

Instituto de Física  
Universidade Federal Fluminense

**Nanopartículas Magnéticas adsorvidas em Superfícies  
Metálicas**

**Daniel Lourenço Roberto Santos**

Orientador: Prof. Dr. **Pedro Venezuela**

Co-orientador: Prof. Dr. **Antonio Tavares da Costa**

Dissertação apresentada como pré-requisito  
para a obtenção do título de Mestre.

Niterói - Rio de Janeiro

Agosto - 2009

À memória de minha avô Amara Lourenço, que me apoiou desde o início.

*Os que forem sábios, pois,  
resplandecerão como o fulgor  
do firmamento; e os que a  
muitos ensinam a justiça,  
como as estrelas sempre e  
eternamente.*

**Daniel 12.3**

## Agradecimentos

A Deus, primeiramente, por ter me concedido a oportunidade de conhecê-lo um pouco mais, através da ciência e não só da fé.

Aos meus familiares, pai, mãe, irmãos, tia, a todos, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado, incentivando e colaborando das mais diversas formas.

Aos amigos Álvaro, Dionizio, Marciano e Márcio, meus irmãos mais velhos, que foram de grande importância nesse trabalho, me ajudando com scripts, DFT, pwscf, vi, fortran, .... e pela amizade.

Aos amigos, Vladimir, Victor e Orahcio pelas conversas, e pela grande amizade formada nestes anos de graduação e mestrado. Aos demais amigos, dos cursos e dos corredores, pelo companheirismo e pelas conversas construtivas.

Aos meus irmãos na fé, que estiveram intercedendo ao Pai por mim.

Claro, aos meus orientadores, Pedro Venezuela, paizão desde o meu primeiro período na Universidade, apostando em mim mesmo sem ter nenhuma referência favorável, pela paciência e apoio e ao professor Antonio Costa pela grande ajuda, nessa nova metodologia, por ser um grande amigo, também muito, mas muito paciente mesmo e sua sempre disponibilidade.

Aos funcionários do Instituto, pessoal da Secretaria da pós, da biblioteca, e aos demais.

E não poderia de deixar de fazer um agradecimento especial à minha noiva Ana Carolina, também pelo carinho, apoio, paciência e pela compreensão nas furadas e mancadas que dei por causa desta dissertação.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

# Resumo

O conhecimento do comportamento de sistemas magnéticos adsorvidos em superfícies metálicas tem grande importância nas técnicas hoje usadas para gravação e leitura magnética de informação. Estes sistemas são estudados teoricamente, a partir de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade e através de modelos simplificados para o cálculo da estrutura eletrônica.

Estudamos diferentes formas de aglomerados magnéticos formados por Fe, adsorvidos em superfícies de Cu(001). Os sistemas de interesse são monômeros, dímeros, fios infinitos e também átomos de Fe adsorvidos em superfícies de Cu(001) que já continham algum tipo de impureza magnética. Estamos interessados principalmente nas mudanças das propriedades físicas das estruturas magnéticas quando elas interagem com a superfície metálica.

É feita uma observação da densidade de estados de cada um dos sistemas estudados e uma comparação do orbital  $d$  dos átomos adsorvidos com o mesmo orbital do átomo quando num sistema isolado. Estimativas do acoplamento do hamiltoniano de Heisenberg também são feitas com base em cálculos de energia total, além da estrutura da densidade de magnetização.

Com os cálculos parametrizados é feita uma observação na tendência do acoplamento magnético, já que esta não é viável em cálculos de primeiros princípios, além disto, encontramos uma lei de potência para o comportamento assintótico do acoplamento em função da distância ou do número de espaçadores não-magnéticos que porventura, estejam entre as unidades magnéticas.

# Abstract

Understand the physical properties of magnetic systems adsorbed in metallic surfaces is quite important for technological and scientific reasons. Here, this kind of system is studied theoretically by first principles calculations, based on the density functional theory (DFT), as well as by tight binding models.

We study different Fe-based structures adsorbed on the Cu(001) surface. The systems studied here include Fe adatoms, dimers and wires and we also study the adsorption of Fe adatoms on Cu(001) surfaces that already contain some kind of magnetic impurity. We are specially interested on the changes in the physical properties of the magnetic structures while they interact with the metallic surface.

The structural, energetic and electronic properties of the adsorbed systems are compared with the isolated systems. For instance, we compare the Fe d-orbitals density of states, which are known to be related to the magnetic properties of this kind of material. We also estimate the Heisenberg magnetic couplings using our total energy DFT results.

It is also relevant, to study the magnetic coupling as a function of the distance between magnetic entities. For large distances, it is not possible to perform first principles calculations in this kind of situation. Thus, in this cases, we use simplified tight binding models. We find power laws for the asymptotic behavior of the magnetic coupling as a function of the distance between magnetic entities or as a function of the number of non-magnetic spacers.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>25</b>
2.1	Modelo simples para o cálculo da Estrutura Eletrônica . . . . .	25
2.1.1	Combinação Linear de Orbitais Atômicos . . . . .	25
2.1.2	Densidade de Estados e Funções de Green . . . . .	34
2.1.3	Funções de Green no espaço real: Equação de Dyson . . . . .	36
2.1.4	Estado fundamental do sistema magnético: Cálculo Autoconsistente . . . . .	45
2.1.5	Interação entre objetos magnéticos: Acoplamento de Troca . . . . .	48
2.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	49
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	50
2.2.2	Teorema de Hellmann-Feynmann . . . . .	52
2.2.3	Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	53
2.2.4	Teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	53
2.2.5	Equações de Kohn-Sham . . . . .	56
2.2.6	Potenciais de Correlação e Troca . . . . .	58
2.2.7	Pseudopotenciais . . . . .	59
2.2.8	Base de Ondas Planas . . . . .	63

<i>SUMÁRIO</i>	7
2.2.9 Integração no Espaço Recíproco . . . . .	65
2.3 Cálculos preliminares com DFT . . . . .	68
<b>3 Discussão e Resultados</b>	<b>76</b>
3.1 Dímeros . . . . .	87
3.1.1 Cálculos Parametrizados . . . . .	98
3.2 Nanofios . . . . .	102
3.3 Átomos magnéticos enterrados . . . . .	111
3.3.1 Átomo substitucional . . . . .	112
3.3.2 Plano magnético enterrado . . . . .	114
3.3.3 Cálculos Parametrizados . . . . .	121
<b>4 Conclusões</b>	<b>130</b>

# Lista de Figuras

1.1	Cadeia de Mn depositada sobre CuN. Nesta figura temos a localização dos sítios com Cu, em vermelho e Nitrogênio em azul (A), figura feita por STM a corrente constante de 1nA, em (B) temos as cadeias de Mn adsorvidas nestes planos e em (C) a mesma figura em perspectiva, em (D) temos um esquema gráfico para o acoplamento antiferromagnético . . . . .	21
1.2	Imagem de STM de dímero de Co adsorvido em superfícies de Au crescidas na direção 111. Átomos a uma distância de 15Å em (A), 9 Å em (B) e apenas 4Å em (C). . . . .	22
2.1	Esquema da formação de uma superfície para o cálculo <i>tight-binding</i> . As camadas são acopladas com o mesmo termo de <i>hopping</i> necessário para o cálculo da função de Green de cada um dos planos. . . . .	40
2.2	Átomo adsorvido à superfície, ligado a um sítio da superfície através de um <i>hopping</i> entre o adatom e este sítio, dado por $t'$ . . . . .	44
2.3	Célula unitária com apenas 10 átomos . . . . .	70
2.4	Energia de formação em função do tamanho da célula unitária . . . . .	70



- 2.5 Energia de Formação da superfície em função do número de pontos  $k$  na Zona de Brillouin Irredutível. Mostramos também no gráfico os valores relacionados com o grid de Monkhorst e Pack, que é da forma  $(N,N,1)$ . . . . . 72
- 2.6 Energia de Formação em função da Energia de corte que delimita a região da função de onda usada nos cálculos . . . . . 72
- 2.7 Energia de Formação em função do termo de *smearing* que suaviza a função distribuição próximo ao nível de Fermi. . . . 73
- 2.8 Energia de formação em função do  $E_{rho}$  para  $E_{cut} = 35Ry$  . . . 74
- 3.1 Altura inicial, correspondente a média das distâncias de primeiros vizinhos do sistema bulk dos dois materiais em questão. 77
- 3.2 As três configurações iniciais para o cálculo da energia do estado fundamental do sistema, os átomos em amarelo indicam os átomos de Cu da camada imediatamente inferior à superfície, enquanto os azuis indicam os átomos de Cu da superfície e o em vermelho é o átomo de Fe adsorvido . . . . . 78
- 3.3 Densidade de Estados dos sistemas “centro” e “sobre” com o orbital  $d$  do Fe em destaque multiplicado por um fator 12 . . . 82
- 3.4 Densidade de magnetização, vermelho indica maior concentração de elétrons com spin majoritário, e azuis, maior concentração de spins minoritários, com uma isosuperfície de  $0,002\mu_B/bohr^3$  83
- 3.5 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe Isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes posições de adsorção na superfície metálica: “centro” e “sobre”. . . . . 84
- 3.6 Átomo adsorvido à superfície, ligado a um sítio da superfície através de um *hopping* entre o adatom e este sítio, dado por  $t'$ . 86

- 3.7 As duas posições onde o dímero interage com distâncias equivalentes a distância de primeiros vizinhos dos átomos da superfície, 3.7(a), e a distância de um parâmetro de rede na figura 3.7(b). . . . . 88
- 3.8 Densidade de Estados do sistema na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  do Fe multiplicada por um fator 12. . . . . 91
- 3.9 Densidade de Estados do sistema na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  de um dos ferros multiplicada por um fator 12. . . . . 92
- 3.10 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um dímero isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de dímeros no caso ferromagnético. . . . . 94
- 3.11 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um dímero isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de dímeros no caso antiferromagnético. . . . . 95
- 3.12 Densidade de magnetização que indica a diferença da concentração de elétrons com spins para cima menos com spin para baixo, na configuração 1 dos dímeros nos estados ferro e antiferromagnético, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 eV/bohr^3$ . . . . . 96
- 3.13 Densidade de magnetização que indica a diferença da concentração de elétrons com spins para cima menos com spin para baixo, na configuração 2 dos dímeros nos estados ferro e antiferromagnético. Isosuperfície igual a  $0,002 eV/bohr^3$ . . . . . 97

3.14	Dois planos magnéticos separados por $N$ camadas de metais não-magnéticos. . . . .	99
3.15	Acoplamento magnético em função da quantidade de planos não-magnéticos entre os dois planos . . . . .	99
3.16	Comportamento assintótico do acoplamento como função da quantidade de espaçadores não-magnéticos entre os dois planos	100
3.17	Adsorção de dois átomos sobre sítios da superfície, a função de Green dos dois sítios é a mesma e conseqüentemente a dos dois átomos adsorvidos. . . . .	101
3.18	Acoplamento magnético como função da distância entre os átomos em unidades do parâmetro de rede do material da superfície . . . . .	101
3.19	As duas posições onde o nanofio interage com distâncias equivalentes ao parâmetro de rede da superfície, 3.19(a), e a distância de primeiros vizinhos também do material da superfície, 3.19(b).	102
3.20	Densidade de Estados do sistema na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade de estados projetada sobre o orbital $d$ do Fe multiplicada por um fator 12, na configuração 1 do nanofio. . . . .	105
3.21	Densidade de Estados do sistema na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade projetada sobre o orbital $d$ de um dos ferros multiplicada por um fator 12, na configuração 2 do nanofio. . . . .	106
3.22	Comparação entre o orbital $d$ do Fe de um fio isolado com o orbital $d$ do Fe nas diferentes configurações de nanofios no caso ferromagnético. . . . .	107

- 3.23 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um fio isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de nanofios no caso antiferromagnético. . . . . 108
- 3.24 Densidade de Magnetização, na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético do nanofio 1, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$  . . . . . 109
- 3.25 Densidade Eletrônica, na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético do nanofio2, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$  . . . . . 110
- 3.26 Densidade de Estados do sistema com um átomo de Fe enterrado imediatamente abaixo do átomo adsorvido comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  dos dois átomos de Fe,multiplicada por um fator 12. . . . . 113
- 3.27 Comparação entre o orbital  $d$  de um átomo de Fe isolado com o orbital  $d$  dos dois átomos de Fe nas configurações ferro e antiferromagnética no caso com um átomo magnético substituindo um átomo da superfície, localizado imediatamente abaixo do átomo adsorvido. . . . . 115
- 3.28 Densidade de Magnetização para os sistemas com um átomo de Fe adsorvido e um enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$  . . . . . 116
- 3.29 Densidade de Estados do sistema com um plano de Fe enterrado um plano abaixo da superfície com um átomo adsorvido, comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  de dois átomos de Fe,multiplicada por um fator 12, um pertencente ao plano e o outro do átomo adsorvido . . . . . 118

- 3.30 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um plano isolado com o orbital  $d$  do Fe do plano enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética. . . . . 119
- 3.31 Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um átomo isolado com o orbital  $d$  do átomo de Fe adsorvido pertencente ao plano magnético nas configurações ferro e antiferromagnética, para o sistema com um plano magnético inteiro substituindo um dos plano da superfície, mais precisamente o segundo plano abaixo da superfície. . . . . 120
- 3.32 Densidade de magnetização para os sistemas com um átomo de Fe adsorvido e um plano de Fe enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$  122
- 3.33 O átomo enterrado é representado pelo sítio vermelho dentro da superfície e só tem o seu termo de Hubbard ligado após a formação da superfície e à adsorção do átomo magnético, também em vermelho. . . . . 123
- 3.34 Acoplamento magnético entre o átomo magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles. . . . . 124
- 3.35 Decaimento do acoplamento magnético entre o átomo magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles. . . . . 124
- 3.36 O plano enterrado está na cor vermelha dentro da superfície assim como o átomo adsorvido, que é conectado ao sítio em amarelo que caracteriza a função de Green integrada da superfície. . . . . 125

- 3.37 Acoplamento magnético entre o plano magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles. . . . . 126
- 3.38 Decaimento do acoplamento magnético com  $N^2$  e com  $N^3$  para o sistema com um átomo adsorvido numa superfície metálica com um plano magnético enterrado. . . . . 127
- 3.39 Decaimento do acoplamento magnético entre o plano magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles, calculado através de regressão linear. . . . . 128

# Lista de Tabelas

3.1	Energia de Formação em $eV$ , magnetização total, absoluta e no átomo de Fe em unidades de magneton de Bohr por célula e a distância entre o átomo de Fe e o plano de Cu da superfície para as configurações “centro” e “sobre”. . . . .	79
3.2	Energia de Formação em $eV$ , magnetização total, absoluta e de cada um dos átomos de Fe em unidades de um magneton de Bohr por célula para os sistemas formados por dímeros nas configurações 1 e 2 nos estados ferro e antiferromagnético. . . . .	89
3.3	Distâncias ao plano e entre si dos átomos adsorvidos no caso dímero nas duas configurações e nos estados ferro e antiferromagnético. . . . .	94
3.4	Energia de Formação em $eV$ , magnetização total, absoluta e de cada um dos átomos de Fe em unidades de um magneton de Bohr por célula, para as duas configurações de nanofios nos dois estados ferro e antiferromagnético. . . . .	103
3.5	Energia de Formação em $eV$ , magnetização total, absoluta e dos átomos de Fe, o 1 representa o átomo adsorvido ou a magnetização do plano enterrado e o 2 do átomo adsorvido, em unidades de um magneton de Bohr por célula. . . . .	114
3.6	Distâncias do Fe adsorvido aos planos de Fe e de Cu . . . . .	119

3.7 Dados obtidos através dos cálculos auto-consistentes *tight binding*. O sistema 1 é sempre o enterrado e o 2 é o adsorvido, quando necessária esta separação. . . . . 129



# Capítulo 1

## Introdução

O magnetismo de sólidos tem sido um dos grandes campos de estudo da física e da engenharia, principalmente pelo fato de que as tecnologias utilizadas nos sistemas de gravações e de leituras de informação são fortemente baseadas nas propriedades magnéticas da matéria. A importância do magnetismo é facilmente observada através do grande número de trabalhos científicos e de grupos de pesquisa que têm se dedicado a estudar as propriedades magnéticas de materiais, desde amostras macroscópicas, até sistemas com tamanhos de moléculas individuais.

As propriedades magnéticas dos sólidos só passaram a ser melhor explicadas com o advento da mecânica quântica. Antes só se estudavam os fenômenos originados por estes materiais, poucas eram as tentativas de explicar a origem do magnetismo no âmbito microscópico. Com a mecânica quântica, foi possível desenvolver modelos para explicar o magnetismo dos materiais a partir das propriedades estruturais dos sólidos e das características atômicas de cada um dos materiais envolvidos. A mecânica quântica trouxe grandes avanços no estudo do magnetismo e também novas indagações. Com o desenvolvimento das técnicas experimentais, cada vez mais problemas fo-

ram surgindo, que passaram a ser bem descritos a partir da formulação quântica da matéria.

Desde o modelo pioneiro proposto por Heisenberg[1], o magnetismo da matéria é comumente estudado com modelos de spins localizados, que são apropriados para descrever o magnetismo em isolantes, apesar de também serem empregados em metais. Porém, para descrever corretamente o magnetismo em metais é necessário levar em conta o caráter itinerante dos elétrons, o que dá origem a modelos mais complexos. O magnetismo em metais está associado a elétrons que ocupam estados em bandas estreitas de energia. O modelo microscópico mais simples que descreve elétrons itinerantes em metais magnéticos é o modelo de Hubbard [2]. A teoria fenomenológica de Stoner[3], que fornece um critério para o surgimento de momentos magnéticos em metais, precede o modelo de Hubbard mas pode ser derivado como caso particular deste na aproximação de campo médio.

Os cálculos de primeiros princípios também têm um papel especial nesta parte do estudo do magnetismo, pois usando apenas a mecânica quântica, sem a necessidade de parâmetros ajustáveis, têm descrito muito bem as propriedades de sólidos magnéticos. Boa parte dos grupos de pesquisas que têm estudado o magnetismo de maneira teórica têm se concentrado em simular sistemas envolvendo entidades magnéticas através de cálculos de primeiros princípios ou a partir de cálculos parametrizados, que usam o modelo de Hubbard como padrão.

Hoje, passamos por um período no qual a miniaturização é a grande tendência da indústria de informação. Dispositivos cada vez menores e com maior capacidade de armazenamento são o grande alvo da indústria, que tem conseguido, com bastante sucesso, produzir materiais capazes de armazenar alguns giga e até terabytes em alguns poucos centímetros quadrados, e o mag-

netismo continua sendo o fenômeno no qual estes dispositivos são baseados. A descoberta de novas propriedades de sistemas magnéticos de dimensões nanoscópicas, tais como a magnetoresistência gigante [4], propiciou uma aceleração no processo de miniaturização dos dispositivos de leitura e gravação. Menos de duas décadas depois da descoberta da magnetoresistência gigante, o fenômeno já era utilizado em dispositivos comerciais. Este exemplo mostra como o comportamento de sistemas magnéticos de dimensões reduzidas, além de ser interessante pelo ponto de vista da física básica, tem enorme potencial de aplicação tecnológica.

Outra característica importante de sistemas magnéticos é a grande influência da dimensionalidade do sistema sobre as suas propriedades. Sabemos, por exemplo, que sistemas unidimensionais e bidimensionais isotrópicos não apresentam ordem magnética a temperaturas finitas [5]. Por outro lado, sistemas que não apresentam magnetismo em amostras macroscópicas podem se tornar magnéticos conforme seu tamanho é reduzido. Sendo assim, a busca por dispositivos de leitura e gravação magnética cada vez menores depende do conhecimento das propriedades fundamentais de sistemas magnéticos de dimensões reduzidas.

Algumas quantidades que são essenciais para o estudo do magnetismo em materiais são a densidade de magnetização, bem como o acoplamento de troca entre as unidades magnéticas. O primeiro informa como se comporta o magnetismo em cada átomo individualmente, apenas pela observação da diferença entre a densidade eletrônica dos elétrons com spin majoritário e a densidade de elétrons com spin minoritário. Essa quantidade pode ser calculada através de métodos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Já o acoplamento de troca é importante para se descrever como uma unidade magnética é afetada pela presença de outra unidade

magnética. A magnetização de um sistema é afetada pela presença do outro através de um acoplamento que é estimado com alguma precisão através do cálculo de energias totais, obtidas por métodos de primeiros princípios, mas seus aspectos qualitativos são melhor descritos através de modelos simplificados. O acoplamento de troca foi muito estudado nas décadas de 80 e 90 com o advento da magnetoresistência em sistemas formados por camadas magnéticas de dimensões atômicas separadas por metais não-magnéticos[6]. Este era um dos sistemas candidatos a se tornar dispositivo de leitura na época e suas propriedades eram de interesse da indústria de informação.

Outro grande estímulo para se estudar o magnetismo da matéria na escala nanoscópica são as técnicas de visualização cada vez mais apuradas, que fazem com que seja possível se obter imagens cada vez mais nítidas de alguns poucos átomos isolados quando adsorvidos em superfícies, há também as técnicas das medidas magnéticas, que estão sendo desenvolvidas para detectar unidades cada vez menores. Recentemente, tornou-se possível se observar através de microscopia de tunelamento, excitações de spin em um único átomo em uma superfície metálica[7]. Um exemplo é o estudo do acoplamento magnético de sistemas formados por átomos de Mn adsorvidos em uma superfície de Cu, onde o plano no qual os átomos de Mn são adsorvidos é composto por CuN. Na figura 1.1 é possível observar a densidade de estados eletrônicos do Mn, feitos por STM (*Scanning Tunneling Microscope*).

