de $n_{\downarrow}(E_F)$ com o número de vizinhos. Como já mencionado, o nível de Fermi passa pelo pico na LDOS minoritária do Co, e qualquer deslocamento (*shift*) ou mudança na sua largura produz uma variação não-linear da ocupação eletrônica da sub-banda minoritária em E_F , característica do formato da função que descreve a densidade local de estados nesta região (Fig. 4.17). Os resultados para *clusters* de Fe/Co depositados em Ag(001), obtidos por Cabria *et al.* [171], também corroboram com a análise desenvolvida anteriormente.

Finalmente, a redução do momento orbital do *bulk* em comparação aos valores verificados para os *nanoclusters* tem origem nos distintos preenchimentos dos orbitais

d entre estes dois sistemas, havendo estados eletrônicos mais **localizados** nos aglomerados, pelo número médio de coordenação reduzido. Esta localização produz um aumento da densidade de estados minoritários na energia de Fermi (pico), e, em consequência da Eq. 4.3, eleva o valor esperado do momento orbital d nas estruturas *quasi*-2D. Isto pode ser claramente observado nas Figs. 4.18 (a) e (b), que ilustram as LDOS projetadas por orbital relativas ao Co_1 do trímero triangular de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$ e ao Co bulk (FCC), para o qual foi adotado o parâmetro de rede experimental $a = 3,548 \text{ \AA}$ [173]. O cálculo do Co bulk na estrutura cristalina FCC foi escolhido por representar a organização dos átomos de Co quando depositados nos sítios *hollow* ideais da superfície de $\text{Pt}(111)$. No *bulk*, a presença de vizinhos nas três direções alarga as curvas de LDOS de todas as projeções por orbital da banda d (Fig. 4.18 (b)).

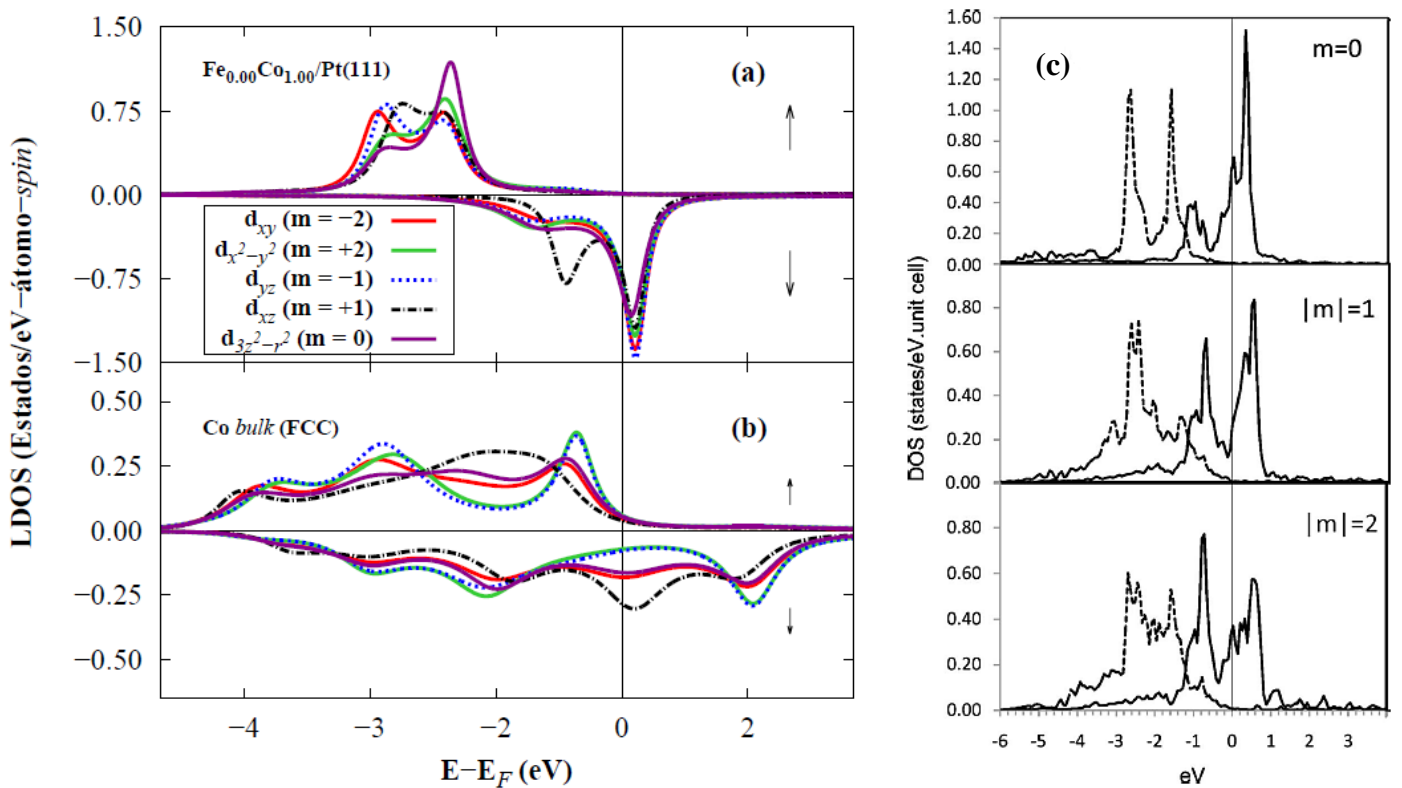


Figura 4.18: LDOS projetadas por orbital canônico d_a dos átomos de Co selecionados dos sistemas: (a) $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN; (b) Co bulk (FCC); (c) monocamada de $\text{Co}/\text{Pt}(111)$ [14]. Em (c), as linhas sólidas (pontilhadas) representam as densidades de estados minoritários (majoritários) dos elétrons d . As setas \uparrow e \downarrow em (a) e (b) representam as sub-bandas eletrônicas majoritária e minoritária, respectivamente.

Até agora, a sensibilidade de m_l com o ambiente local (ou com a mudança de dimensionalidade do sistema, que aumenta ou reduz o número de coordenação nos sítios) foi analisada sob o ponto de vista de deslocamentos na curva de LDOS para o orbital d total em direção a maiores ou menores energias. Uma continuidade natural

é, portanto, verificar quais as respectivas projeções ($d_{3z^2-r^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$) mudam com a alteração da dimensão do sistema. Comparando os resultados para o Co *bulk* (FCC) e para o trímero triangular de Co puro com o obtido teoricamente por Lehnert *et al.* [14] para a monocamada de Co/Pt(111) (e reproduzido na Fig. 4.18 (c)), nota-se que as projeções responsáveis pela ligação fora do plano ($\{d_{3z^2-r^2}, d_{xz}, d_{yz}\}$, ou com $m = 0$ e $|m| = 1$ ⁹, respectivamente) **não** são drasticamente alteradas com a mudança de dimensão 2D (Fig. 4.18 (c)) \rightarrow *quasi*-2D (Fig. 4.18 (a)). Isto é, algumas características gerais são preservadas com esta mudança de dimensionalidade: tanto na monocamada de Co/Pt(111) como no trímero triangular de Co puro na mesma superfície, por exemplo, o nível de Fermi passa por um pico na LDOS *spin* \downarrow (estados minoritários) da projeção $d_{3z^2-r^2}$ ($m = 0$). Além disso, é possível verificar a formação de um pico com menor amplitude na sub-banda minoritária relativa à projeção d_{xz} ($m = 1$), na região abaixo de E_F (de estados ocupados), entre $\Delta E \approx 0$ e $\Delta E \approx -1$ eV $\approx -0,07$ Ry. Trata-se de uma estrutura específica tanto da monocamada quanto do trímero de Co₃/Pt(111).

Por outro lado, as projeções encarregadas das ligações no plano ($\{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$, ou com $|m| = 2$) apresentam mudanças consideráveis na transição 2D (monocamada) \rightarrow *quasi*-2D (trímeros compactos), resultando em uma banda mais alargada na densidade de estados minoritários para a monocamada de Co/Pt(111), mais próxima da obtida para o sistema *bulk*. Isto significa dizer que as **projeções** $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} são as mais sensíveis à mudança de dimensionalidade monocamada \rightarrow trímero. Por extensão, a transformação de aglomerados compactos em nanofios deve, notadamente, modificar as densidades de estados nestas projeções do orbital d no plano. Assim, é possível sugerir que a tendência de \bar{m}_l em função da proporção de Fe observada para a transição *quasi*-2D (trímeros) \rightarrow *quasi*-1D [36] (nanofios de Fe_xCo_{1-x}) passa de linear para não-linear estritamente decrescente (Fig. 4.13) como uma consequência indireta das mudanças nas densidades locais de estados das projeções $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . É importante alertar, porém, que esta análise está associada à direção (111) da superfície, podendo não ser equivalente para outras direções de crescimento.

O modelo perturbativo de Ebert *et al.* [170] também pode ser empregado para explicar de maneira qualitativa o elevado momento orbital induzido na primeira vizinhança de Pt ($\langle m_l \rangle^{\text{Pt}} = 0,04 \mu_B/\text{átomo}$). Ainda que menor quando comparado aos momentos orbitais médios dos átomos de Fe/Co nos aglomerados estudados, $\langle m_l \rangle^{\text{Pt}}$ é superior aos valores encontrados para os primeiros vizinhos de *clusters* de Fe_n ou Co_n depositados em Ir(111) e Au(111) ($m_l^{\text{Ir}} \approx 0,007 \mu_B/\text{átomo}$, e $m_l^{\text{Au}} \approx 0,004 \mu_B/\text{átomo}$ [41]). Ademais, apresenta a mesma ordem de grandeza de outros sistemas metálicos de baixa dimensionalidade, como nanofios finitos de Mn_n/Fe(001) [28, 37]. De fato, um dos motivos para este momento orbital elevado é a verificação da Pt como substrato **fortemente**

⁹Aqui e doravante, m sem índice simboliza o número quântico magnético.

polarizável, que está relacionada à sua alta susceptibilidade magnética, analisada qualitativamente segundo o modelo qualitativo de Stoner na **Seção 4.1**.

Na referência [174], é possível obter o valor do parâmetro de *spin*-órbita para os estados *d* da Pt: $\xi_d \approx 0,074 \text{ Ry}$, deduzido a partir de cálculos baseados no método LMTO–ASA [133] (**Seção 3**). Este valor é próximo do calculado para o Au ($\xi_d \approx 0,078 \text{ Ry}$), mas elevado em comparação aos obtidos para o Pd ($\xi_d \approx 0,022 \text{ Ry}$) e para a Ag ($\xi_d \approx 0,023 \text{ Ry}$) [174], como esperado, devido ao seu menor número atômico [54]. A baixa polarizabilidade do Au [175] induz uma pequena variação entre as densidades de estados no nível de Fermi quando sistemas metálicos ferromagnéticos são adsorvidos, de maneira que a quantidade $n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)$ permanece pequena neste caso. O mesmo ocorre com uma nanoestrutura *3d* depositada em Ir [41], também devido à sua baixa polarizabilidade. No caso do Pd, por outro lado, apesar de apresentar altos valores de LDOS em E_F [146], limita-se à reduzida importância dos efeitos relativísticos atrelada a seu baixo número atômico, resultando em pequenos valores de momento orbital nos átomos de superfície: para nanoestruturas de Cr em Pd(111), uma investigação prévia via RS–LMTO–ASA obteve $\langle m_l \rangle^{\text{Pd}} \approx 0,004 \mu_B/\text{átomo}$ [176]. Assim, a Pt é um dos (poucos) metais de transição que associa um elevado parâmetro de *spin*-órbita com uma alta susceptibilidade magnética, demonstrando consideráveis valores de momento orbital (e também de momentos de *spin*) na primeira vizinhança dos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, pela **Eq. 4.3**. A **Tabela 4.4** demonstrou uma variação não-desprezível da ocupação eletrônica nos átomos de Pt (sobretudo na sub-banda majoritária), estimulada pela presença de um conjunto maior de átomos de Co no *cluster*. Ademais, ao comparar as situações do substrato livre com a de um único átomo de Co depositado (adátomo), nota-se que a ocupação na sub-banda majoritária dos primeiros vizinhos em Pt(S) aumenta em 0,14 elétron, corroborando com os resultados anteriores. Os cálculos das nanoestruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ realizados aqui apresentam um momento orbital da Pt **paralelo** ao seu momento de *spin*, em concordância com a referência [41].

4.2.1.2 Efeitos da relaxação estrutural nos momentos magnéticos

É sabido na literatura que, em sistemas reais, as estruturas estão sujeitas à tensões resultantes dos distintos parâmetros de rede associados aos materiais depositados e ao substrato hospedeiro [177]. Por exemplo, entre o Fe e o Co há uma discrepância de $\approx 10\%$ relativa às distâncias de primeiros vizinhos nos respectivos materiais *bulk* [49], diferentes também da distância característica vinculada à Pt *bulk* (FCC). Essas tensões dão origem a alterações nas distâncias entre os sítios em comparação à situação ideal, que visam a minimização das forças de natureza repulsiva entre os átomos. Dessa maneira, a consideração de **relaxações** estruturais nos cálculos é um ponto importante

para a obtenção das propriedades magnéticas mais próximas possíveis da situação real do sistema investigado.

Em geral, as superfícies (111) da rede FCC não apresentam percentuais significativos de relaxação, uma vez que são densamente empacotadas – em especial para o substrato de Pt [178]. Estudos teóricos e experimentais anteriores revelaram pequenas relaxações para a primeira camada da superfície livre de Pt (Pt(S)), de +1,3% [179] e +1,1% [180] na direção contrária (*outward*) à camada subjacente (Pt(S – 1)). Deste modo, justifica-se, em parte, o fato de a consideração do substrato ideal levar a excelentes resultados qualitativos para o comportamento e para a magnitude dos momentos magnéticos nos *clusters* de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. No caso de átomos de Fe/Co depositados em Pt, a tendência é oposta: existem fortes evidências de sua *aproximação* em direção ao substrato (relaxação *inward*) [153, 178] nos sistemas reais. Portanto, para uma investigação mais completa dos sistemas que incluem os aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, foram realizados cálculos nos quais **todos** os átomos dos aglomerados aproximam-se perpendicularmente da superfície em até 2% da separação ideal, ou seja, cuja distância dos átomos de Fe/Co com a camada Pt(S) é diminuída para 98% da distância ideal.

Em semelhança às referências [172, 181], é conveniente definir a relaxação relativa entre os sítios *i* e *j* como

$$\Delta d_{ij} = \left(\frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \right) \times 100\% \quad (4.4)$$

onde d_0 representa a distância ideal entre dois planos adjacentes da família (111) no *bulk* de Pt (FCC), ou 2,264 Å. A partir desta definição, naturalmente $\Delta d_{ij} < 0$ representa uma relaxação *inward* (em direção à camada adjacente, diminuindo d_0), enquanto $\Delta d_{ij} > 0$ indica uma relaxação *outward*. Assim, no presente trabalho, foram consideradas as situações nas quais $\Delta d_{ij} = 0\%$ (situação ideal), -1% ou -2% para os trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. Cabe lembrar que, por se tratar de um cálculo no espaço real, a relaxação é feita de modo que os arquivos de entrada contendo as posições (x, y, z) dos átomos de Fe/Co são modificados de maneira a incluir as diminuições de 1% ou 2% de d_0 no eixo *z*. Em todos os casos estudados, **não** se observaram diferenças substanciais nos momentos magnéticos de *spin* e orbitais dos átomos de Fe e Co. Efetivamente, a variação dos momentos orbitais manteve-se sempre abaixo de $0,05 \mu_B/\text{átomo}$, ao passo que o momento de *spin* apresentou diferenças ainda menores, da ordem de $10^{-3} \mu_B/\text{átomo}$. Em particular, se o valor de m_s está relacionado à diferença entre as ocupações eletrônicas nas sub-bandas, sua variação irrelevante como função da aproximação do *cluster* em direção à superfície demonstra que neste regime ($|\Delta d_{ij}| \leq 2\%$), essencialmente, não há transferência substancial de carga por hibridização entre os estados $3d - 5d$.

Para relaxações *inward* de maior magnitude, tais como na referência [153] ($\Delta d_{ij} \approx -24,4\%$), maiores efeitos desta hibridização podem ser observados, e o momento magnético de *spin* de um adátomo de Co/Pt(111) diminui cerca de $0,15 \mu_B$ ao mesmo tempo que um primeiro vizinho de Pt tem seu m_s aumentado em $\approx 0,09 \mu_B$. Entretanto, relaxações desta magnitude levam a situações não-realísticas. Como não há, em boa aproximação, diferenças nas ocupações n_\uparrow e n_\downarrow até $\Delta d_{ij} = -2\%$, a variação verificada para m_l sugere que alguns estados $3d\downarrow$ acumulam-se mais próximos de (e na própria energia) E_F , talvez influenciados pela relativamente elevada densidade de estados das camadas superiores da Pt(111) (Fig. 4.3). As Figs. 4.19 (a) e (b) exibem as curvas de \bar{m}_s e \bar{m}_l , nesta ordem, dos casos relaxados e não-relaxados de trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN. Apesar de os cálculos de relaxação não terem se estendido aos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$, espera-se que as conclusões obtidas para os trímeros compactos devam se repetir para as cadeias atômicas, especialmente motivado pelos resultados da referência [36], que realizaram cálculos com relaxações *inward* de até 4%. A relativa invariância dos momentos magnéticos frente à relaxação estrutural garantem a validade das tendências de \bar{m}_s e \bar{m}_l observadas anteriormente.

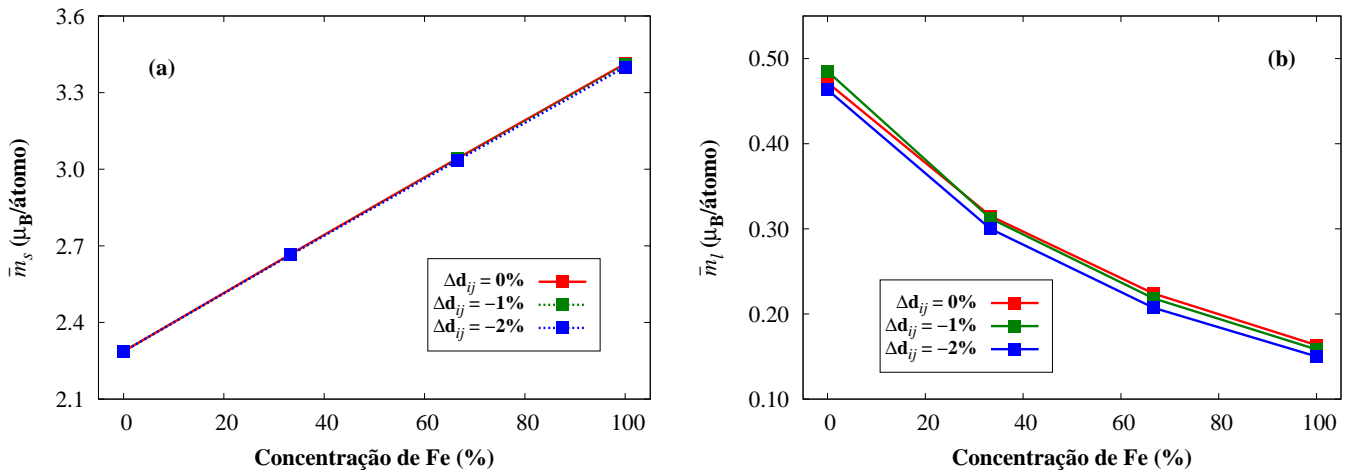


Figura 4.19: Momentos magnéticos médios calculados em função da concentração de Fe (x) para os casos relaxados ($\Delta d_{ij} = -1\%$, -2%) e não-relaxado ($\Delta d_{ij} = 0\%$) dos trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 6 NN: (a) de *spin*; (b) orbitais. As linhas contínuas/pontilhadas são guias para os olhos.

4.2.1.3 Análise das interações de troca (\mathcal{J}_{ij})

Na Seção 4.2.1.1, toda a investigação do magnetismo nos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ baseou-se no seu estado colinear e ferromagnético (FM). Entretanto, não necessariamente este caracteriza o estado magnético fundamental dos aglomerados. Isso porque

a quebra de simetria de inversão e a presença de um substrato podem induzir desvios no ordenamento magnético do sistema em relação ao que já é conhecido para o mesmo material *bulk*. Além disso, estes fatores podem inclusive influenciar a existência de um estado não-colinear de menor energia, como será discutido mais adiante. Um exemplo se dá para sistemas de Fe. No Fe *bulk* (BCC), sabe-se que o estado a $T = 0K$ é FM [54]. Entretanto, há fortes indícios experimentais que a monocamada de Fe/Pt(111) apresente uma estrutura complexa de *spin*, com um ordenamento predominantemente AFM [49].

