



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

TULIO MOTA DOS SANTOS
YAHGO SÁ AMARAL

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE Fe E Ir
NANOESTRUTURADOS

Santarém

2019

TULIO MOTA DOS SANTOS
YAHGO SÁ AMARAL

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE Fe E Ir
NANOESTRUTURADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Programa de Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia; Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências. Orientador: Dr. Manoel Maria Bezerra Neto.

Santarém
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processamento Técnico da Divisão de Biblioteca da UFOPA
Catalogação de Publicação na Fonte. UFOPA - Biblioteca Central Ruy Barata

Santos, Tulio Mota dos.

Propriedades magnéticas de sistemas de Fe e Ir
nanoestruturados / Tulio Mota Dos Santos; Yahgo Sá Amaral. -
Santarém, 2019.
62f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências,
Curso de Ciência e Tecnologia.

Orientador: Manoel Maria Bezerra Neto.

1. Nanomagnetismo. 2. Momento magnético. 3. LDOS. I. Neto,
Manoel Maria Bezerra. II. Título.

UFOPA/Sistema Integrado de Bibliotecas

CDD 23 ed. 530.4

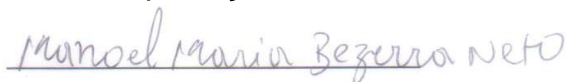
**TULIO MOTA DOS SANTOS
YAHGO SÁ AMARAL**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE Fe E Ir
NANOESTRUTURADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Programa de Ciência e Tecnologia para obtenção do grau de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia; Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências. Orientador: Dr. Manoel Maria Bezerra Neto.

Conceito: 9,8

Data de Aprovação: 15/03/2019



Dr. Manoel Maria Bezerra Neto – Orientador

Universidade Federal do Oeste do Pará



Dr. Alex Junior Freitas Cabral

Universidade Federal do Oeste do Pará



Dra. Paula Renatha Nunes da Silva

Universidade Federal do Oeste do Pará

Dedicamos este trabalho às nossa famílias por todo carinho, incentivo e apoio para que tudo isto fosse possível.

AGRADECIMENTO

Às nossas famílias que sempre nos apoiaram em nossas decisões.

Ao nosso orientador Manoel Maria Bezerra Neto, que concedeu a oportunidade de trabalhar e conhecer nosso método, além é claro da disposição, paciência, dedicação e responsabilidade com que sempre tratou nosso trabalho.

Aos recursos fornecidos pelo Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

À Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (Fapespa) e à UFOPA.

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos".

Albert Einstein

RESUMO

O nanomagnetismo é uma área de forte relevância para a ciência e tecnologia. A possibilidade de compreender propriedades magnéticas de sistemas nanoestruturados pode significar a chance de aprimorar características de interesse para sistemas sensíveis ao magnetismo em diversos campos de aplicação tecnológica. Há uma diversidade de áreas para as quais este tema possui importância, inclusive para indústria associada a computação, como a de gravação magnética e passando até pela biologia como o caso das bactérias magnetotáticas. Essas compreensões também podem permitir descrever e entender, com suporte da Física teórica e experimental, estruturas magnéticas complexas formadas a partir de competições de interações. Como o comportamento magnético de sistemas organizados em dimensões nanométricas apresenta diferenças marcantes de sistemas macroscópicos (em razão das condições de contorno, como número de átomos vizinhos e interações), faremos um estudo teórico com simulações utilizando os elementos Fe e Ir em arranjos nanoestruturados para investigar propriedades locais a partir da determinação de suas densidades de estados local (LDOS). Para isso, utilizaremos o método de primeiros princípios autoconsistente RS-LMTO-ASA (*Real Space – Linear Muffin-Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation*) baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) capaz de fornecer uma descrição aprimorada da estrutura eletrônica dos átomos de nosso interesse. Determinaremos assim propriedades como os momentos magnéticos de átomos de Fe, a começar pelo Fe *bulk* até arranjos de adátomo e dímero tratados como uma impureza provocando perturbação em uma superfície de Ir. Assim como a verificação do surgimento de um momento magnético induzido no Ir, ainda que o mesmo seja um material não magnético.

Palavras-Chave: Nanomagnetismo. Momento magnético. LDOS.

ABSTRACT

Nanomagnetism is an area of strong relevance to science and technology. The possibility of understanding magnetic properties of nanostructured systems can provide a chance to improve features of interest for systems sensitive to magnetism in several fields of technological application. There are a variety of areas for which this topic is relevant, like the computer industry, such as magnetic recording and even biology as the case of magnetotactic bacteria. These comprehensions may allow us to describe and understand, with support from theoretical and experimental physics, complex magnetic structures formed from interaction competition. As the magnetic behavior of systems organized in nanometric dimensions presents huge differences to macroscopic systems (due to boundary conditions, such as number of neighboring atoms and interactions), we will carry out a theoretical study with simulations using Fe and Ir elements in nanostructured arrangements to investigate local properties from the determination of their local density of states (LDOS). In order to do this, we will use the RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital) method based on the DFT (Density Functional Theory) to provide an improved description of the structure of the atoms of our interest. We will determine properties such as the magnetic moments of Fe atoms starting from Fe bulk up to adatom and dimer arrangements treated as an impurity causing perturbation on a surface of Ir. As well as the verification of the appearance of a magnetic moment induced in the Ir, that it is a non-magnetic material.

Keywords: Nanomagnetism. Magnetic moment. LDOS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Gráficos da evolução da gravação magnética e tecnologias envolvidas. (a) Variação da densidade da área, em Megabits por polegada quadrada e o ano de produção do dispositivo até 2005; (b) Gigabits por polegada quadrada em função do ano de produção até 2010.....	14
Figura 1.2 - Conceito de um dispositivo de porta lógica dependente da interação de troca através de spins atômicos individuais.....	15
Figura 2.1 - O potencial avaliado para o método LMTO, sendo a) real e b) “Muffin-Tin”.....	28
Figura 2.2 - Esquema do método autoconsistente RS-LMTO-ASA, dividido em parte principal e parte atômica.....	36
Figura 2.3 - (a) Densidade de estados local (LDOS) de um metal de transição com os elétrons ocupando estados abaixo da energia de Fermi (E_F) representada pelas curvas preenchidas. (b) Se as bandas majoritárias e bandas minoritárias são igualmente ocupadas, segue $m = 0$, como para cfc Pd. (c) Se as bandas são ocupadas desigualmente, $m = 0$, como para ccc Fe.....	38
Figura 3.1 - Representação da célula unitária do ferro em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).....	42
Figura 3.2 - A densidade de estados local (LDOS) para o Fe bulk.....	42
Figura 3.3 - a) A densidade de estados local (LDOS) para o Fe bulk a partir do Hamiltoniano de Hubbard e a aproximação de Hartree-Fock utilizando método autoconsistente; (b) densidade de estados para o spin polarizado (linha sólida) Fe CCC.....	43
Figura 3.4 - Representação da célula unitária do irídio em estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).....	45
Figura 3.5 - A densidade de estados local (LDOS) para o Ir bulk.....	46

Figura 3.6 - a) Célula unitária CFC com as posições atômicas, na área sombreada, um plano (111); b) Áreas dos átomos cortados pelo plano (111).....	47
Figura 3.7 - Representação esquemática do Ir(111).....	48
Figura 3.8 - Densidade de estados local (LDOS) das diferentes camadas da superfície de Ir(111).....	49
Figura 3.9 - Representação esquemática do adátomo de Fe e alguns átomos próximos da superfície de Ir(111).....	50
Figura 3.10 – (a) Densidade de estados local (LDOS) para o adátomo de Fe na superfície de Ir(111) em comparação com a (b) LDOS já apresentada e discutida do Fe <i>bulk</i> da figura 3.2.....	51
Figura 3.11 - Representação esquemática do dímero de Fe e alguns átomos próximos da superfície de Ir(111).....	52
Figura 3.12 - Densidade de estados local (LDOS) para o átomo 1 do dímero de Fe na superfície de Ir(111).....	52
Figura 3.13 - Densidade de estados local (LDOS) para o átomo 2 do dímero de Fe na superfície de Ir(111).....	53
Figura 3.14 - Representação em duas vistas distintas ((a) e (b)) da primeira configuração magnética estável obtida para o dímero de Fe sobre o Ir(111).....	54
Figura 3.15 - Representação em duas vistas distintas ((a) e (b)) da segunda configuração magnética estável obtida para o dímero de Fe sobre o Ir(111).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Os momentos magnéticos do Fe <i>bulk</i> em magneton de Bohr (μ_B).....	44
Tabela 3.2 - Momentos magnéticos (em magneton de Bohr (μ_B)) na literatura para o Fe <i>bulk</i>	44
Tabela 3.3 - Momento magnético de spin médio (em magneton de Bohr (μ_B)) para os sistemas abordados.....	55
Tabela 3.4 - Momento magnético orbital (em magneton de Bohr (μ_B)) para todos os sistemas abordados.....	56

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AFC	Antiferromagnetically coupled
GMR	Giant magnetoresistive
IBM	International Business Machines
SP-STs	Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy
SP-STM	Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscope
ASA	Atomic Sphere Approximation
LMTO	Linear Muffin-Tin Orbital
LMTO-ASA	Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation
RS-LMTO-ASA	Real Space - Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals – Atomic Sphere Approximation
DFT	Density Functional Theory
TB	Tight Binding
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LDOS	Local Density of States
CFC	Cbico de Face Centrada
CCC	Cbico de Corpo Centrado
LAPW	Augmented-Plane-Wave
FLAPW	All-electron Full-potential Linearized Augmented-Plane-Wave
GGA	Generalized Gradient Approximation

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	MÉTODO RS-LMTO-ASA.....	18
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS – O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	18
2.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	20
2.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	21
2.3.1	Fundamentação da Teoria do Funcional da Densidade.....	22
2.4	LDA E LSDA - (LOCAL DENSITY APPROXIMATION E LOCAL SPIN DENSITY APPROXIMATION)	24
2.5	ACOPLAMENTO SPIN-ORBITA	27
2.6	LMTO – (LINEAR MUFFIN-TIN ORBITAL).....	27
2.7	LMTO-ASA – (LINEAR MUFFIN-TIN ORBITAL ATOMIC SPHERE APPROXIMATION).....	30
2.8	RS-LMTO-ASA	30
2.8.1	O terminador de Beer & Pettifor	31
2.8.2	O Hamiltoniano do método autoconsistente	33
2.8.3	Interações Magnéticas	37
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
3.1	Fe BULK.....	41
3.2	Ir BULK.....	45
3.3	ESTRUTURA ELETRÔNICA DA SUPERFÍCIE Ir(111).....	46
3.4	ADÁTOMO DE Fe NO Ir(111)	50
3.5	DÍMERO DE Fe NO Ir(111)	51
3.6	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	55
4.	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

A compreensão do magnetismo presente em materiais nanoestruturados é um tema de forte interesse da ciência uma vez que acaba por envolver um conjunto grande de linhas de pesquisa pertinentes às áreas da engenharia, computação, Física experimental e teórica. Isso se torna mais evidente verificando, por exemplo, a relevância da interação de troca entre átomos que constituem dispositivos criados para realizar operações em que os mesmos são constituídos de portas lógicas baseadas no spin (1). Este tema já sugere uma gama de aspectos a ser avaliada em um sistema, seja com o apoio de métodos do campo experimental, seja utilizando resultados teóricos obtidos por métodos de resolução computacionais (como é o caso específico do presente trabalho). Neste exemplo citado o acoplamento antiferromagnético ou ferromagnético de átomos em uma nanoestrutura é de bastante interesse, isso porque eles dependem também da intensidade e ainda do sinal da interação de troca (2). Além disso, ainda há a relevância da frustração de spin na construção de portas lógicas, que acaba por possibilitar uma diversidade de operações lógicas entre entradas. Nesses temas há, portanto, um forte interesse em conhecer a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas dos elementos de estudo.

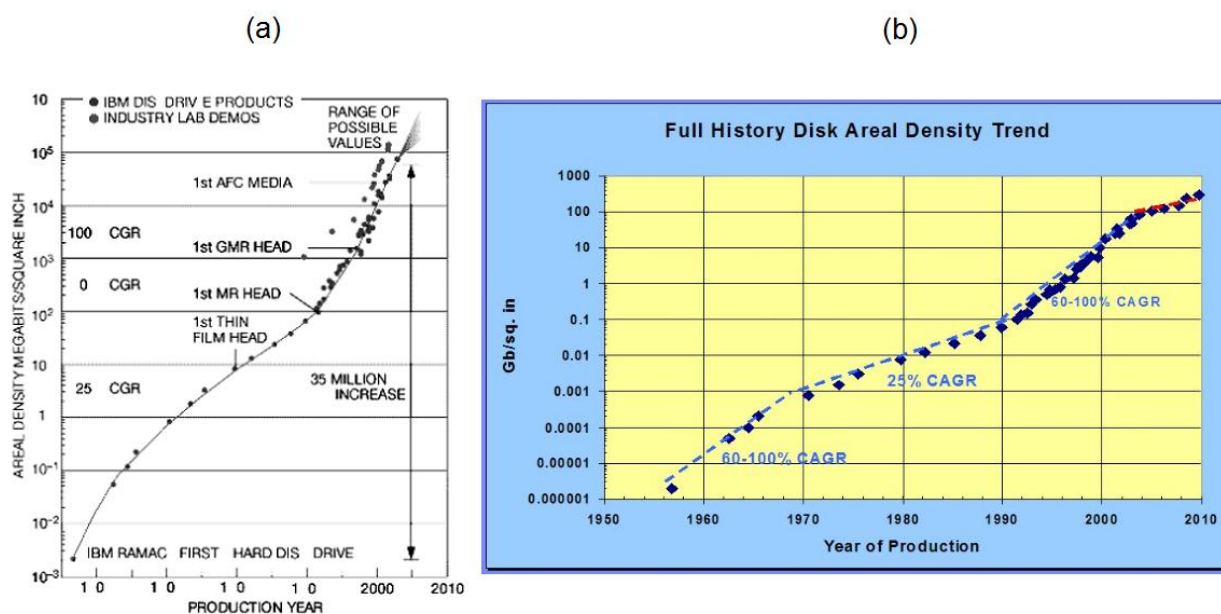
Ainda neste contexto da importância do magnetismo de nanoestruturas, agora utilizaremos o termo nanomagnetismo para designar todos os temas que englobam estudos de aplicações e propriedades do magnetismo de materiais na escala nanoscópica e mesoscópica, seja em nanopartículas isoladas, filmes finos, nanofios, e amostras adsorvidas em superfície, conforme se encontra na literatura (3).