O estudo do efeito Kondo, por exemplo, é também bastante comum em sistemas como esse, bem como o acoplamento de troca em materiais formados por estas unidades magnéticas. Um exemplo é o artigo da referência [8], onde se estuda o comportamento da curva  $dI/dV$  em função de  $V$  para sistemas formados por Co adsorvidos em Au(111), isto a  $T = 70K$ . As figuras 1.2 também são feitas por STM.

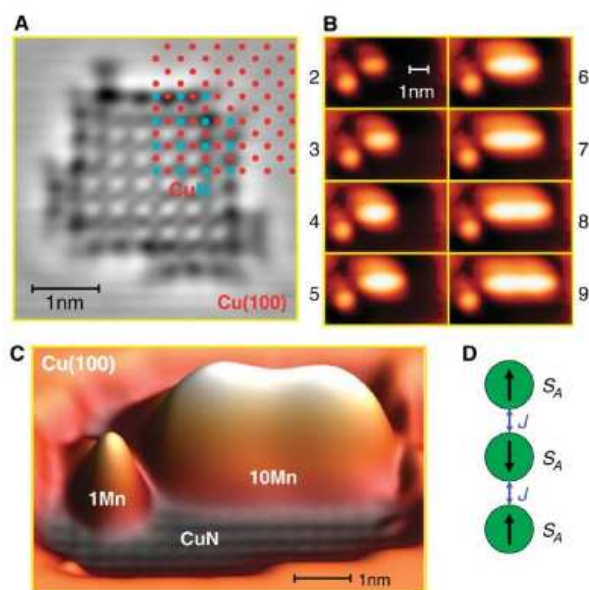


Figura 1.1: Cadeia de Mn depositada sobre CuN. Nesta figura temos a localização dos sítios com Cu, em vermelho e Nitrogênio em azul (A), figura feita por STM a corrente constante de 1nA, em (B) temos as cadeias de Mn adsorvidas nestes planos e em (C) a mesma figura em perspectiva, em (D) temos um esquema gráfico para o acoplamento antiferromagnético

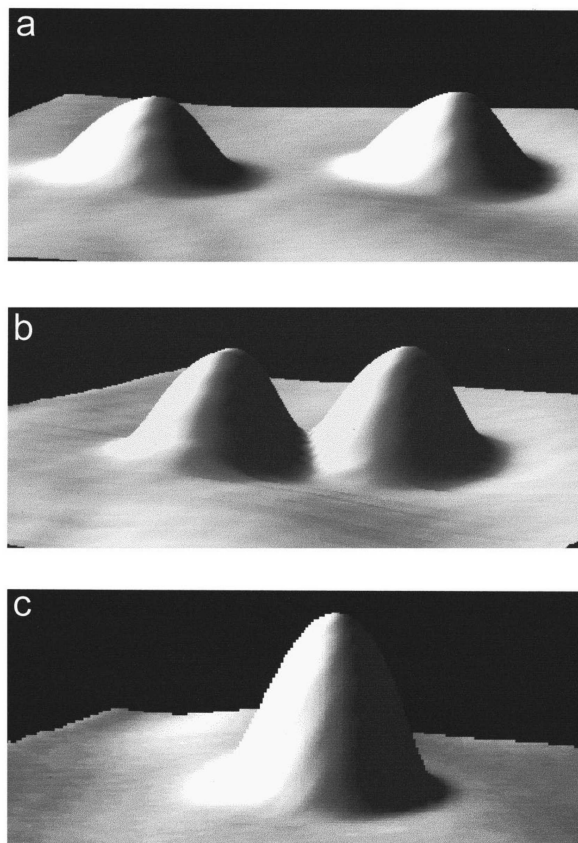


Figura 1.2: Imagem de STM de dímero de Co adsorvido em superfícies de Au crescidas na direção 111. Átomos a uma distância de  $15\text{\AA}$  em (A),  $9\text{\AA}$  em (B) e apenas  $4\text{\AA}$  em (C).

Outros grupos também têm se empenhado em explicar estes fenômenos do ponto de vista teórico. Com cálculos de primeiros princípios e cálculos usando aproximações, como o modelo de ligações fortes, com a modelagem do problema via função de Green, alguns grupos têm explicado alguns destes resultados experimentais, com grande acurácia. Alguns artigos que são baseados em cálculos teóricos relacionados com os trabalhos experimentais expostos acima são [9] e [10].

A nossa proposta neste trabalho é combinar as abordagens que, apesar de complementares não são frequentemente vistas juntas num mesmo trabalho para estudar a estrutura eletrônica: os cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade e modelos simplificados para o cálculo de estrutura eletrônica, usando função de Green e uma base de orbitais localizados. Essas abordagens serão utilizadas para estudar o comportamento de entidades magnéticas adsorvidas a superfícies metálicas. Sistemas onde há uma possibilidade de se observar um acoplamento magnético significativo serão estudados, como dímeros adsorvidos e nanofios. Um outro sistema de interesse é composto por átomos adsorvidos em uma superfície que já tem em seu interior uma entidade magnética incorporada. Com os cálculos de primeiros princípios é possível calcular a estrutura eletrônica e, portanto, as propriedades magnéticas, sem nenhum parâmetro ajustável, fornecendo resultados que podem ser comparados quantitativamente com o experimento, porém estes resultados são mais difíceis de interpretar em termo de mecanismos fundamentais. Já nos cálculos baseados em modelos simplificados é possível perceber mais claramente as tendências e os mecanismos físicos por trás dos fenômenos.

Combinando estes dois métodos de cálculos teóricos, observamos o comportamento da densidade de estados dos sistemas estudados bem como a

influência da superfície nos orbitais mais importantes para o magnetismo dos átomos adsorvidos. Além disso, o acoplamento de troca é um dos fatores essenciais para sabermos como estas unidades magnéticas se comportam na presença de outra. Vamos também observar a densidade de magnetização de cada um dos sistemas estudados e fazer uma estimativa para o termo de troca do hamiltoniano de Heisenberg.



# Capítulo 2

## Metodologia

Neste capítulo vamos fazer um estudo sobre os métodos de determinação da estrutura eletrônica utilizados nesta dissertação. Eles estão separados em dois grandes grupos, os métodos semi-empíricos e o método de primeiros princípios, baseado na Teoria do Funcional Densidade.

### 2.1 Modelo simples para o cálculo da Estrutura Eletrônica

Para descrevermos melhor este método faremos um breve resumo sobre as teorias básicas envolvidas nos cálculos deste tipo.

#### 2.1.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Um sólido com dimensões macroscópicas tem cerca de  $10^{24}$  núcleos, cada um com dezenas de elétrons que, são descritos por funções de ondas que são soluções da equação de Schrödinger. Este é um problema certamente muito difícil de ser resolvido. É possível, entretanto, encontrar soluções para deter-

minados casos especiais. Um deles é o caso em que os íons estão arranjados de maneira periódica.

Os sólidos, quando apresentam um ordenamento cristalino, ou seja, quando têm uma determinada periodicidade no espaço, são representados por uma célula unitária, que determina como é a estrutura do cristal. Então, se temos uma célula unitária que tem por vetores primitivos  $\vec{a}_i$ , qualquer ponto do cristal que é descrito como uma combinação linear destes vetores representa o vetor de translação de rede:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Onde os  $n_i$  são inteiros e os  $\vec{a}_i$  os vetores unitários. Além disso, a célula unitária tem um volume que é denominado célula de Wigner-Seitz, que na Rede Recíproca é conhecida como Primeira Zona de Brillouin.

Como temos que descrever um potencial com a periodicidade da rede[11], podemos escrevê-lo da seguinte forma:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = U(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Para elétrons independentes temos um hamiltoniano simples, que conta apenas com a energia cinética do elétron e com o potencial de interação entre o elétron e a rede

$$\hat{H}\psi = \left[ -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \epsilon\psi \quad (2.3)$$

Lembrando que para o elétron livre  $U = 0$ , e temos como solução ondas planas:  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ . Porém, segundo o Teorema de Bloch, a função de onda de elétrons submetidos a um potencial periódico pode ser escritas da seguinte forma

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Onde  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tem a periodicidade do potencial, ou seja,  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , e porque estamos fazendo o nosso cálculo restrito à célula unitária temos  $n$  soluções associada a cada valor de  $\mathbf{k}$ , que são os estados de Bloch. Com isso, temos que a função de onda ganha uma periodicidade com uma fase dada por  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i)} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Fazendo uma expansão de Fourier da parte periódica da função de onda, para uma função qualquer temos:

$$f(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (2.6)$$

Porém, se estamos interessados em uma função periódica que está sobre determinado conjunto discreto de  $k$ 's, podemos escrevê-la como

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.7)$$

Onde  $\mathbf{G}$  é o conjunto de vetores que representa as translações dentro da Rede Recíproca.

Quando fazemos então o cálculo para  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$  temos:

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Como  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$  também é periódico, podemos incorporá-la a  $u$ . Logo:

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u'_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi'_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Como consequência podemos restringir  $\mathbf{k}$  à célula unitária da rede recíproca. Isto é facilmente observado se escrevermos a equação de Schrödinger substituindo  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  por  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}$ , que nos dará:

$$\hat{H}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \quad (2.10)$$

$$= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n,\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

E lembrando que esta equação está restrita ao volume da célula primitiva do cristal, por isso devemos encontrar um conjunto de soluções para cada  $\mathbf{k}$  nesta equação.

Se porém, a expansão de Fourier for feita na Rede Direta, temos:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} \quad (2.12)$$

Como para cada  $\mathbf{r}$  temos uma função periódica em  $\mathbf{k}$ , temos coeficientes que dependem tanto de  $\mathbf{r}$  quanto de  $\mathbf{R}_i$  e podem ser determinados com a simples transformação inversa de Fourier da função de onda. Lembrando que a função de onda pode ser escrita como uma parte de onda plana e outra periódica, temos:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.13)$$

Isto nos indica que estes coeficientes só dependem da diferença  $\mathbf{r} - \mathbf{R}_i$  e portanto, podemos reescrever a 2.12 como:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} \quad (2.14)$$

Estes coeficientes são conhecidos como funções de Wannier. São ortogonais e também formam um conjunto completo de soluções, porém centrados nos sítios da rede e por terem uma extensão espacial finita, também podem ser usadas como base para descrever os níveis eletrônicos.

Em se tratando da aproximação de ligações fortes, ela é uma aproximação que pode ser usada em sistemas que tenham uma superposição das funções de onda dos átomos em sítios distintos não nula, ou seja, as funções de onda dos átomos do sistema não serão as mesmas de um átomo isolado. Porém tais superposições não podem descaracterizar as funções de onda dos átomos ao

ponto destas superposições se tornarem mais importantes que as funções de onda originais. Esta aproximação é ideal para se descrever sistemas baseados em metais de transição ou terras raras. Usaremos então um exemplo simples para descrever este modelo[12], [13].

Pensemos numa cadeia de  $N$  átomos de hidrogênio, tendo porém um estado  $s$  associado a cada átomo de hidrogênio e o estado molecular da cadeia seja  $|\Psi\rangle$  e que pode ser escrito como:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N c_j |\phi_j\rangle \quad (2.15)$$

O estado  $s$  de cada átomo  $j$  é denotado por  $|\phi_j\rangle$ . Temos agora que determinar os coeficientes  $c_j$  e a energia associada ao estado  $|\Psi\rangle$ . Vamos então resolver a equação de Schrödinger para o estado molecular:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.16)$$

Substituindo a equação para 2.15 em 2.16, temos

$$\sum_{j=1}^N c_j H|\phi_j\rangle = E \sum_{j=1}^N c_j |\phi_j\rangle \quad (2.17)$$

Projetando a equação sobre um estado  $\langle\phi_l|$  que é um estado de um dos sítios dos  $N$  átomos.

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle\phi_l|H|\phi_j\rangle = E \sum_{j=1}^N c_j \langle\phi_l|\phi_j\rangle \quad (2.18)$$

Para resolver o problema 2.18, temos que ter os elementos de matriz do Hamiltoniano  $\langle\phi_l|H|\phi_j\rangle$  e os elementos de superposição,  $\langle\phi_l|\phi_j\rangle$ . No modelo *tight-binding*, adotamos esses termos de superposição  $\sim 0$ , pois temos funções de onda bem localizadas nos sítios, com isto garantimos também a ortonormalidade das funções de onda em sítios diferentes. Além disso, vamos

chamar de  $\alpha$  o elemento de matriz  $\langle \phi_j | H | \phi_j \rangle$  que é a energia no sítio e de  $\beta$  a energia dada por  $\langle \phi_l | H | \phi_j \rangle$  com  $j = l \pm 1$  e a este valor chamamos de *hopping* entre os sítios que são primeiros vizinhos.

Teremos então uma série de equações do tipo:

$$\beta c_{j-1} + \alpha c_j + \beta c_{j+1} = E c_j \quad (2.19)$$

E usando que  $c_0 = c_{N+1} = 0$ , como solução geral  $c_j = e^{ij\theta}$  teremos  $(E - \alpha)/\beta = 2\cos\theta$  e com as condições de contorno temos  $\theta = m\pi/N + 1$ , com  $m$  inteiro. Podemos resolver outro problema da cadeia pensando numa cadeia fechada em que aplicamos as condições periódicas de contorno que são  $c_0 = c_N$  e  $c_{N+1} = c_1$  e com isso temos que  $\theta = 2m\pi/N$ . Resumindo, se incluirmos uma constante de normalização ao estado molecular, podemos escrever

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^N e^{ij\theta} |\phi_j\rangle \quad (2.20)$$

E escrever a energia como

$$E = \alpha + 2\beta\cos\theta \quad (2.21)$$

Até aqui supomos *hoppings* apenas para primeiros vizinhos desprezando termos de *hopping* para segundos, terceiros vizinhos e etc, que também podem ser considerados. Considerando termos até de terceiros vizinhos, por exemplo, temos uma energia dada por:

$$E(\theta) = \sum_{j=1}^N e^{i(j-l)\theta} \langle \phi_l | H | \phi_j \rangle = \alpha + 2\beta_1 + 2\cos\theta\beta_2\cos2\theta + 2\beta_3\cos3\theta \quad (2.22)$$

Por último, podemos escrever o auto-estado molecular em função do vetor de onda  $k$  que varia de  $-\pi/a$  a  $\pi/a$ , caracterizando a Primeira Zona de Brillouin em uma dimensão, sendo  $a$  o espaçamento entre os átomos.

$$|\Psi_k\rangle = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^N e^{ikja} |\phi_j\rangle \quad (2.23)$$

Generalizando para um sistema em três dimensões, lançamos mão do Teorema de Bloch, que nos garante que

$$\langle \mathbf{r} + \mathbf{T} | \Psi_k \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} | \Psi_k \rangle \quad (2.24)$$

e podemos escrever novamente o estado molecular como uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO)

$$| \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) | \mathbf{R} \rangle \quad (2.25)$$

onde  $| \mathbf{R} \rangle$  denota o estado atômico no vetor de rede  $\mathbf{R}$  e  $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  o coeficiente de expansão do estado molecular. Com isso podemos escrever uma relação para estes coeficientes, que repassa todo o problema para a primeira zona de Brillouin.

$$c_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} - \mathbf{T}) \quad (2.26)$$

que é satisfeito somente se

$$c_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (2.27)$$

Por fim, temos a expressão para o estado molecular

$$| \Psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N_3^{1/2}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | \mathbf{R} \rangle \quad (2.28)$$

E  $N_3$  é o número de estados dentro da Primeira Zona de Brillouin.

Substituindo na equação de Schrödinger temos, para uma rede cúbica simples com *hopping* apenas para primeiros vizinhos

$$E = \alpha + 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (2.29)$$

Pensemos agora no hamiltoniano dos elétrons independentes, ou seja, que só estão sujeitos ao potencial devido aos íons da rede. Vamos passar a considerar também o potencial devido à presença dos outros elétrons. Teremos

então um hamiltoniano que pode ser descrito da seguinte forma [14]:

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \right] + \sum_{i \neq j} V_C(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.30)$$

onde  $V_C$  representa o potencial de interação Coulombiana entre os elétrons do cristal. Como a primeira soma se refere apenas aos elétrons independentes denominaremos tal soma de  $h_1$ , que nos fornece a energia cinética do elétron mais a energia Coulombiana de interação íon-elétron. Como numa rede cristalina o potencial é periódico, sabemos que as autofunções deste hamiltoniano são as funções de Bloch, além do fato de podermos escrever tais funções como uma combinação das funções de Wannier que também são uma base, porém centrada nos sítios, como já visto anteriormente. Vamos agora introduzir os operadores de criação nos estados de Bloch, temos portanto:

$$a_{n,\alpha,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha} a_{\mathbf{k},\alpha,\sigma}^\dagger \quad (2.31)$$

Onde os índices  $n$  e  $\sigma$  correspondem, respectivamente, ao índice de banda e ao de spin. Sendo assim, podemos escrever os operadores de campo em função do operador que cria um elétron na posição  $\mathbf{r}$  com spin  $\sigma$

$$\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \varphi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k},\alpha,\sigma}^\dagger = \sum_{n,\alpha} \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) a_{n,\alpha,\sigma}^\dagger \quad (2.32)$$

Finalmente, podemos escrever o Hamiltoniano no formalismo de segunda quantização

$$H = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r} \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) h_1 \Psi_\sigma(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_\sigma(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \quad (2.33)$$

Que em função apenas dos operadores criação e aniquilação, teremos

$$H = \sum_{n,\sigma,i,j} t_{ij}^n a_{n,i,\sigma}^\dagger a_{n,j,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{n,m,n',m'} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} U_{i,j,k,l}^{n,m,n',m'} a_{n,i,\sigma}^\dagger a_{m,j,\sigma'}^\dagger a_{n',k,\sigma'} a_{m',l,\sigma} \quad (2.34)$$



Onde os  $t_{ij}^n$  representam os elementos de matriz referentes ao *hopping*:

$$t_{ij}^n = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) h_1 \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \epsilon_{n,\mathbf{k}} \quad (2.35)$$

Da mesma forma, podemos obter os termos  $U_{i,j,k,l}^{n,m,n',m'}$ , que correspondem às interações intra e inter-sítios

$$U_{i,j,k,l}^{n,m,n',m'} = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_m^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \phi_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (2.36)$$

O modelo de Hubbard é um modelo qualitativo, portanto iremos fazer uma aproximação que irá facilitar os nossos cálculos. O termo de interação intra-sítio é da mesma ordem de grandeza que o termo de *hopping* nos metais de transição  $U_{i,i,i,i}^{n,m,n',m'}$ , enquanto o termo inter-sítio pode ser ignorado numa primeira aproximação, mas não é completamente desprezível. Podemos também “projetar” estes multi-orbitais em apenas um orbital quando apenas uma banda ou bandas da mesma natureza atravessam o nível de Fermi. Com isso o nosso Hamiltoniano fica mais simples, e da forma:

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_i a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma'}^\dagger a_{i,\sigma'} a_{i,\sigma} \quad (2.37)$$

O termo de *hopping* pode ser determinado com grande acurácia através de cálculos de primeiros princípios. Já a interação Coulombiana efetiva  $U$  é um pouco mais complicada e é comumente fixada a partir de predições experimentais, mas também é possível se determinar através de cálculos de primeiros princípios.

Introduzindo o operador número de partículas  $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$ , e adotando também que as interações de primeiros vizinhos são bem mais significativas do que as de vizinhos mais distantes faremos a soma apenas para  $i = j + \delta$  onde  $\delta = 1$ , para primeiros vizinhos, teremos então:

$$H = \sum_{i,\sigma} t_{i,i+\delta} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+\delta,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2.38)$$

### 2.1.2 Densidade de Estados e Funções de Green

Uma quantidade de grande importância para o entendimento de várias propriedades dos sólidos é a Densidade de Estados (DOS) por unidade de energia, que nos diz quantos estados há em cada nível de energia, ou no caso contínuo, numa faixa de energia. Quando combinada com a função distribuição, nos dá importantes informações sobre o sistema, como por exemplo, o número total de partículas do sistema, a energia interna, a entropia, entre outras grandezas que podem ser calculadas também a partir destas. No caso de partículas independentes com energia dada por  $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$  ela representa o número de estados de partícula independente numa certa faixa infinitesimal de energia[17], [15].

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{n,\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) = \frac{\Omega_{cel}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} d\mathbf{k} \delta(\epsilon - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) \quad (2.39)$$

É possível também avaliarmos a Densidade de Estados Local(LDOS) que nos dá a densidade de estados projetada num ponto  $\mathbf{r}$  associada as bandas  $n$ , que é calculada multiplicando a densidade de estados pela probabilidade de se encontrar a partícula na posição  $\mathbf{r}$ .

$$\rho(\epsilon, \mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_n \int_{BZ} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_{n,\mathbf{k}}) |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.40)$$

Para termos então a densidade de estados do nosso sistema é necessário se resolver a equação de Schrödinger. Vamos usar uma técnica, empregando as funções de Green para obtermos da mesma forma a densidade de estados sem a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger propriamente dita.

Conforme acabamos de ver, conhecer a densidade de estados é essencial para calcular quantidades físicas associadas aos sólidos. A densidade de estados está relacionada de forma simples com a função de Green, ou resolvente,

do sistema. Esta pode ser definida como o resolvente associado ao hamiltoniano do sistema [16],

$$G = [z - \hat{H}]^{-1} \quad (2.41)$$

onde  $z$  é uma variável complexa que é conveniente denotar por  $\omega + i\eta$ , conforme veremos em breve.