A confiabilidade dos valores de \mathcal{J}_{ij} obtidos via RS-LMTO-ASA pode ser analisada a partir da comparação com os resultados teóricos e, sobretudo, experimentais disponíveis na literatura. Antes de prosseguir com esta comparação, porém, cabe aqui diferenciar dois tipos de parâmetros de troca: \mathcal{J}_{ij} (já introduzido), e \mathcal{J}_{ij}^* . A Hamiltoniana de Heisenberg pode ser escrita de pelo menos duas formas distintas:

$$\mathcal{H}_{exc} = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j) = - \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij}^* (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (4.5)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}_{i,j}$ representam os vetores unitários associados à direção do momento magnético local. Assim, as magnitudes dos *spins* $\mathbf{S}_{i,j}$ são absorvidas em \mathcal{J}_{ij} na primeira definição, e explícitas na segunda, escrita sob a forma da Eq. 2.2. Logo, para um sistema com simetria tal que a igualdade $|\mathbf{S}_i| = |\mathbf{S}_j| = S$ seja válida, a relação entre as duas representações de parâmetro de Heisenberg (\mathcal{J}_{ij} e \mathcal{J}_{ij}^*) é simples: $\mathcal{J}_{ij}^* \equiv \frac{\mathcal{J}_{ij}}{S^2}$. Como observado por Bezerra-Neto *et al.* [31], no formalismo adotado por Liechtenstein *et al.* [80], e empregado no método RS-LMTO-ASA para o cálculo do acoplamento de troca entre pares de átomos, o parâmetro de Heisenberg **incorpora** as magnitudes dos *spins*.

Nesse contexto, toma-se o caso do dímero de Fe/Pt(111), ou $\text{Fe}_2/\text{Pt}(111)$ (Fig. 4.20). Utilizando a segunda definição (que envolve \mathcal{J}_{ij}^*), Balashov *et al.* [182] encontraram experimentalmente para o $\text{Fe}_2/\text{Pt}(111)$ a constante efetiva de troca $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^* = (16 \pm 1) \text{meV}$. Por se tratar de um dímero, é razoável considerar $\mathbf{S}_{\text{Fe}_1} = \mathbf{S}_{\text{Fe}_2} \equiv \mathbf{S}_{\text{Fe}}^{10}$. Por sua vez, $|\mathbf{S}_{\text{Fe}}|$ pode ser calculado a partir do momento magnético de *spin* do Fe de referência, já que $m_s^{\text{Fe}} = g_s S_{\text{Fe}} \approx 2S_{\text{Fe}}$. Os resultados obtidos via cálculos de primeiros princípios para o dímero de Fe depositado em Pt(111), sem considerar relaxações estruturais, são: $m_s^{\text{Fe}} = 3,56 \mu_B/\text{átomo}$, e $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}} = 62,3 \text{meV}$ (em conformidade com a referência [31]), com os quais é possível encontrar $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^* \approx 19,7 \text{meV}$. Percebe-se, portanto, uma excelente concordância com o valor experimental, levando-se em conta as aproximações empregadas no método (Capítulo 3) – em particular a ASA.

¹⁰De fato, os momentos de *spin* dos dois átomos de Fe obtidos são $m_s^{\text{Fe}_1} = m_s^{\text{Fe}_2}$, o que valida a proposição do texto.

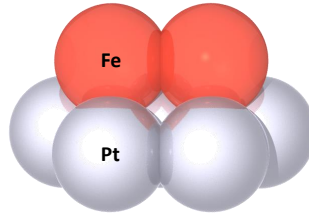


Figura 4.20: Representação do sistema de $\text{Fe}_2/\text{Pt}(111)$, considerando-se apenas os primeiros vizinhos não-equivalentes de Pt incluídos no cálculo. As esferas cinzas e laranjas representam, respectivamente, os átomos de Pt e de Fe.

Para os sistemas de Co, Sabiryanov *et al.* [183] obtiveram por cálculos *ab initio* de espaço recíproco que $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} \approx 29,1 \text{ meV}$ para o dímero $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$, utilizando o mesmo formalismo de Liechtenstein *et al.* [80]. O resultado via RS-LTMO-ASA neste caso foi de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 50,0 \text{ meV}$. Esta diferença pode estar associada ao fato de, na referência [183], os autores não terem levado em conta a interferência das supercélulas adjacentes na estrutura eletrônica do sistema principal. Isto também foi verificado por Šipr *et al.* [163], que obtiveram um valor parecido ($\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 55,0 \text{ meV}$) ao encontrado aqui para o acoplamento de troca no dímero de Co em Pt(111).

Logo, a fim de investigar se há acoplamento FM ou AFM entre primeiros vizinhos de Fe/Co nos trímeros, a princípio foram calculados os parâmetros de troca entre os pares de átomos Fe-Fe, Co-Co, Fe-Co, Co-Pt, e Fe-Pt, considerando-se todas as estruturas triangulares com 6 NN (Fig. 4.5 (a)). Em concordância com as referências [36, 183], os momentos de *spin* dos primeiros vizinhos de Co sempre se apresentaram **fortemente ferromagnéticos**. Definindo $\bar{\mathcal{J}}_{\text{At1-At2}}$ como a média aritmética dos parâmetros de troca entre os átomos genéricos At1 e At2, obtidos nas várias situações com diferentes posições internas e proporções de Fe/Co, então $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}} \approx 36,2 \text{ meV}$, o que indica naturalmente um ordenamento FM no par Co-Co de vizinhos mais próximos. A mesma tendência foi observada para os pares de vizinhos mais próximos de Fe-Fe e Fe-Co, já que $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}} \approx 52,6 \text{ meV}$ e $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Co}} \approx 48,5 \text{ meV}$, respectivamente. É interessante notar que $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Co}}$ caracteriza-se como um valor intermediário, particularmente mais perto de $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}}$. Como exemplos de ordens de grandeza de \mathcal{J}_{ij} entre primeiros vizinhos para sistemas *bulk*, pode-se citar $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}} \approx 19,5 \text{ meV}$ para o Fe (BCC) e $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} \approx 14,8 \text{ meV}$ para o Co (FCC) [184]. Nanofios de $\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ ($n \geq 3$), como os estudados por Igarashi [37], apresentam valores de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$ cerca de 40% menores entre os primeiros vizinhos de Co ($\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} \approx 30 \text{ meV}$) quando comparados ao caso do dímero de Co/Pt(111) ($\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 50,0 \text{ meV}$), especialmente influenciados pelo maior número médio \bar{N} de coordenação. De fato, considerando o nanofio de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$, o Co interno na cadeia acopla-se FM com seus vizinhos com magnitude de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 36,3 \text{ meV}$, em concordância com a referência [37]. Isto sugere que, além do momento magnético

orbital, o **ambiente local** também influi sensivelmente na intensidade de \mathcal{J}_{ij} . Borne-
mann *et al.* [41] concluíram que, em particular para os aglomerados de Fe puro, os
valores de \mathcal{J}_{ij} aumentam significativamente quando seus átomos possuem (em média)
um menor número de coordenação. Este comportamento é, em parte, relacionado ao
aumento dos momentos magnéticos locais de *spin* nestes sistemas em comparação aos
casos de maior dimensionalidade, embora esta dependência não seja linear [163].

Nos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, os parâmetros de troca médios $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}}$, $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Co}}$,
e $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}}$ rapidamente decaíram para valores mais baixos com as interações entre os se-
gundos vizinhos mais próximos no plano, neste caso ($d_3 = 5,54\text{\AA}$). Por simplicidade,
denota-se aqui $\mathcal{J}_{ij}^{(1)}$ o acoplamento de troca entre **primeiros** vizinhos, e $\mathcal{J}_{ij}^{(2)}$ o acopla-
mento entre **segundos** vizinhos. Assim, na cadeia de Co puro, por exemplo, nenhum
dos parâmetros de troca foi calculado com um valor negativo. A única exceção foi
o trímero linear (nanofio) de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, cujos acoplamentos $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)}$ e $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$
entre primeiros e segundos vizinhos de Fe (nesta ordem) foram: $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)} = 46,5\text{ meV}$ e
 $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)} = -6,0\text{ meV}$, onde $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$ apresenta um valor razoável frente a $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)}$. Esta ca-
racterística foi decisiva para a obtenção de um estado fundamental não-colinear nessa
estrutura (Seção 4.2.1.4). Cabe ressaltar que, no nanofio de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$ com o
átomo de Co no sítio central, a interação $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)} = -3,6\text{ meV}$ permaneceu negativa, mas
foi atenuada pela presença do Co. Existe, portanto, uma relação destes acoplamentos
com a **proporção de Fe** nos aglomerados investigados.

O caráter FM das interações entre primeiros vizinhos de $3d$ nos aglomerados de
 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ investigados aqui pode ser explicado pelo predomínio do mecanismo
chamado *double exchange* [89, 91, 185, 186], que surge pela proximidade da sub-banda
minoritária do Fe/Co com a energia de Fermi [91] – como pode ser observado nas Figs.
4.12 e 4.17. Para entender melhor o mecanismo de *double exchange*, considere, inici-
almente, um par de átomos de metais de transição vizinhos, idênticos. Para fins de
simplificação, suponha também que os elétrons neste sistema são fortemente ligados
ao átomo de origem e apresentam uma interação limitada com os estados d vizinhos,
controlada pela integral de *hopping* t . Assim, é conveniente admitir níveis discretos
(localizados) de energia, que interagem por hibridização com um *background* contínuo
de estados, em semelhança ao modelo de impurezas de Anderson (Apêndice A). Se
os estados majoritários ou minoritários de *spin* destes átomos estão próximos do nível
de Fermi (deslocado para $E_F = 0$), então a energia do nível d ocupado deve satisfazer
uma das relações $E_d \pm \Delta \approx 0$ ou $E_d \mp \Delta \approx 0$, respectivamente, onde 2Δ representa o
exchange splitting (Fig. 1.4)¹¹. Seja, portanto, a situação equivalente à calculada para
os aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$: impurezas com estados minoritários de *spin* nas

¹¹Note que o sinal de “+” ou “-” da expressão $E_d \pm \Delta \approx 0$ depende se o estado majoritário/minoritário
de *spin* aproxima-se ou afasta-se do nível de Fermi, respectivamente.

proximidades de E_F , momentos com orientação FM, e $E_d + \Delta = 0$. É importante ressaltar que os resultados anteriores mostraram uma sub-banda majoritária preenchida e essencialmente não-interagente (Tabela 4.4) tanto para o Fe como para o Co; logo, o *hopping* ocorre, em boa aproximação, entre os estados d minoritários. Esta possibilidade de *hopping* ($t > 0$) induz o desdobramento dos estados $d\downarrow$, que são levados aos níveis $E_{\pm} = E_d + \Delta \pm t = \pm t$ (autoenergias). Nessa situação, E_- deve estar ocupado e E_+ vazio, visando a minimização da energia do sistema. Ao forçar a orientação antiparalela entre os momentos de *spin* das impurezas metálicas consideradas, os níveis d ocupados de cada átomo, antes ambos minoritários, agora assumem *spins* característicos opostos, inviabilizando o *hopping* entre eles e trazendo os níveis E_- ocupados (a princípio em $E_- = -t$) para $E_F = 0$, ou seja, há um desaparecimento do desdobramento dos estados $d\downarrow$. Isto deve **custar** ao sistema uma energia t , desfavorecendo o acoplamento AFM.

Considerando não apenas níveis, mas bandas, o mecanismo de *double exchange* pode ser entendido como o ganho de energia pelo sistema em decorrência do alargamento (*broadening*) da sub-banda minoritária na região de E_F , por hibridização entre as impurezas magnéticas [185]. A Fig. 4.21 ilustra esta situação para o par Co–Co depositado em Pt(111) e mostra uma representação esquemática do modelo. Neste caso, a sub-banda majoritária está completamente preenchida e os estados $3d\downarrow$ encontram-se próximos da energia de Fermi, favorecendo o acoplamento FM. Tal como mencionado, para o sistema de $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$ calculou-se $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}} = 50,0 \text{ meV}$. Embora esta explicação tenha se desenvolvido, por simplicidade, em torno de dímeros magnéticos, a mesma é extensível para o caso de sistemas maiores – como os trímeros compactos, por exemplo.

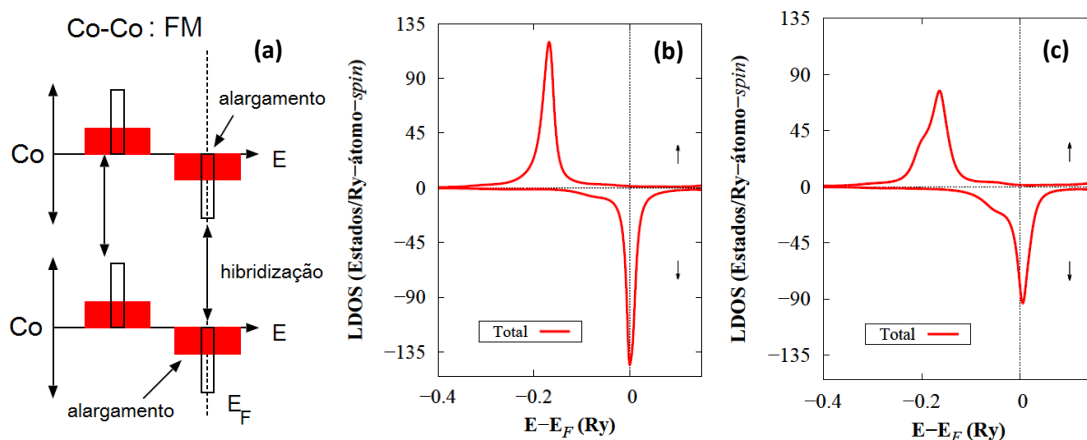


Figura 4.21: Modelo de *double exchange* para dois átomos de Co vizinhos: (a) representação esquemática, adaptada da referência [185]; (b) LDOS total para um adátomo de Co/Pt(111); (c) LDOS total para um Co típico no dímero de Co/Pt(111) [$\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$].

Quando o sistema encontra-se em uma configuração AFM, a sub-banda minoritária de uma das impurezas magnéticas encontra-se completamente preenchida, inviabilizando a interação com os estados $d\downarrow$ da impureza vizinha. Nos cálculos para os trímeros compactos de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ com configurações FM e AFM, por exemplo, observou-se que enquanto a sub-banda majoritária de um Co típico contém um total de 5,282 elétrons na situação FM do trímero, a ocupação da sub-banda minoritária do mesmo sítio de Co no caso AFM é de 5,286 elétrons. Ou seja, ao se forçar a configuração AFM de fato há um completo preenchimento dos estados $3d\downarrow$. De acordo com Mavropoulos *et al.* [91], a hibridização com o *background* contínuo de estados reduz o ganho energético total produzido pelo mecanismo de *double exchange*, embora o estado fundamental ainda dê preferência à configuração FM neste caso. A existência do *double exchange* (ferromagnético) não exclui a presença do mecanismo de *kinetic exchange* (que favorece o acoplamento AFM) [88] no sistema, e vice-versa. Portanto, ordenamento no estado fundamental depende da **competição** entre eles [91, 187].

Os valores de \mathcal{J}_{ij} também estão correlacionados com as distâncias entre os sítios atômicos i e j , e a relaxação estrutural do sistema é capaz de modificar de modo razoável as magnitudes dos parâmetros de troca. A diminuição das distâncias relativas entre os átomos altera espacialmente a hibridização entre os orbitais, sobretudo relacionada às projeções responsáveis pelas interações fora do plano (*out-of-plane*). No presente trabalho, observou-se que a relaxação estrutural *inward* de 2% ($\Delta d_{ij} = -2\%$) do trímero compacto de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ em direção ao substrato de Pt resultou na **elevação** de $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$ entre primeiros vizinhos em $\approx 5,4$ meV. No caso dos trímeros de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$, a mesma tendência foi observada, entretanto menor: a variação de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$ ficou em $\approx 2,2$ meV. É importante ressaltar, porém, que ambos mantiveram o sinal positivo, **permanecendo o estado FM** entre primeiros vizinhos Fe-Fe e Co-Co mesmo após a relaxação. Ainda que a variação dos parâmetros \mathcal{J}_{ij} com a relaxação seja inferior ao observado na referência [31] para o sistema de $\text{Fe}_2/\text{Pt}(111)$, deve-se levar em conta a elevada aproximação do substrato a que o dímero de Fe foi submetido naquele trabalho ($\Delta d_{ij} = -10\%$).

A análise da monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Rh}(001)$ [172], por exemplo, mostrou que diferentes valores de Δd_{ij} correspondem a distintos ordenamentos magnéticos (FM, AFM, FI) como mínimos locais de energia para um mesmo sistema, estabelecendo, deste modo, a estreita relação entre as características geométricas da estrutura e o acoplamento entre *spins*. Nesse sentido, também é possível citar a investigação da monocamada de Mn/Fe(110) [188], para o qual há indicações de que o sinal do parâmetro de troca $\mathcal{J}_{\text{Mn-Fe}}$ é revertido quando os átomos de Mn aproximam-se do substrato de Fe. Igarashi *et al.* [28] encontraram para um adátomo de Mn/Fe(001) que as configurações FM e AFM tornam-se quase degeneradas para uma relaxação *outward*

de 6% ($\Delta d_{ij} = +6\%$). Portanto, a relaxação pode provocar indiretamente mudanças nas interações de troca, às vezes favorecendo outros tipos de alinhamento, outras vezes apenas modificando a magnitude desta interação sem alterar o ordenamento magnético, como foi observado no caso dos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$.

Para uma investigação mais aprofundada do comportamento das interações de troca, convém examinar a curva de \mathcal{J}_{ij} como função da energia [$\mathcal{J}_{ij}(E)$]. Os valores **efetivos** de \mathcal{J}_{ij} são aqueles nos quais $E \equiv E_F$. Em outras palavras, a curva $\mathcal{J}_{ij}(E)$ é uma construção matemática, e apresenta significado físico apenas no ponto em que esta passa pelo nível de Fermi. Cardias *et al.* [186] demonstraram que, para nanofios de Mn depositadas em Ag(111) e Au(111), o aumento ou a redução do preenchimento eletrônico das sub-bandas afeta diretamente os parâmetros de troca. Sabe-se, a partir das discussões anteriores, que a interação $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$ no trímero *quasi*-1D de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ possui caráter AFM, cuja intensidade é reduzida pela presença de um átomo de Co central. Assim, uma investigação mais detalhada do papel da estequiometria na definição do acoplamento de troca nos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ deve contemplar as diferenças das funções $\mathcal{J}_{ij}(E)$ para ambos os casos. A Fig. 4.22 sugere que a inclusão do átomo de Co no sítio central **desloca** a curva $\mathcal{J}_{ij}(E)$ para a esquerda em torno da energia de Fermi. Ademais, seu comportamento basicamente linear e sua elevada inclinação ($\frac{\partial \mathcal{J}_{ij}(E)}{\partial E} \gg 0$) nesta região implicam em uma relativa facilidade de transformar os acoplamentos de AFM (FM) para FM (AFM), conduzida por pequenas alterações no preenchimento das sub-bandas $3d$. A mesma análise pode ser empregada para tentar explicar a diferença na tendência de \mathcal{J}_{ij} observada com a relaxação estrutural: tal como mencionado, na referência [31] encontrou-se uma diminuição de $\approx 35,6\%$ na magnitude das interações de troca com a aproximação de 10% do dímero de Fe em direção à superfície de Pt(111) ($\Delta d_{ij} = -10\%$), enquanto, na presente dissertação, o valor médio de \mathcal{J}_{ij} no trímero de Fe sofreu um *aumento* de $\approx 10,3\%$ para a relaxação de $\Delta d_{ij} = -2\%$. Tomando o aglomerado compacto de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ como modelo, a Fig. 4.23 indica que, além do incremento na amplitude da curva $\mathcal{J}_{ij}(E)$ nas imediações de E_F , a relaxação *inward* do aglomerado é responsável por um pequeno deslocamento para a direita desta função. Entretanto, o intervalo próximo da energia de Fermi, no domínio $(E - E_F) < 0$, também envolve uma faixa íngreme de $\mathcal{J}_{ij}(E)$, sensível à maiores deslocamentos da curva. Em outras palavras, a alteração na ocupação eletrônica dos estados $3d\downarrow$, provocada pela mudança da distância relativa do par Fe-Pt, é capaz tanto de elevar quanto diminuir o valor efetivo do acoplamento de troca entre primeiros vizinhos de Fe, dependendo do grau de aproximação com a superfície de Pt(111).