O nanomagnetismo possui uma diversidade de aplicações, que por sua vez tem seus princípios de funcionamento justamente associado ao conhecimento das propriedades do material, e que passam por áreas de interesse da eletrônica e computação – uma vez que o tema da gravação magnética é de forte interesse desses ramos -, até mesmo da Geologia ou ainda da Biologia (3).

Neste sentido devemos dar destaque à área de desenvolvimento de mídias magnéticas (gravação magnética) com elevada densidade de armazenamento de dados, pois essa talvez seja a aplicação mais bem sucedida do nanomagnetismo

(3,4). Tendo em vista que a pesquisa e as engenharias na área de computação possuem o desejo de criar dispositivos cada vez menores e alcançar densidades de gravação cada vez maiores continuamente, são realizados esforços no sentido de possuir o domínio tecnológico de propriedades magnéticas de pequenas partículas, cabeças de leitura magnética e filmes finos (3). A figura 1.1 apresenta a grande evolução nas últimas décadas desses dispositivos, tanto em relação ao seu tamanho, como capacidade (densidade de gravação), destaca-se no gráfico no início do emprego destas tecnologias com a produção da linha *RAMAC Disk System* – capazes de armazenar somente 5 Megabytes -, até emprego de mídia com acoplamento antiferromagnético (AFC – *Antiferromagnetically coupled*), Magnetorresistência gigante (GMR – *Giant magnetoresistive*) e uso de filmes finos.

Figura 1.1: Gráficos da evolução da gravação magnética e tecnologias envolvidas. (a) Variação da densidade da área, em Megabits por polegada quadrada e o ano de produção do dispositivo até 2005; (b) Gigabits por polegada quadrada em função do ano de produção até 2010

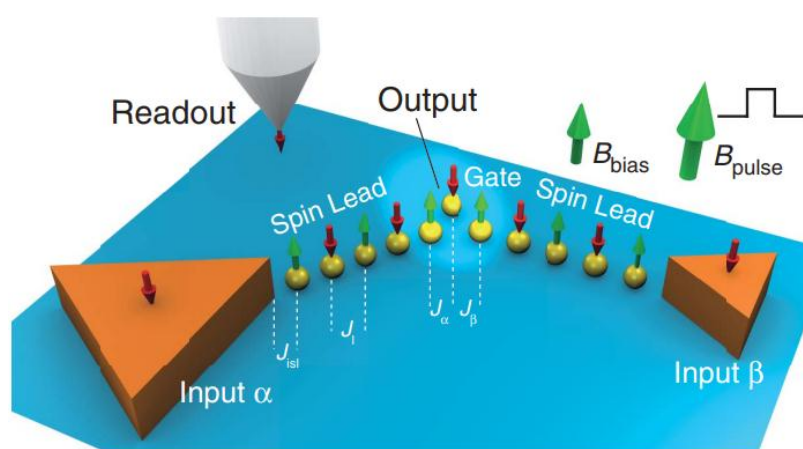


Fonte: IBM (2010) (5).

Além desses conjuntos de aplicações citadas pode-se falar mais das tecnologias que desejam aproveitar a dinâmica do spin empregando-a, por exemplo, na transmissão de informação pelo spin, são os dispositivos de spintrônica (4). É

nesse contexto, também, que estudos relacionados a filmes finos, átomos adsorvidos em superfícies e filmes adsorvidos em substratos metálicos se mostram extremamente relevantes. A figura 1.2 apresenta um esquema para um dispositivo capaz de realizar operações lógicas utilizando interação de troca indireta a partir de spins atômicos individuais conforme foi apresentado (1).

Figura 1.2: Conceito de um dispositivo de porta lógica dependente da interação de troca através de spins atômicos individuais



Fonte: KHAJETOORIANS A. A., *et al.* (2011) (1).

Uma justificativa necessária para estabelecer diferenças entre o magnetismo em amostras macroscópicas e as amostras de nosso interesse (amostras de tamanho nanoscópico) precisa ser fornecida. E ela está justamente ligada às consequências da dimensionalidade destes sistemas, uma vez que a dimensionalidade é um dos fatores com relevância mais alta para controle de propriedades magnéticas (4). Ou seja, fatores como a quebra de simetria do sistema – resultando em sítios com número de coordenação reduzido -, proporções diferentes de átomos superficiais – o que leva a condições de vizinhança e fronteira completamente diferentes -, e ainda o fato das dimensões das amostras estudadas possuírem comprimentos da mesma ordem de grandeza do tamanho limite de monodomínios magnéticos (3). Além disso, sabe-se que geralmente, conforme verificações em simulações e experimentos, filmes finos, sistemas de multicamada, arranjos simples de átomos (adátomos, dímeros) adsorvidos em uma superfície e superfícies com átomos tratados com impureza,

acabam por sofrer influência forte da interação com o meio a que cada uma se associa (3,4). Um exemplo claro disso é o comportamento de materiais como a Pt, que são não magnéticos em *bulk*, apresentando magnetismo a partir de um determinado arranjo específico de átomos (4). Ainda existem questões relacionadas ao comportamento dinâmico das amostras nanoestruturadas quando comparadas as outras amostras macroscópicas, as de nosso interesse possuem maior envolvimento e importância às flutuações térmicas, bem como a constatação do fenômeno do superparamagnetismo (3).

É nesse contexto, juntamente com o emprego de técnicas *Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy* (SP-STs) e *Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscope* (SP-STM), que se consolida a relevância e necessidade de estudo na área de propriedades magnéticas de nanoestruturas unidimensionais e bidimensionais, que sejam capazes de explicar resultados e manipulação de determinadas propriedades magnéticas a fim de gerar todas essas possibilidades de aplicações tecnológicas.

Nesse sentido, demonstradas as vastas possibilidades de aplicação e estudo teórico de sistemas nanomagnéticos, iremos simular sistemas nanoestruturados para determinar propriedades magnéticas. Desta forma, fazendo uso de um método de primeiros princípios autoconsistente, iremos determinar propriedades como o momento magnético local de spin, o momento magnético orbital, o momento magnético médio induzido em um sistema, e isso a partir da densidade de estados local (LDOS). Demonstraremos ainda configurações magnéticas estáveis para cálculos chamados não-colineares realizados para a estrutura de dímero de Fe sobre a superfície de Ir(111). Determinaremos as propriedades magnéticas de átomos de Fe e de Ir para diferentes arranjos geométricos escolhidos para esta pesquisa. Sendo valor médio para o caso em que existem muitos vizinhos de Ir e individuais para o caso do Fe. Importante destacar que o método utilizado é capaz de tratar na simulação sistemas construídos no espaço direto. Isso leva a consequências importantes para o estudo do tema, neste momento destaca-se, para nossa pesquisa, uma consequência importante desta característica do método escolhido: ele permite estudar conjuntos e arranjos atômicos com quebras de simetria. Isto se posiciona para a pesquisa como algo de alto valor, uma vez que as condições de fronteira, vizinhança, interação e dimensionalidade acabam por influenciar nos resultados para as propriedades

magnéticas de nosso interesse. Isto é confirmado pela literatura, pois se sabe, por exemplo, que os momentos magnéticos dos elementos de transição acabam por revelar algum grau de dependência da dimensionalidade das estruturas em que estão organizados (3). Pode-se citar ainda temas importantes para a nanotecnologia como estruturas magnéticas complexas e não colineares, como espirais de spins e os skyrmions magnéticos (6). Este último descrito com forte potencial para aplicação tecnológica, como em dispositivos de memória *racetrack*, uma vez que eles podem possuir a estabilidade adequada para transmitir informação se for possível garantir estabilidade e manipular os skyrmions (6,7). Assim, escolhemos os elementos Fe e Ir como objetos de estudo em nossas simulações. A escolha justifica-se principalmente em razão de resultados já obtidos experimentalmente – conforme literatura -, utilizando microscopia de tunelamento por varredura, em que foi possível demonstrar a ocorrência de uma espiral de spin em escala atômica utilizando estes elementos e a sua relevância (8). Ainda podemos citar como motivação à pesquisa as diferenças de classe magnética a que esses elementos possuem e como as interações entre eles podem ou não ser capazes de induzir um comportamento magnético a partir de uma análise de susceptibilidade magnética e de suas densidades de estados local (LDOS).

2. MÉTODO RS-LMTO-ASA

2.1 Considerações gerais – O problema de muitos corpos

O estudo do magnetismo de nanoestruturas apresenta forte relevância científica e tecnológica, à medida que se apresenta com um grande valor para campos de estudo que vão desde a manipulação experimental de átomos, passando pela Engenharia de Materiais e até ambientes de simulação computacional para a descoberta e compreensão de propriedades. Contando, por exemplo, com temas de alto interesse científico como a spintrônica e o estudo de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas (1,2). Esse interesse, em parte, justifica-se pelo fato do magnetismo estudado em materiais em escala nanométrica sofrer forte influência da dimensionalidade (2,3). Dessa forma utilizaremos um método de primeiros princípios autoconsistente capaz de definir propriedades magnéticas de interesse para sistema nanoestruturados a partir de uma descrição aprimorada da estrutura eletrônica.

Como estamos tratando de um sistema de dimensões atômicas, teremos como problema central para o estudo desses sistemas, avaliar e resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, que tem a forma:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

em que \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano, que contém termos de energia e de interação referentes aos núcleos e elétrons. E $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda independente do tempo em função das coordenadas \vec{r} e \vec{R} . Desta forma deseja-se obter os autoestados e autovalores para um sistema cristalino, em que \vec{r} e \vec{R} referem-se às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente.

Uma vez que a Eq. 2.1 é o elemento central no estudo de propriedades de sistemas de nosso interesse, abordados a partir de núcleos e elétrons, é preciso

encontrar a sua solução, em que é possível escrever o operador Hamiltoniano, em unidades atômicas de Rydberg, da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{2Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (2.2)$$

Os dois primeiros termos dos membros do operador Hamiltoniano referem-se à energia cinética nuclear e eletrônica respectivamente. O terceiro termo refere-se a interações coulombianas entre os núcleos. O quarto termo é referente às interações entre os elétrons e finalmente o último termo é a interação elétron-núcleo. É possível perceber que haverá um problema de muitas partículas com múltiplas interações sob efeitos e condições de posição \vec{r} e \vec{R} , e isso acaba por elevar bastante o grau de dificuldade para alcançar uma solução para a equação de Schrödinger (2). É neste ponto que se fazem necessárias aproximações para contornar o problema de muitos corpos, e assim reduzir os termos das operações. Como estamos interessados em propriedades eletrônicas, a primeira aproximação tratada será a de *Born-Oppenheimer*, que embora já possa garantir uma redução nos termos do Hamiltoniano ela não é suficiente para alcançar os resultados desejados. É preciso buscar outras abordagens para tratar de problemas de muitos corpos interagentes, conforme será discutido com a apresentação de aproximações e teoremas.

Uma abordagem possível, como estratégia para reduzir operações – mantendo a precisão dos resultados -, é a transformação de um problema de muitos corpos para vários problemas de um corpo. Isto significa resolver a equação de Schrödinger para elétrons individuais (9).

O método empregado na resolução teórica dos sistemas abordados no trabalho é o RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals – Atomic Sphere Approximation) (10,11), o seu formalismo será apresentado e discutido, no entanto, alguns aspectos que permitem sua formulação e utilização precisam ser abordados antes. Isso se justifica uma vez que sua elaboração necessita de

aproximações que tornem possível resolver problemas de operações com muitas partículas interagentes.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação relevante para o método e que torna possível a execução da base de cálculo é a aproximação de *Born-Oppenheimer*. Essa aproximação considera a separação entre movimento eletrônico e o movimento nuclear (12). Esse tratamento nos termos de uma separação entre elétrons e o núcleo encontra justificativa no fato conhecido de que a massa dos elétrons é substancialmente menor que a do núcleo, dessa forma os movimentos nucleares são praticamente seguidos por elétrons, e isto se dá de forma imediata (9). É possível perceber que isso permite uma resolução para a equação de Schrödinger de maneira um pouco mais simplificada, uma vez que não mais será necessário avaliar o sistema com todas as partículas de maneira a observar a simultaneidade, todas as suas correlações e interações, sendo possível resolver em princípio a parte eletrônica para posições fixas dos núcleos (12).