Note que, de acordo com a definição, o valor esperado de  $G(z)$  para um autoestado do hamiltoniano é uma função de  $z$  cujos pólos são os autovalores de  $H$ . Se  $H|\mathbf{k}\rangle = \epsilon(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle$ ,

$$\langle \mathbf{k} | G(z) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{z - \epsilon(\mathbf{k})} = \frac{1}{\omega - \epsilon(\mathbf{k}) + i\eta} \quad (2.42)$$

de forma que

$$\text{Im} \langle \mathbf{k} | G(z) | \mathbf{k} \rangle = -\frac{\eta}{(\omega - \epsilon(\mathbf{k}))^2 + \eta^2} \quad (2.43)$$

É possível mostrar que, no limite  $\eta \rightarrow 0^+$ ,

$$\frac{\eta}{(\omega - \epsilon(\mathbf{k}))^2 + \eta^2} \rightarrow \pi \delta[\omega - \epsilon(\mathbf{k})] \quad (2.44)$$

Assim,

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | G(z) | \mathbf{k} \rangle = \text{Tr} G(z) = \sum_{\mathbf{k}} \delta[\omega - \epsilon(\mathbf{k})] \quad (2.45)$$

que é exatamente a densidade de estados associada ao hamiltoniano  $H$ .

Desta forma, o objeto central do nosso cálculo passa a ser a função de Green  $G(z)$  dos sistemas de interesse. Note que a densidade de estados do sistema está relacionada ao traço do operador  $G(z)$ . O traço é uma propriedade invariante sob mudança de base. Podemos, portanto, calcular o traço de  $G(z)$  na base que for mais conveniente, sem ter que diagonalizar o hamiltoniano  $H$ .

A invariância do traço nos permite definir uma quantidade de grande interesse em sistemas inhomogêneos, a densidade local de estados. Tomemos um hamiltoniano eletrônico escrito numa base de funções localizadas em torno dos sítios da rede,  $|\phi_l\rangle$ , onde  $l = 1, 2, \dots, N$ . A densidade total de estados do sistema é, conforme já vimos,

$$\rho_{tot}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{l=1}^N \langle \phi_l | G(\omega + i0^+) | \phi_l \rangle \quad (2.46)$$

Esta forma sugere que a densidade total de estados é a soma de densidades locais de estados em cada sítio,

$$\rho_l(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \phi_l | G(\omega + i0^+) | \phi_l \rangle \quad (2.47)$$

que pode ser estendida para um conjunto qualquer de sítios contidos num volume  $V$ .

### 2.1.3 Funções de Green no espaço real: Equação de Dyson

O objetivo fundamental dos nossos cálculos parametrizados é a função de Green do sistema. A partir dela calculamos qualquer quantidade física relevante para a descrição do sistema. Os sistemas estudados são aglomerados de átomos magnéticos adsorvidos em superfícies metálicas, e eventualmente com algum conjunto de átomos magnéticos também abaixo da superfície. Enquanto no formalismo dos cálculos DFT no espaço recíproco é necessário introduzir camadas da vácuo para gerar a superfície, nos cálculos usando o formalismo das funções de Green no espaço real é possível obter a estrutura eletrônica de uma superfície com relativa simplicidade.

O que chamamos de superfície pode ser visto como um corte plano num cristal infinito, do qual apenas uma metade é retida. Outra forma de ver

a superfície é como a extremidade de um meio semi-infinito: um conjunto infinito de planos atômicos que termina num plano em contato com o vácuo. Essa forma de descrever a superfície sugere uma maneira de obter sua estrutura eletrônica através de um processo iterativo, que passamos a descrever em seguida.

Como já vimos, a Função de Green para um sistema associado a um Hamiltoniano  $H_0$  é um operador definido como

$$G^0 = [z - \hat{H}_0]^{-1} \quad (2.48)$$

Se conhecemos os autoestados de  $H_0$  conhecemos os elementos de matriz de  $G(z)$  nesta base. Tendo em mente que as soluções da equação de Schrödinger para elétrons num potencial periódico podem ser rotuladas por vetores de onda, vamos designar os autoestados de  $H_0$  por  $|\mathbf{k}\rangle$  e as autoenergias por  $\epsilon(\mathbf{k})$ . Assim,

$$\langle \mathbf{k} | G(z) | \mathbf{k}' \rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{z - \epsilon(\mathbf{k})} \quad (2.49)$$

Se considerarmos um plano atômico isolado como uma rede periódica bidimensional, o vetor de onda  $\mathbf{k}$  da equação acima é um vetor bidimensional paralelo ao plano atômico em questão. Podemos construir, a partir de dois planos atômicos isolados, a função de Green de dois planos atômicos conectados. Para isto é útil explorar a seguinte propriedade da função de Green.

Suponha que os dois planos atômicos isolados sejam representados pelo hamiltoniano  $H_0$  e que a conexão entre eles possa ser escrita como um operador  $V$ . A função de Green do sistema conectado é

$$G = [z - \hat{H}_0 - \hat{V}]^{-1} \quad (2.50)$$

É possível relacionar  $G$  e  $G^0$  utilizando propriedades básicas de operadores

lineares,

$$G = [z - \hat{H}_0 - \hat{V}]^{-1} \quad (2.51)$$

$$(z - \hat{H}_0)G = \hat{1} \quad (2.52)$$

$$G = G^0 + G^0 \hat{V} G \quad (2.53)$$

Esta é uma versão da chamada equação de Dyson. Podemos escrever a equação de Dyson numa base de funções localizadas em torno dos sítios atômicos,

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + \sum_{l,l'} G_{il}^0 \hat{V}_{ll'} G_{l'j} \quad (2.54)$$

Se o operador  $V$  que faz a conexão entre os planos atômicos tiver alguns poucos elementos de matriz  $V_{ll'}$  diferentes de zero, o tamanho do problema apresentado por resolver a equação de Dyson diminui significativamente, como veremos a seguir.

A conexão entre dois planos atômicos isolados é o primeiro passo na obtenção da função de Green da superfície. É fácil perceber que, se continuarmos a acrescentar planos atômicos um a um sobre os dois primeiros, chegaremos a uma situação em que os planos nas extremidades do sistema já não têm influência um sobre o outro. A base mais conveniente para descrever os estados eletrônicos num conjunto de planos atômicos periódicos é uma que aproveite a simetria de translação ao longo dos planos, mas que mantenha o caráter localizado na direção perpendicular aos planos. Esta base mista pode ser obtida através de uma Transformação de Fourier “parcial” da base de funções atômicas localizadas,

$$|l, \mathbf{k}_{\parallel}\rangle = \frac{1}{N_{\parallel}^{1/2}} \sum_{l_x, l_y} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{l_x, l_y}} |\phi(\mathbf{R}_{l_x, l_y}, l_z)\rangle \quad (2.55)$$

onde  $l_z$  é um índice inteiro que denota o plano atômico,  $\mathbf{R}_{l_x, l_y}$  são os vetores da rede cristalina paralela aos planos atômicos,  $N_{\parallel}$  é o número de

sítios num dado plano atômico e  $\mathbf{k}_{\parallel}$  é um vetor de onda na zona de Brillouin bidimensional associada aos planos atômicos. Cada plano do sistema tem uma função de Green de um sistema isolado, ou seja, formado inicialmente pelo próprio plano. A Função de Green associada a ele antes da interação era

$$G_{00}^0(z) = \frac{1}{z - \epsilon(\mathbf{k}_{\parallel})} \quad (2.56)$$

Onde  $z = \omega + i\eta$ , e  $\omega$  tem unidade de energia,  $\eta$  é um número pequeno maior que zero e  $\epsilon(\mathbf{k}_{\parallel})$  é a relação de dispersão para elétrons restritos a um plano atômico, os índices, indicam a função de Green do sistema ainda isolado, para o índice superescrito e o índice subscrito indica a qual sítio nos referimos. Fica claro da equação 2.56 que os pólos da função de Green correspondem às energias dos estados de Bloch com vetor de onda  $\mathbf{k}$ .

Um novo plano, com função de Green  $G_{11}^0$  também igual a  $1/[z - \epsilon(\mathbf{k})]$  é agora unida ao plano anterior, e associamos essa união à uma perturbação que é dada pelo próprio termo de *hopping*  $t$  que conecta os planos 1 e 0. Então podemos escrever a perturbação como um operador com elementos de matriz  $t_{01} = t_{10}$ , com isso teremos equações modificadas para as funções de Green do primeiro plano  $G_{00}$ , para o segundo  $G_{11}$ , e duas novas funções de Green,  $G_{01}$  e  $G_{10}$ .

$$G_{00} = G_{00}^0 + G_{00}^0 t_{01} G_{10} \quad (2.57)$$

$$G_{11} = G_{11}^0 + G_{11}^0 t_{10} G_{01} \quad (2.58)$$

$$G_{01} = G_{00}^0 t_{01} G_{11} \quad (2.59)$$

$$G_{10} = G_{11}^0 t_{10} G_{00} \quad (2.60)$$

Um esquema gráfico pode ser visto na figura 2.1 para representar este empilhamento.

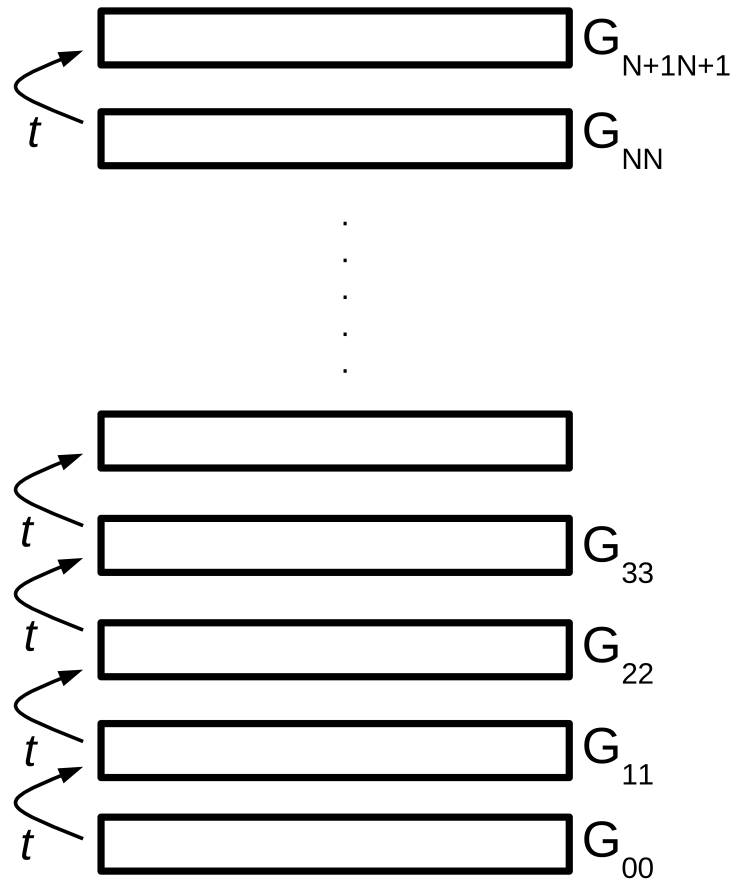


Figura 2.1: Esquema da formação de uma superfície para o cálculo *tight-binding*. As camadas são acopladas com o mesmo termo de *hopping* necessário para o cálculo da função de Green de cada um dos planos.



Conforme vamos adsorvendo novos planos ao nosso sistema, ele vai ficando grande ao ponto de o considerarmos uma superfície, e no plano  $N + 1$  teremos uma Função de Green associada a ele, que é da forma

$$G_{N+1N+1} = G_{N+1N+1}^0 + G_{N+1N+1}^0 t_{N+1N} G_{NN+1} \quad (2.61)$$

Com

$$G_{NN+1} = G_{NN}^0 t_{NN+1} G_{N+1N+1} \quad (2.62)$$

Onde  $t_{N+1N} = t_{NN+1}$  é a perturbação, que está associada à ligação do plano  $N + 1$  ao plano  $N$

Como a função de Green das últimas camadas não podem ser diferentes pois o acréscimo de uma camada não pode alterar de maneira significativa a função de Green do sistema inteiro, podemos resolver este sistema de equações, fazendo  $G_{NN}^0 = G_{N+1N+1} = G_{Sup}$ , onde  $G_{Sup}$  nos indica a função de Green da superfície, que implica

$$G_{Sup} = G_{N+1N+1}^0 + G_{N+1N+1}^0 t_{N+1N} G_{Sup} t_{NN+1} G_{Sup} \quad (2.63)$$

Para simplificar a notação, vamos escrever  $t_{NN+1} = t_{N+1N} = t$  e  $G_{N+1N+1}^0 = 1/[z - \epsilon]$  onde está implícita a dependência em  $\mathbf{k}_{\parallel}$  no termo  $\epsilon$ . Temos então uma equação de segunda ordem para  $G_{Sup}$  que pode ser resolvida analiticamente e cuja solução é

$$G_{Sup} = \frac{(z - \epsilon) \pm \sqrt{(z - \epsilon)^2 - 4t^2}}{2t^2} \quad (2.64)$$

Note que, devido à simetria de translação na direção paralela à superfície, o problema original se reduz a um problema unidimensional independente para cada valor de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ .  $G_{sup}^0(z, \mathbf{k}_{\parallel})$  contém propriedades globais da superfície. Se quisermos obter propriedades dos sítios específicos da superfície, é necessário realizar transformadas de Fourier apropriadas da função de Green  $G_{sup}^0(z, \mathbf{k}_{\parallel})$ .

Uma outra forma de representar o problema é de forma matricial. Podemos escrever a função de Green para o sistema ainda não conectado formado por apenas dois planos da seguinte forma:

$$G^{0,(2)} = \begin{bmatrix} G_{00}^0 & 0 \\ 0 & G_{11}^0 \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

onde os termos  $G_{ii}^0$  são as funções de Green de cada um dos dois planos ainda não conectados, e o índice entre parentêses superescrito indica a quantidade de planos envolvidos. Escrevemos também a matriz correspondente à perturbação  $W^i$ , que conecta os dois planos:

$$W^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & t \\ t & 0 \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

Usando a equação de Dyson,  $[G] = [G^0] + [G^0][W][G]$  obtemos as funções de Green para cada um dos planos após a conexão e também as funções de Green que conectam os planos,

$$G^{(2)} = \begin{bmatrix} G_{00} & G_{01} \\ G_{10} & G_{11} \end{bmatrix}. \quad (2.67)$$

Para adicionar uma nova camada teremos uma nova matriz inicial, que contém as funções de Green das duas camadas já conectadas e a função de Green da terceira camada ainda não conectada.

$$G^{0,(3)} = \begin{bmatrix} G_{00} & G_{01} & 0 \\ G_{10} & G_{11} & 0 \\ 0 & 0 & G_{22}^0 \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

onde os termos sem o índice 0 superescrito corresponde ao sistema já perturbado anteriormente. A matriz correspondente à perturbação têm termos

de *hopping* apenas que conectam os planos 1 e 2.

$$W^{(3)} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t \\ 0 & t & 0 \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

Fazendo isso sucessivamente, teremos as funções de Green para cada um dos planos envolvidos na montagem da superfície.

Conhecendo a função de Green da superfície, podemos agora adicionar ao sistema, por meio da equação de Dyson, vários tipos de entidades magnéticas e não magnéticas.

Um exemplo de entidade magnética que desejamos estudar é um único átomo magnético adsorvido na superfície. Esta adsorção é representada por um perturbação localizada, aplicada ao sistema desacoplado: átomo magnético + superfície.

Para calcular a função de Green do sistema conectado é necessário obter os elementos de matriz da função de Green do sistema desconectado nos sítios diretamente afetados pela perturbação, ou seja, os sítios da superfície aos quais o átomo se conecta e o sítio correspondente ao próprio átomo isolado.

A função de Green do átomo isolado é dada por

$$G_{ads}^{0\sigma} = \frac{1}{z - \sigma Um/2 - \epsilon_0} \quad (2.70)$$

Onde  $\sigma$  é +1 ou -1 para spins *up* e *down*, respectivamente.

Quando ligamos o átomo, antes isolado à superfície por um termo de *hopping* dado por  $t'$  temos novas funções de Green para a superfície e para o *adatom*. Um pequeno esquema pode ser visto na figura 2.2 para o cálculo da função de Green. A função de Green do sítio amarelo representa a integração da função de Green da superfície e ligamos à ele um átomo com função de Green com um termo de Hubbard através de um *hopping*  $t'$ , que está representado pelo sítio vermelho.

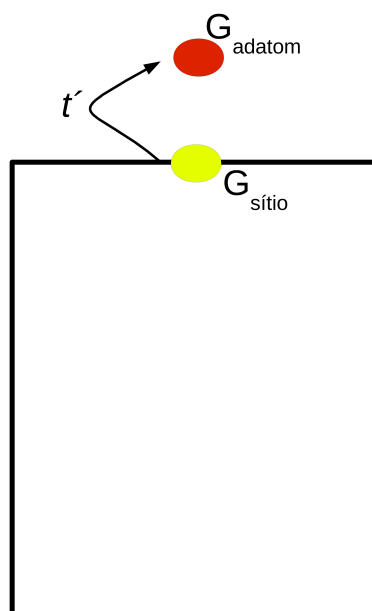


Figura 2.2: Átomo adsorvido à superfície, ligado a um sítio da superfície através de um *hopping* entre o adatom e este sítio, dado por  $t'$ .

Se ao invés de um átomo magnético adsorvéssemos uma monocamada magnética, o procedimento seria o mesmo a menos da integração da última camada não-magnética para a obtenção da função de Green de apenas um sítio, ou seja, a camada magnética, com o Hamiltoniano com um termo de Hubbard seria ligada diretamente ao último plano não-magnético da superfície através de um *hopping*.

### 2.1.4 Estado fundamental do sistema magnético: Cálculo Autoconsistente

O estado fundamental de um sistema magnético pode ser obtido se há uma estabilidade do sistema com um diferença entre o número de partículas com spins para cima e com spins para baixo. Um critério proposto por Stoner é usado para se descrever o magnetismo em metais levando em conta a estrutura eletrônica. Na realidade, o modelo de Stoner está baseado em três postulados [18]: 1. Os elétrons desemparelhados dos orbitais  $d$  são os responsáveis pelo magnetismo. 2. Efeitos de troca são tratados como um campo molecular externo. 3. Os elétrons são descritos pela estatística de Fermi.

Vamos considerar *a priori* a aproximação mais simples que é escrever o Hamiltoniano da equação 2.38 desprezando as flutuações no número de elétrons por sítio e considerar que os elétrons com spin  $\sigma$  estão sujeitos apenas a um campo médio que é a contribuição das médias dos spins de seus primeiros vizinhos. Com isso, podemos escrever

$$n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} \approx \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle \quad (2.71)$$

Com isso, podemos reescrever o hamiltoniano para cada um dos spins

independentemente

$$H^\sigma = \sum_i t_{i,i+\delta} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+\delta,\sigma} + U \sum_i \langle n_{i,\sigma'} \rangle n_{i,\sigma} \quad (2.72)$$

Este hamiltoniano tem uma forma semelhante a de um hamiltoniano onde o spin está sujeito a um campo magnético externo, dado pela média do número de elétrons com spin oposto vezes o potencial de interação. Este valor médio é facilmente substituído pois temos um vínculo entre o número de elétrons com spin para cima e de elétrons com spins para baixo, a saber, o número total de elétrons, que é a soma destes, e a magnetização que é a diferença, com isso podemos novamente escrever o hamiltoniano, agora sem qualquer dependência do número de elétrons com spin oposto.

$$H^\sigma = \sum_i t_{i,i+\delta} a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+\delta,\sigma} + U \sum_i i \left( \frac{n_T - \sigma m}{2} \right) n_{i,\sigma} \quad (2.73)$$

onde denotamos o número total de elétrons por sítio por  $n_T$  e a magnetização por  $m$ .

Fazendo a Transformada de Fourier, que diagonaliza este hamiltoniano e considerando a rede periódica, pois podemos escrever o termo de *hopping* como  $t(\mathbf{k}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} t_{0j}$ , podemos escrever a energia total do sistema como

$$\langle H \rangle = \sum_{\mathbf{k}} t(\mathbf{k}) \sum_{\sigma} \langle n_{\mathbf{k},\sigma} \rangle + \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle + \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle) \quad (2.74)$$

$$\langle H \rangle = \sum_{\mathbf{k}} t(\mathbf{k}) \sum_{\sigma} \langle n_{\mathbf{k},\sigma} \rangle + U \langle n_{\uparrow} \rangle \langle n_{\downarrow} \rangle \quad (2.75)$$

No estado paramagnético temos  $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = n_T/2$ . Se for transferida uma quantidade  $\delta n$  de elétrons de uma banda para outra em torno do nível de Fermi, temos então uma diferença de energia entre os dois estados dada por  $\delta E$ . Com isso a variação de energia de banda é dada por

$$\Delta E_B = \rho(E_F)\delta E(E_F + \frac{\delta E}{2}) - \rho(E_F)\delta E(E_F - \frac{\delta E}{2}) = \rho(E_F)(\delta E)^2 \quad (2.76)$$

Enquanto a variação da energia de interação é

$$\Delta E_{int} = U(\frac{n_T}{2} + \delta n)(\frac{n_T}{2} - \delta n) - \frac{n_T}{4} = -U[\rho(E_F)(\delta E)]^2 \quad (2.77)$$

Somando, temos a variação de energia total

$$\Delta E = \rho(E_F)(\delta E)[1 - U\rho(E_F)] \quad (2.78)$$

Então, para termos um estado paramagnético instável, que implicará num estado fundamental com magnetização diferente de zero devemos ter  $U\rho(E_F) > 1$ , ou seja, o termo de interação entre spins intra-sítio vezes a densidade de estados na energia característica do nível de Fermi deve ser maior que 1 para que o sistema seja magnético. A este critério para o surgimento de magnetização damos o nome de critério de Stoner.