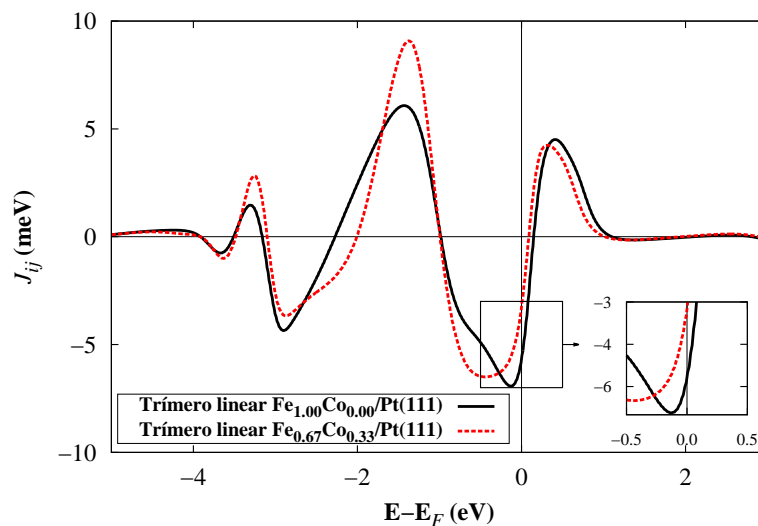


Figura 4.22: Interações de troca entre os átomos de Fe das pontas ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(2)}$) em função da energia para os trímeros lineares de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ (linha preta contínua) e de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$ (linha vermelha pontilhada). No caso do aglomerado composto, o átomo de Co foi simulado ocupando a posição central do *cluster*.

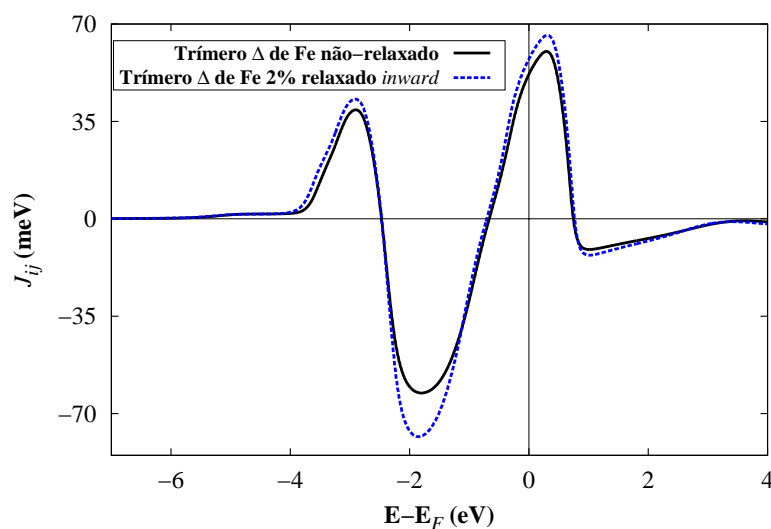


Figura 4.23: Interações de troca entre os primeiros vizinhos de Fe ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)}$) em função da energia para o trímero compacto, com 6 NN, de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$ não-relaxado (linha preta contínua), e 2% relaxado em direção à Pt(111) (linha azul pontilhada). Escolheu-se o acoplamento entre os átomos nas posições 1 e 3, tal como definidas na

Fig. 4.5.

Em semelhança às referências [37, 41, 163], pode-se ainda definir a **intensidade total** sob a qual um *spin* i é “mantido” no seu estado pela interação com os sítios j ao seu redor $\mathcal{J}^{[i]} = \sum_{j \neq i} \mathcal{J}_{ij}$, também chamada de constante de troca *efetiva*. A vantagem desta definição é o levantamento das demais contribuições (não apenas de primeiros vizinhos) que influenciam a permanência de um determinado estado em detrimento a outro. Por exemplo, no trímero triangular de Fe puro (Fe₃/Pt(111)) com o Fe da posição 1 em configuração AFM relativamente aos outros átomos de Fe, a maioria das interações de troca \mathcal{J}_{1j} apresentam magnitudes negativas, embora o acoplamento seja **positivo** com o primeiro vizinho de Pt que não sofre influência direta dos Fe nas posições 2 e 3 ($\mathcal{J}_{16} \approx 1,7 \text{ meV}$), e que deve ser levado em consideração. Como as interações $\mathcal{J}_{\text{Fe-Pt}}$ e $\mathcal{J}_{\text{Co-Pt}}$ decaem rapidamente para valores desprezíveis com a distância entre os átomos, é possível obter um bom resultado quantitativo de $\mathcal{J}^{[i]}$ apenas considerando os acoplamentos em uma vizinhança reduzida (até $d = 4, 80 \text{ \AA}$). Para o trímero compacto de Co puro (Co₃/Pt(111)) com o momento *spin* do Co₁ orientado de forma antiparalela em relação aos demais átomos de Co, por exemplo, obteve-se $\mathcal{J}^{[1]} \approx -80,4 \text{ meV}$. Assim, o parâmetro efetivo permanece negativo e corrobora com a instabilidade da configuração AFM neste caso.

Sendo a Pt pura um material **não-magnético** (Seção 4.1), espera-se que os primeiros vizinhos na camada Pt(S) se acoplem FM com os átomos de Fe/Co depositados. Isto porque não há, neste sistema, **competição** entre as interações de troca de primeiros vizinhos dentro do aglomerado e com o substrato (Fig. 4.24), como ocorre, por exemplo, com nanoestruturas de Mn_n/Fe(001) [28]. Os resultados obtidos via RS-LMTO-ASA para os aglomerados compactos e lineares de Fe_xCo_{1-x}/Pt(111) confirmam essas expectativas: em todos os casos investigados, \mathbf{m}_s^{Pt} é paralelo a $\mathbf{m}_s^{\text{Fe,Co}}$, além de $\mathcal{J}_{\text{Fe-Pt}}$ e $\mathcal{J}_{\text{Co-Pt}}$ mostrarem-se sempre positivos ($\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Pt}} \approx 1,9 \text{ meV}$, e $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Pt}} \approx 1,7 \text{ meV}$, em conformidade com a referência [37]).

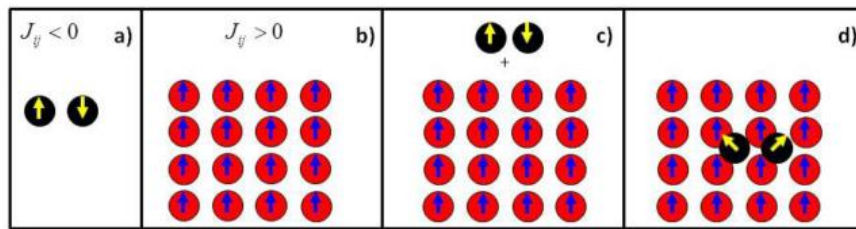


Figura 4.24: Representação esquemática da competição entre as interações de troca FM e AFM dentro da nanoestrutura e com o substrato [37]: (a) dímero AFM; (b) substrato FM genérico; (c) deposição do dímero; (d) surgimento de um estado não-colinear de mais baixa energia.

Em concordância com as referências [31, 36], que analisaram o magnetismo presente em nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ e nanoestruturas de $\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$, respectivamente, os parâmetros de troca calculados entre primeiros vizinhos Pt–Pt ($d = 2,77 \text{ \AA}$) mostraram-se pequenos e positivos: $\tilde{\mathcal{J}}_{\text{Pt-Pt}} \approx 0,02 \text{ meV}$. No entanto, nota-se que $\tilde{\mathcal{J}}_{\text{Pt-Pt}}$ não apresenta uma magnitude irrelevante quando comparada a outros substratos [41], devido à elevada polarizabilidade da Pt(111). Já as interações entre pares Pt–Pt de **segundos vizinhos** ($d = 3,92 \text{ \AA}$, de acordo com a Tabela 3.1) repetiram o comportamento observado para $\tilde{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}}$, $\tilde{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Co}}$, e apresentaram magnitudes ainda menores, consideradas aqui desprezíveis.

É interessante notar que os átomos de Fe no trímero compacto puro acoplam-se sempre FM, tanto com os primeiros vizinhos de Fe quanto com os de Pt. Esse não é o mecanismo que se observa, por exemplo, na monocamada de Fe/Pt(111) [14]. Para o sistema bidimensional, Moulas *et al.* [49] observaram experimentalmente um momento de *spin* de $(1,2 \pm 0,2) \mu_B/\text{átomo}$, bastante inferior ao previsto pela teoria ($m_s = 3,0 \mu_B/\text{átomo}$). A diferença verificada foi atribuída à provável formação de texturas magnéticas complexas de *spin* com prevalência do ordenamento AFM, o que diminuiria o momento magnético líquido do sistema. Similarmente, Heinze *et al.* [42] constataram a existência espontânea de *skyrmions* [189] na monocamada de Fe depositada em Ir(111) à baixa temperatura, essencialmente pelas interações significativas do tipo DM [92, 93] (Seção 2.5) e *four-spin* [190]. Nos trímeros compactos de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ investigados aqui, o parâmetro de troca de Heisenberg ($\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}$) é o termo dominante na Hamiltoniana [41], levando a um estado fundamental colinear e FM para estes sistemas, como será exposto mais adiante. Em direção oposta, para os *clusters* lineares (nanofios) de Fe puro depositados em Pt(111) foram calculados estados fundamentais não-colineares, devido ao efeito de frustrações internas (Seção 2.2). Nos sistemas bidimensionais de Fe (monocamadas), a configuração magnética parece **depender fortemente do substrato**, haja vista que Lehnert *et al.* [14] verificaram que há um ordenamento FM entre os átomos de Fe na monocamada de Fe/Rh(111) pela proximidade entre os valores experimental ($m_s^{\text{Fe}} = 2,76 \pm 0,16 \mu_B/\text{átomo}$) e teórico ($m_s^{\text{Fe}} = 2,82 \mu_B/\text{átomo}$) dos momentos de *spin* médios. Sem dúvida, o elevado número atômico do Ir e da Pt, vinculado a um maior acoplamento *spin*-órbita dos elétrons inseridos em um campo cristalino com quebra de simetria de inversão, participam da formação de estruturas magnéticas complexas nos sistemas de Fe/Pt(111) e Fe/Ir(111) [42].

Um resultado bastante interessante presente na literatura foi apresentado por Mavropoulos *et al.* [91] para nanoestruturas de Fe_n e Co_n depositadas em Cu(111). Os autores observaram que, em certas nanoestruturas (dentre elas, os heptâmeros hexagonais), os acoplamentos *a priori* dados como equivalentes por simetria podem apresentar variações na intensidade, essencialmente devido ao deslocamento relativo da

camada sub-superficial de Cu. Em outras palavras, a geometria local particular da superfície (111) induz uma participação distinta dos orbitais d na definição da estrutura eletrônica dos sistemas, em particular os responsáveis pelas ligações fora do plano, influenciados pela vizinhança não-equivalente nas camadas inferiores do substrato metálico, neste caso. Para o heptâmero hexagonal de $\text{Fe}_7/\text{Cu}(111)$, Mavropoulos *et al.* encontraram diferenças $\approx 4\text{meV}$ nos valores de \mathcal{J}_{ij} em posições de simetria dentro do *cluster*. Já para os heptâmeros hexagonais de $\text{Co}_7/\text{Cu}(111)$, estas variações foram de $\approx 2\text{meV}$ [91]. O mesmo comportamento foi observado por Bornemann *et al.* [41] para nanoestruturas de Fe_n e Co_n depositadas em $\text{Pt}(111)$, ainda mais relevantes. Isto porque se trata de um efeito atribuído à superfície. Embora nas referências [41, 91] os trímeros triangulares puros de Fe/Co apresentem parâmetros de troca equivalentes (isto é, $\mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{23} = \mathcal{J}_{13}$, onde $\{1, 2, 3\}$ são as posições atômicas definidas pela Fig. 4.5 (a)), os cálculos realizados via método RS-LMTO-ASA demonstraram variações de $\approx 1,5\text{meV}$ e $\approx 0,9\text{meV}$ nos valores de \mathcal{J}_{ij} para os trímeros compactos de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ e $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$, respectivamente, dependendo do sítio de Fe/Co analisado. Nos dois casos, obteve-se $\mathcal{J}_{12} < \mathcal{J}_{13} \approx \mathcal{J}_{23}$. Uma possível explicação para este fato se concentra nas sensíveis diferenças locais dos vizinhos de Pt nas camadas inferiores à Pt(S). Para a obtenção destes resultados, foi necessária a inclusão de **segundos vizinhos** de Pt como sítios não-equivalentes na autoconsistência.

Visto que, por exemplo, há fortes evidências de que a interação de troca na monocamada de Fe/Pt(111) seja majoritariamente AFM [49] ($\mathcal{J}_{ij} < 0$), e que no Fe *bulk* (BCC) tem-se $\mathcal{J}_{ij} > 0$ [16, 41, 54, 184], então nem todos os sistemas seguem o mesmo padrão de \mathcal{J}_{ij} . Assim, a análise da favorabilidade do ordenamento FM baseada apenas nos parâmetros troca (local) não é suficiente para determinar se dado ordenamento magnético (FM, AFM, ou FI) caracteriza, de fato, o estado fundamental de determinado sistema. Juntamente a ela, deve-se também utilizar um critério energético. Logo, convém definir a diferença de energia total $\Delta E_{\text{AFM-FM}} = (E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})$ entre os estados AFM ($\uparrow\downarrow$) e FM ($\uparrow\uparrow$). A partir desta definição, um resultado positivo (negativo) de $\Delta E_{\text{AFM-FM}}$ indica que o estado de mais baixa energia é caracterizado pelo ordenamento FM (AFM) entre os momentos de *spin*.

Com a finalidade de simular uma configuração AFM nas nanoestruturas, tanto as ocupações eletrônicas \uparrow e \downarrow quanto os parâmetros de potencial (Capítulo 3), ambos relativos aos sítios não-equivalentes de Fe/Co escolhidos em cada situação, foram trocados nos arquivos de entrada, antes do início de um novo cálculo autoconsistente. Ou seja, para simular a configuração do trímero compacto de $\text{Fe}_{0,00}\text{Co}_{1,00}$ com o Co_1 acoplado AFM com os demais átomos de Co, por exemplo, bastou permutar as ocupações previamente calculadas dos orbitais $s\uparrow$, $p\uparrow$, e $d\uparrow$ com as de $s\downarrow$, $p\downarrow$, e $d\downarrow$, nesta ordem, do

Co na posição 1 do *cluster* (veja a Fig. 4.5), além de substituir os parâmetros de potencial associados aos elétrons $spin\uparrow$ pelos vinculados aos elétrons $spin\downarrow$ do mesmo sítio. Este mesmo procedimento foi utilizado para calcular todas as combinações possíveis de acoplamento AFM dentro dos aglomerados, em um total de 6 cálculos distintos para cada concentração de Fe. Como consequência, a média aritmética das diferenças de energia ΔE_{AFM-FM} resultantes ($\bar{\Delta E}_{AFM-FM}$) mostrou-se sempre fortemente favorável à estabilidade do estado FM nos sistemas, pois $\bar{\Delta E}_{AFM-FM} > 0$. A Fig. 4.25 apresenta duas configurações AFM possíveis para o trímero de $Co_3/Pt(111)$ e um esquema de como ΔE_{AFM-FM} é obtido neste caso. Assim, a quantidade $\bar{\Delta E}_{AFM-FM}$ é a média de todas as diferenças de energia ΔE_{AFM_1-FM} , ΔE_{AFM_2-FM} , \dots , ΔE_{AFM_6-FM} do sistema. Considerando os trímeros compactos 100% constituídos de Co, com 6 primeiros vizinhos de Pt, encontrou-se $\bar{\Delta E}_{AFM-FM} \approx 51,0 \text{ meV/átomo}$, ao passo que os trímeros triangulares puros de Fe apresentaram uma variação na energia total entre as duas configurações ainda maior, de $\bar{\Delta E}_{AFM-FM} \approx 74,3 \text{ meV/átomo}$. Estes resultados corroboram com a discussão desenvolvida anteriormente em torno dos valores de \mathcal{J}_{ij} . No caso da cadeia linear de $Fe_3/Pt(111)$, a diferença de energia mostrou-se ainda positiva, embora menor por um fator de aproximadamente três ($\bar{\Delta E}_{AFM-FM} \approx 21,3 \text{ meV/átomo}$). Este valor reduzido pode ser explicado pela frustração magnética (Seção 2.2.1) gerada pela interação de troca AFM entre os Fe das pontas. Mesmo assim, o forte acoplamento FM entre os Fe mais próximos induzem a preferência do sistema pela configuração FM, nos cálculos colineares.

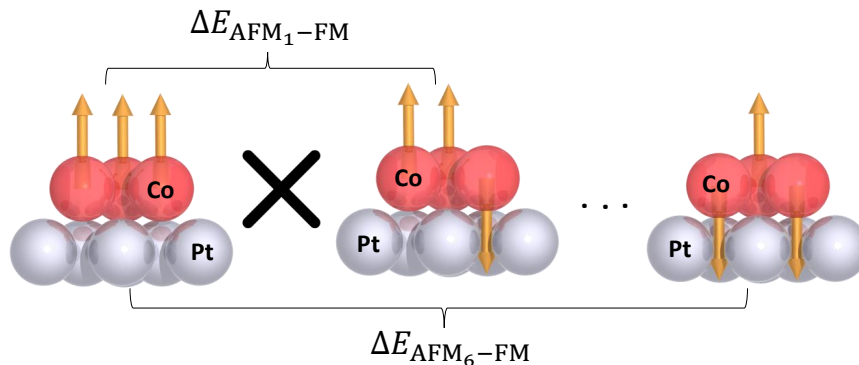


Figura 4.25: Representação esquemática do ordenamento FM entre os átomos de Co no trímero de $Co_3/Pt(111)$ (à esquerda) e de duas configurações AFM possíveis para esta mesma nanoestrutura (à direita). As setas douradas indicam a direção do momento magnético de $spin$ de determinado sítio.

Portanto, as análises energéticas e de interação de troca indicam a preferência dos aglomerados de $Fe_xCo_{1-x}/Pt(111)$ pela **configuração FM entre primeiros vizinhos**. Como mencionado anteriormente, as interações entre vizinhos de Fe/Co mais distantes

apresenta intensidades muito menores, com exceção do trímero linear de Fe, cujos sítios das pontas acoplam-se AFM com magnitude não-desprezível.

4.2.1.4 Cálculos não-colineares e interação do tipo RKKY

Apesar das interações \mathcal{J}_{ij} de *curto* alcance e da ausência de competição FM/AFM ou AFM/AFM (Fig. 4.24) das interações de troca entre pares de átomos próximos sugerirem a colinearidade dos momentos magnéticos de *spin* – exceto para o trímero linear de Fe₃/Pt(111) –, foram realizados também cálculos não-colineares com e sem a inclusão do ASO [191] (Seção 2.4). Isto porque, devido à quebra de simetria espacial, alguns trímeros podem divergir do alinhamento colinear ideal. Porém, antes de prosseguir, convém lembrar que os resultados para os trímeros e demais nanoestruturas de Fe_xCo_{1-x}/Pt(111), por serem obtidos no âmbito da DFT, são a $T = 0K$. Portanto, um eventual estado FM nestes aglomerados não viola o Teorema de Mermin–Wagner [192], pois ele envolve apenas temperaturas finitas [100]. Este teorema estabelece, em termos simples, que em uma ou duas dimensões o modelo isotrópico de Heisenberg não apresentam magnetização espontânea a $T > 0K$ [100]. Assim, obviamente os sistemas em uma situação real estarão sujeitos a um tempo de relaxação (Capítulo 1), sendo o alinhamento FM um estado de transição.