O ponto central da aproximação acaba por separar a função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, reescrevendo-a a partir de um produto entre um termo referente ao movimento de elétrons e um termo referente ao movimento do núcleo. Teremos, desta forma, duas funções $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ e $\Psi_N(\vec{R})$ associadas aos elétrons e ao núcleo respectivamente. Pode-se escrever, portanto:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_N(\vec{R}). \quad (2.3)$$

Destaca-se o interesse na função referente aos elétrons, uma vez que desejamos determinar as propriedades e estrutura eletrônica dos sistemas estudados. Dessa maneira é justificada a possibilidade de reduzir os termos do Hamiltoniano da

Eq. 2.2 e reduzir o problema para elétrons em um campo eletrostático e um núcleo fixo. Isto se reflete em um novo Hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H} = -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{2Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (2.4)$$

Percebe-se ainda que mesmo com esta formulação (Eq. 2.4) para o novo Hamiltoniano, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, o problema ainda é demasiadamente complexo para haver solução exata já que se trata de um problema envolvendo muitos elétrons (13). Para contornar esse problema utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Em 1964, Hohenberg e Kohn (14) deram a solução para a equação de Schrödinger utilizada com o objeto fundamental sendo a densidade eletrônica total do estado fundamental $n(\vec{r})$, transformando o problema de muitos corpos em vários problemas de uma partícula. Portanto, a equação de Schrödinger pôde ser escrita como uma equação da densidade de elétrons com somente três variáveis (15). Essa solução é conhecida como a “Teoria do Funcional da Densidade (DFT)” e fez com que Walter Kohn receba-se o prêmio Nobel de Química de 1998. A DFT sendo aplicada em sólidos, moléculas e átomos é considerada a teoria mais exitosa para tratar os problemas de muitos corpos (2).

Hohenberg-Kohn (14) estabeleceram um funcional energia que se minimiza para a densidade eletrônica do estado fundamental (2) e a DFT aborda-se de forma semelhante a uma teoria de partícula única. Muitas das propriedades dos sistemas de interesse podem ser determinadas conhecendo a densidade eletrônica.

2.3.1 Fundamentação da Teoria do Funcional da Densidade

A DFT está fortemente ligada a dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, considerando um sistema com N elétrons utilizando-se $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor que representa a posição do i -ésimo elétron (15).

O primeiro teorema é citado a seguir:

“O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ ” (15).

Para isso, tem-se ψ representando o estado fundamental do sistema, determinado pelo Hamiltoniano \mathcal{H} possuindo um potencial externo $v(\mathbf{r})$: $\mathcal{H} = T + U + V$. Sendo T a energia cinética, U a energia de interação elétron-elétron e V a energia potencial (15).

No decorrer das manipulações algébricas, utilizando-se de um potencial externo $v'(\mathbf{r})$, que gera um estado fundamental ψ' , e do teorema variacional, chega-se à necessidade de evitar um absurdo no momento que se observa $\psi \neq \psi'$, quando consideramos, por hipótese, o mesmo $n(\mathbf{r})$ para $v \neq v'$. Portanto, para desviar de tal absurdo, conclui-se que $\psi = \psi'$, por exigência da unicidade de $n(\mathbf{r})$.

Portanto, o primeiro teorema mostra que a densidade $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental indispensavelmente precisa ter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão (15). Logo, um estado físico, caracterizado pelo operador \hat{A} , pode ser determinado da seguinte forma:

$$A = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = A[n(\mathbf{r})]. \quad (2.5)$$

Fazendo-se, assim, um funcional único da densidade (15).

O Segundo teorema é tido por:

“A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $n(\mathbf{r})$ exata,

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.6)$$

Então, o segundo teorema mostra que $E[n]$ é um funcional de $n(\mathbf{r})$, que tem seu valor mínimo conseguido pela densidade eletrônica do estado fundamental.

Avaliando a aproximação de *Born-Oppenheimer* como razoável na resolução de sistemas para propriedades eletrônicas (16), assim como métodos de primeiros princípios, que são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), como sofisticados e um ferramental teórico suficientemente poderoso para modelar sistemas magnéticos de nosso interesse (2), inicia-se a formulação fundamental para o método empregado. Entretanto, ainda é necessário continuar a fazer considerações vez que se deseja resolver a equação de Schrödinger. Com o suporte da DFT e conforme Kohn e Sham demonstraram que o problema se reduz ao problema de partícula única movendo-se em um potencial efetivo V_{ef} (17,18). É possível propor para solução da equação de Schrödinger para um elétron – para contornar o problema de muitos corpos - um processo autoconsistente que trate de maneira iterativa esse potencial efetivo V_{ef} . Tem-se agora uma equação tipo-Schrödinger que possui a forma:

$$[-\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.7)$$

e é a chamada Equação de Kohn-Sham, possuindo um potencial efetivo V_{ef} , que depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, um potencial de correlação e troca V_{ct} , o potencial devido aos núcleos V_{ext} (2), e ainda o operador energia cinética de uma partícula ∇^2 (19). Isto significa uma modificação para o Hamiltoniano e que torna a Eq. 2.7 uma equação de autovalores. Em que V_{ef} pode ser definido da seguinte forma:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext} + 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ct}. \quad (2.8)$$

Neste ponto faz-se necessário explicar que para obter $V_{ef}(\vec{r})$ é preciso, necessariamente, de um método de resolução autoconsistente (9). Uma vez que o potencial $V_{ef}(\vec{r})$, inicialmente desconhecido, depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que depende da função de onda da seguinte forma $n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2$, precisamos de uma estimativa inicial para o potencial iterativo e assim resolver a Eq. 2.7 e obter a função de onda inicialmente. Com a função de onda podemos obter a densidade eletrônica e assim definir o potencial eletrostático correspondente, que por sua vez se associa ao termo de correlação e troca V_{ct} , e assim é possível obter um novo potencial corrigido. Feito este primeiro ciclo toma-se então uma nova estimativa para o potencial iterativo fazendo uso de uma média ponderada entre o novo potencial corrigido e o antigo. Isso acaba por fornecer uma nova função de onda e assim o processo deve se repetir tantas vezes quanto necessária até que o potencial inicial difira do obtido a partir da densidade eletrônica em um valor atribuído previamente e definido como tolerável (9). Quando isto ocorre o cálculo obteve autoconsistência.

Além disto, definir o potencial de correlação e troca V_{ct} é bastante difícil para materiais reais já que o termo de correlação e troca não é conhecido de forma exata (4). Uma aproximação boa para contornar esta dificuldade é a LDA (*Local Density Approximation*).

2.4 LDA e LSDA - (Local Density Approximation e Local Spin Density Approximation)

Outra aproximação que garante obter resultados de sistemas é a *Local Density Approximation* (LDA), que permite alcançar resultados para o funcional energia de correlação e troca, e desta forma não ignorar a relevância dos efeitos das interações

de troca (20). É possível escrever, segundo Kohn e Sham, o funcional $E_{ct}[n]$ tratando da energia de correlação e troca $\epsilon_{ct}[n]$ por partícula, tem-se:

$$E_{ct}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{ct}[n(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.9)$$

O que de fato a aproximação LDA permite fazer é tratar um sistema sem homogeneidade com muitos elétrons como um conjunto de subsistemas avaliados com características homogêneas de um gás de elétrons, e estes conjuntos interagindo entre si respeitando uma densidade $n(\vec{r})$ (13,21). Para o potencial V_{ct} tem-se a forma:

$$V_{ct}[n] = \frac{d}{dn(\vec{r})}\{n(\vec{r})\epsilon_{ct}(n(\vec{r}))\}. \quad (2.10)$$

De maneira a complementar a LDA surge a *Local Spin Density Approximation* (LSDA). Esta última leva em conta a densidade de carga spin polarizados (22), o funcional de correlação e troca pode ser definido nos termos das bandas majoritárias (*up*) e minoritárias (*down*) para as densidades eletrônicas. Desta forma é possível escrever $E_{ct}[n]$ e $V_{ct}^k[n]$ na forma:

$$E_{ct}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{ct}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.11)$$

$$V_{ct}^k[n] = \frac{\partial}{\partial n^k}\{n(\vec{r})\epsilon_{ct}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))\}. \quad (2.12)$$

Como os sistemas apresentam polarização de spin, a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ passa a ser definida por uma matriz, $\rho(\vec{r})$, definida como:

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} \mathbf{1} + \frac{m(\vec{r})}{2} \sigma. \quad (2.13)$$

Esta representação matricial leva em conta uma densidade de magnetização $m(\vec{r})$, matriz unitária $\mathbf{1}$ e ainda matrizes de Pauli σ . Há uma implicação para essa generalização: as funções de onda podem ser representadas em uma matriz em termos de projeções de spin. Com estas considerações a LSDA permite escrever e Eq. 2.7 generalizada de outra maneira, na forma:

$$\sum_{\beta} \left(-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \right) \psi_{i\beta}(\vec{r}) = \epsilon_i \delta_{\alpha\beta} \psi_{i\beta}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Da mesma forma o potencial efetivo pode ser reescrito adequando-se a nova generalização (α e β são notações para índices de spin para equação anterior, assim como na do potencial efetivo):

$$V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = V_{ext}^{\alpha\beta} + 2\delta_{\alpha\beta} \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ct}^{\alpha\beta}. \quad (2.15)$$

O conjunto de formulações fornece bases para escrever um novo Hamiltoniano fazendo uso da aproximação LSDA, vez que agora o potencial efetivo permite uma separação entre parte magnética e não magnética (13). O Hamiltoniano Kohn-Sham com suporte da LSDA é da forma:

$$\mathcal{H}_{KS} = (-\nabla^2 + V_{NM})\mathbb{I} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.16)$$

2.5 Acoplamento Spin-Orbita

Para analisar os momentos orbitais, efeitos de interações assimétricas e anisotropia magnética, precisam-se mesclar os momentos magnéticos com a rede, em nossos cálculos, considerando a interação spin-órbita. Essa interação surge como consequência do movimento do elétron em torno do núcleo atômico e pode ser tratada de maneira autoconsistente da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{SO} = \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.17)$$

Sendo que ξ é o parâmetro de acoplamento Spin-Orbita – dado por $\xi \propto \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$ - que possui dependência com o valor do número atômico do elemento (4). Como há interesse em investigar o momento orbital é preciso incluir a Eq. 2.17 no Hamiltoniano da Eq. 2.16, desta forma é possível haver um tratamento totalmente relativístico (13). O novo Hamiltoniano será da forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{KS} + \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.18)$$

2.6 LMTO – (Linear Muffin-Tin Orbital)

Todo este conjunto de aproximações e considerações forneceu bases para formulação e resolução do sistema. Entretanto é preciso a escolha de uma abordagem para determinar a estrutura eletrônica dos sólidos. O método definido para este trabalho está dentro do grupo de metodologias lineares, e é construído a partir do

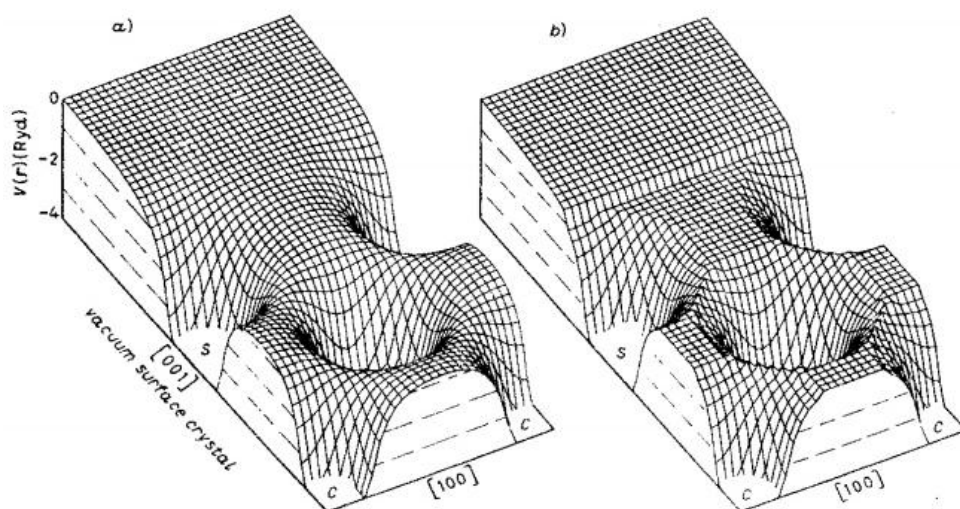
formalismo do método *Linear Muffin-Tin Orbital* (LMTO) (23). Muito embora o LMTO possa ser desenvolvido na base canônica, ou em função de outras bases, para o caso específico do RS-LMTO-ASA, utilizado no presente trabalho, as bases adequadas são a ortogonal e a base mais localizada (TB) (2). Uma justificativa para a escolha destas bases se estabelece nos benefícios que cada uma fornece. A base ortogonal é considerada ideal para resolver problemas de autovalores, já a base TB é adequada para o interesse em um Hamiltoniano de pequeno alcance (13). Apresentaremos uma discussão sucinta para LMTO, as considerações fundamentais de aproximação para LMTO-ASA, e finalmente uma justificativa metodológica para o RS-LMTO-ASA.

Para o método LMTO o termo “*Muffin-Tin*” refere-se à forma como o potencial é considerado. Isto significa uma leitura para o potencial na região interior de uma esfera considerado como esfericamente simétrico, e para a região exterior é constante (9), desta forma constituindo-se mais uma aproximação para o método e uma resolução para a superfície na forma:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \begin{cases} V_R(r), & r < s \\ V_0, & r \geq s \end{cases} \quad (2.19)$$

A figura 2.1 demonstra o significado para o potencial “*Muffin-Tin*”.