Com a satisfação deste critério garantimos que o estado fundamental do sistema em questão apresenta magnetização e essa magnetização é dada pela diferença de elétrons com spin para cima menos a quantidade de elétrons com spin para baixo. Obtemos um cálculo autoconsistente se considerarmos um número fixo de elétrons por sítio, além de uma magnetização inicial e calculamos o potencial local  $\epsilon_0$  tal que  $n_\uparrow + n_\downarrow$  seja igual ao número de elétrons por sítio. Após isso, podemos calcular uma nova magnetização fazendo  $n_\uparrow - n_\downarrow$ , refazemos os cálculos até que a diferença entre a magnetização de saída no cálculo autoconsistente tenha apenas uma pequena diferença da magnetização de entrada.

### 2.1.5 Interação entre objetos magnéticos: Acoplamento de Troca

Para calcularmos o acoplamento magnético entre duas entidades magnéticas quaisquer devemos a princípio considerar a transformada de Fourier inversa da função de Green  $G(\mathbf{k})$ :

$$G_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} G(\mathbf{k}) \quad (2.79)$$

O acoplamento pode ser determinado usando uma expressão para a energia que caracteriza a rotação da magnetização de um plano  $n$  em relação a do plano 0, mantida fixa, com um número de espaçadores não-magnéticos  $N - 1$  a uma temperatura  $T$  dada por[19]:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \int d\omega \ln\{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}\} \left( -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \sum_i [G_{ii}(\omega)] \right) \quad (2.80)$$

Onde  $\beta = 1/k_B T$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\mu$  é o potencial químico e  $[G_{ii}(\omega)]$  é a função de Green para elétrons com spins *up* e *down* no sítio  $i$ , e  $\text{Tr}$  representa o traço sobre índices de spin e de orbitais atômicos. A mudança na direção da magnetização no plano  $n$  corresponde a uma mudança na direção no campo de troca local e a variação resultante deste potencial local no plano  $n$  é dado por

$$[V(\theta)] = -\{[\cos(\theta) - 1]\sigma_z + \text{sen}(\theta)\sigma_x\} \otimes [V_{ex}] \quad (2.81)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de rotação de uma das magnetizações em relação a outra,  $\sigma_x$  e  $\sigma_z$  são as matrizes de Pauli e  $[V_{ex}]$  é a matriz diagonal nos índices orbitais que caracterizam o potencial de troca local.  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  representam os alinhamentos ferro e antiferromagnético respectivamente. A mudança no potencial termodinâmico é devida basicamente à mudança na função de



Green após a aplicação do potencial de troca, e este potencial de troca tem a forma de um campo magnético efetivo que age sobre a magnetização do sítio  $n$ . Podemos escrever então para um sistema com simetria de translação na direção paralela aos planos magnéticos

$$\Delta\Omega(\theta) = \frac{1}{\pi\beta} \int d\omega \ln\{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon)}\} \text{ImTr} \sum_l [\Delta G_l(\mathbf{q}, \omega)] \quad (2.82)$$

onde  $\mathbf{q}$  é um vetor de onda paralelo aos planos e pertencente à zona de Brillouin em duas dimensões, e  $l$  é o índice do plano.

$$\Delta\Omega(\theta) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{q}} \int d\omega f(\omega) \text{ImTr} \ln\{[I] - [G_{nm}^0(\mathbf{q}, \omega)][V(\theta)]\} \quad (2.83)$$

Onde  $[I]$  é a matriz identidade e  $f(\omega)$  é a função distribuição de Fermi-Dirac. Com esta expressão calculamos o acoplamento magnético em todos os sistemas estudados.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) foi um dos maiores avanços no tratamento de sistemas quânticos de muitas partículas interagentes. É uma teoria em que a densidade de probabilidade de carga é a quantidade física relevante. Em poucas palavras, a densidade eletrônica passa a ser a entidade física de interesse para a determinação das propriedades do sistema, e não mais a função de onda.

Nos cálculos de primeiros princípios (*Ab initio*) usamos um modelo padrão, ou seja, uma sequência de aproximações que serão descritas nesta dissertação. Entre elas a aproximação de Born-Oppenheimer, a teoria dos pseudopoten-

ciais, a expansão dos orbitais atômicos em ondas planas. Todas as aproximações e métodos serão descritos de forma sucinta, dando-se uma maior atenção aos que foram de minha escolha, esclarecendo o porque destas escolhas.

### 2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação consiste em descrever um sistema a partir do desacoplamento das funções de onda nuclear e eletrônica, [20]. Num sistema de átomos, ou seja, com núcleos e elétrons podemos escrever um hamiltoniano que, em geral, pode ser descrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (2.84)$$

se contabilizarmos apenas as contribuições eletromagnéticas nas interações entre núcleos, que são compostos de núcleo + elétrons das camadas mais internas e elétrons de valência ou condução.

Onde denotamos  $m_e$  a massa do elétron,  $M_\alpha$  a massa do núcleo e  $Z_\alpha$  a carga do núcleo e os termos da expressão são respectivamente as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, as energias de interação Coulombiana núcleo-elétron, núcleo-núcleo e elétron-elétron, além disso denotamos as posições dos núcleos por  $R$  e dos elétrons por  $r$ .

Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, no mínimo 2000 vezes, podemos supor que os núcleos estão estáticos em relação aos elétrons, ou seja, temos elétrons que se movem num plano de fundo de núcleos com carga positiva, como os tempos característicos das duas dinâmicas, a dos elétrons e a dos núcleos são bem diferentes, podemos tratar os núcleos como estáticos. A esta aproximação dá-se o nome de

Aproximação Adiabática ou Aproximação de Born-Oppenheimer.

Com isto, podemos escrever a nossa função de onda, a partir do desacoplamento dos movimentos dos elétrons (que ocupam as posições  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ ) e dos núcleos (que ocupam as posições  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_\alpha\}$ ), como um produto das funções de onda eletrônicas e nucleares.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.85)$$

Os  $\psi_{e,n}$  representam as funções de onda eletrônicas para um conjunto fixo de posições  $\mathbf{R}$  e formam um conjunto completo ortonormal, enquanto os  $\phi_n$  são as funções de onda nucleares, também ortonormais e também podem ser vistos como coeficientes das funções de onda eletrônicas. Considerando a ortonormalidade das funções de onda eletrônicas e nucleares, temos também a ortonormalidade da função de onda total:

$$\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 1 \quad (2.86)$$

Vamos escrever agora o Hamiltoniano como sendo a soma de operadores, a saber, Energia cinética eletrônica  $T_e$ , energia cinética iônica  $T_i$ , potencial de interação elétron-elétron  $V_{ee}$ , íon-íon  $V_{ii}$  e íon-elétron  $V_{ie}$ . Para resolver a equação de Schrödinger, podemos separar o hamiltoniano observando que  $T_e, V_{ee}, V_{ie}$  operam somente (inicialmente) na parte eletrônica  $\psi_{n,e}$ , portanto:

$$(T_i + V_{ii})\Psi + \sum_n \phi_n(T_e + V_{ee} + V_{ie})\psi_{n,e} = E\Psi \quad (2.87)$$

Resolvendo a parte eletrônica, temos

$$(T_e + V_{ee} + V_{ie})\psi_{n,e} = E_{n,e}\psi_{n,e} \quad (2.88)$$

Esta energia então será usada no cálculo para a determinação dos coeficientes das funções de onda eletrônicas, que serão as funções de onda nucleares

$$(T_i + V_{ii} + E_{n,e} - E)\phi_n\psi_{n,e} = 0 \quad (2.89)$$

Com isso, temos que

$$(T_i + V_{ii} + E_{n,e})\phi_n = E\phi_n \quad (2.90)$$

Que nos indica que  $E_{n,e}$  tem o papel de um potencial efetivo após a integração nos graus de liberdade eletrônicos e com isso é possível agora resolver a equação para os estados nucleares apenas.

### 2.2.2 Teorema de Hellmann-Feynmann

Após o cálculo eletrônico é necessário fazer a minimização da energia do sistema do ponto de vista das posições nucleares, para que possamos descrever a posição de equilíbrio do sistema como um todo, e aí entra a necessidade de um paralelo entre a mecânica clássica e a mecânica quântica. Hellmann foi o primeiro a derivar de forma explícita a relação entre o valor esperado do operador aceleração  $d^2\hat{x}/dt^2$  com a força, [21]. Mas em 1939, Feynmann mostrou que a força nos núcleos é dada estritamente em função da densidade de carga, [22]. O *Teorema de Hellmann-Feynmann* é geral, e descreve como a taxa de variação dos autovalores do Hamiltoniano com relação a qualquer parâmetro  $\lambda$  depende apenas da taxa de variação do próprio  $H$  com relação a  $\lambda$ . Fazendo  $\lambda$  representar as coordenadas de um sistema formado por um átomo  $\alpha$  no qual atua uma força dada por:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_\alpha}, \quad (2.91)$$

Com:

$$E = E_0^{\mathbf{R}_\alpha} = \langle \Psi_0^{\mathbf{R}_\alpha} | H^{\mathbf{R}_\alpha} | \Psi_0^{\mathbf{R}_\alpha} \rangle \quad (2.92)$$

Retirando os índices para simplificar a notação, temos:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_\alpha} = -\left\langle \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}} | H | \Psi \right\rangle - \langle \Psi | \frac{dH}{d\mathbf{R}} | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}} \rangle \quad (2.93)$$

Como  $H\Psi = E\Psi$

$$-E\left\langle\frac{d\Psi}{d\mathbf{R}}\middle|\Psi\right\rangle - \left\langle\Psi\middle|\frac{dH}{d\mathbf{R}}\middle|\Psi\right\rangle - E\left\langle\Psi\middle|\frac{d\Psi}{d\mathbf{R}}\right\rangle = -\left\langle\Psi\middle|\frac{dH}{d\mathbf{R}}\middle|\Psi\right\rangle - E\frac{d\langle\Psi|\Psi\rangle}{d\mathbf{R}} \quad (2.94)$$

Mas, usando a ortonormalidade de  $\Psi$  temos  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$  e

$$\mathbf{F} = -\left\langle\Psi\middle|\frac{dH}{d\mathbf{R}}\middle|\Psi\right\rangle \quad (2.95)$$

Teremos que apenas os termos do Hamiltoniano que dependem das posições nucleares contribuem para o cálculo da força.

### 2.2.3 Thomas-Fermi-Dirac

Os primeiros a tentarem descrever um sistema de partículas a partir da densidade eletrônica foram Thomas e Fermi independentemente nos anos 20 (Thomas em 1927[23] e Fermi[24] em 1927 e 1928), eles usavam considerações estatísticas para fazer aproximações na distribuição dos elétrons nos átomos, [17]: “Os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de seis dimensões para cada elétron, numa razão de  $\hbar^3$  por volume”. Além desta consideração, outra de grande importância foi considerar o potencial efetivo sendo apenas determinado pela interação nuclear com a nuvem eletrônica, ou seja, o potencial só depende de  $r$  e todas as correlações relativísticas são desprezadas.

A formulação de Thomas-Fermi falha pois não leva em consideração termos como o potencial de troca (que mais tarde foi adicionado por Dirac[25]) e correlação.

### 2.2.4 Teorema de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn escreveram aquele que seria um dos artigos mais citados da física. Por este artigo também, Walter Kohn foi laureado

com o Prêmio Nobel de Química em 1998, [28], [26], [27]. Neste artigo estão dois teoremas fundamentais que, de maneira geral, estabelecem que, se a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes no seu estado de mais baixa energia é conhecida exatamente, também é possível determinar exatamente a energia do estado fundamental. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn diz que a densidade pode ser usada em lugar do potencial como a única função que caracteriza o sistema. Este teorema pode ser enunciado da seguinte forma:

*Teorema 1. A densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  do sistema é determinada univocamente por um Potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  a menos de uma constante aditiva.*

A demonstração é simples e usa um argumento de *reductio ad absurdum*. Consideremos dois hamiltonianos  $H$  e  $H'$  que são definidos por  $T + U + V$  e  $T + U + V'$  e têm como autovetores do estado fundamental respectivamente  $\Psi$  e  $\Psi'$ .  $T$  corresponde a energia cinética,  $U$  é a interação elétron-elétron e  $V$  e  $V'$  são potenciais externos que vamos supor inicialmente que não diferem apenas de uma constante,  $V - V' \neq \text{constante}$ . A densidade eletrônica é definida por:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.96)$$

Vamos supor  $n[V] = n[V']$ , e temos então a seguinte igualdade:

$$E = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle, \quad (2.97)$$

Então, temos que:

$$E' < E + \int (V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.98)$$

Se revertermos a maneira como fizemos, já que  $\Psi$  e  $\Psi'$  são autoestados de diferentes hamiltonianos, temos

$$E < E' - \int (V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.99)$$

Que nos leva a inconsistência

$$E + E' < E' + E \quad (2.100)$$

Uma consequência do Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn é que a energia  $E$  do estado fundamental é também determinada univocamente pela densidade de carga  $n(\mathbf{r})$ . Matematicamente falando,  $E$  é um funcional de  $n(\mathbf{r})$ , ou seja,  $E[n(\mathbf{r})]$ . Podemos então escrever:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.101)$$

Onde  $F[n(\mathbf{r})]$  é um funcional universal da densidade de carga  $n(\mathbf{r})$ , pois não depende explicitamente de potenciais externos para ser determinado. O segundo teorema está ligado a este funcional:

*Teorema 2. O mínimo do funcional  $E[n(\mathbf{r})]$  é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

Podemos demonstrar este teorema pensando num sistema com auto-estado de densidade  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  correspondente a um potencial externo  $v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ . Lembrando que o valor esperado do hamiltoniano é unicamente determinado a partir do auto-estado

$$E^{(1)} = E^{(1)}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.102)$$

Porém, se calcularmos a energia para uma outra densidade, que não a do estado fundamental,  $n^{(2)}(\mathbf{r})$ , que corresponde a uma função de onda  $\Psi^{(2)}$ . Entendemos de imediato que a energia do estado  $E^{(2)}$  é maior que a do auto-estado

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.103)$$

Usando o Princípio Variacional, temos:

$$\delta \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \mu \left( \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.104)$$

Resolvendo esta equação, onde  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange, temos a generalização da equação de Thomas-Fermi:

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[n]}{\delta n} \quad (2.105)$$

Então, o conhecimento de  $F[n]$  implica no conhecimento da solução completa da Equação de Schrödinger de muitos corpos.

### 2.2.5 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham escreveram outra das grandes obras da física, sendo a mais citada de todos os tempos. Neste artigo eles demonstram que podemos transformar este grande problema de muitos corpos em problemas de um só corpo que podem ser resolvidos auto-consistentemente. Resolvendo a equação nós encontramos o auto-estado de energia e da densidade do sistema interagente com a acurácia limitada apenas pelas aproximações dos termos de correlação e troca, [29]. Como temos pelo Teorema de Hohenberg-Kohn

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.106)$$

Podemos reescrever o funcional da energia da seguinte forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.107)$$

Onde

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\hbar^2/2m \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.108)$$



é a energia cinética do sistema não-interagente;

$E_{Hartree}[n(\mathbf{r})]$  corresponde à energia de Hartree, que é o exemplo mais simples de aproximação de partícula independente, onde cada partícula se move sujeita à ação de um campo médio produzido pela distribuição de carga associada à contribuição das demais partículas:

$$E_{Hartree}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.109)$$

E enfim, a energia de correlação e troca (*exchange-correlation*) traz em si tudo o que não sabemos calcular de forma exata

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = (T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) + (E_{ee}[n(\mathbf{r})] - E_{Hartree}[n(\mathbf{r})]) \quad (2.110)$$

Vamos usar agora o princípio variacional para a minimização da energia, resolvendo a equação de Lagrange para o Funcional:

$$\frac{\delta[E[n] - \epsilon_i]}{\delta n} = 0 \quad (2.111)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*} \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} - \epsilon_i \psi_i \frac{\delta \psi_i^*}{\delta n} = 0 \quad (2.112)$$

Note que  $n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ , isto nos dá , que quando  $\psi_i^* \rightarrow \psi_i^* + \delta\psi_i^*$ , temos  $\delta n = \psi_i \delta\psi_i^*$

Com isto podemos escrever equações tipo Schrödinger, que são as chamadas equações de Kohn-Sham, com autovalores, potencial e autoestado definidos através de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + V_{eff} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.113)$$

Onde o  $V_{eff}$  representa um potencial efetivo e corresponde a

$$V_{eff} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.114)$$

Até este ponto teríamos uma teoria exata, só nos falta encontrar o  $E_{xc}$  exato se caso soubéssemos qual é a sua forma. Para o cálculo de  $E_{xc}$  vamos fazer várias aproximações que venham nos dar uma boa acurácia nos resultados.

### 2.2.6 Potenciais de Correlação e Troca

Agora o problema eletrônico se restringe ao cálculo do Potencial de Correlação e Troca. Para este potencial não temos nenhuma expressão analítica, mas podemos fazer uma série de aproximações. Nosso grande problema de muitos corpos é agora reduzido a um conjunto de problemas de um corpo que a princípio pode ser resolvido, mas que tem em seu hamiltoniano um termo que não conhecemos. Então, a partir de agora, toda a nossa falta de conhecimento deste potencial será aproximada de uma maneira sistemática, o que seria impraticável no problema original de muitos corpos. A mais simples, e comumente usada é a LDA (*Local Density Aproximation*), que é caracterizada pela aproximação de um gás de elétrons homogêneo numa determinada região, ou seja, temos uma energia de correlação e troca que depende apenas da densidade local numa pequena região do espaço  $\epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})]$  e a energia de correlação e troca total será a soma sobre todo o espaço ponderada pela contribuição da densidade de carga em cada ponto:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (2.115)$$

Os termos de correlação e troca podem ser divididos em dois termos  $\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]$ . A parte de troca já é conhecida e é dada pelo funcional de troca de Dirac

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.116)$$

Já os valores de  $\epsilon_c$  são avaliados por cálculos via Monte Carlo quântico por Ceperley e Alder (1980), [30]. Estes valores foram interpolados e escritos de uma forma analítica por Vosko, Wilk e Nusair, [31], Perdew e Zunger, [32], Cole e Perdew, [33] e Perdew e Wang, [34], destas a mais usada é a de Perdew e Zunger. Além da LDA existem aproximações que levam em conta também a variação da densidade em cada ponto, este é o caso do GGA (*Gradient*

*Generalized Approximation*), que traz em si além da aproximação da densidade local, também contribuições referentes ao gradiente da densidade naquele ponto. Com essas correções ao potencial de correlação e troca, inicialmente com densidades locais, propostas por Perdew(1985) diminuíram os erros na energia para apenas um por cento. Este modelo foi simplificado mais tarde (Perdew e Yue, 1986), [35] e é o que conhecemos por GGA. Podemos escrever então o potencial de correlação e troca na aproximação GGA como

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} |\nabla^2 n(\mathbf{r})| \epsilon_{xc}^2[n(\mathbf{r})] + \dots \quad (2.117)$$

Da mesma forma que no LDA, no GGA existem várias parametrizações, entre elas a mais famosa é a de Perdew, Burke e Ernzerhof, [36], que é a usada em todos os cálculos feitos nesta dissertação usando a metodologia dos cálculos de primeiros princípios. Existem ainda outras aproximações, que vão além do GGA, são aproximações não-locais e as híbridas.

### 2.2.7 Pseudopotenciais

Descrever um sistema de muitos elétrons que obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli sujeitos a um potencial Coulombiano, devido à sua interação com o núcleo, é muito complicado. Uma maneira de se amenizar esse problema é pensar num sistema formado por elétrons de valência e íons, que são formados pelo núcleo e os elétrons mais ligados a ele, mas só podemos fazer isso porque na maioria das propriedades do estado sólido estes elétrons permanecem congelados ao núcleo. Teremos agora um potencial Coulombiano de interação entre íon e elétrons de valência, [17].

O primeiro a usar um tipo de pseudopotencial em sólidos foi Hellmann em 1935 que descreveu um potencial efetivo via espalhamento de dois elétrons de valência pelo centro espalhador, que é o íon em metais. E formulou a teoria

de ligação em metais que é bastante parecida com os pseudopotenciais dos dias de hoje. Este interesse em pseudopotenciais foi mais uma vez observado nos anos 50 onde Philips e Kleinman, [37] mostraram que o método OPW (*Orthogonalized Plane Waves*) de Herring pode ser usado para descrever os estados dos elétrons de valência. Melhores descrições foram feitas depois por Cohen e Heine [38].

Com isso, o objeto de estudo passa a ser apenas uma função de onda suavizada, ou seja, uma função de onda que não tem nodos.