Inicialmente, variaram-se como condições iniciais as direções dos \mathbf{m}_s dos átomos $3d$ ao longo do plano definido pelos eixos perpendicular e paralelo à superfície de Pt(111), para os aglomerados lineares e compactos (com 6 NN) puros de Fe/Co. Esta variação sucedeu-se no ângulo polar θ , entre $\theta = 10^\circ$ e $\theta = 80^\circ$, em intervalos de 14° , avaliando-se igualmente o caso no qual $\theta = 0^\circ$ (perpendicular à superfície). Em seguida, a fim de se comparar as configurações e energias finais após o cálculo, foram também considerados ângulos aleatórios (θ, ϕ) de \mathbf{m}_s em relação ao eixo z ($\langle 111 \rangle$) como condições iniciais no cálculo, sendo θ e ϕ definidos com base no sistema de coordenadas esférico usual (Fig. 4.26); ao todo, foram realizados 10 cálculos não-colineares distintos para cada trímero. Em todas as situações investigadas, encontrou-se uma pequena diferença de $\approx 10^{-1}$ meV/átomo entre as configurações de maior e menor energia de sistemas com a mesma concentração de Fe (x), o que indica resultados essencialmente **independentes** dos ângulos de entrada, ou seja, que a configuração dos \mathbf{m}_s mais estável pode ser obtida tomando-se o resultado final de *qualquer* um dos testes realizados. Também foram verificadas outras direções de magnetização para a Pt, produzindo variações na energia ainda menores, da ordem de 0,05 meV/átomo. Portanto, verifica-se a existência de um estado de **mínimo global** para cada tipo de aglomerado. Lounis [185] demonstrou que alguns sistemas sujeitos à frustração magnética, entre

eles nanoestruturas de Mn e Cr depositados em superfícies de Ni, podem apresentar estados essencialmente degenerados de mínima energia (com diferença de poucos meV/átomo), de tal maneira que há a possibilidade de ocorrer a *flutuação* entre estes estados durante a evolução temporal (dinâmica) do sistema. No entanto, os resultados não-colineares para os trímeros **compactos** de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, por causa da inexistência de competições (ou frustrações) intrínsecas entre as interações de troca dentro do *cluster* e com o substrato, mostraram-se qualitativamente idênticos. É natural, então, defini-los como os **únicos** estados fundamentais possíveis (não-degenerados), um para cada proporção de Fe (x). A **Fig. 4.27**, abaixo, mostra algumas dessas configurações. Por outro lado, nanofio de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ apresentou resultados não-colineares ligeiramente distintos (pequenas variações nos ângulos entre os momentos de *spin*), cuja diferença de energia é de $\approx 0,18$ meV/átomo; atribui-se este efeito às **frustrações** magnéticas internas ao arranjo linear de Fe, como será discutido mais adiante. Sendo assim, é possível caracterizar a degenerescência do estado fundamental neste caso, corroborando com as conclusões de Lounis [185].

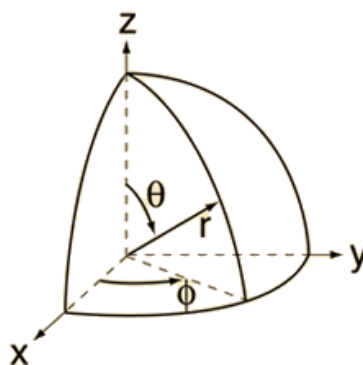


Figura 4.26: Definição para os ângulos azimutal (ϕ) e polar/vertical (θ) em coordenadas esféricas. Figura adaptada do *site* <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/sphc.html>. Acesso em 05/02/2016.

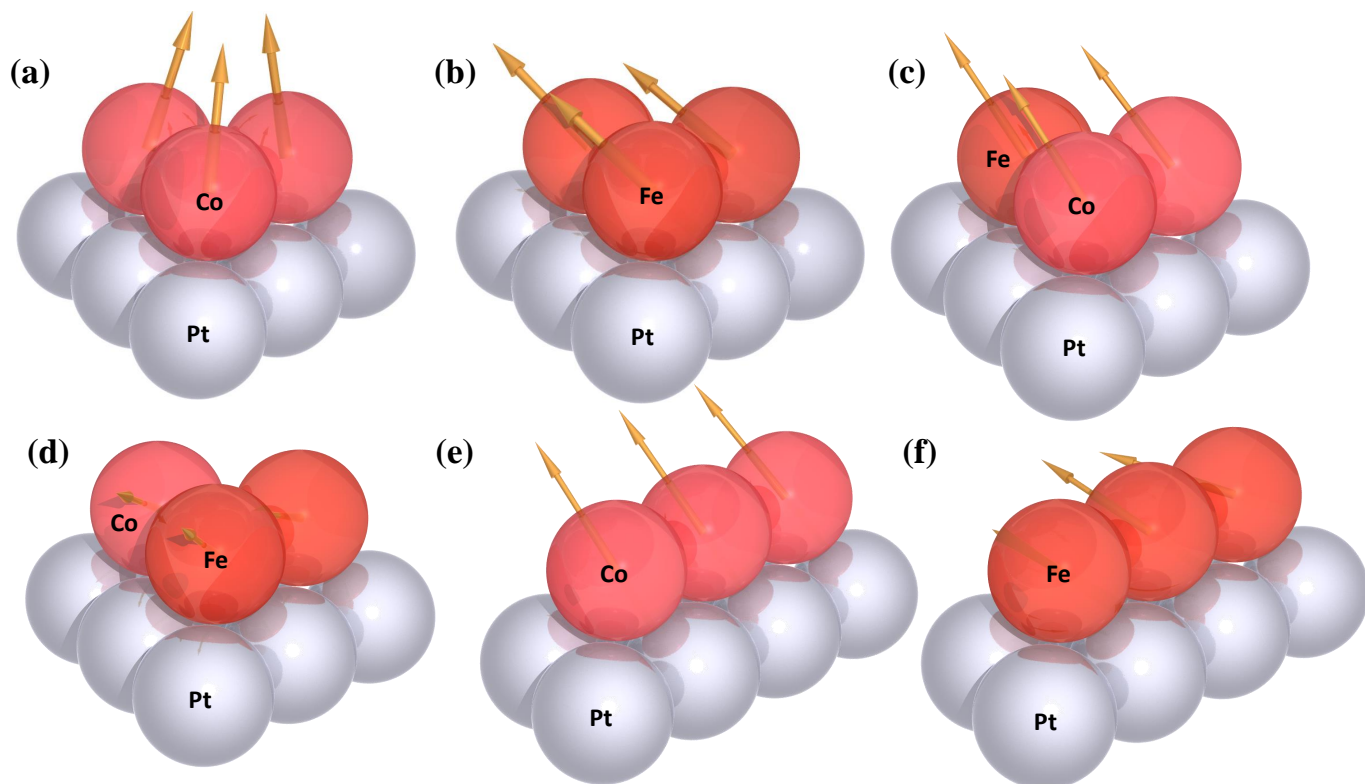


Figura 4.27: Representação esquemática das configurações magnéticas finais para os trimeros: (a) triangular de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$; (b) triangular de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$; (c) triangular de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$; (d) triangular de $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}/\text{Pt}(111)$; (e) linear de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$; e (f) linear de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, obtidas com base nos cálculos não-colineares. As setas douradas indicam as direções dos momentos de *spin* relativos aos átomos de Fe/Co. O Fe, o Co e a Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas laranjas, rosas e prateadas.

Os cálculos não-colineares com a inclusão do acoplamento *spin*-órbita revelaram ângulos planares ϑ_{ij} pequenos entre os momentos de *spin* dos átomos de Fe no trímico compacto de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, pois em todos os casos $\vartheta_{ij} \leq 10^\circ$. Surpreendentemente, o trímico triangular de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$ apresentou valores **não-desprezíveis** de ϑ_{ij} ($18^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 26^\circ$), em geral de três a quatro vezes superiores aos verificados para o *cluster* correspondente de Fe puro. Para as demais concentrações de Fe ($0 < x < 1$), os aglomerados compactos mostraram-se essencialmente colineares, com ângulos ϑ_{ij} entre os \mathbf{m}_s variando de 2° a 11° . Portanto, a composição dos trimeros compactos desempenhou um papel relevante apenas quando se passa a uma configuração de Fe puro. O resultado apresentado na Fig. 4.27, relativo ao trímico de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ com 6 NN, está de acordo com o observado teoricamente na referência [193]. Ruiz-Díaz *et al.* [193], além de constatarem a colinearidade entre os momentos de *spin* dos átomos de Fe, apenas ligeiramente afastados um do outro – o que, em particular, trata-se de um comportamento similar ao encontrado neste trabalho, tendo-se em conta os valores

obtidos $\vartheta_{ij} \neq 0^\circ$ –, os autores da referência [193] observaram uma configuração inclinada (*canted*) em relação à superfície de Pt(111) por um ângulo de $\approx 45^\circ$. De maneira análoga, portanto, convém definir a direção de magnetização por átomo de Fe/Co como

$$\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe,Co}} = \left(\frac{1}{N_{\text{Fe/Co}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{Fe/Co}}} \mathbf{m}_{s_n}^{\text{Fe,Co}} \right) \quad (4.6)$$

onde $N_{\text{Fe/Co}}$ é o número total de átomos de Fe/Co no aglomerado. Partindo desta definição, é possível encontrar o ângulo $\Theta^{\text{Fe,Co}}$ que $\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe,Co}}$ faz com o substrato de Pt(111), dado por

$$\Theta^{\text{Fe,Co}} = \left[\frac{\pi}{2} - \arccos \left(\frac{\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe,Co}} \cdot \langle 111 \rangle}{\sqrt{3} \|\bar{\mathbf{M}}_{\text{Fe,Co}}\|} \right) \right] \text{ rad} \quad (4.7)$$

obtido tomando-se o produto interno entre os vetores envolvidos no problema. No caso do trímero compacto de Fe puro, calculou-se $\Theta^{\text{Fe}} \approx 0,44 \text{ rad} \approx 25^\circ$, conforme pode ser observado na **Fig. 4.28**; nela, a situação retratada é estável e representa o estado fundamental do sistema. Embora os ângulos ϑ_{ij} não atinjam na **Fig. 4.28** os 10° mencionados, a diferença de energia com aquela situação é mínima ($\approx 10^{-1} \text{ meV/átomo}$), e a variação no afastamento entre os \mathbf{m}_s é pequena o suficiente para que ambas as configurações sejam consideradas equivalentes. Considerando a diferença entre os métodos utilizados, pode-se dizer que Θ^{Fe} está em excelente acordo com a referência [193]. Finalmente, a análise do ângulo de $\bar{\mathbf{M}}_{\text{Co}}$ demonstrou uma direção de magnetização por átomo de Co mais elevada em relação à superfície de Pt(111), com $\Theta^{\text{Co}} \approx 72^\circ$.

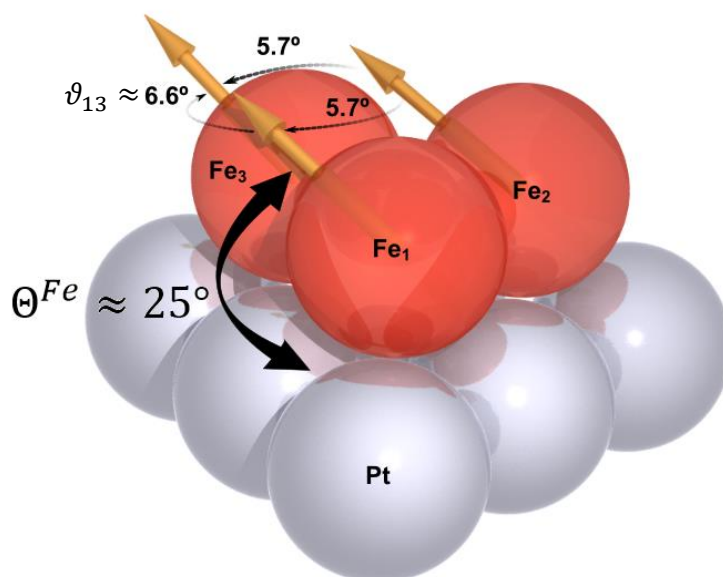


Figura 4.28: Reprodução esquemática da configuração magnética final para o trímero triangular de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$, obtida com base nos cálculos não-colineares. As setas douradas indicam as direções dos momentos de *spin* relativos aos átomos de Fe. Também são mostrados os ângulos planares ϑ_{ij} e de inclinação $\Theta^{\text{Fe}} \approx 25^\circ$ com o substrato. Os átomos de Fe e Pt estão simbolizados pelas esferas laranjas e prateadas, respectivamente.

Sobre a nanoestrutura compacta de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$, é interessante observar que a ausência de uma configuração não-colinear contrasta com os resultados experimentais e teóricos de Phark *et al.* [194] para ilhas nanométricas ($\approx 4-10$ nm) de Fe em $\text{Cu}(111)$, que revelaram um ordenamento helicoidal de *spin*. Neste caso, como já mencionado, o substrato de Cu interage relativamente pouco com a nanoestrutura de Fe, apresentando um ASO de menor importância se comparada à $\text{Pt}(111)$. Assim, apesar de não tratar do mesmo substrato aqui investigado, o trabalho de Phark *et al.* demonstra uma característica importante dos aglomerados *quasi*-2D (compactos) de Fe_n : a competição entre os parâmetros de troca entre os átomos de Fe pode emergir do **crescimento lateral** dos aglomerados, e, assim, favorecer a estabilidade de texturas complexas de *spin* em determinadas estruturas. Trata-se, portanto, de uma característica da transição para a monocamada de $\text{Fe}/\text{Pt}(111)$, que deve também manifestar o ordenamento não-colinear como estado fundamental, segundo a referência [49]. Cálculos preliminares realizados via RS-LMTO-ASA para o heptâmero hexagonal de $\text{Fe}_7/\text{Pt}(111)$, entretanto, mostraram ainda um estado fundamental quase-colinear, haja vista os baixos ângulos ϑ_{ij} encontrados ($3^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 10^\circ$). A Fig. 4.29 mostra essa tendência à configuração não-colinear com o crescimento lateral dos aglomerados de Fe.

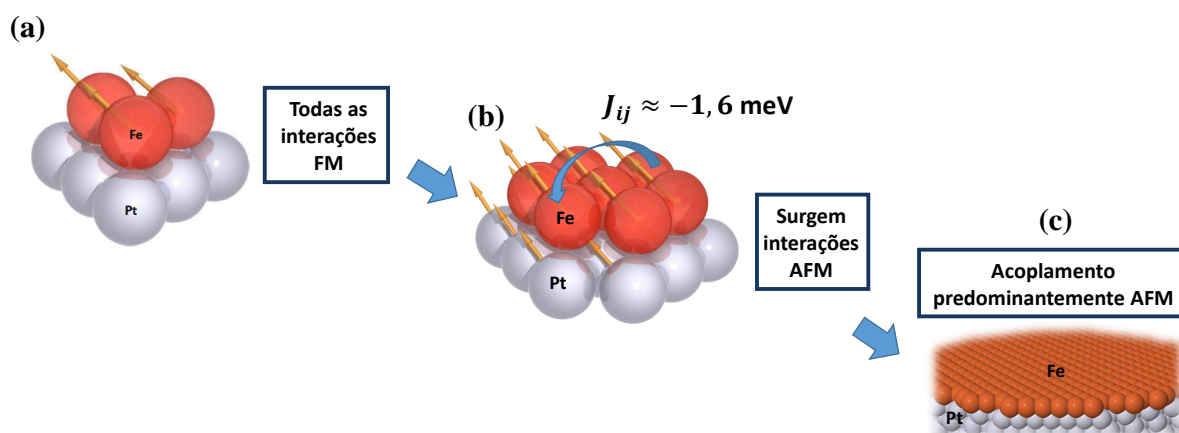


Figura 4.29: Esquema que demonstra a influência do crescimento lateral nas estruturas *quasi*-2D e 2D de Fe/Pt(111): (a) trímero compacto de Fe₃ (quase-colinear); (b) heptâmero hexagonal de Fe₇ (quase-colinear); (c) monocamada de Fe (não-colinear [49]). Como de costume, para as nanoestruturas de Fe₃ e Fe₇ são mostrados apenas os primeiros vizinhos de Pt (esferas cinzas).

A maioria dos nanofios também manifestaram um ordenamento essencialmente colinear mesmo após a realização dos cálculos não-colineares, levando-se em conta o ASO no processo autoconsistente. Por exemplo, para a cadeia de Co puro (Co₃/Pt(111)), encontraram-se ângulos planares pequenos entre os \mathbf{m}_s , no intervalo $5^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 9^\circ$. Conforme esperado, a única exceção ocorreu no caso do trímero composto 100% de Fe, em que se constataram ângulos relativos entre os momentos de *spin* consideravelmente elevados ($20^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 42^\circ$). No que se refere aos ângulos $\Theta^{\text{Fe,Co}}$ da direção de magnetização por átomo do *cluster* em relação à superfície de Pt(111), foi calculado para o nanofio de Co₃/Pt(111) o valor $\Theta^{\text{Co}} \approx 45^\circ$, caracterizando-se como a solução autoconsistente de menor energia para esta nanoestrutura. Gambardella *et al.* [195] observaram experimentalmente para cadeias atômicas de Co_n/Pt(997) o eixo de fácil magnetização situado a $+46^\circ$ da direção perpendicular ao crescimento dos aglomerados ($\langle 111 \rangle$), em temperatura $T = 10\text{K}$ e campo magnético externo $|\mathbf{B}| = 0,25\text{T}$, verificando ainda a rotação deste eixo com a evolução do sistema *quasi*-1D \rightarrow *quasi*-2D (i.e., com a deposição de cadeias adjacentes). Um resultado semelhante foi reportado por Gambardella *et al.* [34] em estudo anterior, cujo eixo de fácil magnetização associado aos nanofios de Co_n/Pt(997), à temperatura $T = 45\text{K}$, foi observado a $+43^\circ$ da direção $\langle 111 \rangle$. A presença de “degraus” nos sistemas das referências [34, 195] – ou seja, átomos vizinhos de Pt no mesmo plano de deposição das cadeias atômicas – produz diferenças na estrutura eletrônica dos átomos de Co, quando confrontada com a situação em que os aglomerados são depositados em um substrato liso. Entretanto, pode-se dizer que há boa concordância entre estes resultados e o obtido via RS-LMTO-ASA. Outra conclusão interessante da referência [34] é existência de uma ordem ferromagnética nos

nanofios de $\text{Co}_n/\text{Pt}(997)$, dependendo dos parâmetros experimentais – que corrobora com a colinearidade verificada para o sistema de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$.

A influência do ASO foi verificada a partir da comparação com cálculos não-colineares sem a consideração deste acoplamento na autoconsistência. Neste caso, para todos os trímeros compactos e lineares, os ângulos ϑ_{ij} encontrados mostraram-se sempre pequenos ($\vartheta \leq 6^\circ$). Isto indica a presença de efeitos não-triviais, induzidos pelo ASO, nas configurações finais dos momentos de *spin* particularmente em duas nanoestruturas: o trímero triangular de $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}/\text{Pt}(111)$ e a cadeia linear triatômica de $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}/\text{Pt}(111)$. Em ambos os casos, o elevado ASO da Pt foi responsável pela origem de uma interação não-desprezível de Dzyaloshinskii–Moriya (DM) [92, 93], tornando incompleta a descrição destes sistemas apenas pela Hamiltoniana isotrópica de *spin* (Eq. 2.2); a hibridização entre os estados $3d - 5d$ com o substrato permite a transferência dos efeitos do ASO aos aglomerados depositados [196]. Portanto, é necessário incluir um termo antissimétrico conduzido pelo vetor \mathbf{D}_{ij} entre os sítios genéricos i e j , estendendo a função \mathcal{H}_{exc} à seguinte Hamiltoniana \mathcal{H} (referência [186]/Seção 2.5):

$$\mathcal{H} = \underbrace{-\sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)}_{\text{Termo de Heisenberg}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)}_{\text{Termo de DM}} = \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{DM} \quad (4.8)$$

onde as magnitudes $S_{i,j}$ dos *spins* estão absorvidas nos parâmetros \mathcal{J}_{ij} (escalar) e \mathbf{D}_{ij} (vetorial).

Tal como discutido na Seção 2.5, de acordo com Fert e Levy [108], a interação de DM apoia-se no espalhamento dos *spins* dos elétrons de condução norteados pelo ASO de metais de transição não-magnéticos, quando imersos em um sistema que apresenta troca indireta do tipo RKKY. O segundo termo na Eq. 4.8 encarrega-se dos desvios de \mathbf{m}_s da situação colinear ideal. Estes mesmos modelos podem ser utilizados para compreender o mecanismo por trás da não-colinearidade do estado fundamental no arranjo linear de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$. O comportamento oscilatório de \mathcal{J}_{ij} verificado neste caso sugere a existência de interações indiretas entre os sítios. Porém, o tamanho reduzido do *cluster* (trímero) não é suficiente para concluir se há, de fato, um acoplamento de longo alcance entre os *spins*. Dessa maneira, convém considerar um nanofio mais extenso, contendo, por exemplo, 7 átomos de Fe (heptâmero) – cujo comprimento da estrutura não-relaxada é de $\approx 1,7$ nm. Calculando os \mathcal{J}_{ij} a partir do átomo de Fe de uma das pontas da cadeia, os valores obtidos dos parâmetros de troca como função da distância são mostrados na Fig. 4.30.