Figura 2.1: O potencial avaliado para o método LMTO, sendo a) real e b) “*Muffin-Tin*”[20]



Fonte: ANDERSEN, O. K., JEPSEN, O., e GLOTZEL, D. (1985) (24).

Os métodos lineares - incluído o LMTO, portanto - fazem uso de uma base fixa de funções, consideradas independentes da energia, e são obtidas de ondas parciais (25). Isso significa, observando a equação de Schrödinger para estrutura cristalina (Eq. 2.1), que é possível escrever funções de onda usando um conjunto de funções de base, $\{\chi_i\}$, (9). Já para encontrar essa base de funções de onda, é preciso inicialmente analisar o estado de um elétron em uma esfera única com avaliação da dependência da energia da solução radial da equação tipo-Schrödinger em um sistema esfericamente simétrico na região submetida a uma energia fixa (25). Dentro do formalismo LMTO pode-se escrever:

$$\psi_j = \sum_i \chi_i u_{i,j}. \quad (2.20)$$

O que se configurava como problema eletrônico, agora se torna um problema de autovalores uma vez que inserindo e substituindo a Eq. 2.14 na equação tipo-Schrödinger tem-se uma formulação nos termos da matriz Hamiltoniana e uma matriz de sobreposição (\mathbf{O}), com ambas independentes da energia, possuindo a seguinte forma:

$$(\hat{H} - E\mathbf{O})\mathbf{u} = 0. \quad (2.21)$$

A fim de exemplificar um caso simples, analisando para um caso isolado do potencial “*Muffin-Tin*” delimitado por um raio se centrado na posição \vec{R} teria como consequência a seguinte formulação (13):

$$\begin{aligned} [-\nabla^2 + V_R(r_R) - E_i]\psi_i(\vec{r}_R, E) &= 0, & r < s \\ -\nabla^2\psi_i(\vec{r}_R) &= 0, & r > s. \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.7 LMTO-ASA – (Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation)

No conjunto de aproximações necessárias à formulação do método final está incluindo a Aproximação de Esferas Atômicas (ASA – “*Atomic Sphere Approximation*”). Trata-se da desconsideração efetiva da região intersticial. A formulação baseia-se expandindo as esferas “*Muffin-Tin*”, centradas nos átomos, até que seu volume possua o mesmo valor do poliedro do sólido avaliado – são denominadas esferas de Wigner-Seitz – (25) e ainda desconsiderando as regiões de sobreposição entre as esferas nos cálculos (9), ou seja, o cristal é totalmente preenchido. Para o caso de um material simulado com um único tipo de átomo, o valor do raio de cada esfera será o igual ao raio de Wigner-Seitz (9).

Um dos efeitos matemáticos da aproximação ASA está associado ao potencial, que pode ser definido a partir de cada esfera centrada nos sítios R, um potencial associado esfericamente simétrico na forma:

$$V = \sum_R V_R . \quad (2.23)$$

2.8 RS-LMTO-ASA

Baseando-se, na Teoria Funcional da Densidade (DFT), no método de Recorrência e formalismo LMTO-ASA, surge o método RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Combination of Muffin-Tin Orbitals – Atomic Sphere Approximation*). Uma vez que os aspectos que permitem sua formulação e utilização – que são aproximações e teorias constituintes, justificado uma vez que sua elaboração necessita de condições que tornem possível resolver problemas com muitas partículas interagentes - já foram

abordados, agora é possível introduzir o funcionamento do método empregado no presente trabalho.

Sabendo que algumas propriedades microscópicas de interesse de materiais podem ser compreendidas e avaliadas a partir da sua estrutura eletrônica, tem-se um ponto de partida para o estudo de sistemas através deste método (9), vez que é possível analisar e resolver, com as devidas aproximações, o cálculo de estados estacionários para finalmente conhecer estrutura eletrônica. O RS-LMTO-ASA demonstra-se capaz de resolver com elevada precisão propriedades magnéticas de nanoestruturas e com resultados condizentes aos encontrados experimentalmente conforme literaturas (2,4,9), assim como prever novas propriedades.

Utilizando-se da descrição precisa de estruturas eletrônicas desenvolvida no LMTO-ASA e da capacidade de resolução de problemas de autovalores em espaço real do método de Recorrência (13), o método utilizado se faz extremamente poderoso quando se trata de problemas que requerem cálculo de sistemas com quebra de simetria, como defeitos adsorvidos em superfícies metálicas, além de fornecer uma imensa vantagem em escolher formatos e tamanhos diferentes para as nanoestruturas a serem estudadas. Uma vez que não é utilizado o espaço recíproco. Além destes fatores o método possui um custo computacional que cresce linearmente com o tratamento de átomos inequivalentes, demonstrando-se ideal para estudar estrutura eletrônica de sistemas complexos sem periodicidade ou mesmo com elevada quantidade de átomos não equivalentes e ainda assim possuir um razoável custo computacional (26). Foi, também, desenvolvida dentro do método a capacidade de estudar o comportamento de magnetismo não-colinear, tornando possível analisar estruturas magnéticas complexas e suas propriedades (4).

2.8.1 O terminador de Beer & Pettifor

O conjunto de formulações e demonstrações anteriores permite calcular a densidade local de estados $N_0(E)$. Para isso é preciso fazer uso de propriedades da função de *Green* na forma de uma fração continuada (2), aliada a um terminador. Pode-se definir $N_0(E)$ como a densidade local de estados (LDOS - *Local density of states*) da seguinte forma:

$$N_0(E) = LDOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_0(E)]. \quad (2.24)$$

A partir de determinadas propriedades, manipulações e elementos da matriz $(E - H)$ é possível perceber que $G_0(E)$ pode ser expresso por uma fração continuada (2), da seguinte maneira:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{\dots}}}}. \quad (2.25)$$

Percebe-se que a formulação da Eq. 2.25 necessita de um terminador $t(E)$ que impeça que a equação se prolongue em termos de maneira indeterminada (13). Para este método a opção utilizada é o terminador de Beer & Pettifor, utilizando $a_n = a$ e $b_n = b$. Tem-se a forma:

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)}. \quad (2.26)$$

Em que a solução será fornecida por:

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[(E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)} \right]. \quad (2.27)$$

Desta forma o terminador acaba por permitir o resultado como um espectro contínuo para a densidade de estados local, e assim evitando um resultado discreto para a LDOS que ocorreria caso o truncamento da função continuada fosse de outra forma (13).

2.8.2 O Hamiltoniano do método autoconsistente

A formulação final para o Hamiltoniano utilizado para o método finalmente pode ser apresentado, e tem a forma:

$$\bar{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}. \quad (2.28)$$

Em que \bar{S} é a constante de estrutura na representação da base *Tight Binding* (TB). A notação S^0 refere-se à matriz constante de estrutura na base canônica e \bar{Q} ao parâmetro de mistura para base TB. Os valores de S^0 , assim como o de \bar{Q} , são conhecidos e tabelados na literatura (2). E tem o formato:

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q} S^0)^{-1}. \quad (2.29)$$

Uma vez que \bar{S} precisa ser calculado somente uma vez e é independente de outros passos, assim como \bar{Q} é independente do material (13), resta apenas encontrar parâmetros de potencial $\bar{\Delta}$ e \bar{C} para construir o Hamiltoniano (2). Na base TB \bar{C} está relacionado ao centro da banda, e $\bar{\Delta}$ está relacionado à largura da banda, como o método é autoconsistente os valores destes parâmetros se ajustam a cada iteração. Isto permite, então, que o método funcione a partir de uma estimativa inicial para estes parâmetros de $\bar{\Delta}$ e \bar{C} .

Com estes elementos a matriz \bar{H} pode ser construída, e resta resolver um problema de uma equação de autovalores (2). Como cada sítio não equivalente da estrutura cristalina possui um parâmetro de potencial autoconsistente, o procedimento feito para $\bar{\Delta}$ e \bar{C} também ocorre na base ortogonal para C e para Δ , que também estão relacionados ao centro da banda e largura da banda (2). Com novos valores de C e Δ são encontrados novos valores de $\bar{\Delta}$ e \bar{C} e desta forma um novo Hamiltoniano proposto na Eq. 2.28. Isto se repete até obter autoconsistência.

A relação iterativa para a parte atômica é iniciada com valores de entrada quaisquer para a densidade eletrônica, obtêm-se valores para o potencial efetivo, tem-se o necessário para alcançar a solução da equação tipo-Schrödinger (Eq. 2.7), são obtidas então as funções de onda e assim definir um novo valor para a densidade eletrônica. Desta forma o ciclo se estabelece. Este processo deve se repetir tantas vezes quanto necessário até que o valor de saída alcance uma diferença predeterminada entre o valor de entrada. Quando isto ocorrer o cálculo estará convergido ou diz-se do cálculo que ele obteve autoconsistência (9).

É possível descrever de maneira breve outras equações necessárias para a resolução do sistema e estão associadas ao passo iterativo. A densidade eletrônica n que inicialmente necessitará de valores de entrada para $m_{R,l}^{(n)}$ (que representa momento de ordem "n" da LDOS, para uma dada energia E_ν), e ainda P_l (que são os parâmetros de potencial), para uma esfera não equivalente R , será da forma (13):

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[m_{R,l}^{(0)} \phi_{R,l}^2 + m_{R,l}^{(2)} (\dot{\phi}_{R,l}^2 + \phi_{R,l} \ddot{\phi}_{R,l}) \right]. \quad (2.30)$$

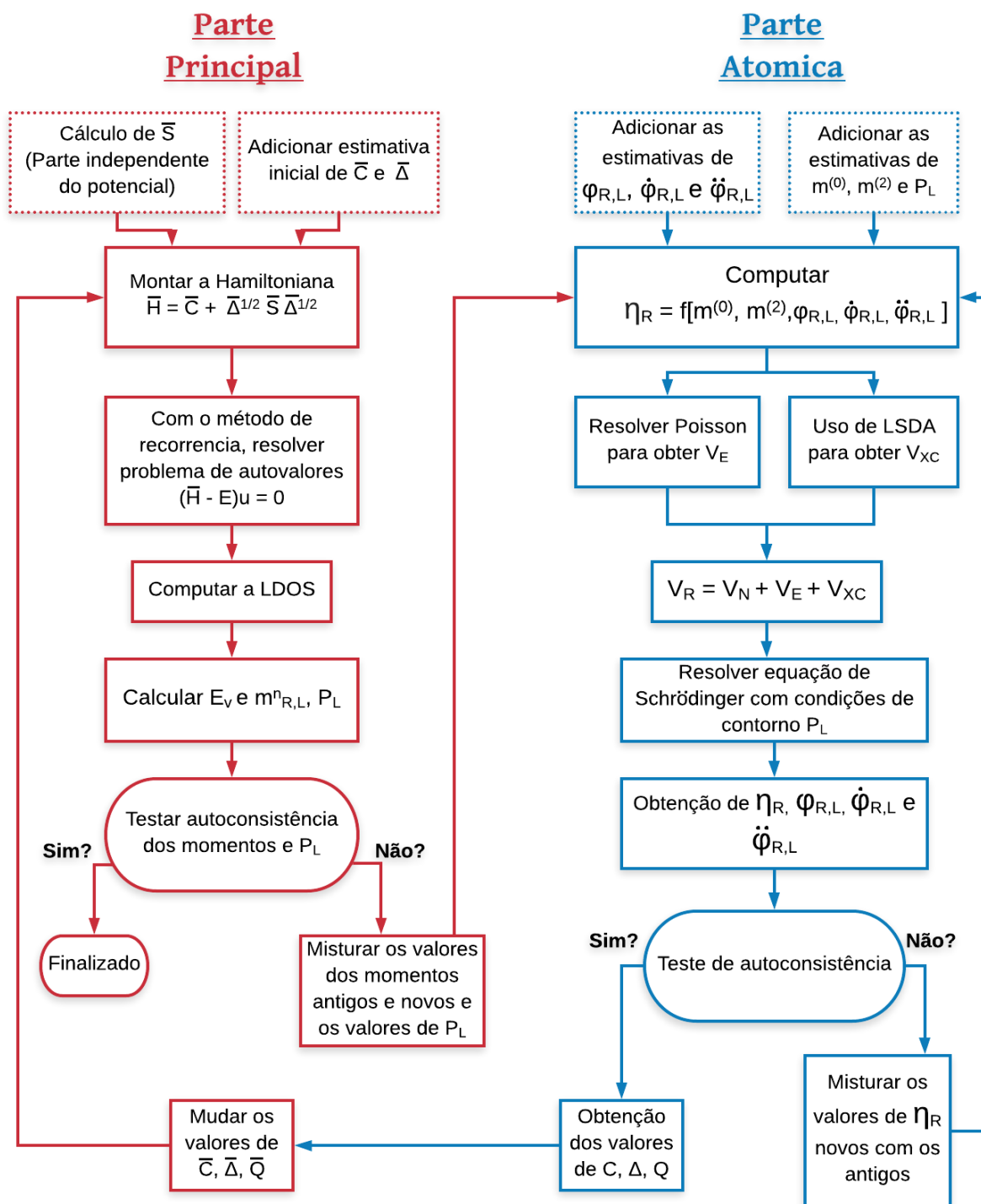
Para esta formulação $\dot{\phi}$ e $\ddot{\phi}$ são derivadas com respeito a energia dentro da esfera em questão.