É possível escrever as funções de onda dos elétrons de valência, dependente dos estados de caroço da seguinte maneira:

$$\psi_{lm}^v(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_{lm}^v(\mathbf{r}) + \sum_c \alpha_{lmc} \phi_{lmc}(\mathbf{r}) \quad (2.118)$$

Onde  $\psi$  representa a função de onda dos elétrons de valência,  $\tilde{\psi}$  é a função de onda suavizada, ou seja, que é a solução do sistema com um potencial suave na região do caroço e que coincide com o potencial real na região acima de um determinado raio que iremos chamar de  $r_c$ , raio de caroço, e  $\phi_c$  os estados de caroço. Se impusermos a ortogonalidade do sistema, ou seja,  $\langle \psi^v | \phi_c \rangle = 0$  teremos que  $\alpha_c = \langle \phi_c | \tilde{\psi}^v \rangle$ , logo substituindo 2.118 teremos:

$$\hat{H} \psi_i^v(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i^v(\mathbf{r}) = \epsilon_v^i \psi_i^v(\mathbf{r}) \quad (2.119)$$

e

$$\hat{H} \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{pseudo}(\mathbf{r}) \right] \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) = \epsilon_v^i \tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) \quad (2.120)$$

onde  $V$  é o potencial efetivo. Agora usando a função de onda suave, temos também uma equação de Schrödinger com um pseudo-potencial dado por  $V_{pseudo} = V + \hat{V}_{NL}$  onde  $\hat{V}_{NL}$  é um operador potencial não-local, que age

em  $\tilde{\psi}$  de acordo com:

$$\hat{V}_{NL}\tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r}) = \sum_j (\epsilon_i^v - \epsilon_j^c) \langle \psi_j^c | \psi_i^v \rangle \psi_j^c(\mathbf{r}) \quad (2.121)$$

Um pseudopotencial é dito de norma conservada, [39], [40], quando suas pseudofunções são normalizadas, o que nos garante que a escolha do potencial apenas para os elétrons de valência terá conformidade com as propriedades do sistema com todos os elétrons, ou seja, se obedecermos algumas condições, teremos um bom pseudopotencial e com a sua norma conservada:

1. Os autovalores do sistema com todos os elétrons e o sistema que contém apenas os elétrons de valência devem ser iguais.
2. A pseudofunção de onda radial deve ser igual a função de onda de todos os elétrons acima de um raio de corte que irá definir até onde vai o caroço.
3. A derivada logarítmica da pseudofunção de onda radial deve ser igual a função de onda de todos os elétrons acima de um raio de corte.
4. A carga integrada abaixo do mesmo raio de corte deve ser a mesma para os dois sistemas, o com todos os elétrons e o que conta com apenas os elétrons de valência (Norma Conservada).

Uma conveniência nos pseudopotenciais de norma conservada é a possibilidade de separá-los numa parte local e uma não-local. Esta separação pode ser explicitada da seguinte forma:

$$\hat{V} = V_{local}(r) + \sum_{nm} |\beta_n\rangle D_{nm} \langle \beta_m| \quad (2.122)$$

Introduzindo a transformação proposta por Kleinmann e Bylander, [41]

$$\hat{V}_{NL} = \sum_{lm} \frac{|V'_l \phi_{lm}^{ps}\rangle \langle V'_l \phi_{lm}^{ps}|}{\langle \phi_{lm}^{ps} | V'_l | \phi_{lm}^{ps} \rangle} \equiv \sum_{lm} v_l |\beta_{lm}\rangle \langle \beta_{lm}| \quad (2.123)$$

Onde  $V'_l = V'_l(r) - V_0(r)$ ,  $V'_{local} = V'_{local}(r) - V_0(r)$ , e  $V_0(r)$  é uma função arbitrária.

É comum também o uso de pseudopotenciais que são denominados *Ultrasoft*, [42], este nome se deve ao fato da grande suavização do potencial e da função de onda gerada após o uso deste potencial em decorrência das aproximações. Nos pseudopotenciais *ultrasoft* não há conservação da norma. Cada pseudo-função de onda pode ser gerada independentemente acima do raio de corte, pois poderemos escrever uma equação de autovalor para os estados de *overlap*. E só haverá conservação da norma após as correções de carga aplicadas após o cálculo. Neles temos:

$$\hat{V}_{US} = V_{local}(r) + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (2.124)$$

E a densidade de carga é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_i \sum_{lm} \langle \psi_i | \beta_l \rangle Q_{lm}(\mathbf{r}) \langle \beta_m | \psi_i \rangle \quad (2.125)$$

Onde  $Q_{lm}(\mathbf{r}) = \phi_l^*(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{r})\tilde{\phi}_m(\mathbf{r})$ ,  $|\beta_l\rangle$  são projetores,  $|\phi_l\rangle$  são estados atômicos, não necessariamente ligados e  $|\tilde{\phi}_l\rangle$  são as pseudo funções, que coincidem com as funções reais além do raio de caroço.

Um segundo passo nesta aproximação *Ultrasoft* é transformar o nosso problema de autovalor num problema generalizado, ou seja, vamos repassar, a nossa equação geral

$$(T + V_{loc} + V_{NL} - \epsilon)|\phi\rangle = 0 \quad (2.126)$$

por

$$(T + V_{loc} + \tilde{V}_{NL} - \epsilon S)|\phi\rangle = 0 \quad (2.127)$$

Onde  $S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i|$  é um operador de overlap. É possível se mostrar que esta correção não vale apenas para determinadas energias de referência, mas também para pequenas variações perto destas energias.

Os pseudopotenciais *Ultrasoft* foram os pseudopotenciais usados na descrição dos íon nos cálculos *ab initio* desta dissertação.

## 2.2.8 Base de Ondas Planas

Como foi descrito na subsecção 2.1.1, mais precisamente nas equações 2.6 e 2.7, podemos descrever qualquer função que tenha uma determinada periodicidade na rede recíproca como uma expansão de Fourier com coeficientes que dependam estritamente dos vetores da rede recíproca,  $\mathbf{G}$ [43].

$$\psi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} \quad (2.128)$$

Onde  $\Omega$  representa o volume da célula de Wigner-Seitz. Definiremos agora as funções que serão a nossa base de ondas planas:

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \quad (2.129)$$

Que são por sua vez, ortonormais dentro da supercélula, que é a menor região que contém a base do nosso sistema e que será repetida para descrever o sólido em estudo, ou seja,

$$\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} (\Omega \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (2.130)$$

Podemos escrever agora, a nossa função de onda para diferentes estados  $j$  em termos da nova base:

$$\psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{R}) \quad (2.131)$$

Note que o fator de fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$  envolve vetores de onda  $\mathbf{k}$  que residem dentro da primeira Zona de Brillouin, enquanto os vetores  $\mathbf{G}$  da rede recíproca nos indica uma expansão fora da Zona de Brillouin. Este fator de fase pode ser incorporado na definição das funções de base e por isso, elas passarão a depender de um ponto em especial na Zona de Brillouin.

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} \quad (2.132)$$

Por conseguinte,

$$\psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \quad (2.133)$$

assumindo assim a forma usual de uma expansão numa base. Inversamente, podemos encontrar os coeficientes, a partir dos termos das funções de onda no espaço real.

$$C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{R}) \psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} \psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (2.134)$$

A partir da ortogonalidade das ondas planas fica simples determinar os elementos de matriz deste hamiltoniano, para a energia cinética teremos

$$T_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (2.135)$$

Já para o potencial, encontramos

$$V_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) | \hat{V} | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}*}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{V}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \quad (2.136)$$

Onde  $\tilde{V}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$  é a transformada de Fourier do potencial, vemos com estas relações que convenientemente os termos da energia cinética são estritamente diagonais no espaço recíproco e que todos os elementos de matriz são independentes dos vetores de onda  $\mathbf{k}$  da primeira zona. Escrevendo agora uma equação tipo Schrödinger, na base de ondas planas, temos a seguinte forma para a equação de autovalor

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \right) C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{j,\mathbf{k}} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.137)$$



O Teorema de Bloch nos garante que a função de onda de um elétron sujeito a um potencial periódico descrito numa base de ondas planas só necessita dos vetores da rede recíproca  $\mathbf{G}$  para ser descrito, e em princípio, necessitamos de um número infinito de vetores para descrever com acurácia infinita as funções de onda. Mas na prática, os coeficientes da expansão de Fourier  $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  decrescem com o aumento de  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ , de maneira que a expansão em ondas planas pode ser truncada em um número finito de termos, ou seja, usaremos como limiar uma energia de corte  $E_{cut}$ , que nos dará que somente as ondas com energias menores que essa serão contabilizadas.

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.138)$$

### 2.2.9 Integração no Espaço Recíproco

Como o nosso problema de muitos corpos agora se reduz a um conjunto de sistemas de um corpo, que têm como equações de autovalor para serem resolvidas com o acréscimo de um potencial efetivo dado pela interação com os outros sistemas, iremos lançar mão disso e trabalhar no caso de um sistema formado por um só corpo. Com isso, temos que num sistema sem polarização de spin, no nível mais baixo de energia um estado é ocupado por dois elétrons com spins opostos. Segundo o teorema de Bloch, a função de onda com a mesma periodicidade da célula unitária, terá uma fase relacionada com o vetor de onda  $\mathbf{k}$ , com a densidade eletrônica dada por:

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 2|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.139)$$

Desde que o sistema seja periódico, temos que  $\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  onde  $\mathbf{L}$  é uma combinação linear dos vetores da rede  $\mathbf{L} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ , com  $n_i$  inteiros. O fato é que podemos escrever o seguinte

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n\mathbf{a}_i) = e^{in\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.140)$$

Com a função periódica se  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m/n$  com  $m$  e  $n$  inteiros. Resumindo, de maneira geral os vetores  $\mathbf{k}$  não-equivalentes e compatíveis com as condições periódicas de contorno na supercélula podem ser  $n$  vezes replicados ao longo de cada direção dos vetores de rede  $\mathbf{a}_i$ , de maneira que

$$\mathbf{k} = \mathbf{0}, \pm \frac{\mathbf{b}_i}{n}, \pm 2 \frac{\mathbf{b}_i}{n}, \dots, \pm (n/2 - 1) \frac{\mathbf{b}_i}{n}, \pm \frac{\mathbf{b}_i}{2} \quad (2.141)$$

Agora podemos construir a densidade eletrônica para a supercélula que verifica as condições periódicas de contorno.

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{2}{n} \sum_{j=-(n/2-1)}^{n/2} |\psi_{j\mathbf{b}_i/n}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.142)$$

Onde o fator  $2/n$  é um fator de renormalização que diz respeito ao número de elétrons na célula unitária e  $\mathbf{b}_i$  são os vetores da rede recíproca definidos em função dos vetores da rede direta  $\mathbf{a}_i$ . De maneira geral a densidade eletrônica pode ser descrita como

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in ZB} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.143)$$

Com a soma sobre todos os  $\mathbf{k}$ 's disponíveis na Zona de Brillouin e onde  $\omega_{\mathbf{k}}$  é um fator de peso que depende da simetria na célula unitária.

Uma maneira de se integrar mais rapidamente é escolhendo pontos que são denominados *pontos especiais*. Usando-se das propriedades de simetria podemos reduzir a nossa integral sobre a primeira zona apenas para uma soma sobre determinados pontos pesados de sua contribuição. A escolha de apenas alguns pontos é ideal para se descrever sistemas com funções suaves. Os pioneiros nessa idéia foram Baldereschi [44], que reduzia a integral a apenas o valor no ponto médio do sistema, ponto este escolhido analisando-se a simetria do cristal e que representaria de maneira adequada aquele sistema. e Chadi e Cohen, [45] que melhoraram estes cálculos com uma escolha melhor

e maior de pontos sobre os quais seria feita a integração. Hoje, como método mais geral e por isso é o mais usado, está o de Monkhorst e Pack, [46], no qual a escolha de um conjunto de pontos distribuídos uniformemente é dada por uma expressão que serve para qualquer rede cristalina.

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i \quad (2.144)$$

Onde  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ . E este conjunto de pontos que reproduz exatamente a função periódica que tem as componentes de Fourier estendidas de apenas  $N_i \mathbf{a}_i$  em cada direção.

## 2.3 Cálculos preliminares com DFT

Nos cálculos de primeiros princípios usamos um pacote computacional denominado pwscf ([www.pwscf.org](http://www.pwscf.org)). Neste pacote os cálculos com as aproximações descritas na seção 2.2 estão implementados.

Aqui vamos identificar os parâmetros que serão utilizados no decorrer do trabalho, iniciando pelo parâmetro de rede do Cu, já que estamos interessados em descrever inicialmente uma superfície de Cu(001). Calculamos para essa estrutura a energia total do Cu *bulk* para parâmetros de rede variando entre 3,2 Å e 4,2Å, a escolha destes valores é porque o parâmetro de rede experimental é de 3,6 Å. Estes pontos são ajustados através da equação de Murnaghan e observando o ponto de mínima energia estimamos o parâmetro de rede teórico, além disso, com a segunda derivada da energia em função do parâmetro de rede obtemos o Bulk Modulus.

Para o valor do Bulk Modulus obtemos 1200 *kbar*, enquanto o valor experimental é de 1400 *kbar* e para o parâmetro de rede 3,67 Å, temos um valor maior para o parâmetro de rede porque a aproximação GGA subestima a intensidade da ligação química. Temos então para o Bulk Modulus um erro de cerca de 14,8% ,enquanto para o parâmetro de rede apenas 2%.

Nestes cálculos para o parâmetro de rede usamos um grid de Monkhorst e Pack de (10,10,10) definido na equação 2.144 e energia de corte 50*Ry*, como definido na equação 2.138 com energia de corte da densidade de carga, usada para garantir a conservação de carga do caroço na aproximação de pseudopotenciais, igual a oito vezes a energia de corte, usamos também uma suavização para a função distribuição de 0,02*eV*, como definido na referência [48].

Para descrever a superfície de Cu(100), usamos condições periódicas de contorno, num primeiro teste para o tamanho da célula unitária usamos uma

célula composta por 10 átomos de Cu, com 2 átomos representando cada camada da superfície, logo neste caso teremos 5 camadas de Cu, das quais duas permanecerão fixas e 3 estarão livres para relaxar. Como critério para relaxação do sistema usamos um valor máximo para as forças de  $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ , ou seja, o sistema estará relaxado quando as forças em todos os átomos forem menores que  $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Para descrever a superfície devemos deixar uma largura de vácuo separando o sistema estudado da sua repetição em uma das direções. Um teste feito foi ver qual a largura de vácuo seria suficiente para descrever o sistema sem que a sua repetição alterasse a energia de formação do sistema. A energia de formação é definida como:

$$E_{Form} = E_{tot} - nE_{bulk} \quad (2.145)$$

onde  $E_{tot}$  corresponde a energia do sistema após a relaxação,  $n$  é o número de átomos na célula unitária e  $E_{bulk}$  é a energia de um átomo, calculada através do sistema no seu estado *bulk*.

Na figura 2.3 está uma representação da célula unitária junto com sua repetição nas direções  $x$  e  $y$  e na direção  $z$  temos apenas o último plano do sistema que foi repetido. Este teste para largura de vácuo é importante pois a nossa descrição das funções de onda através da expansão em ondas planas leva em consideração estes que poderiam ser denominados “estados de vácuo”, além da garantia de qual largura de vácuo não temos mais interação da superfície com a sua repetição na direção  $z$ . Nos testes para a largura de vácuo diminuimos o grid de Monkhorst e Pack na direção  $z$  para 1, esta diminuição se deve ao fato de aumentarmos a célula nesta direção, então precisamos de um número menor de pontos  $\mathbf{k}$  nesta direção, e mantivemos todos os outros parâmetros.

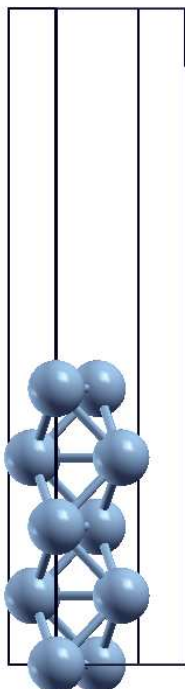


Figura 2.3: Célula unitária com apenas 10 átomos

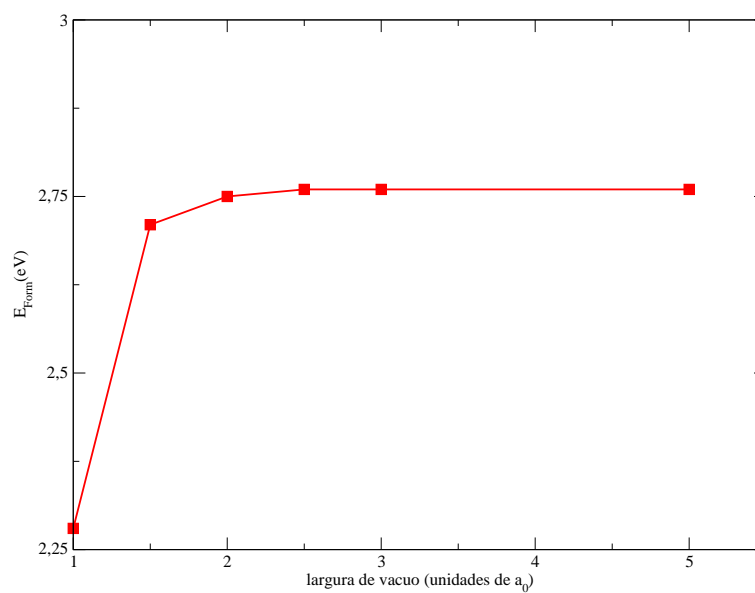


Figura 2.4: Energia de formação em função do tamanho da célula unitária

Obtemos, portanto, na figura 2.4 a descrição do comportamento da energia de formação em função do tamanho da largura de vácuo, largura esta dada em unidades do parâmetro de rede.

Vemos a partir deste gráfico que a partir de aproximadamente  $2a_0$  para a largura de vácuo, que em Angstrom corresponde a  $7,23 \text{ \AA}$ , temos uma convergência para a energia de formação e é esta largura de vácuo que vamos utilizar para os cálculos posteriores.

Fizemos outro teste, dobrando o número de átomos onde mantivemos 4 camadas fixas e 6 camada livres e com a mesma largura de vácuo, foi observado que para os dois casos há uma diferença na energia de relaxação, que é a energia do sistema após a relaxação estrutural menos a energia do primeiro cálculo auto-consistente, de apenas  $0,01eV$ , o que nos faz usar uma célula com apenas dez átomos e os resultados não serão muito afetados.

Um teste de convergência deve ser feito também para o grid de Monkhorst e Pack. Nos cálculos anteriores usamos um grid de  $(10,10,1)$ . Vamos variar então este grid, que será sempre da forma  $(N,N,1)$  sendo  $N$  a nossa variável.

A figura 2.5 mostra a curva de como varia a energia de formação da superfície em função da quantidade de pontos  $\mathbf{k}$  na Primeira Zona de Brillouin.

Vemos na figura 2.5 que a partir de 15 pontos  $\mathbf{k}$  na Zona de Brillouin Irredutível é o suficiente para se ter um boa descrição do sistema. Este número corresponde a um *grid* de Monkhorst e Pack de  $(8,8,1)$ .

De maneira análoga, agora com o número de pontos  $\mathbf{k}$  na Primeira Zona de Brillouin fixado pelo teste de convergência anterior, foi feito o teste para a energia de corte, definido na seção 2.2.8. Na figura 2.6, temos a energia de formação em função da energia de corte. É observada uma convergência para um determinado valor de energia de formação a partir de uma energia de corte de  $35Ry$ , que é apenas  $0,01eV$ . maior que o valor convergido. Para

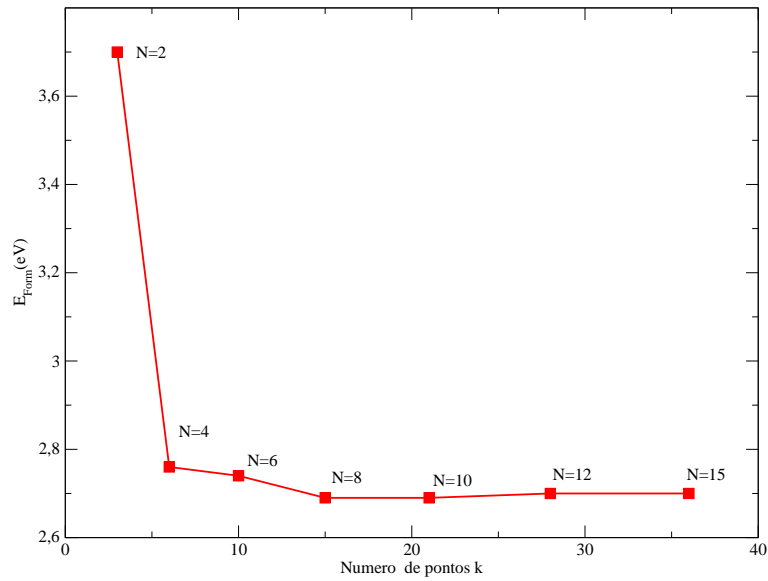


Figura 2.5: Energia de Formação da superfície em função do número de pontos  $k$  na Zona de Brillouin Irredutível. Mostramos também no gráfico os valores relacionados com o grid de Monkhorst e Pack, que é da forma  $(N,N,1)$ .