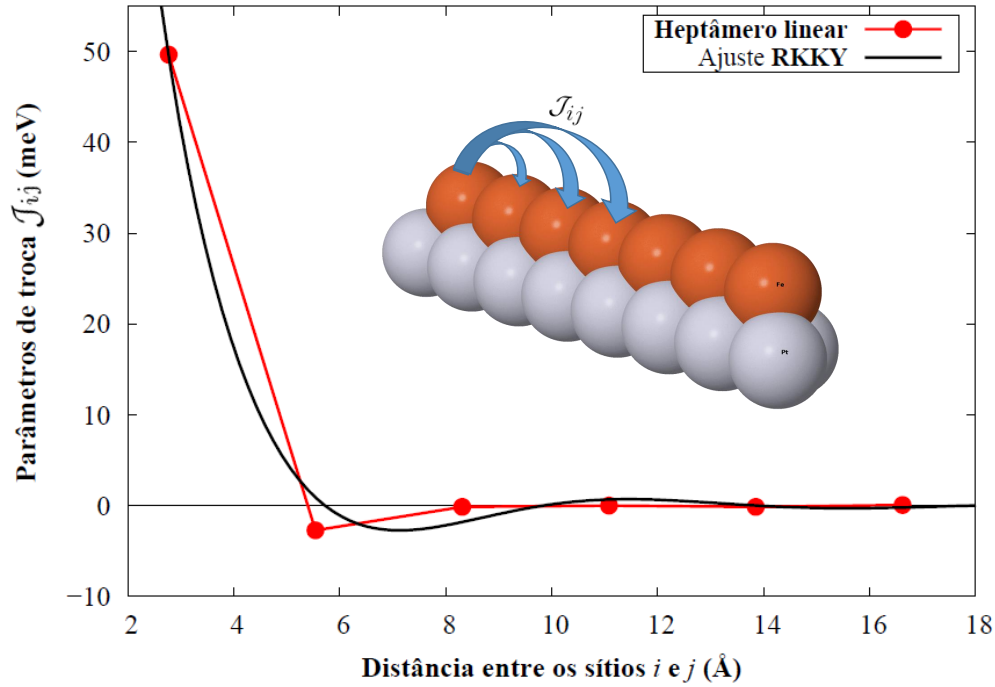


Figura 4.30: Interação de troca J_{ij} como função da distância entre os sítios i e j , relativa ao arranjo linear de $\text{Fe}_7/\text{Pt}(111)$. A curva preta contínua representa o ajuste dos valores teóricos pelo resultado de Ruderman e Kittel [24]. *Inset*: representação esquemática do nanofio de Fe em questão junto aos primeiros vizinhos de Pt, demonstrando a proposta para a obtenção dos parâmetros J_{ij} . No *inset*, os átomos de Fe e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas laranjas e prateadas. As linhas vermelhas são guias para os olhos.

De modo análogo à referência [31], uma análise mais apurada do comportamento das interações de troca entre os átomos de Fe pode ser realizada por meio do ajuste de $J_{ij}(R)$ pelo resultado de Ruderman e Kittel [24]. Ou seja, se o padrão oscilatório dos parâmetros J_{ij} é bem descrito pela função que caracteriza o modelo RKKY, então é possível concluir a existência deste tipo de interação no acoplamento entre os momentos de *spin*. O modelo de RKKY estabelece que $J_{ij} \propto F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$, onde $F(x) = \left(\frac{x \cos(x) - \text{sen}(x)}{x^4} \right)$ [16] (Seção 2.3), e, pelas definições usuais, $R = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ é a distância entre os sítios i e j , e k_F simboliza o módulo do vetor de onda de Fermi. Utilizando o valor experimental de k_F para a superfície de Pt(111), obtido a partir do comprimento de onda $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \approx 16 \text{ \AA}$ [197]¹², a curva ajustada aos parâmetros J_{ij} calculados demonstra uma boa concordância com a tendência teórica observada (Fig. 4.30). Logo, a explicação para o estado fundamental não-colinear verificado dos \mathbf{m}_s na cadeia de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ envolve tanto a quebra de simetria de inversão nestas estruturas [69] quanto existência de uma interação de natureza indireta (RKKY), governada pelo espalhamento dos elétrons de condução do Fe através da superfície de Pt. Os *spins* dos

¹²Na referência [198], Zhou *et al.* fazem o mesmo ajuste utilizando o comprimento de onda de Fermi $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = (2,0 \pm 0,5) \text{ nm}$.

elétrons de condução, em média não-polarizados, são forçados a assumir uma direção preferencial nas proximidades de cada momento localizado [198]. Isto ocorre essencialmente por influência do ASO da Pt, que polariza o *spin* destes elétrons; a direção preferencial do *spin* oscila com a distância (Seção 2.3). Um segundo momento localizado que interage com essa densidade oscilante de estados eletrônicos percebe, então, um acoplamento AFM ou FM com o primeiro momento magnético, dependendo da separação entre eles. No caso do trímero linear de Fe investigado, como visto, o primeiro vizinho na cadeia acopla-se FM com o átomo de referência. Já o próximo vizinho de Fe acopla-se AFM; e assim por diante.

Patrone e Einstein [199] elaboraram um modelo que tenta explicar a origem da interação RKKY mediada pelos estados de superfície. Segundo a referência [199], o acoplamento entre os \mathbf{m}_s é fortalecido pela participação de mais estados de superfície [elevado $n(E_F)$], e o ASO desempenha um papel significativo na determinação da estrutura de bandas destes estados. Assim, o **tipo** de substrato é determinante na definição do comportamento RKKY. Por exemplo, nos sistemas formados por metais de transição de menor número atômico, espera-se que a interação RKKY mediada pelo substrato seja menos expressiva – o que foi confirmado por Shen *et al.* [29] para filmes de Fe/Cu(111). Também Stepanyuk *et al.* [200] demonstraram a existência de interações oscilatórias de longo alcance entre adátomos 3d depositados em Cu(111), causada pelos estados de superfície. Todavia, para separações superiores à distância de primeiros vizinhos, a intensidade das interações de troca é consideravelmente reduzida, da ordem de poucos μeV . Outro fator importante para a interação do tipo RKKY é a própria **geometria** da superfície: Simon *et al.* [201], por exemplo, verificaram uma tendência oscilatória na magnitude de \mathcal{J}_{ij} entre átomos de Co depositados em Cu(111) e Cu(110), mas não para o Cu(100) como hospedeiro.

A importância do termo de Dzyaloshinskii–Moriya em *clusters* de $\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$ foi também investigada por Bornemann *et al.* [41], que calcularam uma magnitude não-desprezível para o vetor \mathbf{D}_{ij} no trímero linear de Fe puro ($|\mathbf{D}_{ij}| = 5,64 \text{ meV}$). Trata-se de um valor aumentado por um fator de aproximadamente 2 em comparação à monocamada de Fe/Pt(111) – a mesma que Moulas *et al.* [49] sugeriram a formação de estruturas magnéticas complexas com caráter predominantemente AFM. Entretanto, Bezerra-Neto *et al.* [31] observaram que a interação do tipo RKKY presente nos nanofios constituídos 100% de Fe depositados em Pt(111) é **fortemente amortecida** se confrontada com a situação na qual os átomos de Fe internos do aglomerado são substituídos por átomos de Pt. A amplificação dos efeitos de acoplamento indireto com a adição de Pt em nanoestruturas de Fe permitiu a recente previsão teórica por Polesya *et al.* [39] de uma espiral helicoidal de *spin* como estado fundamental na monocamada de FePt/Pt(111); ademais, a incidência de um campo magnético externo na direção

perpendicular ao plano proporcionou a formação de *skyrmions* à $T = 0\text{K}$, conduzida pela competição entre a minimização da energia Zeeman ($\propto g\mu_B\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$, para um campo externo \mathbf{B} aplicado) e o acoplamento de troca interatômico nesta estrutura [39]. Outro resultado (experimental) interessante foi publicado por Honolka *et al.* [202], que observaram um magnetismo complexo não-colinear em ligas de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{Pt}(997)$.

É interessante notar que, em um trabalho recente, Khajetoorians *et al.* [119] observaram experimentalmente uma interação de DM não-desprezível entre dois átomos de Fe depositados em Pt(111), dando suporte aos resultados apresentados nesta seção para o nanofio de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$. Na referência [119], verificou-se que a origem deste acoplamento anisotrópico de DM é, de fato, a própria interação indireta mediada pelos elétrons de condução, especialmente pelo comportamento oscilatório constatado de $|\mathbf{D}_{ij}|$ com a distância entre os sítios i e j neste sistema.

Dada a semelhança da cadeia linear de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ com os modelos investigados por Smith e Fert–Levy [108, 109] e devido à configuração quase-colinear após os cálculos não-colineares sem a inclusão do ASO, conclui-se que a não-colinearidade neste sistema é induzida pelo acoplamento do tipo DM, cuja origem está na interação RKKY mediada por elétrons de condução através do substrato de Pt (Fig. 4.31). Ao contrário dos nanofios, no trímero *triangular* de Fe puro a presença de apenas primeiros vizinhos no aglomerado inibe as interações de caráter indireto entre os átomos de Fe, e o elevado parâmetro de troca $\mathcal{J}_{\text{Fe-Fe}}^{(1)}$ é suficiente para manter a colinearidade no estado fundamental (Fig. 4.27).

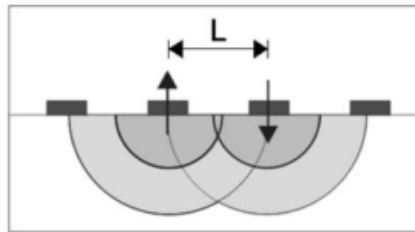


Figura 4.31: Representação esquemática da interação de troca mediada pela superfície, entre dois momentos magnéticos localizados [203].

Já nos trímeros constituídos 100% de Co, a natureza dos acoplamentos entre os momentos de *spin* é um tanto distinta. Observa-se, pela Fig. 4.32, que a intensidade de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$, calculada para o heptâmero linear de $\text{Co}_7/\text{Pt}(111)$, decai como função da distância sem que haja oscilações *perceptíveis* no sinal. Cabe ressaltar, porém, que os cálculos realizados via RS–LMTO–ASA resultaram em alguns valores negativos pequenos de $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$, da ordem de $-100\mu\text{eV}$ para determinadas separações $R \geq 1\text{nm}$ do par Co–Co. Em concordância com estes resultados, Zhou *et al.* [198] concluíram, por meio

de um estudo experimental e teórico, a existência de acoplamentos indiretos do tipo RKKY em nanoestruturas de Co/Pt(111) no caso de impurezas suficientemente afastadas ($R \geq 1$ nm), cujos valores de \mathcal{J}_{ij} também apresentaram magnitudes de algumas centenas de μeV (variando de $+65 \mu\text{eV}$ a $-235 \mu\text{eV}$). Assim, a diferença fundamental dos *clusters* de Co/Pt(111) em relação aos sistemas de Fe/Pt(111) é a **não-dominância** da interação RKKY no acoplamento entre os momentos de *spin*.

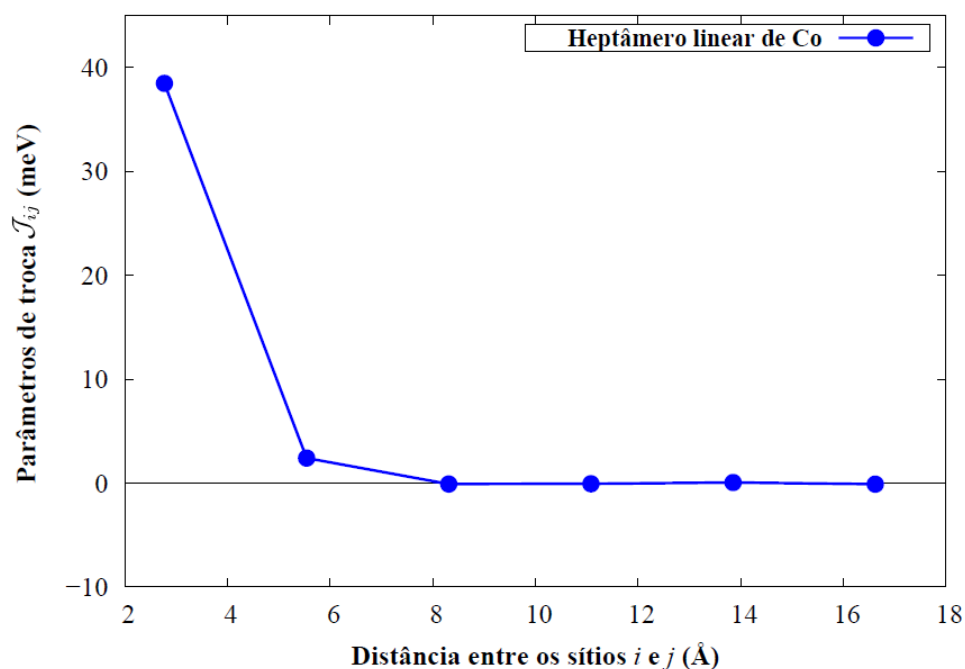


Figura 4.32: Interação de troca \mathcal{J}_{ij} como função da distância entre os sítios i e j , relativa ao arranjo linear de $\text{Co}_7/\text{Pt}(111)$. A estratégia para a obtenção dos valores \mathcal{J}_{ij} seguiu o padrão definido na Fig. 4.30. As linhas são guias para os olhos.

Como mencionado pela referência [198], a natureza oscilatória dos parâmetros de troca em aglomerados de Co/Pt é relevante apenas na situação cuja distância entre os pares de átomos Co–Co excede a constante de rede ($R > 3,92 \text{ \AA}$), na qual o *overlap* dos orbitais eletrônicos torna-se menos significativo. Entretanto, como já discutido, mesmo nos aglomerados cuja separação interatômica é pequena, não se exclui o efeito de interações indiretas mediadas pela superfície. É importante lembrar que os ângulos planares ϑ_{ij} dos trímeros lineares de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ revelaram sempre (pequenos) desvios da configuração colinear ideal ($\vartheta_{ij} \neq 0^\circ$). Porém, se este mecanismo é irrelevante, qual seria a explicação para a não-colinearidade do trímero compacto de Co puro (Fig. 4.27 (a))? A resposta deve se concentrar no **arranjo espacial** (*quasi-2D*) do *cluster*. Sessi *et al.* [204] observaram que os valores experimentais de m_s em *pequenos* aglomerados *quasi-2D* de Co/Pt(111) mostravam-se sistematicamente inferiores aos previstos pela

teoria. Por exemplo, no caso de ilhas de Co depositadas em Pt(111), os autores encontraram $m_s^{\text{Co}} = 1,76 \mu_B/\text{átomo}$ (experimental), contra $m_s^{\text{Co}} = 1,96 \mu_B/\text{átomo}$ nos cálculos *ab initio*. Dessa forma, uma sugestão natural foi a possibilidade de alinhamento não-colinear entre os \mathbf{m}_s [204]. Em adição, Bornemann *et al.* [41] obtiveram um valor excepcionalmente elevado de $|\mathbf{D}_{ij}|$ para o trímero triangular de Co/Pt(111), com 7 NN ($|\mathbf{D}_{ij}| = 8,31 \text{ meV}$). Retomando o trabalho de Mankovsky *et al.* [196], é possível sugerir, portanto, que a não-colinearidade do estado fundamental do *cluster* compacto de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ resulta de dois fatores concomitantes: (i) a quebra de simetria de inversão; (ii) a transferência dos efeitos do forte ASO da Pt ao trímero a partir dos vizinhos mais próximos, via hibridização de estados. A interação *spin-órbita* acopla o *spin* dos elétrons 3d à determinadas direções espaciais, e o arranjo triangular do $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ inviabiliza a existência de um **único** eixo preferencial, amplificando a relevância do termo antissimétrico de troca, proporcional a $(\hat{\mathbf{e}}_i \times \hat{\mathbf{e}}_j)$ (Eq. 4.8). Assim, trata-se de uma consequência direta da **geometria** do sistema.

O caráter particular do trímero triangular de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ reside no fato de que nem o trímero compacto de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ nem o *cluster* linear de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ apresentarem configurações não-colineares de mais baixa energia. Uma tentativa de explicar esta observação é a que se segue. Em relação ao aglomerado triangular de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$, a intensidade das interações de troca ferromagnéticas entre primeiros vizinhos Fe–Fe ($\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}} \approx 50,9 \text{ meV}$), cerca de 40% superiores quando comparadas ao acoplamento de troca do par Co–Co ($\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}} \approx 36,4 \text{ meV}$), induz a configuração quase-colinear do aglomerado de Fe. Neste caso, deve-se levar em conta o papel fundamental da razão $\frac{\mathcal{J}_{ij}}{|\mathbf{D}_{ij}|}$ na emergência do magnetismo não-colinear [39, 112, 196, 205]; para todos os efeitos, considera-se, com boa estimativa, $|\mathbf{D}_{\text{Fe-Fe}}| \approx |\mathbf{D}_{\text{Co-Co}}|$ ¹³. Por outro lado, a expressiva diminuição dos parâmetros $\mathcal{J}_{\text{Co-Co}}$ com a distância (Fig. 4.32) e o acoplamento tipo-RKKY desprezível nos nanofios de $\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$, faz com que estas estruturas lineares tendam também à configuração magnética colinear. Na referência [196], os autores calcularam um ângulo de inclinação *outward* de $\alpha = 2,07^\circ$ entre os momentos de *spin* do $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$, bastante próximo dos valores encontrados de ϑ_{ij} via RS-LMTO-ASA para o trímero *quasi*-1D de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ ($5^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 9^\circ$) – e ainda compatível com os menores ângulos planares obtidos no caso do *heptâmero* linear de Co puro ($3^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 12^\circ$).

4.2.1.5 Comparação energética entre os trímeros compactos e os nanofios

A fim de preservar o número total de elétrons na comparação energética entre os arranjos estruturais compacto e linear, foi necessário considerar as nanoestruturas triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ com 7 NN (Fig. 4.5 (b)). Dessa maneira, ambos os

¹³Veja, por exemplo, os resultados da referência [41] para os trímeros compactos com 7 NN.

sistemas (*quasi*-1D e *quasi*-2D) apresentam a mesma quantidade de primeiros vizinhos de Pt – tratados de modo não-equivalente na autoconsistência, e esquematicamente representados pela **Fig. 4.33**. Para todas as concentrações de Fe, obteve-se uma diferença média na energia total ($\bar{\Delta E}^{\text{total}} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \Delta E_i^{\text{total}}$)¹⁴ de $\bar{\Delta E}^{\text{total}} \approx 229,1 \text{ meV/átomo}$ em favor da estabilidade das formas compactas.

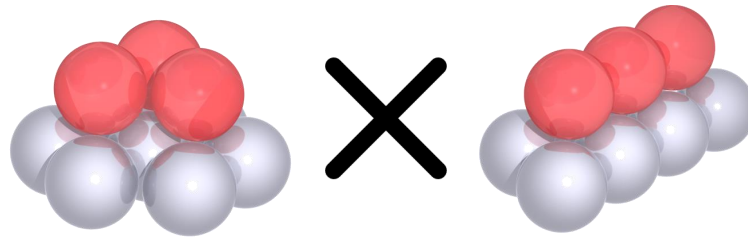


Figura 4.33: Representação esquemática dos sistemas considerados para a comparação energética: um trímero compacto com 7 NN (posição HCP) e um trímero linear. Os átomos de Fe/Co, e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas rosas e prateadas.