Com o valor descoberto pode-se determinar o potencial eletrostático V_E fazendo uso da equação de Poisson (9), em unidades atômicas, definida como:

$$\nabla^2 V_E(r) = -8\pi n(\vec{r}). \quad (2.31)$$

A fim de melhor demonstrar o método RS-LMTO-ASA autoconsistente e suas etapas, a figura 2.2 demonstra um esquema completo dos procedimentos realizados e sua sequência correta, o esquema se divide em parte principal e parte atômica.

Figura 2.2: Esquema do método autoconsistente RS-LMTO-ASA, dividido em parte principal e parte atômica



Fonte: Baseado em RODRIGUES, D. C. M. (2017) (13).

2.8.3 Interações Magnéticas

As configurações magnéticas de nanomateriais são explicadas pelas interações entre os momentos magnéticos. O surgimento de estruturas magnéticas complexas deve-se ao fato da competição entre essas interações. No estado fundamental, sua estrutura magnética minimiza-se à soma das seguintes energias: Energia de Troca de Heisenberg, de anisotropia magnética e a energia de *Dzyaloshinskii-Moriya*.

2.8.3.1 Teoria de Bandas dos elétrons

O momento total magnético de um elétron é dividido em momento orbital (m_o) e momento de spin (m_s):

$$m_o^e = - \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \mathbf{l} \rangle, \quad (2.32)$$

$$m_s^e = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \mathbf{S} \rangle, \quad (2.33)$$

$$m^e = (2s + l) \frac{\mu_B}{\hbar}, \quad (2.34)$$

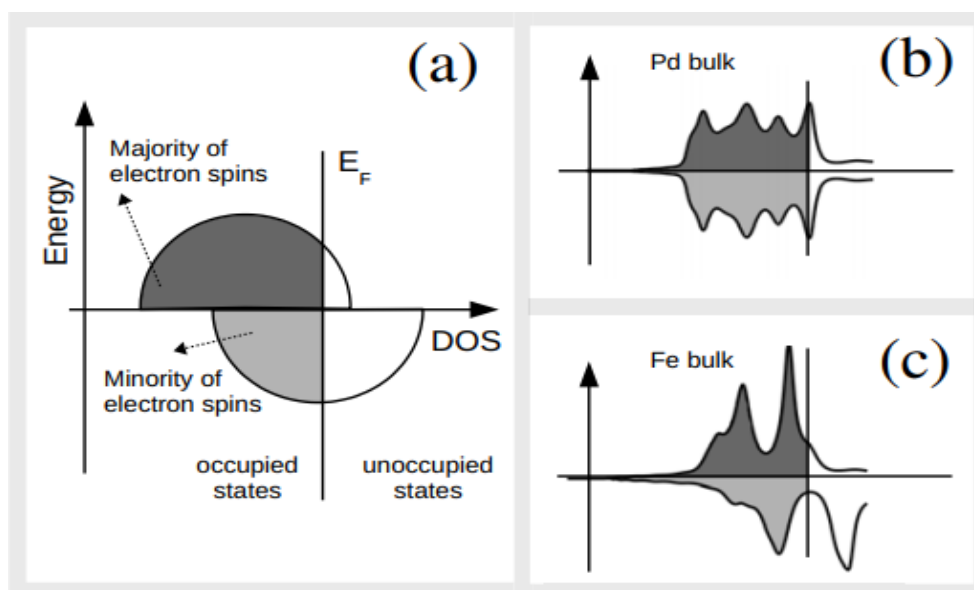
onde $\langle \rangle$ representa o valor esperado do momento \mathbf{l} e spin \mathbf{S} , g_s é o fator giromagnético e $\mu_B = e\hbar/2m_e$ é o magneton de Bohr (13).

O elétron em um cristal é submetido a um potencial dependente de l e leva à localização ou não do elétron de valência, de acordo com o seu orbital característico (27). Além disso, os elétrons formam estados interligados (sobreposições) e podem saltar de local para local.

No estado sólido, o magnetismo dos elétrons localizados é descrito com precisão pelas regras de Hund (28), enquanto as que estão fracamente ligadas aos núcleos geralmente têm momento magnético não-inteiro (em unidades μ_B).

Na imagem a seguir, os elétrons preenchem estados possíveis até o nível de Fermi, formando-se, então, as bandas majoritárias e minoritárias de spin dos elétrons.

Figura 2.3: (a) Densidade de estados local (LDOS) de um metal de transição com os elétrons ocupando estados abaixo da energia de Fermi (E_F) representada pelas curvas preenchidas. (b) Se as bandas majoritárias e bandas minoritárias são igualmente ocupadas, segue $m = 0$, como para cfc Pd. (c) Se as bandas são ocupadas desigualmente, $m \neq 0$, como para ccc Fe (13).



Fonte: RODRIGUES, D. C. M. (2017) (13).

A partir da LDOS, o momento de spin magnético é dado por:

$$m_S = \mu_B(LDOS^\uparrow - LDOS^\downarrow). \quad (2.35)$$

2.8.3.2 Interação de troca de Heisenberg

Em termos da Hamiltoniana efetiva clássica do modelo de Heisenberg e sob condições ideais, pode-se descrever flutuações de spin de um elétron itinerante ferromagnético da seguinte forma (2,4):

$$\mathcal{H}_{\text{Hei}} = - \sum_{i \neq j} \mathbf{J}_{ij} \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j . \quad (2.36)$$

Nesta forma, $\hat{\mathbf{e}}_i$ é um vetor unitário que indica a direção do momento no local i , \mathbf{J}_{ij} é a interação de troca entre os momentos localizados em $\hat{\mathbf{e}}_i$ e $\hat{\mathbf{e}}_j$.

As interações \mathbf{J}_{ij} entre os elementos escolhidos são conseguidos analisando a energia requerida para proporcionar rotações infinitesimais de ângulos contrários nas direções dos momentos magnéticos locais em i e j .

O \mathbf{J}_{ij} geralmente é obtido de forma experimental, usando a Hamiltoniana de Heisenberg aplicada a informações de um espalhamento inelástico de nêutron. Porém, usando a formulação de Liechtenstein-Katsnelson-Antropov-Gubanov (LKAG) (29), é possível estimar, de maneira teórica, o \mathbf{J}_{ij} a partir de cálculos da estrutura eletrônica.

No nosso método, o cálculo \mathbf{J}_{ij} é feito pelas funções de Green. Utilizando as relações das funções de Green numa representação ortogonal do LMTO-ASA, no cenário em que a segunda derivada da função do potencial é igual a zero, temos

$$\mathbf{J}_{ij} = \frac{1}{4\pi} \text{Im Tr} \left(\int_{-\infty}^{E_F} \delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow} \delta_j(E) G_{ji}^{\uparrow\uparrow} dE \right). \quad (2.37)$$

Onde o traço (Tr) é sobre os índices orbitais, $G_{ij}^{\sigma\sigma}$ é o propagador utilizado para elétrons com spin σ entre os locais i e j de uma configuração ferromagnética e δ_i é uma matriz diagonal (4). Quando obtemos um $J_{ij} > 0$, isso representa que a configuração calculada é estável contra rotações de spin, e instável caso $J_{ij} < 0$.

2.8.3.3 Anisotropia Magnética

Incluindo a interação spin-órbita, é possível unir duas grandezas que previamente eram tratadas de maneiras independentes na interação de troca de Heisenberg, o momento de spin e momento orbital. Com isso é possível verificar que surgem eixos “mais fáceis” para magnetização nos materiais magnéticos, em que os momentos de spin paralelos aos momentos orbitais são favorecidos energeticamente (4). Esse eixo que demanda menos energia para magnetização é conhecido como *eixo fácil*, enquanto o oposto como *eixo duro*.

Sendo assim, a energia de anisotropia magnética é a dependência da energia em função do ângulo θ entro o eixo fácil e a magnetização, como mostrado a seguir:

$$E_{ani} = \sum_i K \sin^2 \theta_i, \quad (2.38)$$

Onde K é uma constante anisotrópica que representa o eixo fácil, dependendo do seu sinal (13).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

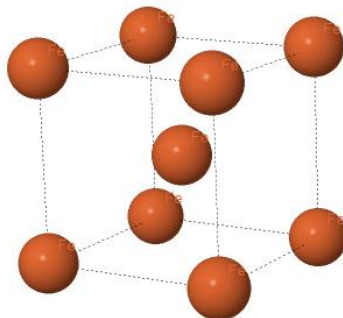
Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos relativos ao estudo das propriedades magnéticas do Fe *bulk*, Ir *bulk* e de sistemas de Ferro adsorvido em Irídio(111), tanto para um único átomo de Ferro (adátomo), quanto para dois átomos de Fe adsorvidos (dímero), utilizando o método RS-LMTO-ASA. Na seção 3.1 e 3.2 são apresentados, respectivamente, os resultados para Fe *bulk* e Ir *bulk*, na seção 3.3 resultados para a superfície de Ir(111), na seção 3.4 os resultados para o adátomo e na seção 3.5 para dímero adsorvidos na superfície Ir(111). Por fim, a última seção trata das propriedades magnéticas obtidas nas simulações. Importante ressaltar que utilizaremos a partir de agora o termo “*bulk*” para designar organizações da matéria de uma forma em que os átomos não estão em uma nanoestrutura, mas sim representando uma amostra macroscópica pura organizada na estrutura cristalina do elemento à temperatura ambiente.

3.1 Fe *bulk*

Com a finalidade de aprimorar nossa utilização e interação com o método RS-LMTO-ASA iniciamos os estudos por um material em que há resultados verificados na literatura, tanto para casos experimentais quanto outros métodos teóricos. Desta forma escolhemos o elemento Fe para iniciar as simulações e apresentar os primeiros resultados. Destacando o momento magnético do Fe *bulk* assim como a densidade de estados local (LDOS) a partir da resolução do RS-LMTO-ASA (3,9).

Para possibilitar a simulação, primeiramente construímos a estrutura cristalina do sistema com cerca de 8000 pontos. Assim, conhecendo o parâmetro de rede experimental do Fe de 2,87 Å (30), foi gerada uma rede de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), já que o ferro possui esta estrutura em temperatura ambiente. A figura 3.1 ilustra a célula unitária cúbica de corpo centrado considerado na simulação.

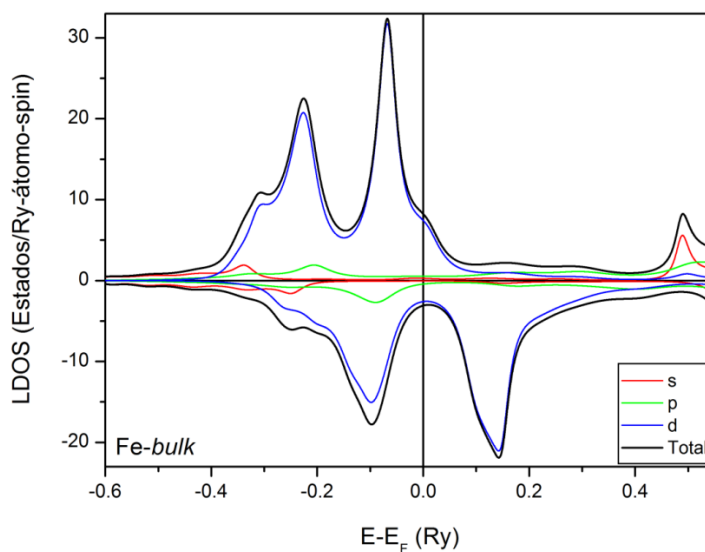
Figura 3.1: Representação da célula unitária do ferro em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC)



Fonte: Autores (2018).

Na figura 3.2 temos a densidade de estados local (LDOS) que foi encontrada para o Fe *bulk*, onde E_F tem o valor $-0,06414Ry$.

Figura 3.2: A densidade de estados local (LDOS) para o Fe *bulk*

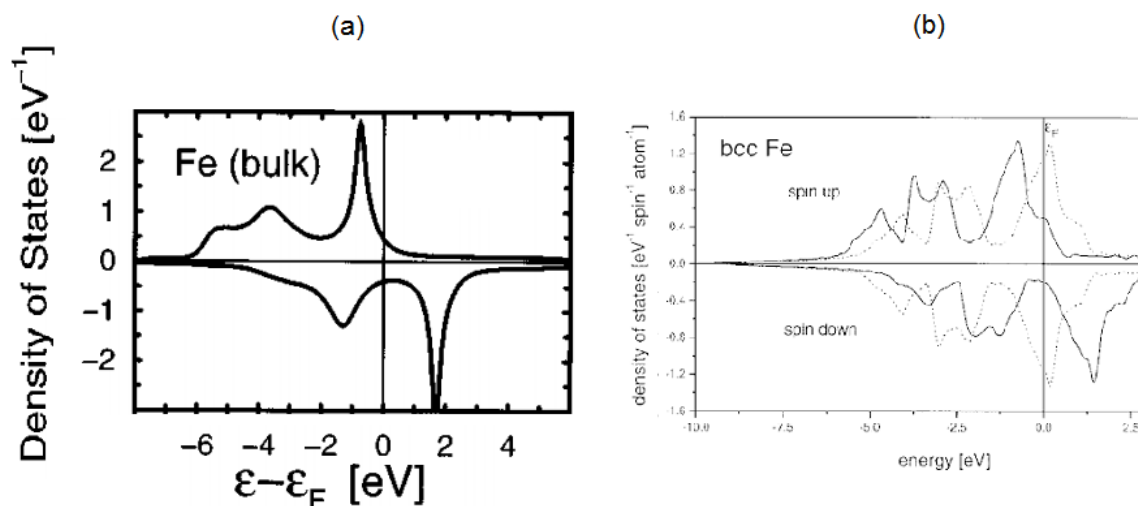


Fonte: Autores (2018).