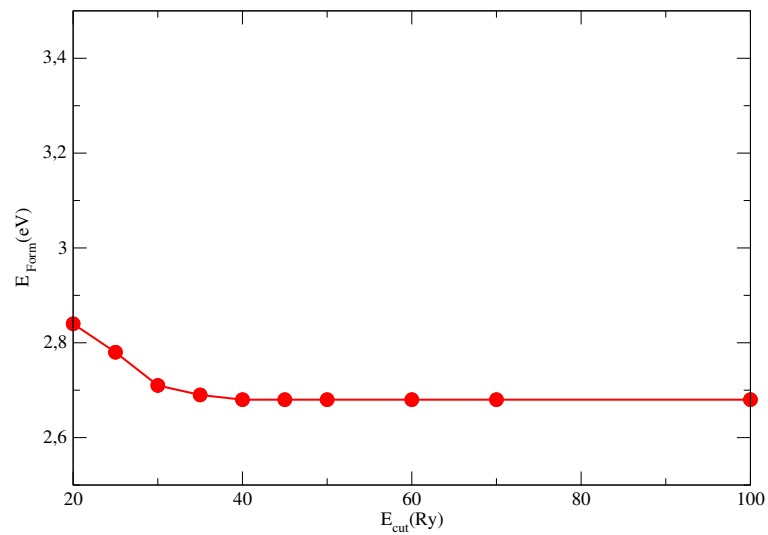


Figura 2.6: Energia de Formação em função da Energia de corte que delimita a região da função de onda usada nos cálculos



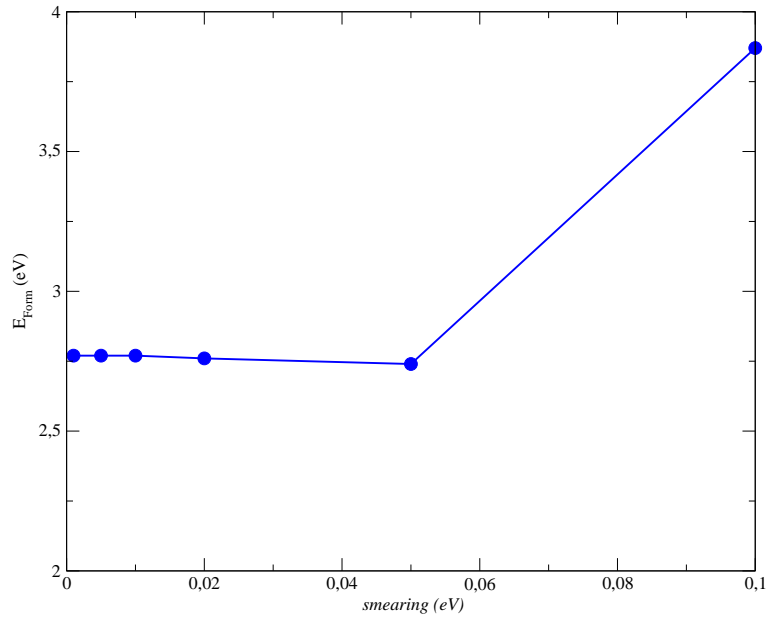


Figura 2.7: Energia de Formação em função do termo de *smearing* que suaviza a função distribuição próximo ao nível de Fermi.

estes cálculos também usamos um valor para a energia de corte da densidade de carga igual a oito vezes a energia de corte da função de onda.

Para sistemas metálicos é necessário um termo de suavização para a função distribuição, a este termo damos o nome de *smearing*. Os nossos cálculos são todos feitos a  $T = 0$ , logo, temos todos os estados abaixo do nível de Fermi ocupados e todos acima, desocupados. Na descrição de sistemas metálicos, essa falta de estados ocupados acima do nível de Fermi impede que o cálculo atinja uma convergência, portanto, devemos encontrar um fator de suavização grande o bastante que convirja os cálculos, porém não tão grande, de forma a perdermos as propriedades do sistema estudado[48]. Na figura 2.7, observa-se que com valores menores que  $0,05 \text{ eV}$  há um comportamento assintótico, com a energia de formação convergindo para  $2,77 \text{ eV}$ . Por garantia vamos usar um *smearing* ainda menor. Nossos cálculos serão feitos

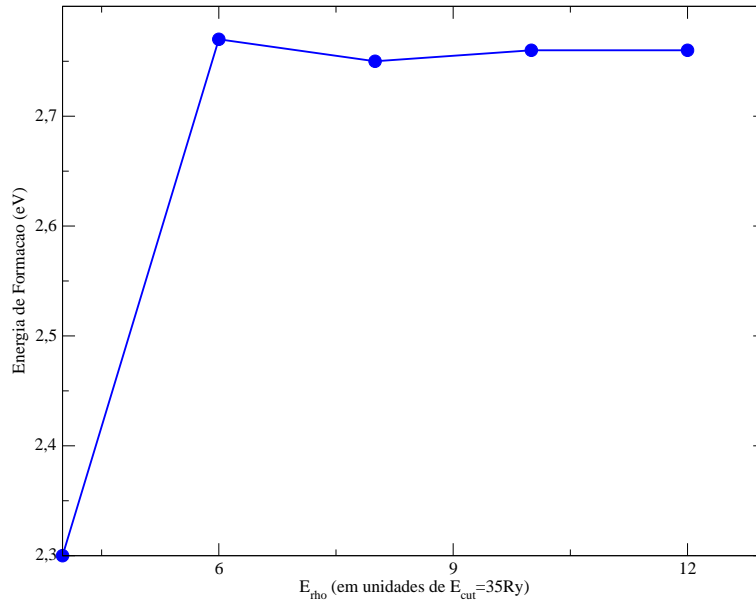


Figura 2.8: Energia de formação em função do  $E_{rho}$  para  $E_{cut} = 35Ry$

com um *smearing* de  $0,02 eV$ , pois ainda teremos outros materiais metálicos envolvidos nos nossos cálculos.

Quando usamos um pseudopotencial do tipo *Ultrasoft* devemos levar em conta também um parâmetro que diz respeito à conservação da densidade de carga. Nós podemos determinar qual será o raio de corte que delimita a carga total do sistema, ou seja, usaremos uma energia de corte auxiliar à energia de corte da função de onda que já temos calculado e com ela garantiremos a conservação de carga dentro da região do caroço, pois há uma grande suavização na densidade de carga devido à aproximação do pseudopotencial.

No gráfico 2.8 é possível observar a energia de formação em função desta energia de corte para  $E_{cut} = 35Ry$ . Como o nosso sistema é um sistema metálico é muito importante que tenhamos uma boa descrição da densidade de carga e da função de onda próximas ao nível de Fermi, que é o ponto mais importante no nosso tratamento. Observa-se uma convergência a partir de

valores da energia de corte para a densidade de carga oito vezes a energia de corte da função de onda.

Resumindo, para os cálculos *ab initio* posteriores vamos utilizar energia de corte  $E_{cut} = 35Ry$ , para a densidade de carga  $E_{rho} = 280Ry$ , grid de Monkhorst e Pack (8,8,1), com uma largura de vácuo igual a duas vezes o parâmetro de rede e um fator de suavização para a função distribuição de  $0,02eV$ .

# Capítulo 3

## Discussão e Resultados

A nossa proposta neste trabalho é combinar as duas abordagens que, apesar de complementares não são frequentemente utilizadas em conjunto para estudar a estrutura eletrônica: os cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade e modelos simplificados para o cálculo de estrutura eletrônica, usando função de Green e uma base de orbitais localizados. Essas abordagens serão utilizadas para estudar o comportamento de entidades magnéticas adsorvidas a superfícies metálicas.

Para uma descrição mais realista dos sistemas que estudaremos, é necessário, inicialmente, determinar a estrutura geométrica de menor energia. Nestes cálculos iniciais usamos uma célula unitária formada por 40 átomos de Cu, agora com 8 átomos para cada plano, este aumento do tamanho da célula unitária na direção paralela à superfície é para garantir que não haja interação entre os átomos adsorvidos pertencentes a diferentes células. Com o aumento da célula unitária diminuimos o grid de Monkhorst e Pack proporcionalmente para a descrição da rede recíproca nas direções  $x$  e  $y$ . Dobramos o seu tamanho nestas direções e passamos a usar então um grid de (4,4,1).

Todos os cálculos *ab initio* desta dissertação têm como configuração ini-

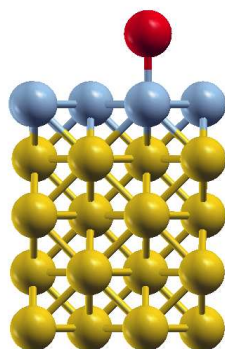


Figura 3.1: Altura inicial, correspondente a média das distâncias de primeiros vizinhos do sistema bulk dos dois materiais em questão.

cial a superfície, descrita com seus átomos dispostos segundo a estrutura já conhecida do sistema e com o átomo adsorvido colocado a uma distância que é a média aritmética da distância de primeiros vizinhos dos dois sistemas no seu estado bulk, como pode ser observado na figura 3.1. Com a adsorção do átomo tivemos que aumentar o tamanho da célula unitária na direção  $z$  para manter a largura de vácuo do mesmo tamanho da obtida através dos testes de convergência.

Escolhemos como posição para o átomo adsorvido três posições iniciais, o átomo exatamente acima de um dos átomos da superfície (Sobre - S), ou acima do ponto médio da ligação entre átomos da superfície (Ligação - L) ou acima de um dos quadrados formados por quatro átomos da última camada de átomos de cobre (Centro - C). As três possibilidades são mostradas na figura 3.2. Nas figuras que se seguem os átomos em amarelo representam os átomos das camadas sob a superfície, enquanto os azuis são os da camada superior, ou seja, que está em contato direto com o átomo adsorvido.

Após a relaxação da estrutura é observada uma migração do átomo de Fe

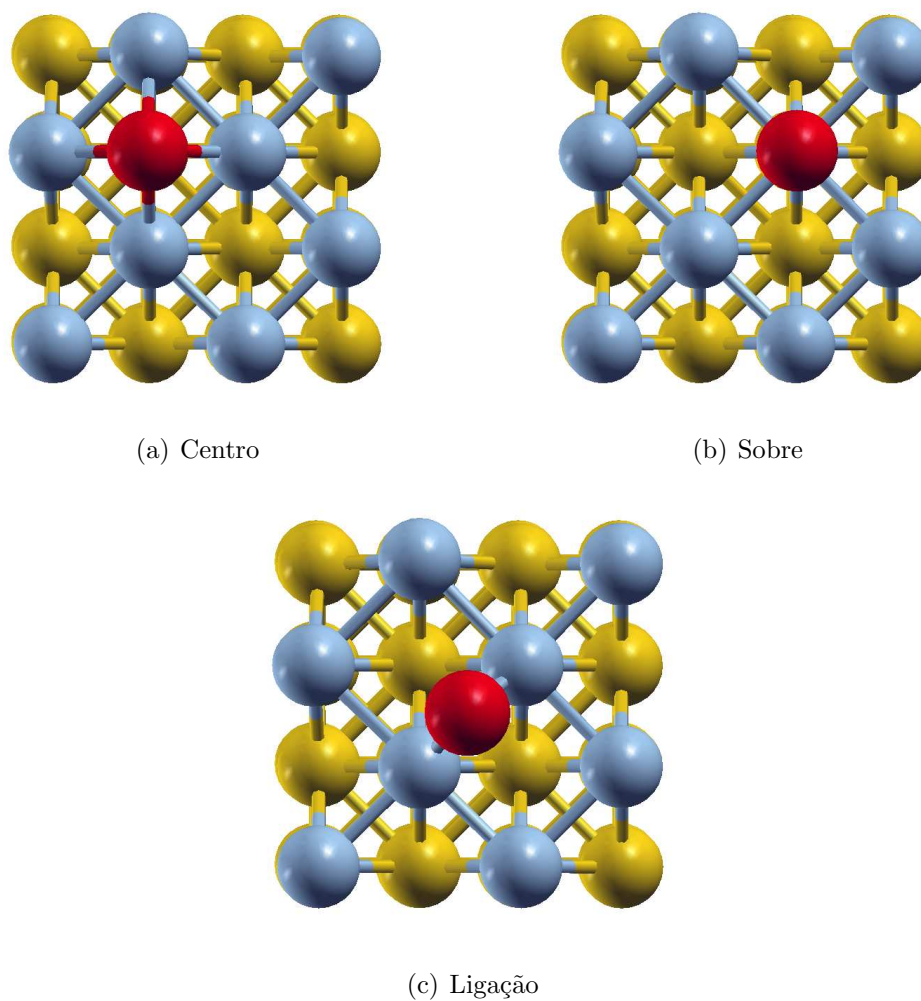


Figura 3.2: As três configurações iniciais para o cálculo da energia do estado fundamental do sistema, os átomos em amarelo indicam os átomos de Cu da camada imediatamente inferior à superfície, enquanto os azuis indicam os átomos de Cu da superfície e o em vermelho é o átomo de Fe adsorvido

Monômeros					
Configuração	$E_{Form}$ (eV)	$m_{tot}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{abs}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{Fe}$ ( $\mu_B/cel$ )	$d_{Fe-Cu}$ Å
Centro	1,85	3,06	4,31	3,31	2,44
Sobre	2,68	3,22	4,11	3,43	2,27

Tabela 3.1: Energia de Formação em eV, magnetização total, absoluta e no átomo de Fe em unidades de magneton de Bohr por célula e a distância entre o átomo de Fe e o plano de Cu da superfície para as configurações “centro” e “sobre”.

da posição mostrada na figura 3.2(c) para a configuração descrita na figura 3.2(a). Temos então que o sistema da figura 3.2(c) é um sistema instável, então vamos nos dedicar a estudar apenas os sistemas das figuras 3.2(a) e 3.2(b). A tabela 3.1 mostra a energia de formação do sistema em cada uma das duas configurações estáveis. A energia de formação do sistema agora é calculada com base na energia do sistema bulk do átomo adsorvido e na energia da superfície ainda sem a adsorção do átomo magnético.

$$E_{Form} = E_{tot} - [n\mu + E_{sup}], \quad (3.1)$$

onde  $n$  representa o número de átomos adsorvidos por célula unitária e  $\mu$  é o equivalente ao potencial químico do átomo adsorvido, que no nosso caso é a energia calculada para o caso bulk do átomo adsorvido.  $E_{sup}$  é a energia de formação da superfície ainda sem a adsorção do átomo magnético, ou seja, considerando apenas os planos de Cu e  $E_{tot}$  é a energia total para o sistema formado pela superfície mais o átomo adsorvido.

A energia de formação do sistema com o átomo de Fe adsorvido sobre o centro do quadrado é menor que a energia do sistema com o átomo adsorvido

sobre um dos átomos da superfície. A Configuração “centro” é mais estável por causa do número de primeiros vizinhos que o átomo adsorvido possui, e que pertencem à superfície, enquanto a configuração “sobre” possui apenas um primeiro vizinho, a configuração “centro” possui quatro, sendo portanto mais estável, já que não há outros átomos envolvidos na descrição do sistema.

A distância inicial, de 2,54 Å (valor calculado com base nos valores obtidos teoricamente via minimização de energia para os sistemas bulk do Cu e do Fe) entre o átomo de Fe e a superfície, após a relaxação estrutural passa a ser de 2,44 Å para o caso “centro” entre o átomo adsorvido e os seus primeiros vizinhos e de 2,27 Å para o caso “sobre”, distância que corresponde a distância entre o átomo adsorvido e a átomo que fica imediatamente abaixo dele, este átomo da superfície é deslocado um pouco para baixo.

O átomo de Fe tem em sua distribuição eletrônica 6 elétrons na camada  $3d$ , logo, pela regra de Hund, sabemos que 4 destes elétrons estão desemparelhados, tendo portanto uma magnetização de  $m_{Fe} = 4,0\mu_B$ , com a adsorção na superfície este valor cai para  $3,31\mu_B$  para o sistema “centro” e para  $3,43\mu_B$  para o sistema “sobre”, esta diminuição se deve ao fato que parte desta magnetização é perdida para a superfície e temos uma magnetização total maior para o sistema “sobre” graças a indução ser feita mais fortemente em apenas um dos átomos da superfície, também por isso temos uma magnetização absoluta, que é a soma dos módulos das magnetizações individuais dos átomos, maior que a magnetização total. Após a interação com a superfície parte da magnetização do átomo Fe induz também uma magnetização contrária nos átomos da superfície, por isso podemos ver na tabela 3.1 uma magnetização total menor que a magnetização do Fe.

Na figura 3.3 temos a Densidade de Estados (DOS, do inglês: *Density of States*) dos sistemas “centro” e “sobre”. A DOS projetada sobre o orbital  $d$  do



Fe foi multiplicada por um fator 12, para uma melhor visualização. Vemos que a magnetização é certamente devida ao orbital  $d$  do Fe, pois há uma diferença entre as densidades de estados projetadas sobre estes orbitais nas direções *up* e *down*, com a PDOS na direção *up* completamente preenchida e na direção *down* parcialmente preenchida, enquanto para o sistema como um todo temos a densidade de estados praticamente toda abaixo do nível de Fermi<sup>1</sup>. É possível também observar que os orbitais  $d$  do Cu estão todos abaixo do nível de Fermi, orbitais estes mais bem localizados que os demais, não contribuindo para a magnetização, já os orbitais  $sp$  estão bem espalhados, tendo portanto contribuição próximas à energia de Fermi, e são estes orbitais que sofrem maior influência dos orbitais  $d$  do Fe e tem portanto uma pequena magnetização.

Na figura 3.4 está representada graficamente a Densidade de magnetização do sistema, onde vermelho indica uma maior concentração de elétrons com spin para cima e azuis de spins para baixo. A Densidade de magnetização pode ser escrita na forma

$$m(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Nas figuras 3.4 é observado uma indução de magnetização contrária nos átomos da superfície porém podemos ver também uma magnetização de mesmo sinal que a do Fe abaixo do átomo de Cu, por isso temos uma contribuição tão pequena dos átomos de Cu para a magnetização total.

Uma comparação importante a ser feita é a da densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  do Fe adsorvido com a densidade de estados também do orbital  $d$  de apenas um átomo de Fe isolado. Vemos na figura

---

<sup>1</sup>Em todas as figuras da Densidade de Estados ajustamos o eixo das energias para que o nível de Fermi coincidissem com o zero da energia

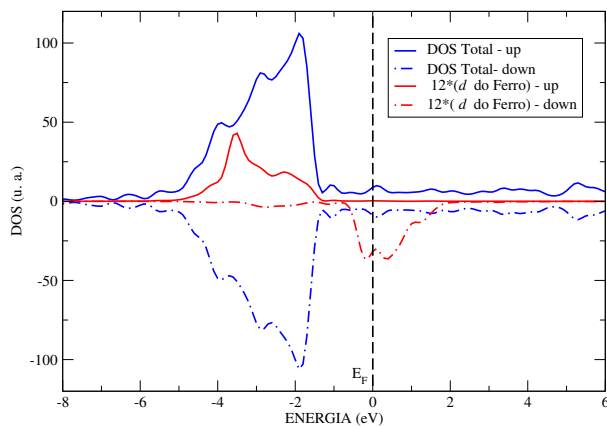
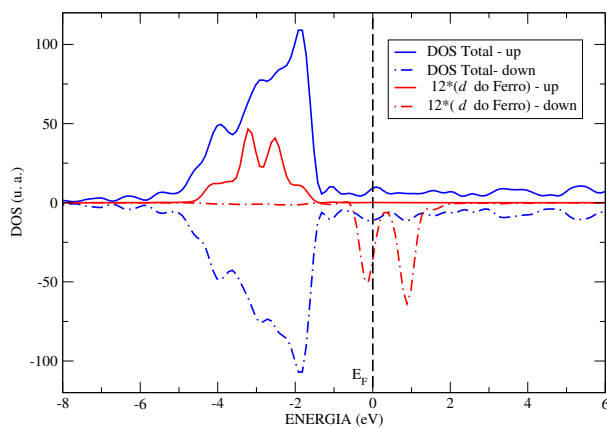
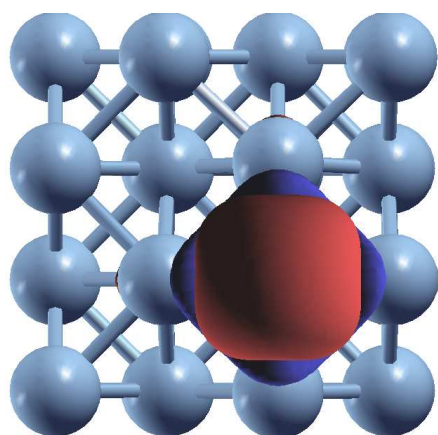
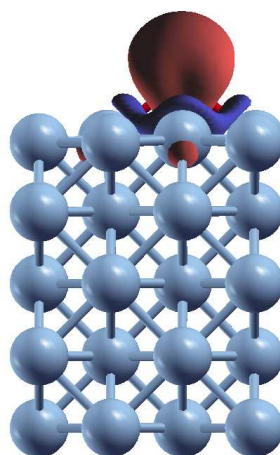
(a)  $d$  do Fe - Centro(b)  $d$  do Fe - Sobre

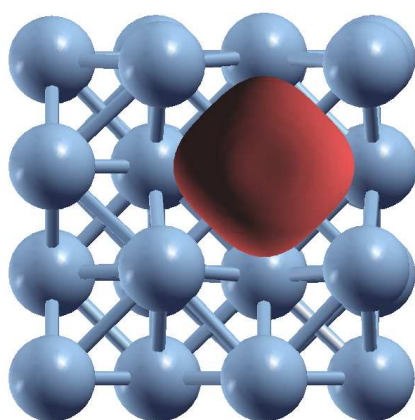
Figura 3.3: Densidade de Estados dos sistemas “centro” e “sobre” com o orbital  $d$  do Fe em destaque multiplicado por um fator 12



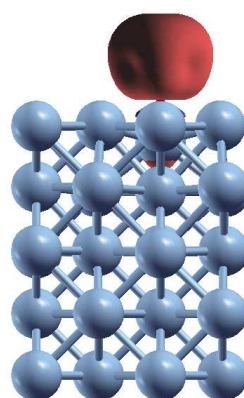
(a) Densidade de Magnetização - Centro



(b) Vista lateral - Centro



(c) Densidade de Magnetização - Sobre



(d) Vista lateral - Sobre

Figura 3.4: Densidade de magnetização, vermelho indica maior concentração de elétrons com spin majoritário, e azuis, maior concentração de spins minoritários, com uma isosuperfície de  $0,002\mu_B/bohr^3$

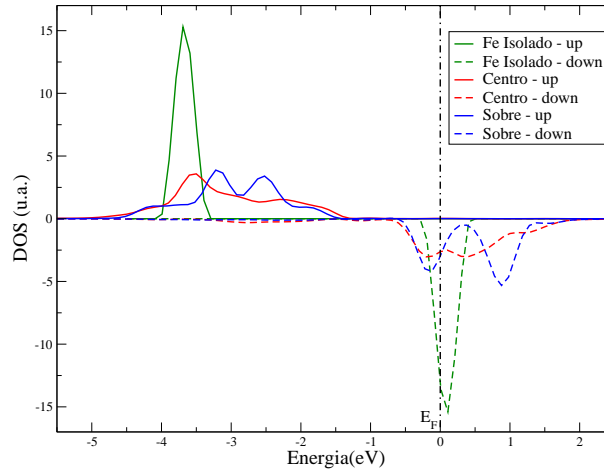


Figura 3.5: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe Isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes posições de adsorção na superfície metálica: “centro” e “sobre”.