A **Tabela 4.5** mostra os resultados de $\Delta E_i^{\text{total}}$ calculados para cada proporção de Fe e posição interna dos átomos $3d$ no aglomerado. Os valores positivos de $\Delta E_i^{\text{total}}$ indicam que a situação de menor energia está sempre associada à forma compacta nos casos investigados. De fato, o arranjo atômico linear (nanofio) é intrinsecamente distinto ao triangular pela presença de átomos de borda. Seguindo a abordagem de Liechtenstein *et al.* [80] e a discussão apresentada na **Seção 4.2.1.3**, o parâmetro de troca \mathcal{J}_{ij} é fortemente influenciado pelo número de coordenação (\bar{N}) ao redor dos sítios que constituem o par interagente, embora esta relação não seja direta e apenas obedeça uma *tendência* geral [41, 163]. Isto ocorre, pois, como foi possível notar nos gráficos das **Figs. 4.22** e **4.23**, as constantes de Heiseberg às vezes tornam-se sensíveis às variações no preenchimento da banda d , dependendo da região da curva $\mathcal{J}_{ij}(E)$ na qual passa o nível de Fermi. Assim, indiretamente, a variação de \bar{N} modifica (ou desloca) a função $\mathcal{J}_{ij}(E)$, e altera o valor de \mathcal{J}_{ij} de maneira irregular – porém respeitando uma *tendência* global baseada na magnitude dos momentos locais de *spin* [163]. Por exemplo, ainda que $\bar{N}^{\text{cluster}} > \bar{N}^{\text{linear}}$, o acoplamento de troca médio entre os primeiros vizinhos de Fe/Co nas nanoestruturas *quasi*-1D ($\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}} \approx 36,3 \text{ meV}$ e $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}} \approx 46,5 \text{ meV}$) é menor quando comparado ao valor correspondente nos aglomerados *quasi*-2D ($\bar{\mathcal{J}}_{\text{Co-Co}} \approx 36,4 \text{ meV}$ e $\bar{\mathcal{J}}_{\text{Fe-Fe}} \approx 50,9 \text{ meV}$), em concordância com o obtido por Bornemann *et al.* [41].

¹⁴São 8 (oito) as possíveis configurações dos *clusters* compactos e lineares, levando-se em conta tanto as posições internas quanto a concentração de Fe (x). Ainda que foram representadas na **Fig. 4.6** apenas as estruturas triangulares com 7 NN, as configurações para o arranjo linear são equivalentes.

Tabela 4.5: Diferenças de energia $\Delta E_i^{\text{total}} \equiv (E_{\text{linear},i}^{\text{total}} - E_{\text{compacto},i}^{\text{total}})$ calculadas para todas as possíveis configurações $1 \leq i \leq 8$ de trímeros com 7 Pt NN. Os números de configuração entre colchetes são atribuídos de acordo com a Fig. 4.6.

Sistema [configuração]	$\Delta E_i^{\text{total}}$ (meV/átomo)
Fe _{0.00} Co _{1.00} [1]	≈ 218,4
Fe _{0.33} Co _{0.67} [2]	≈ 223,4
Fe _{0.33} Co _{0.67} [3]	≈ 216,5
Fe _{0.33} Co _{0.67} [4]	≈ 231,8
Fe _{0.67} Co _{0.33} [5]	≈ 235,8
Fe _{0.67} Co _{0.33} [6]	≈ 235,4
Fe _{0.67} Co _{0.33} [7]	≈ 233,9
Fe _{1.00} Co _{0.00} [8]	≈ 237,6

Considerando a troca **efetiva** $\mathcal{J}^{[i]}$ nestes dois sistemas, encontra-se uma diferença ainda maior entre $\mathcal{J}_{\text{cluster}}^{[i]}$ e $\mathcal{J}_{\text{linear}}^{[i]}$, de $\Delta\mathcal{J}^{[2]} \equiv (\mathcal{J}_{\text{cluster}}^{[2]} - \mathcal{J}_{\text{linear}}^{[2]}) \approx 36,5 \text{ meV}$ para a posição 2 em ambos os *clusters* (Fig. 4.5), sem perda de generalidade. O sinal negativo de \mathcal{H}_{exc} na Eq. 4.8 indica que a transformação *quasi-2D* \rightarrow *quasi-1D* está vinculada a um ganho energético de troca ($\Delta\mathcal{J}^{[2]}$), e, em consequência, à perda de estabilidade. Além da condição magnética que favorece a preferência pela forma compacta, outro fator relevante é a diminuição da **tensão superficial** nestas configurações. Essa tensão é devida essencialmente a dois aspectos: (i) à divergência de $\approx 10\%$ entre os parâmetros de rede do Fe/Co *bulk* e da Pt(111) [49, 206]; e (ii) ao número reduzido de coordenação da superfície em relação ao *bulk*. Este segundo aspecto pode ser justificado como se segue. A energia dos átomos de Pt é a menor possível para certa densidade de carga – correspondente à da Pt *bulk* (FCC) – que determina o parâmetro de rede do sólido. Quando a dimensionalidade é reduzida, obviamente cada sítio estará vinculado à uma densidade de carga distinta da situação “ideal”. Portanto, há uma tendência de *contração* na superfície, motivada pelo aumento dessa densidade de carga em direção ao valor original para o *bulk* [207]. Este argumento pode ser tomado como geral e também aplicado aos *nanoclusters* de Fe_xCo_{1-x}: a vizinhança média diminuída nos sistemas *quasi-1D* deve estar associada a um *stress* maior nestas estruturas, o que produz consequências diretas na energia total. Com efeito, analisando ilhas de Co (≈ 1200 átomos) depositadas em Pt(111), Cren *et al.* [208] observaram experimentalmente que a morfologia “*strain relief*” do sistema puro é dada por um padrão **triangular**.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, as propriedades magnéticas dos trímeros compactos e lineares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em Pt(111) foram investigadas no espaço real com o uso do método RS-LMTO-ASA, no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Em primeiro lugar, os cálculos de estrutura eletrônica para o *bulk* de Pt (FCC) e para superfície de Pt(111) mostraram-se sempre em boa concordância com os resultados disponíveis na literatura, particularmente os de LDOS. Com esta validação foi, então, possível prosseguir para o estudo dos aglomerados sobre a Pt(111). Assim, objetivando verificar a influência tanto da estequiometria quanto da dimensionalidade, foram consideradas diversas configurações, variando-se as posições internas dos átomos de Fe/Co e o parâmetro de concentração x .

Apesar do atual interesse nos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, não há ainda na literatura uma quantidade significativa de publicações que tratam destes sistemas. Portanto, durante toda a discussão, o magnetismo das nanoestruturas foi constantemente comparado à de outros sistemas semelhantes, dentre eles os *clusters* de Fe_n e Co_n depositados em Cu(111), Ir(111) e Au(111), visando evidenciar algumas características particulares de cada substrato/arranjo e como estes podem influenciar nas propriedades magnéticas, dentre elas os momentos, e os acoplamentos de troca \mathcal{J}_{ij} para cada tipo de estrutura.

Nos casos analisados, observou-se que as estruturas apresentam propriedades **gerais** – isto é, independentes do tamanho, da concentração de Fe, e do arranjo espacial (geometria) –, e **locais**. Dentro das propriedades gerais, destacam-se: as interações de troca FM entre primeiros vizinhos Fe–Fe, Co–Co, Fe–Co, Co–Pt, e Fe–Pt (predomínio do mecanismo de *double exchange*); a amplificação dos momentos magnéticos de *spin* e orbital em relação aos sistemas de maior dimensionalidade; o crescimento monotônico de \bar{m}_s com o aumento da concentração de Fe, e o respectivo decréscimo de \bar{m}_l ; e, por

fim, o eixo de fácil magnetização obtido sempre na direção *in-plane*. Por outro lado, as propriedades locais incluem a transformação de estruturas *quasi-1D* em *nanoclusters* compactos (*quasi-2D*), que provocou uma mudança no comportamento do momento orbital médio como função da estequiometria, passando de uma relação linear para uma dependência **não-linear** decrescente entre as duas quantidades. Esta alteração comportamental é essencialmente devida à sensibilidade de m_l ao ambiente local, e caracteriza-se como uma consequência da redistribuição de carga nas sub-bandas majoritárias e minoritárias projetadas nos sítios de Fe/Co/Pt, com base nas estruturas das LDOS. Essa sensibilidade local de m_l permite, por extrapolação, o controle do momento orbital em um determinado sítio pela alteração de sua vizinhança. A dependência não-linear estritamente decrescente observada caracteriza-se como um novo comportamento **intermediário** de \bar{m}_l , entre os nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ [36] e a monocamada correspondente [49]. Este é, de fato, o resultado mais importante da presente dissertação. A transformação *quasi-1D* \rightarrow *quasi-2D* aumenta a estabilidade do sistema em $\approx 229,1$ meV/átomo (média), cuja considerável diferença de energia pode ser atribuída a dois fatores: **(i)** a variação dos parâmetros de troca (\mathcal{J}_{ij}), que impacta diretamente na Hamiltoniana; e **(ii)** a diminuição da tensão superficial nas configurações compactas.

O substrato de Pt, não-magnético e altamente polarizável, desempenhou um papel importante na definição do nanomagnetismo das estruturas de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. Seu elevado ASO, cujos efeitos são transferidos para o aglomerado via hibridização dos estados $3d - 5d$, contribui tanto à magnetização *in-plane* dos *clusters* quanto à estabilidade da configuração **não-colinear** dos momentos de *spin* nos nanofios de $\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$, atuando como um componente necessário para a existência de interações indiretas do tipo RKKY nesses sistemas. Em adição, imputa-se à Pt(111) o aumento dos momentos magnéticos em relação aos aglomerados livres e a presença de um sítio não-equivalente no trímero triangular, basicamente influenciado pelo deslocamento relativo da camada sub-superficial da Pt(111).

Após a realização dos cálculos não-colineares, a maioria dos aglomerados investigados permaneceu em um estado fundamental quase-colinear, caracterizado por pequenos ângulos planares ϑ_{ij} entre os momentos de *spin*; para cada tipo de *cluster*, foram realizados diversos (cerca de 10) testes distintos variando-se as condições iniciais. No entanto, além dos nanofios de $\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$, surpreendentemente o trímero compacto de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ também apresentou um resultado não-colinear estável, influenciado pelo ASO inerente à superfície de Pt(111) – que, por sua vez, amplifica a interação de DM –, e pelo tamanho reduzido. Com efeito, o relativamente elevado módulo do vetor de Dzyaloshinskii ($|\mathbf{D}_{ij}|$), reportado pela literatura, e o parâmetro de troca entre primeiros vizinhos Co–Co menos intenso quando comparado à troca no par Fe–Fe, são

responsáveis pela diminuição da razão $\frac{J_{ij}}{|D_{ij}|}$, e favorecem o magnetismo não-colinear [39] no $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$.

Os resultados obtidos contribuem para o entendimento do magnetismo nos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, e estabelecem o comportamento intermediário do momento orbital médio e a não-colinearidade inesperada do trímero compacto de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ como efeitos da mudança de dimensionalidade (*quasi*-1D \rightarrow *quasi*-2D) e da proporção de Fe nestes sistemas. Espera-se que a investigação desenvolvida aqui motive demais análises experimentais e teóricas destas estruturas em particular.

Apêndice A

Modelo de impureza de Anderson

Historicamente, o modelo de Anderson [162] caracterizou-se como uma tentativa inicial em direção a uma teoria de momento local para os metais de transição magnéticos e suas respectivas ligas metálicas. De fato, este modelo descreve uma banda de energia não totalmente preenchida que hibridiza com um nível d de impureza localizado, e é representado pela seguinte Hamiltoniana (em segunda quantização) [100]:

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} (\epsilon_d - \mu) n_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}d} c_{d\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + V_{d\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}) + \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} \quad (\text{A.1})$$

onde $c_{d\sigma}^{\dagger}$ ($c_{d\sigma}$) simboliza o operador de criação (aniquilação) de um elétron com *spin* σ em um único nível d localizado e, analogamente, $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) são os operadores de um elétron na banda com vetor de onda \mathbf{k} ; $n_{d\sigma} \equiv c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}$ é o operador número para o nível de impureza, e $n_{\mathbf{k}\sigma} \equiv c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$ representa o operador correspondente para os estados de banda; $V_{\mathbf{k}d} = V_{d\mathbf{k}}^*$ são os elementos da matriz de hibridização; e, finalmente, U é a repulsão Coulombiana no nível d .

A hipótese de elétrons d localizados em um átomo dá origem a momentos magnéticos *atômicos*, em decorrência da interação de *exchange* intra-atômica. Por outro lado, o acoplamento com os sítios vizinhos surge essencialmente do “compartilhamento” eletrônico *parcial*, que diminui a energia cinética e favorece o alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos. Esta interação é denominada de *kinetic exchange* [53, 88], e pode ser derivada diretamente da Eq. A.1. Sob certo aspecto, este modelo pode ser, por vezes, utilizado para entender alguns conceitos físicos empregados ao longo do texto desta dissertação, tais como a **hibridização**. Isto porque, em boa aproximação, os *clusters* de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ exibem uma natureza eletrônica itinerante, mas também podem ser vistos,

dualmente [53], como momentos localizados – o que justifica, por exemplo, o uso do modelo de Heisenberg para a descrição das propriedades magnéticas dos aglomerados.

Apêndice B

Tentativa de análise da energia de anisotropia magnética (MAE)

Do ponto de vista tecnológico, a investigação de materiais nanoestruturados com elevada MAE é estratégica para futuros desenvolvimentos em dispositivos de gravação magnética [2, 209, 210]. Isto porque, essencialmente, a anisotropia está vinculada à estabilidade do ordenamento magnético quando o sistema é submetido à temperaturas finitas [172]. Apesar da complexidade de abordar a MAE para um sistema nanoestruturado, uma tentativa de cálculo da energia de anisotropia nos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, em sua variante **uniaxial**, é aqui apresentada.

A fim de avaliar a MAE dos trómeros compactos, consideraram-se primeiramente as diferenças de energia total em distintas orientações de magnetização, a saber: **perpendicular à superfície** de Pt(111) (*out-of-plane*), que corresponde à direção $\langle 111 \rangle$ (Fig. B.1) e cuja energia total é E_{perp} ; e **paralela** à mesma (*in-plane*), cujas situações incluem os eixos $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$, e $\langle 01\bar{1} \rangle$, paralelos ao crescimento dos aglomerados de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ (Fig. B.1 (a))¹, e suas respectivas direções perpendiculares $\langle 11\bar{2} \rangle$, $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle \bar{2}11 \rangle$ (Fig. B.1 (b)), tomando-se sempre o menor valor de energia entre estas direções no plano, denotado por E_{paral} . Logo, a MAE foi definida por

$$\Delta E = (E_{\text{perp}} - E_{\text{paral}}) \quad (\text{B.1})$$

cujo valor positivo indica, por exemplo, que a situação de menor energia foi calculada para o caso *in-plane*. O mesmo processo foi repetido para os trómeros com relaxação estrutural de 2% em direção à superfície de Pt(111). Este procedimento foi também adotado por Moulas *et al.* [49] para a análise da energia de anisotropia na monocamada

¹Diferentemente dos nanofios, os trómeros compactos investigados apresentam *três* direções distintas de crescimento.

de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$. Baseado nas investigações prévias disponíveis na literatura [30, 121, 182, 211, 212], é razoável supor que os aglomerados investigados apresentam uma **anisotropia magnética uniaxial**, descrita na Seção 2.6.

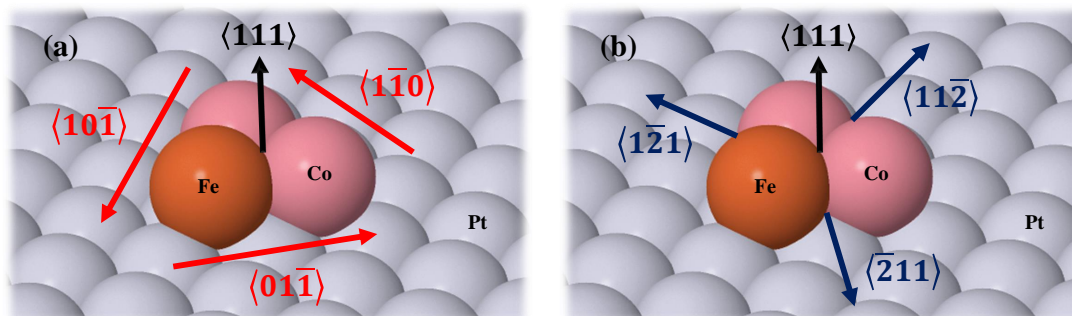


Figura B.1: Representação esquemática de um trímero compacto de $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}/\text{Pt}(111)$, com 6 $N^{(1)}$, evidenciando: (a) as três direções de crescimento do *cluster* ($\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$, e $\langle 01\bar{1} \rangle$), seguindo as setas vermelhas; (b) os respectivos eixos perpendiculares ($\langle 11\bar{2} \rangle$, $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle \bar{2}11 \rangle$), *in-plane*, seguindo as setas azuis. As setas em preto indicam a direção do eixo perpendicular à superfície de Pt(111) (direção $\langle 111 \rangle$). Os átomos de Fe, Co e Pt estão simbolizados pelas esferas laranjas, rosas e prateadas, respectivamente.

B.1 Resultados disponíveis na literatura

Em primeiro lugar, nota-se que atualmente a literatura reporta resultados de MAE para nanoestruturas depositadas em Pt(111) (trímeros compactos ou nanofios) constituídas apenas de Fe ou de Co, nunca para a liga de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. Assim, a Tabela B.1 apresenta os valores de energia de anisotropia obtidos para estes dois tipos de aglomerados, e suas respectivas orientações do eixo de fácil magnetização (EFM).

Tabela B.1: Valores de MAE (meV/átomo) e direção do eixo de fácil magnetização (EFM) para algumas nanoestruturas (trímeros compactos e nanofios) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$.

Nanofio	MAE (meV/átomo)	EFM
$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ livre [167]	$\approx -0,2$ a $\approx 0,2$	<i>in-plane</i> (Co) \rightarrow <i>out-of-plane</i> (Fe)
$\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ [153]	$\approx 1,0$ (não-rel.) a $\approx 2,8$ (rel.)	<i>out-of-plane</i> (não-rel.) \rightarrow <i>in-plane</i> (rel.)
$\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ [33]	$\approx 3,3$	<i>out-of-plane</i>
$\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ [41]	$\approx 0,6$	<i>out-of-plane</i>
$\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ [20]	$\approx 3,7$	<i>out-of-plane</i>
$\text{Co}_n/\text{Pt}(111)$ (exp.) [20]	$= (3,3 \pm 0,4)$	<i>out-of-plane</i>
$\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$ [213]	$\approx 2,3$ (não-rel.) a $\approx 4,1$ (rel.)	<i>in-plane</i>
$\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$ [41]	$\approx 1,2$	<i>out-of-plane</i>
Trímero compacto	MAE (meV/átomo)	EFM
$\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ [211]	$\approx 1,6$ (não-rel.) a $\approx 1,9$ (rel.)	<i>out-of-plane</i>
$\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ [41, 204]	$\approx 0,1$	<i>in-plane</i>
$\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ [20]	$\approx 2,2$	<i>out-of-plane</i>
$\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ (exp.) [182]	$= (5,0 \pm 0,8)$	–
$\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ (exp.) [182]	$= (5,5 \pm 0,2)$	–

É possível observar pela **Tabela B.1** que existem algumas publicações que **contradizem** as conclusões a respeito do caráter *out-of-plane* ou *in-plane* do EFM, particularmente para os trímeros triangulares de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ e para os nanofios de $\text{Fe}_n/\text{Pt}(111)$. De fato, nota-se que a MAE em nanoestruturas é tema de atual discussão. Além disso, a **Tabela B.1** mostra resultados experimentais de MAE qualitativamente idênticos (considerando-se as incertezas) para os trímeros compactos de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ e $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$, indicando que a mudança de composição destes aglomerados não altera de maneira perceptível o valor da energia de anisotropia. Embora os valores apresentados não sejam, em muitos casos, próximos, quase todos se encontram na mesma ordem de grandeza.

Além destes resultados, há outros que convém elencar aqui:

- Em relação aos nanofios de $\text{Co}_n/\text{Pt}(997)$, Gambardella *et al.* [195] verificaram experimentalmente uma mudança (“oscilação”) na direção do EFM com a evolução *quasi*-1D (nanofio) \rightarrow *quasi*-2D (nanoestrutura compacta) do sistema, passando de um eixo inclinado para quase perpendicular ao plano de deposição;
- A influência da distância Co–Pt na energia de anisotropia em sistemas nanoestruturados foi explorada na referência [153]. Empregando cálculos *ab-initio* de espaço recíproco, Mosca Conte *et al.* [153] observaram que variações de $0,1-0,2 \text{ \AA}$

nas posições atômicas relativas são capazes de modificar a MAE em até 48% e transladar o EFM em 90°;

- Por fim, sobre a variação da energia total com a mudança azimutal (*in-plane*) da direção de magnetização do sistema, Šipr *et al.* [121] verificaram teoricamente que esta diferença é **desprezível** para estruturas 1×1 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 2×2 , e $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ de Fe depositadas em Pt(111).