É possível observar pela figura 3.2 que as bandas majoritárias (*up*) estão ocupadas de maneira diferentes em relação às bandas minoritárias (*down*), conforme é esperado que ocorra para metais magnéticos.

Comparamos nosso resultado obtido para a densidade de estados local (LDOS), representado pela figura 3.2, com resultados da literatura que também demonstrassem a LDOS, obtidas utilizando um método diferente do nosso. Na figura 3.3 temos a LDOS obtida para o Fe *bulk* em através da resolução das propriedades magnéticas e eletrônicas do Fe usando um modelo realista para as bandas *spd* no Hamiltoniano de Hubbard em método autoconsistente com aproximação de Hartree-Fock (31).

Figura 3.3: a) A densidade de estados local (LDOS) para o Fe *bulk* a partir do Hamiltoniano de Hubbard e a aproximação de Hartree-Fock utilizando método autoconsistente; (b) densidade de estados para o spin polarizado (linha sólida) Fe CCC



Fonte: (a) Alvarado e Dorantes-Dávila (1998) (31); (b) Buschow, K. H. J. (2005) (32).

É possível perceber que a LDOS da figura 3.3 tem a forma para as ocupações das bandas em boa concordância com o que conseguimos obter utilizando o método RS-LMTO-ASA.

A tabela 3.1 mostra o resultado calculado para o momento magnético de spin (μ_S) e do momento magnético orbital (μ_L) do Fe *bulk*. Em que o valor de μ_S pode ser verificado como a diferença das bandas majoritárias e minoritárias (conforme a Eq. 2.35), e μ_L proporcional a esta diferença de bandas no nível de Fermi, destacado na linha central na figura 3.2.

Tabela 3.1: Os momentos magnéticos do Fe *bulk* em magneton de Bohr (μ_B)

Propriedades Magnéticas		
Momento Magnético (μ_B)	μ_S	μ_L
Fe <i>bulk</i>	2,24	0,033

Fonte: Autores (2018).

A tabela 3.2 contém o valor encontrado em magneton de Bohr (μ_B) do momento magnético para o Fe *bulk* utilizando o método RS-LMTOA-ASA comparado com outros resultados da literatura, como o método *Augmented-Plane-Wave* (LAPW) (33), o método *All-electron Full-potential Linearized Augmented Plane-Wave* (FLAPW) baseado na *Generalized Gradient Approximation* (GGA) (34) e ainda o resultado demonstrado em outra referência (3).

Tabela 3.2: Momentos magnéticos (em magneton de Bohr (μ_B)) na literatura para o Fe *bulk*

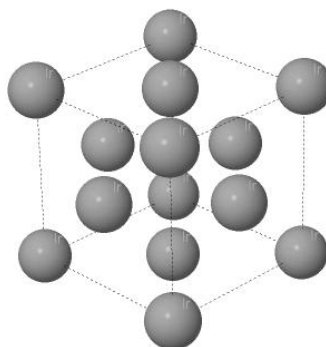
Momento Magnético (em μ_B) para o Fe <i>bulk</i>		
	Método	$M(\mu_B)$
Autores (2018)	RS-LMTO-ASA	2,27
GUIMARAES, A.P. (2006) (3)	-	2,27
STÖHR, J. <i>et al.</i> (2006) (33)	LAPW	2,20
BLUNDELL, S. (2001) (34)	FLAPW e GGA	2,23
BUSCHOW, K. H. J. (2005) (32)	-	2,22

Fonte: Autores (2018).

3.2 Ir *bulk*

Para obter as propriedades do Ir *bulk*, é preciso refazer os procedimentos iniciais aplicados ao Fe *bulk*. Para construir a matriz que descreve a rede cristalina é preciso conhecer o parâmetro de rede do Ir: utilizamos o valor experimental de 3,84 Å (30). Desta maneira uma rede com cerca de 7800 pontos foi construída. A figura 3.4 ilustra a célula unitária cristalina cúbica de face centrada (CFC) utilizada, uma vez que o elemento Ir apresenta esta estrutura cristalina.

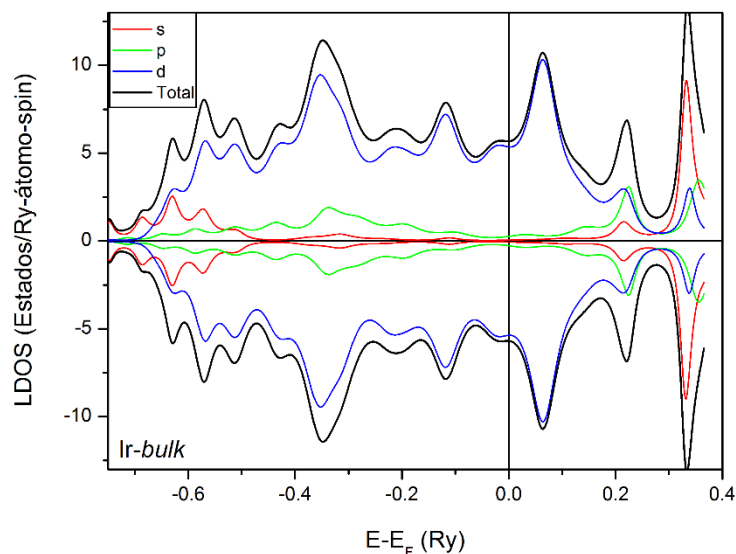
Figura 3.4: Representação da célula unitária do irídio em estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC)



Fonte: Autores (2018).

Na figura 3.5 temos o resultado obtido para a densidade de estados local (LDOS) do Ir *bulk*, e a partir dela faremos uma análise em relação à densidade de spins majoritárias (*up*) e densidade de spins minoritárias (*down*).

Figura 3.5: A densidade de estados local (LDOS) para o Ir *bulk*



Fonte: Autores (2018).

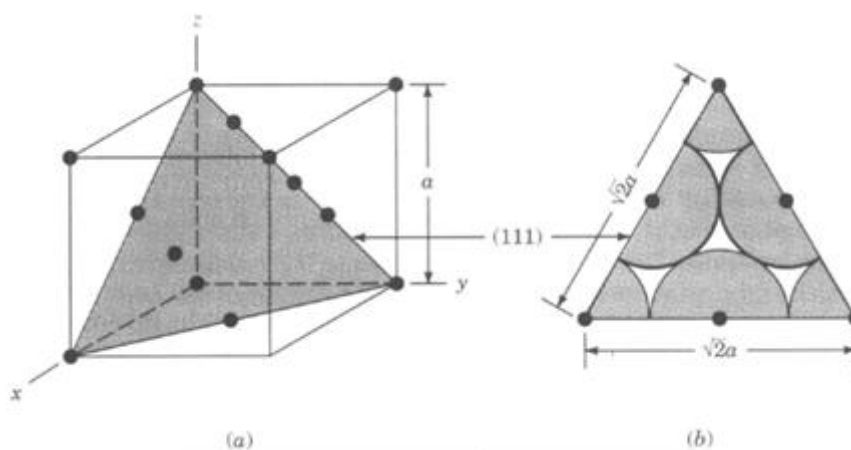
A partir da figura 3.5 é possível perceber o comportamento não magnético do Ir, uma vez que as bandas majoritárias (*up*) e bandas minoritárias (*down*) estão ocupadas de formas iguais. Isso era esperado já que a classe magnética do Ir é de um elemento paramagnético. Isto resulta também em um momento magnético de spin nulo e momento orbital também nulo. Com o cálculo da LDOS também podemos analisar a densidade de estados no nível de Fermi encontrado, com o valor de 0,03503 Ry. Isto nos permite constatar, nos termos do critério de Stoner (21), que o Ir *bulk* não apresenta uma susceptibilidade magnética elevada.

3.3 Estrutura Eletrônica da superfície Ir(111)

Para o cálculo da estrutura eletrônica da superfície Ir(111), foi fixado o nível de Fermi no valor encontrado para Ir *bulk*. Para simular o sistema, foi usada uma camada de esferas vazias, para representar região de vácuo e troca de carga, e mais quatro camadas subsequentes de Ir na direção (111) (Ir(111)-(S), Ir(111)-(S-1), Ir(111)-(S-2) e Ir(111)-(S-3), as quais tiveram seus parâmetros de potenciais calculados de forma

autoconsistente. A partir da sexta camada, consideramos os parâmetros de potencial sendo o do Ir *bulk*. Cada plano na direção (111) é tido por: $(x + y + z) = B \cdot a$, onde B é uma constante e a é o parâmetro de rede experimental do Ir. O plano adjunto a este é caracterizado por $(x + y + z) = (B + 0,5)a$. A figura 3.6 mostra esquematicamente a visualização de uma célula unitária representante do plano de interesse. É importante ter em mente que os átomos que pertencem a um mesmo plano cristalino são equivalentes (20).

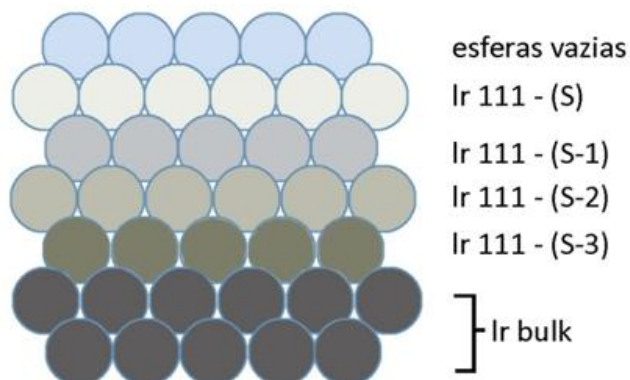
Figura 3.6: a) Célula unitária CFC com as posições atômicas, na área sombreada, um plano (111); b) Áreas dos átomos cortados pelo plano (111)



Fonte: KITTEL, C., (1996) (30).

As camadas posteriores a Ir(111)–(S-3) foram tratadas fixas para os valores encontrados para o Ir *bulk*. Com isso, o sistema utilizado na simulação é formado por cinco camadas calculadas autoconsistentemente e as demais camadas simulam o *bulk*, como mostra o esquema da figura 3.7.

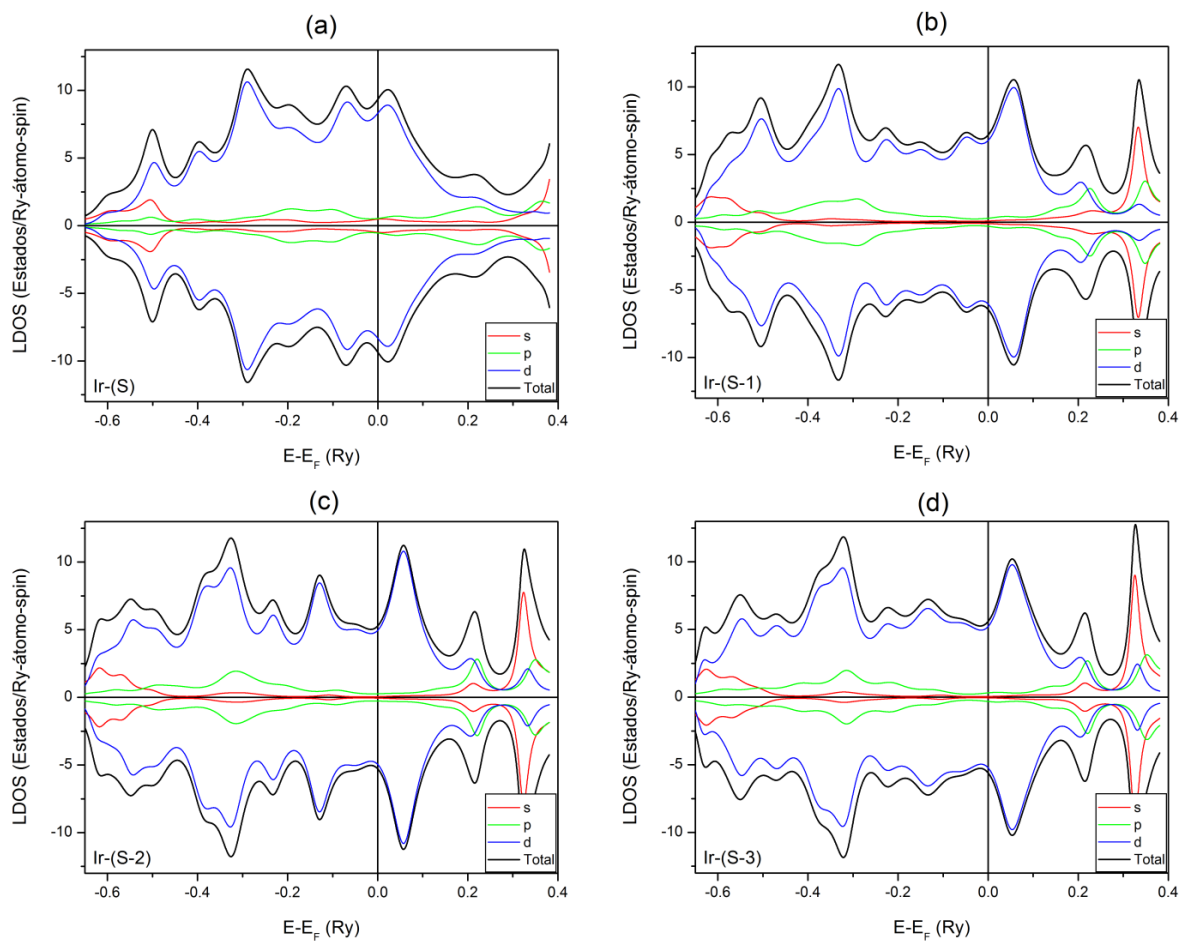
Figura 3.7: Representação esquemática do Ir(111)



Fonte: Autores (2018).