3.5, que para um átomo de Fe isolado, a densidade de estados com picos bem definidos centrado nas energias dos orbitais  $d$ . Quando o átomo é adsorvido há uma hibridização com os orbitais  $sp$  dos átomos de Cu pois, como visto na figura 3.3, os orbitais  $d$  do Cu não contribuem para a magnetização pois estão todos abaixo do nível de Fermi. Também ocorre quebra da degenerescência dos orbitais  $d$  do Fe, que se deve ao fato da redução de simetria do sistema. A quebra de degenerescência é evidente pelo aparecimento de novos picos na densidade de estados em energias próximas a do sistema isolado.

Outro fator importante é a diminuição da diferença de energia entre os picos das densidades de estados projetadas sobre os orbitais  $d$  do Fe, quando este está adsorvido à superfície. Sabemos que o deslocamento relativo entre as densidades de estados de spins majoritários e spins minoritários é proporcional ao termo de Hubbard. Quando temos um sistema magnético, a banda correspondente aos spins majoritários tem um deslocamento de  $-Um/2$ , enquanto a de spins minoritários sofre um deslocamento de  $Um/2$ . Como  $U$

é essencialmente uma propriedade atômica podemos estimá-lo a partir do *splitting*  $\Delta$  entre as bandas, que deve ser igual a  $Um$ .

Como vimos, a magnetização do Fe isolado é de  $4,0 \mu_B$ , e temos uma distância entre os picos do Fe isolado de aproximadamente  $3,8 eV$ , o que nos faz estimar um valor de  $0,95 eV/\mu_B$  para  $U$ . No caso “centro” a magnetização cai para  $3,31 \mu_B$  e a distância entre as bandas é de aproximadamente  $3,3 eV$ , aqui já temos um valor para  $U$  de aproximadamente  $1,0 eV/\mu_B$  e no caso “sobre” a distância entre as bandas é de  $3,1 eV$ , e a magnetização do átomo de Fe é de  $3,43 \mu_B$ , com isso estimamos  $U = 0,9 eV/\mu_B$ . Estes valores para  $U$  têm uma diferença de no máximo  $5,6\%$  entre eles. Assim, podemos usar num cálculo parametrizado multi-orbital, o valor  $U = 1 eV$  para o Fe. De fato, Himpsel [49] compilou valores da razão  $\Delta/m$  para diversos metais de transição, oriundos de cálculos de primeiros princípios e de resultados experimentais, e encontrou que, para a maioria dos metais de transição,  $U \approx 1 eV$ .

Nos cálculos via Função de Green, a adsorção de um átomo na superfície é feita da seguinte forma: Primeiro vamos do espaço recíproco para o espaço real integrando a Função de Green no espaço  $k$  de uma superfície. Com isso, obtemos a Função de Green de um sítio sobre o qual adsorveremos o adatom e o termo de *hopping* entre este sítio da superfície e o átomo adsorvido é calculado via cálculos *ab initio*. Nos nossos cálculos usamos termo de *hopping*, assim como o potencial do termo de Hubbard constantes e ainda sem resultados dos cálculos *ab initio* e a estrutura estudada é uma cúbica simples, ainda sem levar em conta a estrutura do Cu que é FCC.

Fizemos, como um primeiro tratamento via modelo, o caso em que um átomo é adsorvido em uma superfície. A Função de Green do meio semi-infinito é descrita da forma vista pela equação 2.63 e com uma função de

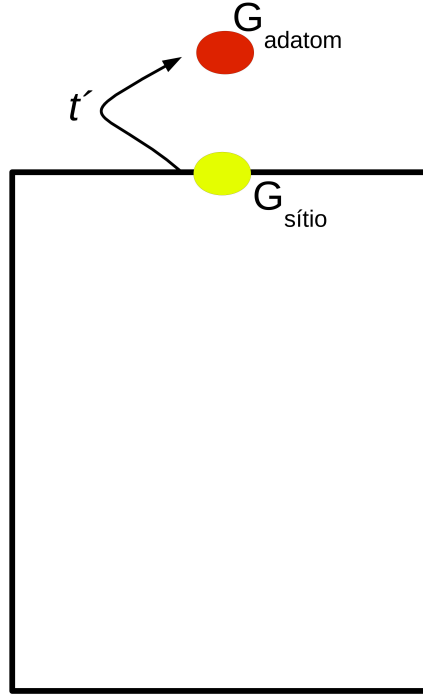


Figura 3.6: Átomo adsorvido à superfície, ligado a um sítio da superfície através de um *hopping* entre o adatom e este sítio, dado por  $t'$ .

Green inicial para o átomo adsorvido dada por

$$G_{ads}^{0\sigma} = \frac{1}{z - \sigma Um/2 - \epsilon_0} \quad (3.3)$$

Onde  $\sigma$  é  $+1$  ou  $-1$  para spins *up* e *down*, respectivamente.

Quando ligamos o átomo, antes isolado à superfície por um termo de *hopping* dado por  $t'$  temos novas funções de Green para a superfície e para o *adatom*. Com a Função de Green do *adatom* nesta nova situação determinamos a densidade de estados. Integrando a densidade de estados para spins *up* e *down*, temos o número de elétrons com spins nestas direções, usando

o vínculo de que o número de elétrons de valência é um número dado, podemos resolver esta equação para  $\epsilon_0$ , que representa o potencial local e com a subtração de  $N_{up}$  por  $N_{down}$ , temos uma nova magnetização, substituindo essa nova magnetização temos uma nova Função de Green para o átomo adsorvido e temos então uma equação auto-consistente para a magnetização. Um pequeno esquema pode ser visto na figura 3.6 para o cálculo da função de Green. A função de Green do sítio amarelo representa a integração da função de Green da superfície e ligamos à ele um átomo com função de Green com um termo de Hubbard através de um *hopping*  $t'$ , que está representado pelo sítio vermelho.

### 3.1 Dímeros

Como o sistema com energia mais baixa é o sistema com um átomo no Centro do quadrado formado pelos átomos da última camada, iremos a partir de agora estudar como algumas estruturas se comportam nesta situação.

O estudo dos dímeros é de fundamental importância, pois permite calcular o acoplamento de troca entre duas unidades magnéticas. Com os cálculos *ab initio* podemos estimar o acoplamento de troca através do cálculo da diferença de energia entre as configurações ferro e antiferromagnéticas. É possível, entretanto, expressar o acoplamento de troca em termos da variação do potencial termodinâmico do sistema devido à rotação relativa das magnetizações. Apresentaremos nesta dissertação uma forma de expressar a variação do potencial termodinâmico em termos das funções de Green do sistema, e a aplicaremos para os vários sistemas estudados. Neste caso descreveremos a estrutura eletrônica dos sistemas através de modelos parametrizados.

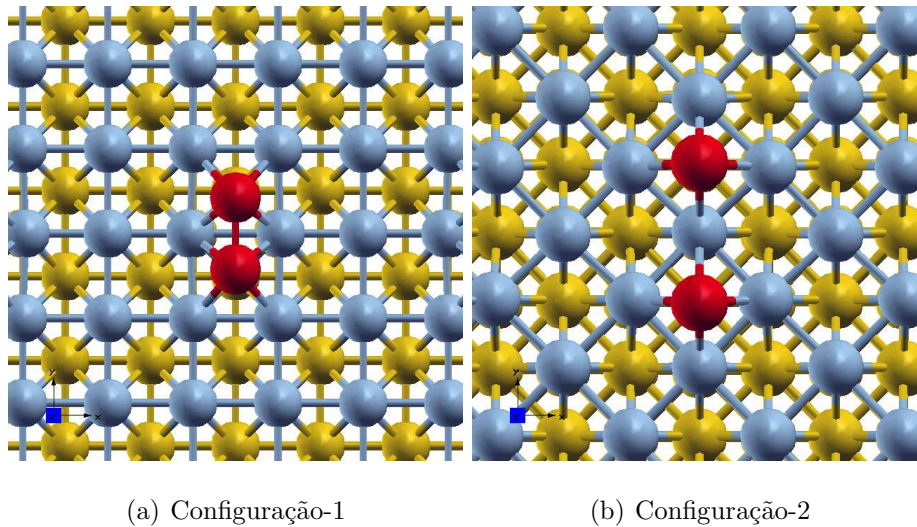


Figura 3.7: As duas posições onde o dímerno interage com distâncias equivalentes a distância de primeiros vizinhos dos átomos da superfície, 3.7(a), e a distância de um parâmetro de rede na figura 3.7(b).

Nos cálculos de primeiros princípios estudamos duas configurações iniciais para o dímerno, como mostrado na figura 3.7, todas elas usando uma célula unitária formada por 60 átomos de Cu e dois de Fe, e uma está rotacionada com relação à outra de  $45^\circ$ . Aumentamos a célula unitária para manter a distância entre dois dímeros suficientemente grande, de tal forma a não incluir a interação entre dímeros de células diferentes. O acoplamento de troca entre os átomos de Fe é de longo alcance, é possível que nosso cálculo de energia inclua também a interação entre átomos de Fe pertencentes a células unitárias distintas. O aumento da célula unitária é importante para se minimizar estes efeitos, que são indesejáveis.

Para os dois sistemas temos como resultado para os estados ferro e anti-ferromagnético o que é mostrado na tabela 3.2, para a energia de formação do sistema e para a magnetização absoluta, total e dos átomos de Fe. Do cálculo da energia de formação vemos que a configuração de menor energia é



<b>Dímeros</b>				
Configuração	$E_{Form}$ (eV)	$m_{tot}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{abs}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{Fe}$ ( $\mu_B/cel$ )
1 - FM	2,87	6.45	7.39	3,18
1 - AFM	3,37	0.00	7.60	3,25
2 - FM	3,16	6.36	7.54	3,22
2 - AFM	3,35	0.00	7.75	3,30

Tabela 3.2: Energia de Formação em  $eV$ , magnetização total, absoluta e de cada um dos átomos de Fe em unidades de um magneton de Bohr por célula para os sistemas formados por dímeros nas configurações 1 e 2 nos estados ferro e antiferromagnético.

aquela com estado ferromagnético para os dois casos e entre eles a preferência é de estar na configuração 1. Novamente temos uma diminuição da magnetização dos átomos de Fe quando comparada com a magnetização de um átomo isolado. Uma estimativa do acoplamento magnético pode ser obtida a partir da diferença de energia entre os estados ferro e antiferromagnético. Essa diferença de energia seria diretamente proporcional ao acoplamento de troca entre os momentos magnéticos se esta interação pudesse ser descrita por um Hamiltoniano efetivo de spins tipo Heisenberg. Isto não é verdade em geral. Para sistemas metálicos é comum encontrar situações em que termos de ordem mais alta no produto entre os spins são relevantes. Uma evidência de que o hamiltoniano de Heisenberg não descreve corretamente este sistema são os diferentes valores da magnetização nas configurações ferro e antiferromagnética. Mesmo assim, vamos estimar o valor do acoplamento com base num Hamiltoniano clássico tipo Heisenberg,

$$H = JS_1 \cdot S_2. \quad (3.4)$$

A energia do estado ferromagnético pode ser escrita como

$$E_{FM} = JS_1^{\uparrow\uparrow}S_2^{\uparrow\uparrow} \quad (3.5)$$

e a do estado antiferromagnético

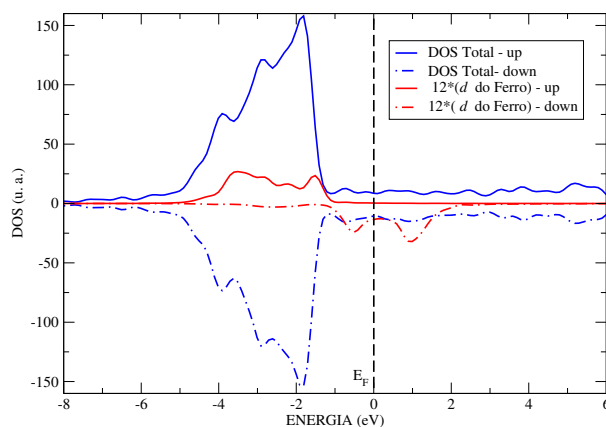
$$E_{AFM} = -JS_1^{\uparrow\downarrow}S_2^{\uparrow\downarrow} \quad (3.6)$$

Aqui  $S_i^{\uparrow\uparrow}$  e  $S_i^{\uparrow\downarrow}$  são os valores do spin do átomo, nas configurações ferro e antiferromagnética, respectivamente. Assim:

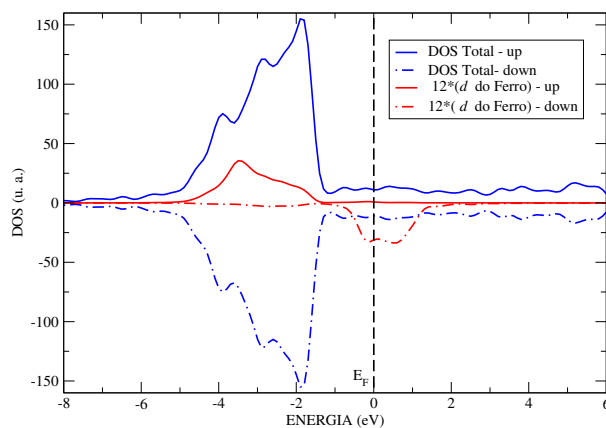
$$J = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{S_1^{\uparrow\uparrow}S_2^{\uparrow\uparrow} + S_1^{\uparrow\downarrow}S_2^{\uparrow\downarrow}} \quad (3.7)$$

Então para a configuração 1 temos uma estimativa para o acoplamento magnético que está em torno de  $-24 \text{ meV}$ , da mesma forma para a configuração 2 temos uma estimativa de  $-9,0 \text{ meV}$  para o acoplamento, estes valores são negativos o que nos indica um acoplamento preferencialmente ferromagnético e maior para o caso 1, que tem uma distância menor entre os átomos de Fe. Podemos ver que esta estimativa é razoável, haja visto que a diferença da magnetização entre as configurações ferro e antiferromagnética nos sistemas 1 e 2 está por volta de  $0,07\mu_B/cel$ . Este valor, quando elevado ao quadrado, nos retorna uma contribuição muito pequena e portanto o erro é muito pequeno.

Nas figuras 3.8 e 3.9 estão as DOS totais juntamente com as densidades de estados projetadas sobre o orbital  $d$  de um dos átomos magnéticos adsorvidos, pois o outro é equivalente, inclusive o com polarização de spin invertida, que terá apenas o sinal trocado para a densidade de estados quando comparado com o outro átomo, ou seja, a DOS para o spin *up* de um dos átomos é equivalente a do spin *down* do outro. Novamente vemos que o orbital  $d$  do Fe é o que dá maior contribuição para a magnetização total do sistema, porém há

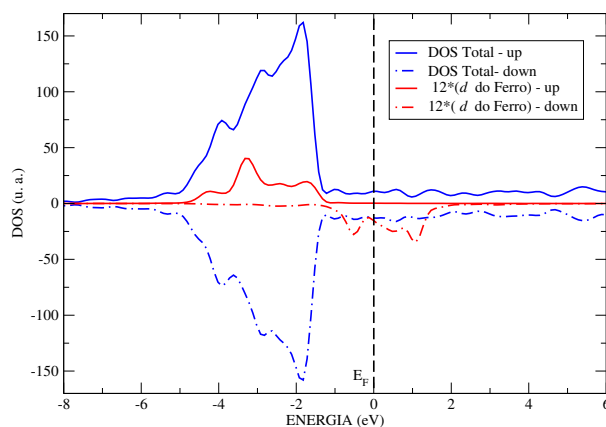


(a) PDOS - Fe - FM

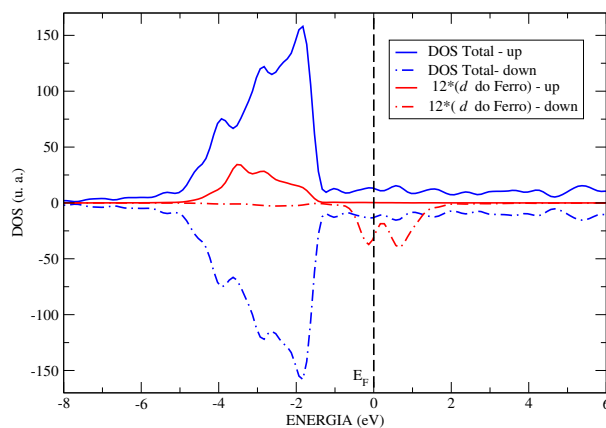


(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.8: Densidade de Estados do sistema na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  do Fe multiplicada por um fator 12.



(a) PDOS - Fe - FM



(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.9: Densidade de Estados do sistema na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  de um dos ferros multiplicada por um fator 12.

também uma polarização nos átomos da superfície que são primeiros vizinhos dos átomos de Fe, porém não são tão significativas para a magnetização total.

Nas figuras 3.8 e 3.9 é possível observar ainda que os orbitais  $d$  do Cu estão localizados abaixo do nível de Fermi. Enquanto que os orbitais  $sp$  hibridizado dos átomos de Cu que é bem estendido e também têm contribuições para energias próximas do nível de Fermi e no nível de Fermi, assim como o orbital  $d$  do Fe, a contribuição dos orbitais  $d$  do Cu estão completamente preenchidos bem abaixo do nível de Fermi.

Se observarmos o comportamento estrutural do nosso sistema, vamos ver um deslocamento de suas posições iniciais significativo. Na configuração 1 os átomos passam a ocupar uma distância à superfície de 2,47Å e 2,48 Å, para os casos ferro e antiferromagnético respectivamente, distância esta que é um pouco maior que no sistema com apenas um átomo adsorvido na configuração “centro”, que é de 2,44 Å. No sistema 2 os átomos de Fe descem mais um pouco e ficam a apenas 2,36 Å para a configuração ferromagnética e 2,39 Å para a antiferromagnética, e agora menor que a distância do caso com apenas um átomo isolado. Na tabela 3.3, estão compilados estes valores e contém também a distância entre os átomos que foram adsorvidos.

É interessante comparar também o comportamento da Densidade de Estados projetada sobre o orbital  $d$  do Fe de um dos átomos do dímero, lembrando que são equivalentes, com a densidade de estados de um átomo de um dímero na distância de primeiros vizinhos do Fe. Podemos ver este comparativo para o caso ferromagnético em todas estas configurações na figura 3.10 e para o caso antiferromagnético na figura 3.11.

Fica claro que a degenerescência do orbital  $d$  é quebrada novamente, e que a faixa de energia em que antes estava localizada a densidade de estados do orbital  $d$  de um dos átomos de um dímero isolado é agora alargada,

Dímeros		
Configuração	Dist. - átomos (Å)	Dist. ao plano (Å)
pos.1 - FM	2,19	2,47
pos.1 - AFM	2,54	2,48
pos.2 - FM	2,25	2,36
pos.2 - AFM	3,13	2,39

Tabela 3.3: Distâncias ao plano e entre si dos átomos adsorvidos no caso dímero nas duas configurações e nos estados ferro e antiferromagnético.

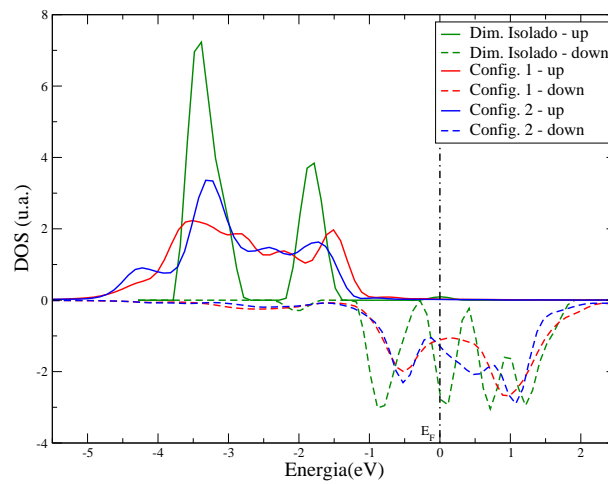


Figura 3.10: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um dímero isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de dímeros no caso ferromagnético.