B.2 Resultados obtidos via RS–LMTO–ASA

Os cálculos realizados para as direções perpendiculares e paralelas ao crescimento dos aglomerados (**ambas *in-plane***) resultaram em uma diferença média de energia total pelo menos uma ordem de magnitude menor ($\approx 0,5 \text{ meV/átomo}$, ou cerca de 5%) quando comparada aos valores de ΔE obtidos por meio da Eq. B.1, representados no gráfico da Fig. B.2 (a). Para os trimeros triangulares **puros** (constituídos apenas de Fe ou de Co), a variação *in-plane* do eixo de magnetização demonstrou diferenças na energia total ainda menores, da ordem de poucos $\mu\text{eV/átomo}$, em concordância com Xie e Blackman *et al.* [211]. Isto significa que é possível sugerir que a MAE depende, nestes casos, essencialmente do ângulo de elevação (polar) da direção de magnetização em relação ao substrato. Em algumas superfícies com baixa simetria, como as que possuem orientação (110) [122], a mudança *in-plane* da direção de magnetização pode conduzir à diferenças de energia total comparáveis às obtidas pela Eq. B.1 naqueles sistemas. Entretanto, a superfície investigada neste trabalho apresenta alta simetria, e a pequena variação encontrada para ΔE com a alteração *in-plane* da magnetização era, de fato, esperada. Esse comportamento evidencia o caráter uniaxial da anisotropia magnética no presente caso. Com a mudança do eixo de magnetização dos aglomerados, os momentos de *spin* também apresentaram variações desprezíveis (entre $\approx 0,03 \mu_B/\text{átomo}$ e $\approx 0,05 \mu_B/\text{átomo}$).

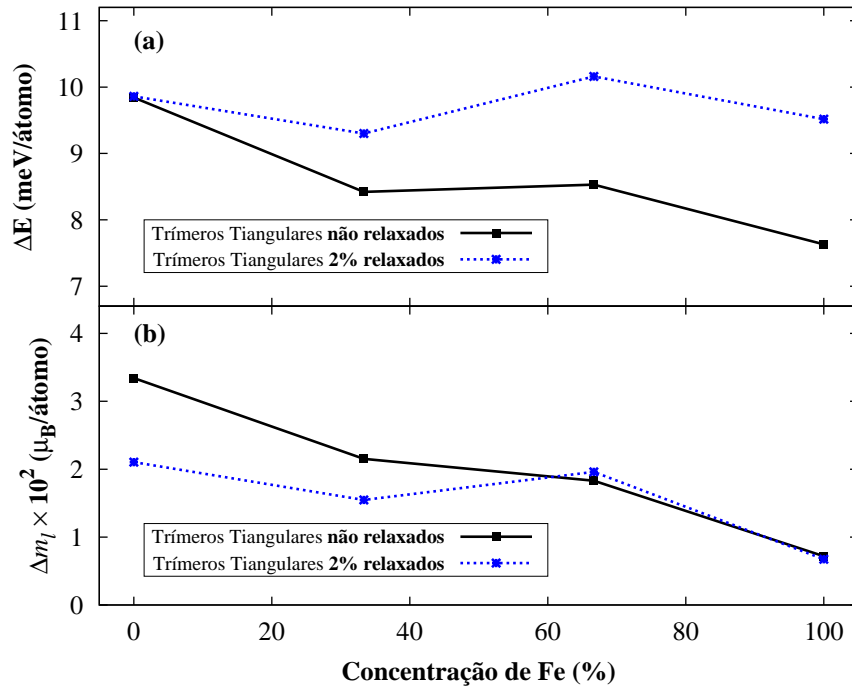


Figura B.2: Resultados de (a) MAE (ΔE); (b) anisotropia ampliada do momento orbital ($\Delta m_l \times 10^2$) obtidos para as situações relaxada e não-relaxada dos trímeros triangulares com 6 $N^{(1)}$, como funções da concentração de Fe (x) nestes aglomerados. Os valores de Δm_l foram calculados tomando-se o átomo na posição 2 do *cluster* como referência, tal como definido na Fig. 4.5, empregando a relação $\Delta m_l \equiv (m_l^{\text{fácil}} - m_l^{\text{difícil}})$. Os pontos nos gráficos representam as médias calculadas para cada proporção de Fe nos aglomerados. As linhas pontilhadas e contínuas são guias para os olhos.

Em 1989, Bruno [74] demonstrou, aplicando teoria de perturbação na Hamiltoniana associada ao ASO (Seção 2.4), que a MAE está diretamente relacionada à **anisotropia do momento orbital** segundo a expressão [101]

$$\Delta E = \xi [\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{\text{difícil}} - \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle_{\text{fácil}}] \approx \frac{\xi}{4} (m_l^{\text{fácil}} - m_l^{\text{difícil}}) > 0 \quad (\text{B.2})$$

onde os índices “difícil” e “fácil” classificam as quantidades relacionadas aos eixos de difícil e fácil magnetização, e ξ é um parâmetro associado à intensidade do ASO (Seção 2.4). Assim, Bruno estabeleceu uma conexão indireta da MAE do sistema à sua geometria local, uma vez que, tal como discutido na Seção 4.2.1.1, o momento orbital depende do ambiente ao qual o sítio de referência está inserido. Por sua vez, G. van der Laan [214] propôs que, além da Eq. B.2, outros termos contribuem para MAE, dentre eles o de dipolo magnético. Comparando os gráficos das Figs. B.2 (a) e (b), pode-se inferir que apresentam o mesmo comportamento, e, logo, estão de acordo com os modelos de Bruno e van der Laan, inclusive no caso de relaxação estrutural *inward*.

Os resultados mostrados na **Fig. B.2 (a)** sugerem que, no caso não-relaxado (“*bulk-like*”), a MAE varia consideravelmente ($\approx 22\%$) para diferentes proporções de Fe/Co no trímero, embora seu sinal *não* seja alterado com a transformação $\text{Fe}_{0.00}\text{Co}_{1.00}$ (Co puro) \rightarrow $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.00}$ (Fe puro). Por outro lado, para o caso relaxado, não se observa diferença apreciável dos valores de MAE entre os trímeros de $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ ($\Delta E \approx 9,8 \text{ meV}/\text{átomo}$) e de $\text{Fe}_3/\text{Pt}(111)$ ($\Delta E \approx 9,5 \text{ meV}/\text{átomo}$); essa situação está de acordo com o observado experimentalmente pela referência [182] (**Seção B.1**).

Ainda em relação à **Fig. B.2 (a)**, é possível verificar que os valores calculados de ΔE na situação relaxada são sistematicamente maiores que os do caso não-relaxado. Dado que o substrato de Pt contribui para o magnetismo *in-plane*, então pode-se dizer que há boa concordância com a referência [49], uma vez que os maiores valores (positivos) de ΔE podem ser interpretados como um reforço à existência de um EFM *in-plane* nestes sistemas. Assim, a relaxação estrutural *inward*, descrita na **Seção 4.2.1.1**, intensifica a hibridização dos estados $3d - 5d$ com o substrato, o que modifica a estrutura eletrônica, e, portanto, a MAE do sistema – embora esta relação não seja direta.

A comparação entre as energias totais vinculadas às magnetizações *in-plane* e *out-of-plane*, mostrada na **Fig. B.2**, permite concluir que para os trímeros triangulares de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ depositados em Pt(111) o EFM encontra-se **sempre** na direção *in-plane*, pois em todos os casos $\Delta E > 0$. Enquanto para os trímeros compostos ($0 < x < 1$) e para o trímero de Co puro as configurações de menor energia são aquelas cuja magnetização encontra-se sobre uma das direções **perpendiculares ao crescimento** do aglomerado (**Fig. B.1 (b)**, em azul), no trímero de Fe puro o EFM coincide com uma das direções **paralelas** ao crescimento do *cluster* (**Fig. B.1 (a)**, em vermelho). Portanto, a **proporção de Fe** mostrou-se relevante para a mudança da direção preferencial de magnetização do sistema no plano de deposição. Resultados iniciais relativos aos trímeros lineares (nanofios) de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ indicam que, apesar de o EFM também estar posicionado *in-plane* em todos os casos, a direção preferencial para os trímeros com $0 < x \leq 1$ é paralela ao crescimento dos nanofios, diferentemente do apresentado para os trímeros compactos. Logo, pode-se dizer que o **formato** (ou o arranjo espacial) do aglomerado é, igualmente, um ingrediente essencial na definição da anisotropia magnética.

Sem dúvida, o resultado mais importante – e que concorda com as referências [20, 49, 215] – apresentado pela **Fig. B.2 (a)** é o valor relativamente **elevado** de ΔE , se confrontado com sistemas de maior dimensionalidade. Por exemplo, no caso dos *bulks* de Fe (BCC) e Co (HCP), a energia de anisotropia é da ordem de poucos $\mu\text{eV}/\text{átomo}$ [209, 216], enquanto para a monocamada de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, a MAE mostra-se sempre menor que $0,5 \text{ meV}/\text{átomo}$. É interessante ainda observar que o papel fundamental da Pt na definição da MAE nos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$ é evidenciado pelos

pequenos valores ($|\Delta E| \leq 0,2 \text{ meV/átomo}$) de energia de anisotropia nos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ livres (isto é, sem a presença do substrato) investigados recentemente na referência [167] (Tabela B.1). Para estes mesmos nanofios de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ na presença do substrato de Pt(111), a MAE calculada via RS-LMTO-ASA foi de $\approx 6,5 - 9 \text{ meV/átomo}$, compatíveis com os valores para os trímeros compactos apresentados na Fig. B.2 (a), e na mesma ordem de grandeza dos resultados mostrados na Tabela B.1.

B.3 Determinação da MAE pelo método do torque (adátomo)

A obtenção da MAE (da ordem de 10 meV) partindo das diferenças de energia entre grandes valores (Eq. B.1) pode gerar resultados menos precisos por definição [217]. No caso dos trímeros de $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}(111)$, as energias *totais* calculadas dos sistemas (aglomerados e seus primeiros vizinhos de Pt), em valores absolutos, são da ordem de $3,5 \cdot 10^8 \text{ meV}$. Assim, é interessante notar que as referências [41, 204] apresentam em comum com a análise desenvolvida na presente seção exatamente a definição da MAE pela Eq. B.1. Uma forma sugerida pela literatura de contornar esta relativa imprecisão pela associação da MAE a um ΔE é utilizar o método do torque introduzido por Wang *et al.* [217], que aproxima a energia de anisotropia à seguinte expressão:

$$\Delta E = \left. \frac{\partial E}{\partial \theta} \right|_{\theta=45^\circ} = K_1 + K_2 \quad (\text{B.3})$$

Note que a segunda igualdade na Eq. B.3 advém da derivação direta de $E(\theta) \approx K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta)$ no ponto $\theta = 45^\circ$, e pressupõe a irrelevância dos coeficientes de anisotropia de ordem superior ($\propto K_3, K_4, \dots$). Porém, como obter as constantes K_1 e K_2 via RS-LMTO-ASA? Visando o menor custo computacional para esta tentativa, a maneira mais simples consiste em calcular a energia total de um adátomo de Co/Pt(111) em função do ângulo θ , e ajustar a curva $E(\theta)$ pela relação definida na Eq. 2.25. Para isso, considere o ângulo $\beta = 90^\circ - \theta$, tal que $\cos(\theta) = \sin(\beta)$, e $\beta = 0^\circ$ representa o eixo $\langle 111 \rangle$, conforme apresentado na Fig. B.3. Apesar de as variações *in-plane* da direção de magnetização resultarem em pequenas mudanças na energia total do adátomo (em conformidade com os trímeros), o EFM encontrado neste caso repousa sobre a direção $\langle \bar{2}11 \rangle$, por sua vez associada ao ângulo $\beta = 90^\circ$. Portanto, a direção $\langle a11 \rangle$ intermediária entre os eixos $\langle 111 \rangle$ e $\langle \bar{2}11 \rangle$ deve satisfazer:

$$a = \frac{-4 + \sqrt{16 - 4(4 - 6 \cos^2 \beta)(1 - 3 \cos^2 \beta)}}{2(1 - 3 \cos^2 \beta)} \quad (\text{B.4})$$

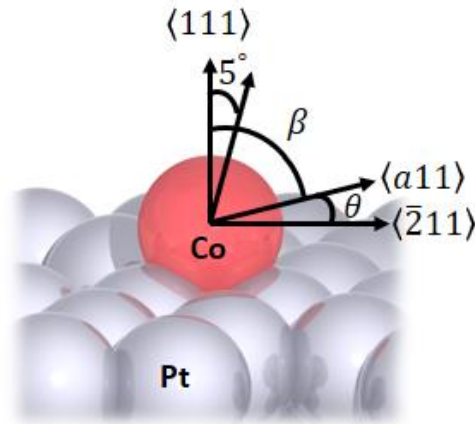


Figura B.3: Representação esquemática de um adátomo de Co/Pt(111), e das direções $\langle 111 \rangle$ (*out-of-plane*) e $\langle \bar{2}11 \rangle$ (*in-plane*) de magnetização do sistema consideradas no problema. O ângulo β é definido em relação ao eixo $\langle 111 \rangle$. Como de costume, os átomos de Co e Pt estão simbolizados, respectivamente, pelas esferas rosas e prateadas.

As energias totais do sistema em cada uma destas direções de magnetização, com ângulos $0^\circ \leq \beta \leq 180^\circ$ tomados em intervalos de 5° , são apresentadas na **Fig. B.4**. Vale a pena destacar que, partindo da definição do ângulo β , a curva $E(\theta) = E(\beta)$ torna-se $E(\beta) \equiv K_0 + K_1 \cos^2(\beta) + K_2 \cos^4(\beta)$ (função utilizada durante o ajuste). Outra observação relevante diz respeito às configurações de **menor energia** verificadas em $\beta \approx 30^\circ$ ($\theta \approx 60^\circ$) e $\beta \approx 150^\circ$ (**Fig. B.4**), cujo primeiro caso é particularmente interessante, pois corrobora com os resultados obtidos para o $\text{Co}_3/\text{Pt}(111)$ e discutidos na **Seção 4.2.1.3**. Para fins de simplificação, no gráfico da **Fig. B.4** os valores $E(\beta)$ (eixo y) estão todos corrigidos por uma constante. Embora este procedimento modifique o coeficiente independente K_0 , transformando-o em um K'_0 , ele não altera as constantes K_1 e K_2 de interesse. Enfim, os resultados encontrados foram: $K_1 = (-11,9 \pm 2,5) \text{ meV/átomo}$ e $K_2 = (17,2 \pm 2,4) \text{ meV/átomo}$. Neste caso, as incertezas são provenientes do próprio ajuste da função, e não relacionadas ao erro do cálculo de primeiros princípios. Assim, substituindo K_1 e K_2 na **Eq. B.3**, a MAE para o sistema de Co depositado em Pt(111) fica:

$$\Delta E = (5,3 \pm 3,5) \text{ meV/átomo} \quad (\text{B.5})$$

o que a torna qualitativamente compatível tanto com valores **negativos** de energia de anisotropia (que sugerem um EFM *out-of-plane*) quanto à valores **positivos** (*in-plane*). Como o cálculo da MAE pelo método do torque pressupõe a correta obtenção da energia total do sistema, para um posterior ajuste da função $E(\beta)$, este também pode ser limitado pela aproximação ASA. De fato, é possível notar na **Fig. B.4** que o ajuste não correspondeu de forma satisfatória aos pontos calculados e conduziu à relativamente

elevada incerteza (de $\approx 66\%$) na Eq. B.5. Embora estas conclusões tenham sido obtidas com a análise de sistemas de Co/Pt(111), o mesmo deve valer para o adátomo de Fe/Pt(111).

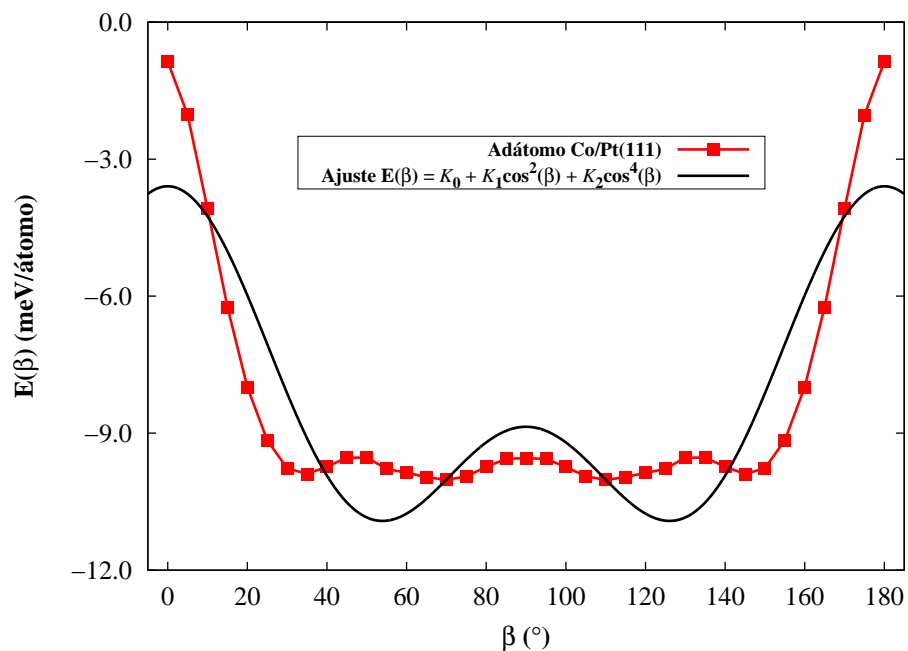


Figura B.4: Energias totais para o adátomo de Co/Pt(111) sujeito à diferentes direções de magnetização $\langle a11 \rangle$. As energias $E(\beta)$ foram corrigidas com a adição de uma constante, visando a simplificação da escala no eixo y . A curva contínua em preto representa o resultado final do ajuste pela função $E(\beta) = K_0 + K_1 \cos^2(\beta) + K_2 \cos^4(\beta)$ dos valores calculados via RS-LMTO-ASA. As linhas vermelhas são guias para os olhos.

Dada a sensibilidade dos valores de MAE nos sistemas aqui investigados, vê-se que este tipo de cálculo requer uma análise mais aprofundada. Assim, os valores apresentados nesta seção são apenas preliminares.

Apêndice C

Equações para as posições dos sítios na superfície (111) da rede FCC

A orientação de um plano cristalino é determinada por três pontos não-colineares pertencentes à rede investigada. Assim, a equação que define um plano – ou uma família de planos – com índices de Miller genéricos (hkl) é $hx + ky + lz = C$, onde C é uma constante. Para cristais cúbicos com parâmetro de rede a , a distância d_{hkl} entre dois planos adjacentes é $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, e o vetor normal ao plano, em termos dos versores \hat{x} , \hat{y} , e \hat{z} em coordenadas cartesianas, é $\mathbf{n} = h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z} = \langle hkl \rangle$ [151]. Considerando a família de planos (111) de um cristal FCC, tem-se que $d_{111} = a\frac{\sqrt{3}}{3}$, e, fixando uma constante C para um plano em particular da rede (\mathbf{P}_1), a equação que determina todos os pontos nele contidos é dada por $x + y + z = C$. Sem perda de generalidade, o plano inferior adjacente pode ser definido por $x + y + z = C + d$ (\mathbf{P}_2), onde d é um valor a ser determinado. Neste caso, como o ponto $(0, 0, C)$ pertence a \mathbf{P}_1 , então é possível também calcular a distância de \mathbf{P}_1 a \mathbf{P}_2 pela definição usual da distância entre um ponto e um plano: $\frac{|1 \cdot (0) + 1 \cdot (0) + 1 \cdot (C) - C - d|}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{|d|}{\sqrt{3}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \Rightarrow d = \pm a$. Portanto, a equação de \mathbf{P}_2 pode ser escrita como: $x + y + z = C \pm a = (C' + 1)a$, onde o sinal de \pm depende apenas de uma definição prévia de sentido. Se $C' = 0$, e se a passagem para os planos inferiores à superfície corresponde ao sinal + (convenção), então, em unidades de parâmetro de rede, o N -ésimo plano justaposto inferior a partir de $N = 0$ (Pt(S), no caso da Pt(111)) é caracterizado por $x + y + z = N$. Por outro lado, o N -ésimo plano adjacente superior tem a forma $x + y + z = -N$. Dessa maneira, os pontos (x, y, z) pertencentes à camada ESF-2, por exemplo, estão vinculados à relação $x + y + z = -2$, em unidades de parâmetro de rede. Por sua vez, a camada ESF-1 é caracterizada por pontos (x, y, z) tal que $x + y + z = -1$, e assim por diante. A **Fig. 3.7 (Capítulo 3)** ilustra o arranjo atômico da superfície de Pt(111). Note que, abaixo de Pt(S - 3), os parâmetros de potencial são os mesmos daqueles obtidos para a Pt *bulk*.