Na figura 3.8, apresentamos, respectivamente, as LDOS para as camadas de Ir(111)-(S), Ir(111)-(S-1), Ir(111)-(S-2) e Ir(111)-(S-3). Podemos verificar que a camada S possui propriedades diferentes da do bulk. Já na LDOS da camada (S-3), é possível observar a semelhança com a LDOS do Ir *bulk*, mostrada na figura 3.5 da seção anterior. Isso nos permite concluir que conforme o material se afasta da superfície, as LDOS tendem a se comportar como *bulk* do elemento em questão, o que justifica o esquema utilizado e mostrado no início da seção.

Figura 3.8: Densidade de estados local (LDOS) das diferentes camadas da superfície de Ir(111)



Fonte: Autores (2018).

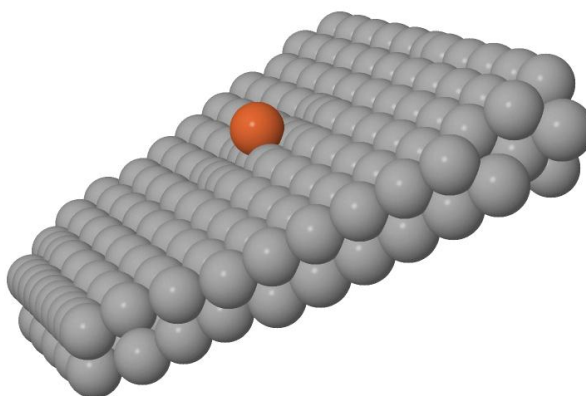
Na figura 3.8(a) percebemos que a densidade de estados no nível de Fermi é a mais alta entre as diferentes camadas consideradas. Dessa forma a primeira camada (Ir-(S)) da superfície é a que esperamos possuir justamente a maior susceptibilidade magnética.

3.4 Adátomo de Fe no Ir(111)

Utilizando o mesmo *cluster* que foi usado no cálculo da superfície de Ir(111), mostrada na seção anterior, foi feita uma substituição de um local de esfera vazia por um átomo de Fe, numa posição centralizada no sistema.

Para o cálculo o nosso método considera o novo sistema com o átomo de Fe como uma perturbação à superfície. Desta forma, foram considerados apenas os primeiros vizinhos da impureza para descrever o Fe sobre a superfície de Ir(111). Com isso, foram feitos os cálculos autoconsistentes para os parâmetros de potencial dos átomos adjacentes à impureza, enquanto para os átomos restantes do sistema, os parâmetros de potencial foram fixados nos valores obtidos para superfície livre. A figura 3.9 representa de maneira esquemática o adátomo de Fe na superfície de Ir(111) apenas com alguns vizinhos da rede total.

Figura 3.9: Representação esquemática do adátomo de Fe e alguns átomos próximos da superfície de Ir(111)

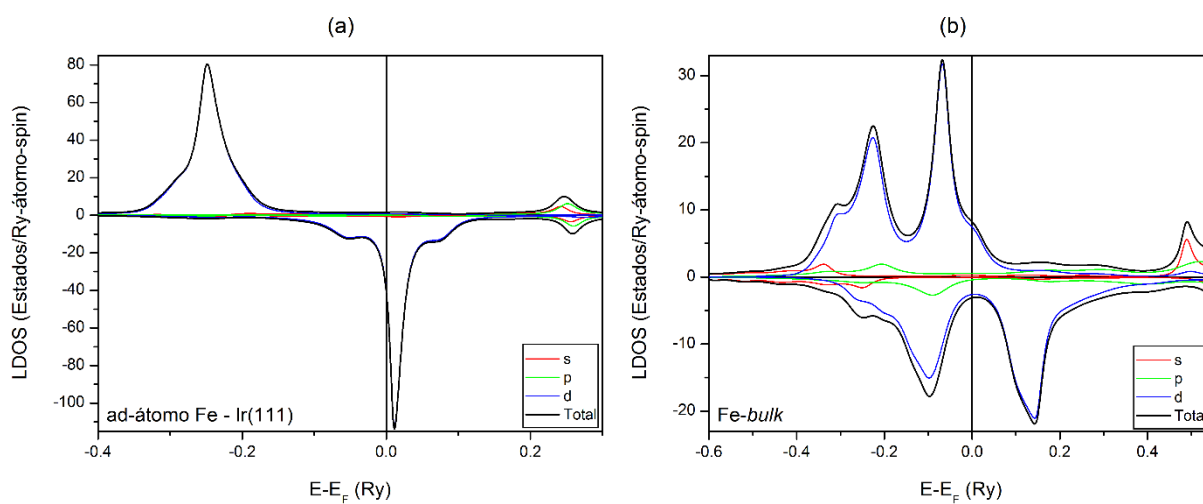


Fonte: Autores (2018).

Na figura 3.10, é apresentada a LDOS para o adátomo de Fe sobre a superfície de Ir(111). Quando comparado com a figura 3.2 que mostra a LDOS do Fe *bulk*, é notável a diferença das ocupações das bandas minoritárias e majoritárias. A grande diferença da ocupação das bandas é explicada devido a uma LDOS localizada. Isto porque temos uma quantidade menor de vizinhos em torno do átomo de Fe. Assim,

conforme a teoria das bandas prevê, espera-se uma LDOS mais estreita, ou seja, seus elétrons ficaram mais localizados.

Figura 3.10: (a) Densidade de estados local (LDOS) para o adátomo de Fe na superfície de Ir(111) em comparação com a (b) LDOS já apresentada e discutida do Fe *bulk* da figura 3.2

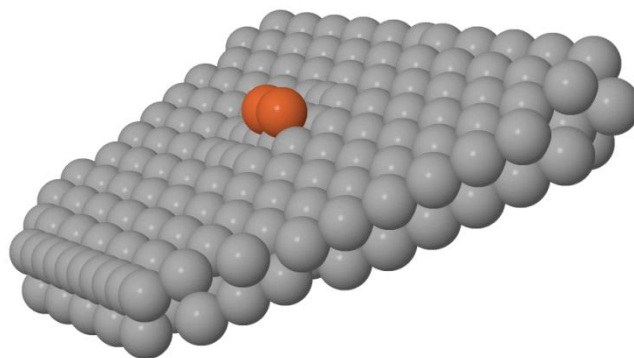


Fonte: Autores (2018).

3.5 Dímero de Fe no Ir(111)

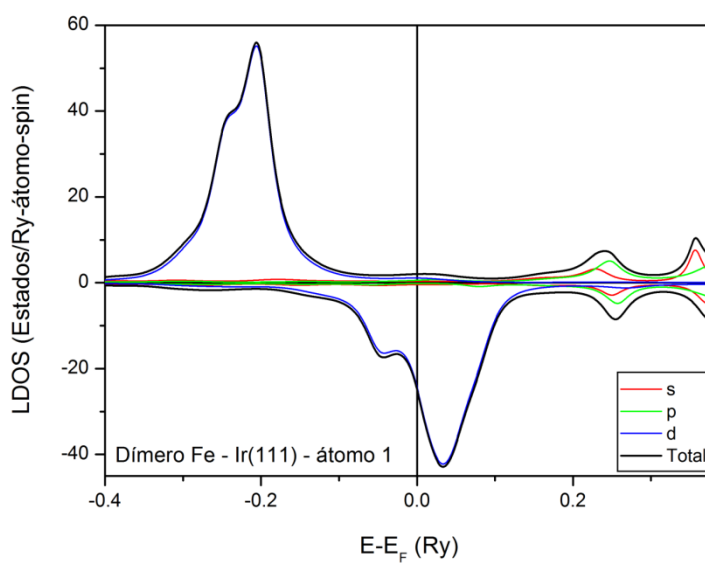
O dímero de Fe é formado por dois átomos de Fe com distância de primeiro vizinho ($2,71 \text{ \AA}$ - calculado conforme literatura (30)). De forma análoga ao adátomo já discutido, o sistema simulado teve seus primeiros vizinhos considerados e os átomos de Fe tratados como impurezas na superfície Ir(111) e assim avaliado como uma perturbação local. Agora com o número de primeiros vizinhos aumentado pela geometria da adição de mais um átomo, estes também tiveram seus parâmetros de potencial calculados de forma autoconsistente, enquanto o restante permaneceu com valores fixados da superfície livre. O sistema do dímero e seus primeiros vizinhos são mostrados na figura 3.11.

Figura 3.11: Representação esquemática do dímero de Fe e alguns átomos próximos da superfície de Ir(111)



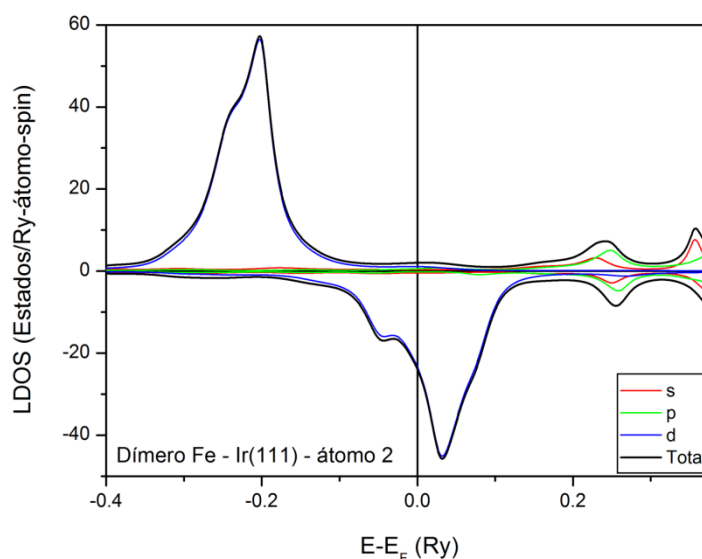
Fonte: Autores (2018).

Figura 3.12: Densidade de estados local (LDOS) para o átomo 1 do dímero de Fe na superfície de Ir(111)



Fonte: Autores (2018).

Figura 3.13: Densidade de estados local (LDOS) para o átomo 2 do dímero de Fe na superfície de Ir(111)



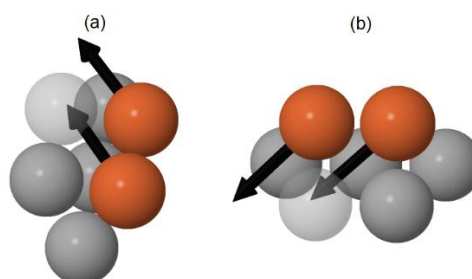
Fonte: Autores (2018).

As figuras 3.12 e 3.13 mostram as densidades de estados locais de cada um dos átomos que formam o dímero de Fe na superfície Ir(111). A similaridade das LDOS é devido à equivalência entre os átomos de Fe no sistema simulado, ou seja, cada átomo de Fe interage tanto com o seu vizinho, quanto com a mesma quantidade de primeiros vizinhos de Ir de distância equivalente para cada um. Desta forma, possuem as mesmas propriedades magnéticas. Vale ressaltar também que o comportamento das bandas majoritárias e minoritárias, comparados com o adátomo, sofre um pequeno alargamento devido ao maior número de vizinhos. Conforme o sistema aumenta, espera-se que a LDOS possua resultados semelhantes aos obtidos para Fe *bulk*. Outras observações para as figuras 3.12 e 3.13 são os valores associados aos picos das LDOS quando comparadas a figura 3.2 referente ao Fe *bulk* ou ainda a figura 3.10 referente ao adátomo de Fe. Para ambas as comparações as razões da diferença são explicadas por este alargamento devido às condições de vizinhança.

Para os resultados a respeito do cálculo não-colinear a figura 3.14 e a figura 3.15 são as configurações resultantes obtidas para os vetores representantes dos

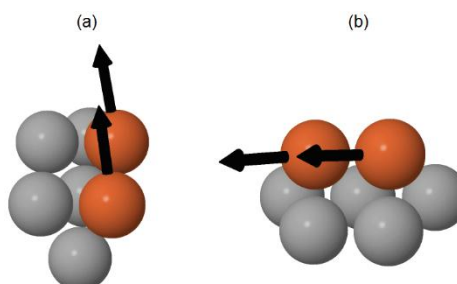
momentos magnéticos do Fe. Foi possível obter dois resultados para configurações magnéticas estáveis do sistema.

Figura 3.14: Representação em duas vistas distintas ((a) e (b)) da primeira configuração magnética estável obtida para o dímero de Fe sobre o Ir(111)



Fonte: Autores (2018).

Figura 3.15: Representação em duas vistas distintas ((a) e (b)) da segunda configuração magnética estável obtida para o dímero de Fe sobre o Ir(111)



Fonte: Autores (2018).