Bibliografia

- [1] P. W. Anderson, [Science](#) **177**, 393 (1972).
- [2] 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).
- [3] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, [Science](#) **287**, 1989 (2000).
- [4] M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, and D. J. Sellmyer, [Appl. Phys. Lett.](#) **75**, 3992 (1999).
- [5] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, and R. Wiesendanger, [Science](#) **332**, 1062 (2011).
- [6] R. Wiesendanger, [Rev. Mod. Phys.](#) **81**, 1495 (2009).
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, [Phys. Rev. Lett.](#) **56**, 930 (1986).
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, [Phys. Rev. Lett.](#) **49**, 57 (1982).
- [9] S. Heinze, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blügel, and R. Wiesendanger, [Science](#) **288**, 1805 (2000).
- [10] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, [Phys. Rev. B](#) **42**, 7262 (1990).
- [11] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, [Phys. Rev. B](#) **50**, 12672 (1994).
- [12] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, [Phys. Rev. Lett.](#) **61**, 2472 (1988).
- [13] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, [Phys. Rev. B](#) **39**, 4828 (1989).
- [14] A. Lehnert, S. Dennler, P. Błoński, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambardella, H. Brune, and J. Hafner, [Phys. Rev. B](#) **82**, 094409 (2010).
- [15] Y. Kubota, L. Folks, and E. E. Marinero, [J. Appl. Phys.](#) **84**, 6202 (1998).

- [16] A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998).
- [17] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [18] R. Wu and A. J. Freeman, *J. Appl. Phys.* **79**, 6209 (1996).
- [19] S. Ostanin, J. B. Staunton, S. S. a. Razee, C. Demangeat, B. Ginatempo, and E. Bruno, *Phys. Rev. B* **69**, 064425 (2004).
- [20] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune, *Science* **300**, 1130 (2003).
- [21] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [22] A. Bergman, *A theoretical study of magnetism in nanostructured materials*, Ph.D. thesis, Uppsala University (2006).
- [23] A. Moser, D. Weller, M. E. Best, and M. F. Doerner, *J. Appl. Phys.* **85**, 5018 (1999).
- [24] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [25] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [26] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [27] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057202 (2004).
- [28] R. N. Igarashi, A. B. Klautau, R. B. Muniz, B. Sanyal, and H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B* **85**, 014436 (2012).
- [29] J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. S. Manoharan, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **56**, 2340 (1997).
- [30] A. B. Shick, F. Máca, and P. Oppeneer, *Phys. Rev. B* **69**, 212410 (2004).
- [31] 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).
- [32] N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel, J. E. Bickel, B. Wolter, K. von Bergmann, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Science* **341**, 636 (2013).
- [33] B. Lazarovits, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **67**, 024415 (2003).

- [34] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, *Nat.* **416**, 301 (2002).
- [35] B. Újfalussy, B. Lazarovits, L. Szunyogh, G. Stocks, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **70**, 100404 (2004).
- [36] 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).
- [37] R. N. Igarashi, *Estudo teórico de nanoestruturas magnéticas em superfícies metálicas*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (2012).
- [38] S. Lounis, P. Dederichs, and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107204 (2008).
- [39] S. Polesya, S. Mankovsky, S. Bornemann, D. Ködderitzsch, J. Minár, and H. Ebert, *Phys. Rev. B* **89**, 184414 (2014).
- [40] A. Bergman, L. Nordström, A. Burlamaqui Klautau, S. Frota-Pessôa, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **75**, 224425 (2007).
- [41] S. Bornemann, O. Šipr, S. Mankovsky, S. Polesya, J. B. Staunton, W. Wurth, H. Ebert, and J. Minár, *Phys. Rev. B* **86**, 104436 (2012).
- [42] S. Heinze, K. von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Nat. Phys.* **7**, 713 (2011).
- [43] M. Komelj, D. Steiauf, and M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **73**, 134428 (2006).
- [44] J. Hong and R. Q. Wu, *Phys. Rev. B* **67**, 020406 (2003).
- [45] L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
- [46] K. Schwarz, P. Mohn, P. Blaha, and J. Kubler, *J. Phys. F* **14**, 2659 (1984).
- [47] I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **49**, 3352 (1994).
- [48] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. Albers, and A. Boring, *Phys. Rev. B* **45**, 12911 (1992).
- [49] G. Moulas, A. Lehnert, S. Rusponi, J. Zabloudil, C. Etz, S. Ouazi, M. Etzkorn, P. Bencok, P. Gambardella, P. Weinberger, and H. Brune, *Phys. Rev. B* **78**, 214424 (2008).
- [50] D. I. Bardos, *J. Appl. Phys.* **40**, 1371 (1969).
- [51] Z. Turgut, J. H. Scott, M. Q. Huang, S. A. Majetich, and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **83**, 6468 (1998).

- [52] T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson, and O. Heinonen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027203 (2004).
- [53] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1985).
- [54] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State: An Introduction* (Springer, 2003).
- [55] F. Yildiz, F. Luo, C. Tieg, R. M. Abrudan, X. L. Fu, A. Winkelmann, M. Przybylski, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 037205 (2008).
- [56] S. Ouazi, S. Vlaic, S. Rusponi, G. Moulas, P. Bulushek, K. Halleux, S. Bornemann, S. Mankovsky, J. Minár, J. B. Staunton, H. Ebert, and H. Brune, *Nat. Commun.* **3**, 1313 (2012).
- [57] C. Etz, B. Lazarovits, J. Zabloudil, R. Hammerling, B. Újfalussy, L. Szunyogh, G. Stocks, and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **75**, 245432 (2007).
- [58] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [59] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [60] C. Koenig, N. Stefanou, and J. M. Koch, *Phys. Rev. B* **33**, 5307 (1986).
- [61] H. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **48**, 7148 (1993).
- [62] P. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **44**, 13283 (1991).
- [63] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **46**, 14570 (1992).
- [64] H. L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure* (Springer-Verlag, 1984).
- [65] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, *Highlights of Condensed-Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [66] S. Frota-Pessôa and A. B. Klautau, *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 5281 (2006).
- [67] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism* (Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, Germany, 2009).
- [68] Y. Li and K. Baberschke, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1208 (1992).
- [69] U. K. Rössler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, *Nature* **442**, 797 (2006).
- [70] T. L. Gilbert, *Phys. Rev.* **100**, 1243 (1955).

- [71] J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996).
- [72] C. Grazioli, D. Alfè, S. R. Krishnakumar, S. Sen Gupta, M. Veronese, S. Turchini, N. Bonini, A. Dal Corso, D. D. Sarma, S. Baroni, and C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117201 (2005).
- [73] S. Holzberger, T. Schuh, S. Blügel, S. Lounis, and W. Wulfhekel, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157206 (2013).
- [74] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865(R) (1989).
- [75] O. Fruchart and A. Thiaville, *Comptes Rendus Phys.* **6**, 921 (2005).
- [76] M. Brooks, *Phys. B* **130**, 6 (1985).
- [77] O. Eriksson, M. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **41**, 7311 (1990).
- [78] A. I. Akhiezer, V. G. Bar'yakhtar, and S. V. Peletminskii, *Spin Waves* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968).
- [79] P. Weiss, *J. Phys. Théorique Appliquée* **6**, 661 (1907).
- [80] A. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, and V. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
- [81] T. Oguchi, K. Terakura, and N. Hamada, "Magnetism of iron above the Curie temperature," (1983).
- [82] M. Methfessel and J. Kubler, *J. Phys. F Met. Phys.* **12**, 141 (1982).
- [83] J. Gräfenstein and P. Ziesche, *Phys. Rev. B* **53**, 7143 (1996).
- [84] P. Lloyd and P. Smith, *Adv. Phys.* **21**, 69 (1972).
- [85] B. L. Györfy and G. M. Stocks, *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces*, edited by P. Phariseau, B. L. Györfy, and L. Scheire (Plenum Press, New York, 1979).
- [86] E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **169**, 339 (1939).
- [87] Â. B. Klautau, *Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (1995).
- [88] P. W. Andersen, *Solid State Physics, Vol. 14*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1963) p. 99.
- [89] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).

- [90] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [91] P. Mavropoulos, S. Lounis, and S. Blügel, *Phys. Status Solidi B* **247**, 1187 (2010).
- [92] I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [93] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [94] M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kurbetzka, O. Pietzsch, S. Blügel, and R. Wiesendanger, *Nature* **447**, 190 (2007).
- [95] R. J. Elliott and F. A. Wedgwood, "Theory of the Resistance of the Rare Earth Metals," (1963).
- [96] H. Häffner, *Nature* **465**, 555 (2010).
- [97] R. Lizárraga, L. Nordström, L. Bergqvist, A. Bergman, E. Sjöstedt, P. Mohn, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107205 (2004).
- [98] H. T. Diep, ed., *Frustrated Spin Systems* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004).
- [99] J. Friedel, *Nuovo Cim.* **7**, 287 (1958).
- [100] W. Nolting and A. Ramakanth, *Quantum Theory of Magnetism* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009).
- [101] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [102] D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1967).
- [103] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A* **117**, 610 (1928).
- [104] O. Eriksson, B. Johansson, R. Albers, A. Boring, and M. Brooks, *Phys. Rev. B* **42**, 2707 (1990).
- [105] G. Racah, *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).
- [106] L. D. Landau and M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press Ltd., 1980).
- [107] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [108] A. Fert and P. M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1538 (1980).
- [109] D. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **1**, 214 (1976).
- [110] J. Préjean, M. Joliclerc, and P. Monod, *J. Phys.* **41**, 427 (1980).

- [111] M. Heide, G. Bihlmayer, P. Mavropoulos, A. Bringer, and S. Blügel, *Psi-k Highlight* **78**, 1 (2006).
- [112] A. B. Butenko, A. A. Leonov, A. N. Bogdanov, and U. K. Rößler, *Phys. Rev. B* **80**, 134410 (2009).
- [113] M. Heide, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Phys. B Condens. Matter* **404**, 2678 (2009).
- [114] 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).
- [115] B. Dupé, M. Hoffmann, C. Paillard, and S. Heinze, *Nat. Commun.* **5**, 4030 (2014).
- [116] 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).
- [117] M. Heide, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **78**, 140403 (2008).
- [118] A. Fert, *Mater. Sci. Forum* **59-60**, 439 (1990).
- [119] A. A. Khajetoorians, M. Steinbrecher, M. Ternes, M. Bouhassoune, M. dos Santos Dias, S. Lounis, J. Wiebe, and R. Wiesendanger, *Nat. Commun.* **7**, 10620 (2016).
- [120] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press Inc., New York, 2001).
- [121] O. Šipr, S. Bornemann, J. Minár, and H. Ebert, *Phys. Rev. B* **82**, 174414 (2010).
- [122] O. Šipr, S. Bornemann, H. Ebert, S. Mankovsky, J. Vackář, and J. Minár, *Phys. Rev. B* **88**, 064411 (2013).
- [123] L. Néel, *J. Phys. le Radium* **15**, 225 (1954).
- [124] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [125] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [126] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [127] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [128] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
- [129] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).

- [130] K. Capelle, *Brazilian J. Phys.* **36**, 1318 (2006).
- [131] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [132] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [133] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [134] M. Methfessel, D. Hennig, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
- [135] A. B. Klautau, *Cálculos Ab Initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (2000).
- [136] S. Ferreira, *Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (1989).
- [137] S. Gasiorowicz, *Quantum Physics* (John Wiley & Sons, Inc., 1974).
- [138] 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).
- [139] S. Blügel and G. Bihlmayer, “Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method,” (2006).
- [140] S. B. Legoas, *Estudo das Propriedades Magnéticas e Hiperfinas de Impurezas Substitucionais em Sistemas Metálicos Complexos*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (1998).
- [141] R. Haydock, *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980).
- [142] H. M. Petrilli, *Aplicação do Método de Recorrência para o Cálculo do Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo em Metais de Transição*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (1985).
- [143] N. Beer and D. G. Pettifor, *The Electronic Structure of Complex Systems*, edited by W. Temmermann and P. Phariseau (Plenum Press, New York, 1984).
- [144] R. N. Nogueira and H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B* **60**, 4120 (1999).
- [145] S. Frota-Pessôa, L. A. de Mello, H. M. Petrilli, and A. B. Klautau, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4206 (1993).
- [146] A. B. Klautau, P. R. Peduto, and S. Frota-Pessôa, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 223 (1998).

- [147] A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz, and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **60**, 3421 (1999).
- [148] M. Aldén, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **46**, 6303 (1992).
- [149] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1991).
- [150] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **369**, 253 (1921).
- [151] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Florida, 1976).
- [152] C. Ratsch, A. P. Seitsonen, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997), [arXiv:9702025 \[cond-mat\]](#).
- [153] A. Mosca Conte, S. Fabris, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **78**, 014416 (2008).
- [154] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [155] A. F. Liu, *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction* (ASM International, 2005).
- [156] S. Frota-Pessôa, R. Muniz, and J. Kudrnovský, *Phys. Rev. B* **62**, 5293 (2000).
- [157] A. T. Costa, R. B. Muniz, and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137203 (2005).
- [158] A. Kokalj and M. Causà, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 7463 (1999).
- [159] M. M. Sigalas and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **50**, 7255 (1994).
- [160] O. Andersen, J. Madsen, U. Poulsen, O. Jepsen, and J. Kollár, *Phys. B+C* **86**, 249 (1977).
- [161] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001).
- [162] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [163] O. Šipr, S. Bornemann, J. Minár, S. Polesya, V. Popescu, A. Šimůnek, and H. Ebert, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 096203 (2007).
- [164] C. Massobrio, H. Bulou, and C. Goyhenex, eds., *Atomic-Scale Modeling of Nanosystems and Nanostructured Materials* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2010).

- [165] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and F. U. Hillebrecht, *Phys. Rev. B* **59**, R701 (1999).
- [166] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **157**, 544 (1967).
- [167] S. Assa Aravindh, S. Mathi Jaya, M. C. Valsakumar, and C. S. Sundar, *Appl. Nanosci.* **2**, 409 (2012).
- [168] F. C. D. A. Lima, *Interação de moléculas e superfície Au(111)*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (2015).
- [169] J. B. Mann, LA-3691, Tech. Rep. (1968).
- [170] H. Ebert, R. Zeller, B. Drittler, and P. H. Dederichs, *J. Appl. Phys.* **67**, 4576 (1990).
- [171] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **65**, 054414 (2002).
- [172] S. Blizak, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 094436 (2012).
- [173] J. R. Cerda, P. L. de Andres, A. Cebollada, R. Miranda, E. Navas, P. Schuster, C. M. Schneider, and J. Kirschner, "Epitaxial growth of cobalt films on Cu(100): a crystallographic LEED determination," (1993).
- [174] N. E. Christensen, *J. Phys. F Met. Phys.* **8**, L51 (1978).
- [175] M. d. S. Ribeiro, *Estruturas magnéticas complexas de aglomerados e nanofios adsorvidos em superfícies metálicas*, Ph.D. thesis, Universidade Federal do Pará (2014).
- [176] D. Carvalho de Melo Rodrigues, *Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas de Metais de Transição 3d em Superfícies de Pd*, Ph.D. thesis, Universidade Federal do Pará (2012).
- [177] W. Weber, A. Bischof, R. Allenspach, C. H. Back, J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R. M. Jungblut, G. Güntherodt, and B. Hillebrands, *Phys. Rev. B* **54**, 4075 (1996).
- [178] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **73**, 104427 (2006).
- [179] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, S. Blügel, C. Barreteau, M. Desjonquères, D. Spanjaard, and N. Bernstein, *Phys. Rev. B* **70**, 235423 (2004).
- [180] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **325**, 207 (1995).

- [181] J. M. F. P. Junior, *Propriedades eletrônicas de sistemas conjugados: importância da troca exata*, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo (2014).
- [182] T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takács, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga, and W. Wulfhekkel, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 257203 (2009).
- [183] R. Sabiryanov, K. Cho, M. Larsson, W. Nix, and B. Clemens, *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 365 (2003).
- [184] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **64**, 174402 (2001).
- [185] S. Lounis, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 273201 (2014), arXiv:1402.1163 .
- [186] 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).
- [187] F. Schubert, Y. Mokrousov, P. Ferriani, and S. Heinze, *Phys. Rev. B* **83**, 165442 (2011).
- [188] O. Rader, C. Pampuch, W. Gudat, A. D. C. Carbone, and W. Eberhardt, *Europhys. Lett.* **46**, 231 (1999).
- [189] T. H. R. Skyrme, *Proc. R. Soc. A* **260**, 127 (1961).
- [190] A. H. MacDonald, S. M. Girvin, and D. Yoshioka, *Phys. Rev. B* **37**, 9753 (1988).
- [191] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **69**, 104401 (2004).
- [192] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [193] P. Ruiz-Díaz, R. Garibay-Alonso, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **84**, 024431 (2011).
- [194] S. H. Phark, J. A. Fischer, M. Corbetta, D. Sander, K. Nakamura, and J. Kirschner, *Nat. Commun.* **5**, 5183 (2014).
- [195] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077203 (2004).
- [196] S. Mankovsky, S. Bornemann, J. Minár, S. Polesya, H. Ebert, J. B. Staunton, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **80**, 014422 (2009).
- [197] J. Wiebe, F. Meier, K. Hashimoto, G. Bihlmayer, S. Blügel, P. Ferriani, S. Heinze, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **72**, 193406 (2005).

- [198] L. Zhou, J. Wiebe, S. Lounis, E. Vedmedenko, F. Meier, S. Blügel, P. H. Dederichs, and R. Wiesendanger, *Nat. Phys.* **6**, 187 (2010).
- [199] P. N. Patrone and T. L. Einstein, *Phys. Rev. B* **85**, 045429 (2012).
- [200] V. S. Stepanyuk, A. N. Baranov, W. Hergert, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **68**, 205422 (2003).
- [201] E. Simon, B. Újfalussy, B. Lazarovits, A. Szilva, L. Szunyogh, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. B* **83**, 224416 (2011).
- [202] J. Honolka, T. Y. Lee, K. Kuhnke, A. Enders, R. Skomski, S. Bornemann, S. Manakovsky, J. Minár, J. Staunton, H. Ebert, M. Hessler, K. Fauth, G. Schütz, A. Buchsbaum, M. Schmid, P. Varga, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 067207 (2009).
- [203] R. Skomski, J. Zhang, V. Sessi, J. Honolka, K. Kern, and A. Enders, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D519 (2008).
- [204] V. Sessi, K. Kuhnke, J. Zhang, J. Honolka, K. Kern, A. Enders, P. Bencok, S. Bornemann, J. Minár, and H. Ebert, *Phys. Rev. B* **81**, 195403 (2010).
- [205] A. Bogdanov and A. Hubert, *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 255 (1994).
- [206] P. Grütter and U. T. Dürig, *Phys. Rev. B* **49**, 2021 (1994).
- [207] R. Needs, M. Godfrey, and M. Mansfield, *Surf. Sci.* **242**, 215 (1991).
- [208] T. Cren, S. Rusponi, N. Weiss, M. Epple, and H. Brune, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14685 (2004).
- [209] D. Weller and A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 4423 (1999).
- [210] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. Best, M. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. Doerner, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 10 (2000).
- [211] Y. Xie and J. A. Blackman, *Phys. Rev. B* **74**, 054401 (2006).
- [212] C. Etz, J. Zabloudil, P. Weinberger, and E. Vedmedenko, *Phys. Rev. B* **77**, 184425 (2008).
- [213] M. Tsujikawa, A. Hosokawa, and T. Oda, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 365208 (2007).
- [214] G. van der Laan, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 3239 (1998).
- [215] A. B. Shick and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 015002 (2008).

-
- [216] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press, New York, 1997).
- [217] X. Wang, R. Wu, D.-s. Wang, and A. J. Freeman, [Phys. Rev. B 54, 61 \(1996\)](#).