O comportamento apresentado dos vetores de momentos resultantes dos átomos de Fe no sistema se mostram paralelos em ambos os resultados, demonstrando duas direções para magnetização estável. Tal comportamento é explicado através dos valores calculados para as interações J_{ij} , e tem-se o valor máximo dado para interação entre os átomos de Fe: 4,461 mRy. Como é positivo e alto, os átomos tendem a ficar ferromagnéticos e a interação entre eles se mostra forte para deixar os vetores paralelos, com pouca interferência das interações dos átomos vizinhos de Ir. Já em relação aos valores de interações dos átomos de Fe com os átomos de Ir os valores são baixos. Uma explicação para isto está no fato de que este valor é, de certa forma, proporcional aos momentos magnéticos, e os momentos induzidos no Ir, como já demonstrado, são baixos.

Apesar de nosso método ser capaz de definir a resposta para definir qual a configuração magnética fundamental, nós ainda não conhecemos a programação que indique a configuração de menor energia. Apenas podemos dizer que são dois estados estáveis. Em relação a figura 3.15 percebemos que os vetores não estão exatamente paralelos, isto pode ser justificado talvez devido a outras interações, podemos citar interações superiores como o D da energia de Dzyaloshinskii-Moriya (4).

3.6 Propriedades Magnéticas – (Momentos Magnéticos)

O método RS-LMTO-ASA nos permite calcular os momentos magnéticos de spin e momentos magnéticos orbitais dos átomos do sistema simulado. As tabelas 3.3 e 3.4 listam os valores para os sistemas apresentados nas seções anteriores. O momento magnético de spin é obtido utilizando a Eq. 2.35, conforme apresentado na seção do método RS-LMTO-ASA, e é resolvida a partir do resultado da LDOS

Tabela 3.3: Momento magnético de spin médio (em magneton de Bohr (μ_B)) para os sistemas abordados

Momento Magnético de spin (em μ_B)	
	μ_s
<i>Fe bulk</i>	2,24
<i>Ir bulk</i>	0
Adátomo de Fe – Ir(111)	3,69
Átomos de Ir vizinhos ao adátomo	0,029
Dímero de Fe – Ir(111)	3,46
Átomos de Ir vizinhos ao dímero	0,034

Fonte: Autores (2018).

Tabela 3.4: Momento magnético orbital (em magneton de Bohr (μ_B)) para todos os sistemas abordados

Momento Magnético orbital (em μ_B) para o Fe e a superfície de Ir	
	μ_L
Fe <i>bulk</i>	0,033
Ir <i>bulk</i>	0
Adátomo de Fe – Ir(111)	0,292
Átomos de Ir vizinhos ao adátomo	0,016
Dímero de Fe – Ir(111)	0,209
Átomos de Ir vizinhos ao dímero	0,021

Fonte: Autores (2018).

As tabelas 3.3 e 3.4 mostram que o adátomo de Fe possui o maior momento magnético de spin e orbital dos sistemas calculados. Conforme o sistema aumenta, os valores para os momentos do Fe diminuem, porque a tendência é o sistema se assimilar cada vez mais ao Fe *bulk*, que possui um momento magnético de spin e orbital menor. Como mencionado na seção sobre Ir *bulk*, o Irídio é um elemento não-magnético, por isso seus momentos foram nulos. É preciso, porém, destacar o resultado para um momento magnético induzido nos átomos de Ir vizinhos aos átomos de Fe. Isto é justificável uma vez que a primeira camada da superfície de Ir(111) possui uma susceptibilidade magnética, conforme verificamos pelo resultado da LDOS da figura 3.8 (baseada na forma de ocupação no nível de Fermi). Isso explica os momentos magnéticos surgindo nos átomos de Ir vizinhos ao adátomo e ao dímero. Os valores desses momentos induzidos no Ir são maiores para o sistema com o dímero. Os valores diferentes do momento orbital entre os sistemas abordados com o Fe podem ser justificados pelo fato do momento orbital ser proporcional a diferença na ocupação das bandas majoritárias e minoritárias no nível de Fermi. Isto se torna mais evidente quando comparamos a LDOS da figura 3.2 referente ao Fe *bulk* e a LDOS da figura 3.10 referente ao adátomo de Fe em que a ocupação neste nível é completamente diferente.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos os resultados calculados do comportamento magnético para o bulk de Fe e Ir, da superfície Ir(111) e, também, dos sistemas de adátomo e dímero, sendo um átomo de Fe sobre a superfície Ir(111) e dois átomos de Fe sobre a superfície Ir(111), respectivamente, utilizando os métodos de primeiros princípios RS-LMTO-ASA. Onde o objetivo principal foi evoluir o conhecimento sobre o método e compreender o básico sobre as configurações eletrônicas e magnéticas dos materiais abordados.

Com os conhecimentos sobre as propriedades magnéticas adquiridos através desses estudos, faz-se um importante avanço em áreas como spintrônica, gravações magnéticas, etc. Conhecer o comportamento dos momentos magnéticos em sistemas e como são alterados por átomos “defeitos” facilita a verificação da viabilidade de uso de determinados sistemas, da combinação de materiais, seja para gravação ou transmissão de informação.

Para o *bulk* de Ferro, foi possível verificar, no comportamento da LDOS simulada, que os resultados foram consistentes com a literatura e mostraram uma ocupação diferenciada entre suas bandas majoritárias e minoritárias em sua configuração eletrônica, o que é o certo para mostrar que o Fe é um material magnético. Seu momento magnético, obtido pela análise da diferença das bandas majoritárias e minoritárias no nível de Fermi, teve valor elevado e dentro do esperado, para seu comportamento ferromagnético.

No Irídio *bulk*, o verificado foi o oposto sobre comportamento, mas ainda conforme a literatura. Sua LDOS apresenta bandas espelhadas, o que resulta numa diferença nula entre elas e, conseqüentemente, momentos magnéticos nulos para o elemento, assim como reafirma a natureza já sabida da sua classe magnética ser o paramagnético. Com o mesmo elemento, temos a superfície de Irídio no plano (111) que, em sua LDOS, tem o comportamento diferenciado do *bulk* em suas camadas mais externas, enquanto as internas tendem ao *bulk*, conforme se vai mais fundo. Com o elevado valor da densidade de estados no nível de Fermi apresentado nas camadas mais externas é, então, notado que há uma susceptibilidade magnética que possibilita ter suas propriedades alteradas junto a defeitos colocados no sistema.

Com os estudos do adátomo e dímero de Fe na superfície Ir(111), o comportamento magnético do Ferro em ambas as simulações foram bem diferenciados do *bulk*. Com o adátomo, a LDOS apresentou picos estreitos, que representam a localização mais “acertada” dos seus elétrons, enquanto no dímero os picos se expandem, tendendo à LDOS do *bulk*, caso mais vizinhos de Fe fossem colocados. Seus momentos magnéticos aumentam no adátomo, mas diminuem no dímero pelo mesmo motivo, a tendência é o *bulk*, que possui momentos de spin e orbital menores.

Já para o comportamento dos átomos de Ir vizinhos, os cálculos mostram que a suscetibilidade magnética conferida pela elevada densidade de estado no nível de Fermi é verdadeira e influenciou na alteração de seus valores de momento magnético. Os momentos orbital e de spin que antes eram nulos, agora apresentam alteração em seus valores conforme as interações com o átomos de Fe colocados no sistema. Os momentos dos átomos de Ir vizinhos no dímero apresentam um pequeno crescimento em relação aos do adátomo, por serem os primeiros vizinhos e, portanto, estarem recebendo a interação de dois átomos de Fe, que possuem momentos magnéticos menores que do adátomo, mas causam maior influência no momento resultante dos vizinhos.

Os resultados do trabalho mostram como átomos paramagnéticos, no caso o Ir, sofrem alterações em seus momentos magnéticos se um átomo ferromagnéticos é colocado em sua superfície, saber quão distante ou significativa a alteração acontece do defeito, mostra a possibilidade de gravação de informação num sistema. A análise vetorial das interações de troca de Heisenberg também se mostra efetiva, mostrando até formações peculiares que alguns sistemas podem apresentar, como no caso de formações tipo *skirmions*, que são estudados para gravações magnéticas.

5. REFERÊNCIAS

- (1) KHAJETOORIANS, A. A. Realizing All-Spin-Based Logic Operations Atom by Atom. **Science** **332**, p. 1062-1064, 2011.
- (2) RIBEIRO, M. D. S. **Estruturas magnéticas complexas de aglomerados e nanofios adsorvidos em superfícies metálicas**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Pará. Belém, p. 141. 2014.
- (3) GUIMARÃES, A. P. **Introdução ao Nanomagnetismo**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.
- (4) BEZERRA NETO, M. M. **Nanoestruturas magnéticas em superfícies metálicas: um estudo ab-initio**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Pará. Belém, p. 115. 2015.
- (5) WHYTE, B. A brief History of Areal Density. **An exchange and discussion of Storage Virtualization**, 2009. Disponível em: <https://www.ibm.com/developerworks/community/blogs/storagevirtualization/entry/a_brief_history_of_access_density1?lang=en>. Acesso em: 10 Fevereiro 2019.
- (6) MARTINS, M. Nanomagnetismo: espirais de spins e skyrmions magnéticos. **Sociedade Brasileira de Física (SBF)**, 2018. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br/v1/home/index.php/pt/destaque-em-fisica/692-espirais-de-spin-e-skyrmions-em-nanotecnologia>>. Acesso em: 1 Março 2019.
- (7) HERVÉ, M. *et al.* Stabilizing spin spirals and isolated skyrmions at low magnetic field exploiting vanishing magnetic anisotropy. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1015, Junho 2018.
- (8) MENZEL, M. *et al.* Information Transfer by Vector Spin Chirality in Finite Magnetic Chains. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 19, p. 197-204, Maio 2012.
- (9) KLAUTAU, Â. B. **Estudo de Propriedades Locais de Impurezas Substitucionais de Fe em Pd, Sc, Y, Ti e Zr**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 128. 1995.
- (10) PEDUTO, P. R.; FROTA-PESSA, S.; METHFESSEL, S. First-principles linear muffin-tin orbital atomic-sphere approximation calculations in real space. **Physical Review B**, v. 44, n. 24, p. 13283-13290, Dezembro 1991.
- (11) KLAUTAU, Â. B.; FROTA-PESSÔA, S. Magnetic properties of Co nanowires on Cu(001) surfaces. **Physical Review B**, 2004.
- (12) TRZESNIAK, D. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 110. 2002.
- (13) RODRIGUES, D. C. M. **Electronic Structure and Atomistic Spin Dynamics of Nanostructured Materials**. Tese (Doutorado em Física do Estado Sólido). Uppsala University. Uppsala, p. 70. 2017.

- (14) HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, Novembro 1964.
- (15) FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- (16) HAYNES, P. **Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations**. Tese (Doutorado em Física). University of Cambridge. Cambridge. 1998.
- (17) SHAM, L. J.; KOHN, W. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. **Physical Review**, v. 145, n. 2, p. 561-567, Maio 1966.
- (18) MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. 1ª. ed. Cambridge: Cambridge University Press, v. I, 2004.
- (19) OLIVEIRA, P. **Cálculo ab initio de propriedades eletrônicas estruturais de nitretos de metais de transição utilizando o método FLAPW**. Monografia (Licenciatura em Física). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 80. 2003.
- (20) BEZERRA NETO, M. M. **Propriedades magnéticas de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física). Universidade Federal do Pará. Belém, p. 107. 2011.
- (21) KÜBLER, J. **Theory of Itinerant Electron Magnetism**. Oxford: Claredon Press, 2000.
- (22) MACLAREN, J. M.; CLOUGHERTY, D. P.; MCHENRY, M. E. Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations I. Zero temperature formalism. **Computer Physics Communications**, v. 66, n. 2, p. 383-391, Outubro 1991.
- (23) GLÖTZEL, D.; SEGALL, B.; ANDERSEN, O. K. Self-consistent electronic structure of Si, Ge and diamond by the LMTO-ASA method. **Solid State Communications**, v. 36, n. 13, p. 403-406, Novembro 1980.
- (24) ANDERSEN, O. K.; JEPSEN, ; GLOTZEL, D. **Highlights of condensed-matter theory**. Amsterdã: North Holland, 1985.
- (25) BOHLAND, J. **Cálculo da Estrutura Eletrônica de Ligas Ordenadas de Fe-Ni**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 81. 1993.
- (26) PEDUTO, P. R. **Cálculo Autoconsistente de estrutura eletrônica no espaço direto**. Dissertação (Mestrado em Física do Estado Sólido). Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 168. 1990.
- (27) STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. **Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics**. Nova York: Springer, 2006.
- (28) BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1ª. ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- (29) LIECHTENSTEIN, A. I. *et al.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 65–74, 1987.

- (30) KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- (31) ALVARADO, P.; DORANTES-DÁVILA, J.; PASTOR, G. M. Magnetic properties of 3d transition-metal nanostructures: Cr and V clusters embedded in bulk Fe. **Physical Review B**, p. 12216–12223, 1998.
- (32) BUSCHOW, K. H. J. **Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials**. 2ª. ed. Amsterdã: Elsevier Science, v. I, 2005.
- (33) TERIN, R. C. **Estudo Teórico de Ligas Fe-V e Fe-Co**. Monografia (Licenciatura em Física). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 51. 2013.
- (34) RAHMAN, G. *et al.* First principles investigation of magnetism and electronic structures of substitutional 3d transition-metal impurities in bcc Fe. **Physical Review B**, p. 81, 2010.