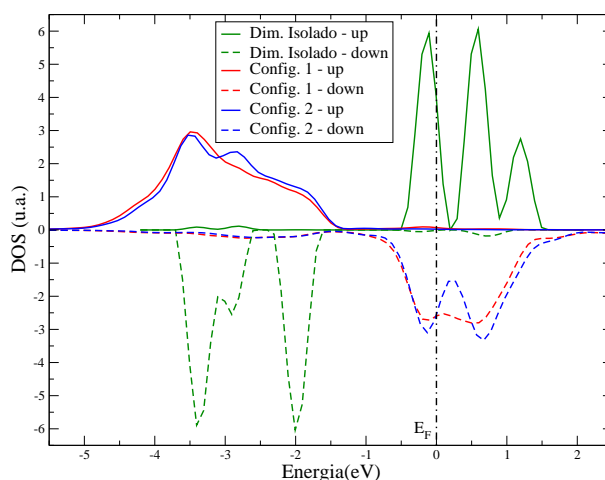


Figura 3.11: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um dímero isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de dímeros no caso antiferromagnético.

certamente por causa da quebra da simetria dos orbitais quando colocados sobre a superfície. Além disso, também é notado um deslocamento dos picos que caracterizam estas densidades de estados, fazendo com que as faixas de energia para os sistemas *up* e *down* fiquem mais afastadas.

Nas figuras 3.12 e 3.13 é possível observar a densidade de magnetização de spin nas configurações 1 e 2 nos estados ferro e antiferromagnético. Nessas figuras ficam claras as contribuições para a polarização dos sistemas ferro e antiferromagnéticas para a magnetização total, vemos que quando há um acoplamento antiferromagnético a polarização induzida é muito mais significativa nos átomos laterais, ou seja, que são primeiros vizinhos de apenas um dos átomos adsorvidos, porém na configuração ferromagnética há uma grande polarização de spin nos átomos que são primeiros vizinhos de ambos os átomos. Isso, como era de se esperar, é devido à indução magnética, que no caso antiferro é preferencialmente aplicada sobre o outro átomo de Fe, ou seja, toda indução magnética vai ser feita nos átomos vizinhos que pertencem

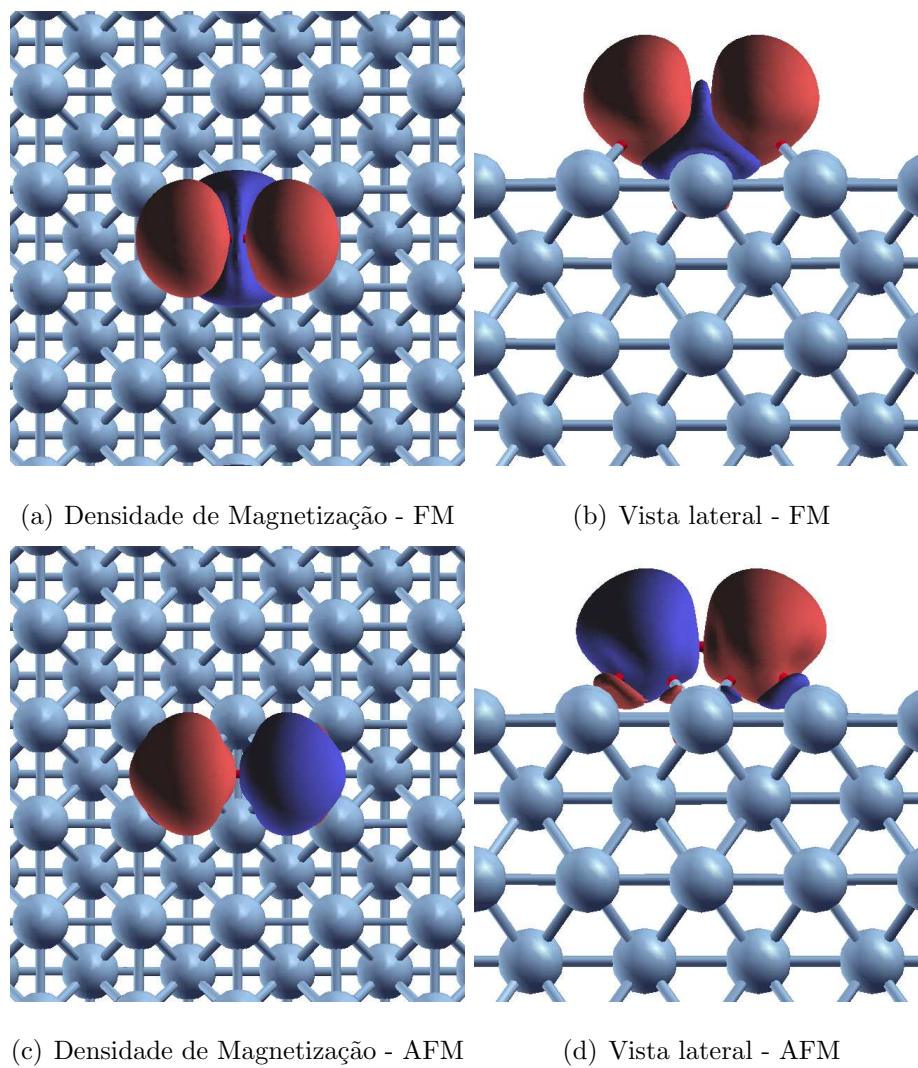


Figura 3.12: Densidade de magnetização que indica a diferença da concentração de elétrons com spins para cima menos com spin para baixo, na configuração 1 dos dímeros nos estados ferro e antiferromagnético, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$ .



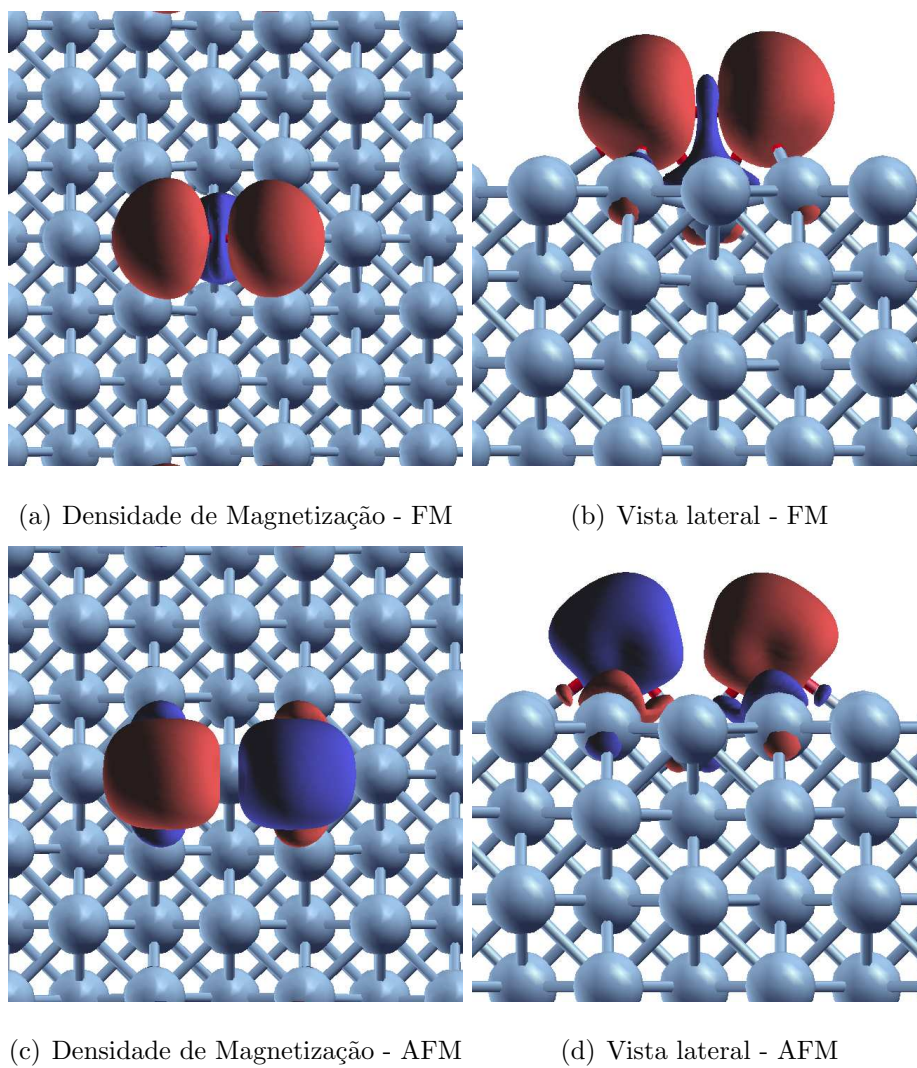


Figura 3.13: Densidade de magnetização que indica a diferença da concentração de elétrons com spins para cima menos com spin para baixo, na configuração 2 dos dímeros nos estados ferro e antiferromagnético. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$ .

a superfície, mas também no átomo de Fe, que fica mais próximo após a relaxação estrutural. Já no caso ferromagnético esta indução será feita apenas na superfície, já que o outro átomo de Fe tem a mesma polarização que o primeiro, tendo portanto uma maior polarização dos átomos que são vizinhos simultâneos dos dois átomos graças à indução dos dois átomos adsorvidos, o que não acontece no caso antiferromagnético, enquanto um dos átomos induz uma polarização com spin *up* o outro induz uma polarização com spin *down*.

### 3.1.1 Cálculos Parametrizados

No tratamento via modelo de Ligações Fortes, a função de Green do último plano acrescido à superfície pode ser integrada para representar dois sítios, sobre os quais vão ser adsorvidos os átomos do dímero. Um sistema com comportamento já conhecido é formado por planos magnéticos separados por espaçadores não-magnéticos, muito estudado principalmente na década de 90 com o advento da Magnetoresistência Gigante, pois este foi o primeiro candidato a ser um dispositivo que funcionaria a partir deste fenômeno. Vamos analisar primeiro este sistema para depois nos concentrarmos no nosso problema original, que é o dímero.

Um esquema gráfico da situação que iremos estudar pode ser visto na figura 3.14. Um dos planos está enterrado e o outro adsorvido sobre a superfície. O acoplamento está sempre em unidades de  $t$ .

Para o termo *hopping*, tanto entre camadas não-magnéticas como entre camada magnética e camada não-magnética, foi considerado  $t = t' = 1,0$  e todos os outros parâmetros foram mantidos,  $N = 1, 2$  e  $U = 10, 0$ , aproximação de um orbital por sítio e descrevemos uma rede quadada no qual a direção de crescimento é a (100). Do cálculo auto-consistente é tirada a magnetização e o potencial local que serão usados como parâmetros para o

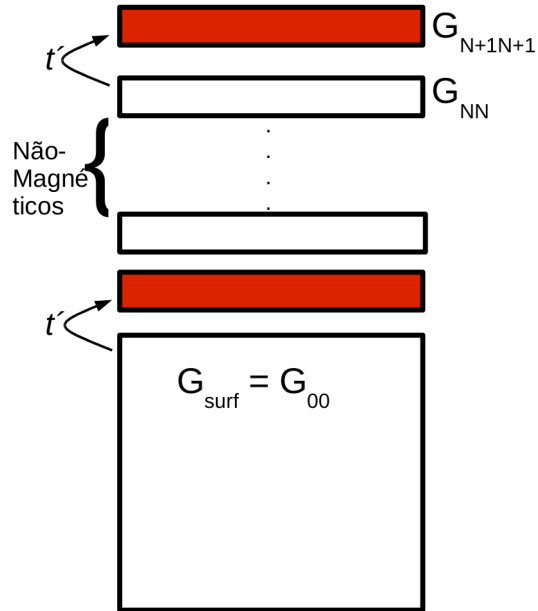


Figura 3.14: Dois planos magnéticos separados por N camadas de metais não-magnéticos.

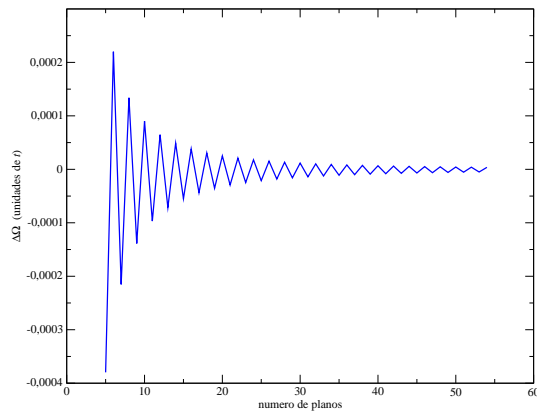


Figura 3.15: Acoplamento magnético em função da quantidade de planos não-magnéticos entre os dois planos

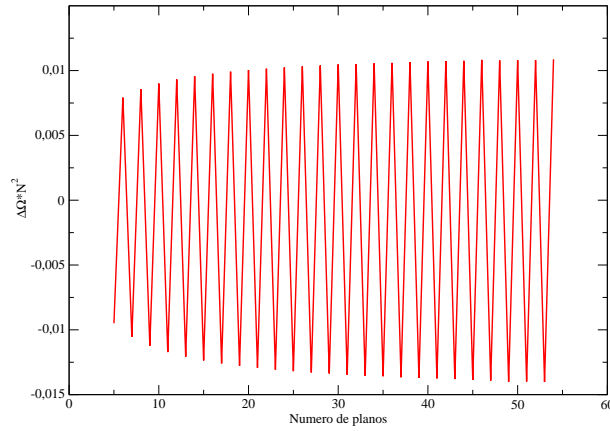


Figura 3.16: Comportamento assintótico do acoplamento como função da quantidade de espaçadores não-magnéticos entre os dois planos

cálculo do acoplamento. Foi obtido para o acoplamento magnético a figura 3.15 e o decaimento do acoplamento como função do número de espaçadores não-magnéticos pode ser observado na figura 3.16.

A partir da figura 3.16, observa-se que o acoplamento magnético tem um comportamento assintótico que varia com  $N^{-2}$ . Este comportamento se deve ao fato de termos uma integração no espaço recíproco nas direções  $x$  e  $y$ , para o cálculo da função de Green usada para se calcular o acoplamento magnético entre os planos e também pela integração sobre a energia na equação 2.83. Cada integral contribui com um termo de  $1/N^{1/2}$  para o caso da soma em  $k$ , já que esta soma pode ser fatorada da integral do acoplamento, enquanto a soma em energia contribui com um decaimento de  $1/N$  [50].

Para o caso do dímero foi montado um esquema que pode ser observado na figura 3.17. Temos uma função de Green para a superfície que pode ser integrada via transformada de Fourier inversa e com isso temos a função de Green de um sítio. Fizemos a função de Green em um sítio igual a do outro sítio e a função de Green que conecta os dois sítios também pode ser

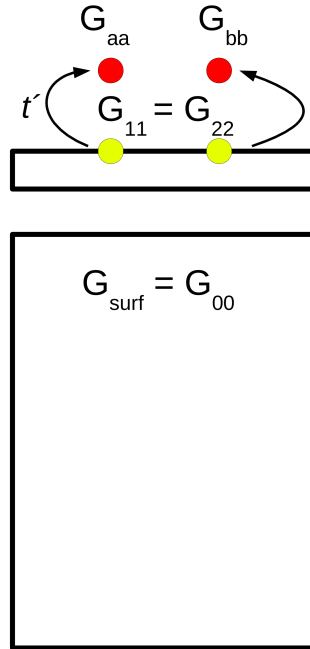


Figura 3.17: Adsorção de dois átomos sobre sítios da superfície, a função de Green dos dois sítios é a mesma e conseqüentemente a dos dois átomos adsorvidos.

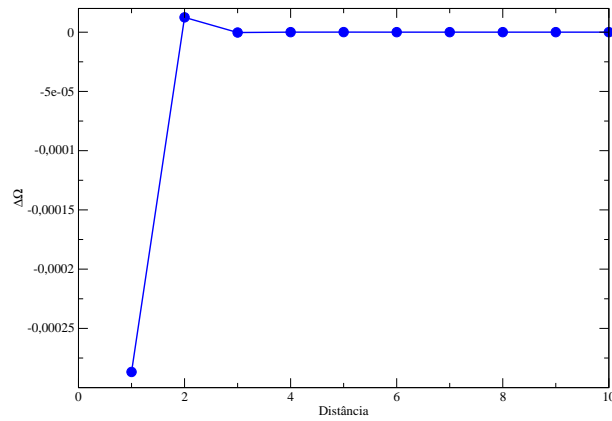


Figura 3.18: Acoplamento magnético como função da distância entre os átomos em unidades do parâmetro de rede do material da superfície

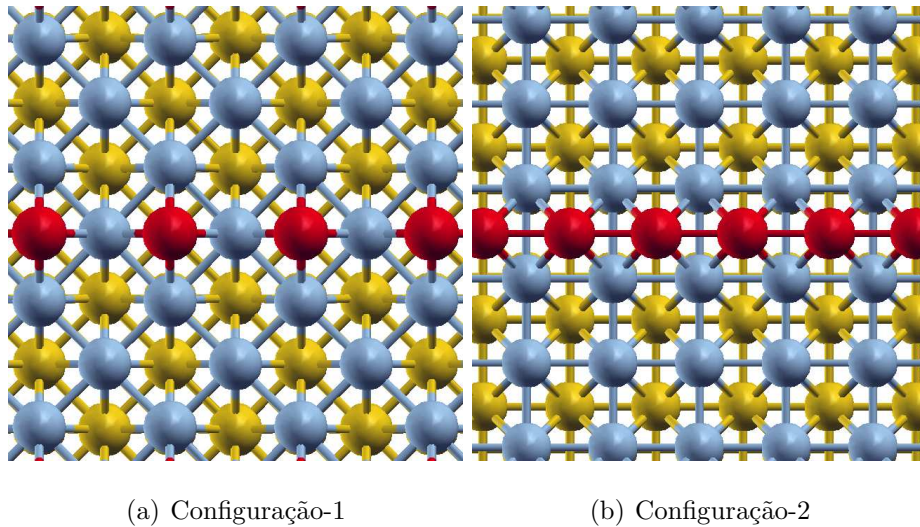


Figura 3.19: As duas posições onde o nanofio interage com distâncias equivalentes ao parâmetro de rede da superfície, 3.19(a), e a distância de primeiros vizinhos também do material da superfície, 3.19(b).

determinada pela transformada de Fourier inversa. Na figura 3.18 está o acoplamento magnético em função da distância que separa os dois átomos na superfície. Esta distância está em unidades do parâmetro de rede do material de que é feita a superfície.

É possível observar um decaimento muito grande do acoplamento com a distância, sendo numericamente nulo após atingir o comportamento assintótico.

## 3.2 Nanofios

O outro sistema que tratamos foi um nanofio infinito adsorvido à superfície. Neste caso também há a possibilidade de se obter duas configurações iniciais para o sistema, como mostrado na figura 3.19, na primeira usamos uma célula unitária de apenas 40 átomos de Cu e dois de Fe e usamos o

Nanofio				
Posição	$E_{form}$ (eV)	$m_{tot}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{abs}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{Fe}$ ( $\mu_B/cel$ )
pos.1 - FM	3,50	6,70	7,97	3,30
pos.1 - AFM	3,53	0,00	7,69	3,30
pos.2 - FM	5,10	13,00	14,73	3,18
pos.2 - AFM	5,81	0,00	14,13	3,13

Tabela 3.4: Energia de Formação em  $eV$ , magnetização total, absoluta e de cada um dos átomos de Fe em unidades de um magneton de Bohr por célula, para as duas configurações de nanofios nos dois estados ferro e anti-ferromagnético.

artifício das condições periódicas de contorno para descrever o fio infinito, enquanto na segunda configuração foi utilizada uma célula unitária de 60 átomos de Cu e 4 de Fe, e novamente uma figura está rotacionada com relação à outra de  $45^\circ$ . Fizemos também o cálculo para o caso ferro e para o caso antiferromagnético. Resultados para a energia de formação e magnetizações absoluta e total podem ser vistos na tabela 3.4. Vemos que os dois sistemas na configuração ferromagnética têm menor energia, sendo, portanto, a configuração preferencial, comparando as duas configurações relativas à posição, a configuração 1 é a de menor energia. Os valores para a magnetização total e absoluta são maiores para a configuração 2 pois temos mais átomos de Fe por célula unitária.

Novamente, a configuração ferromagnética para os dois sistemas, e entre as duas configuração, a configuração 1 é a que tem menor energia. Fazendo uma estimativa para o acoplamento, como feito para o caso dos dímeros temos para a configuração 1,  $J = -1,4 \text{ meV}$  e para a configuração 2,  $-36 \text{ meV}$ . O

acoplamento continua maior quando os átomos estão a distância de primeiros vizinhos e menor quando aumentamos a distância para um parâmetro de rede. Não diferentemente do caso dos dímeros, este valor para o  $J$  é apenas uma estimativa para o acoplamento.

Um comparativo com a densidade de estados projetada sobre os orbitais  $d$  dos átomos magnéticos multiplicados por um fator 12 é observado nas figuras 3.20 e 3.21. Podemos observar a localização do orbital  $d$  do Fe com relação ao nível de Fermi, todos os orbitais  $d$  do Cu estão abaixo do nível de Fermi, enquanto o  $sp$  híbrido está estendido em uma grande faixa de energia. É certo que a magnetização é claramente devida ao orbital  $d$  dos átomos magnéticos, porém uma parte, não tão expressiva pode ser observada nos átomos da camada mais externa da superfície.

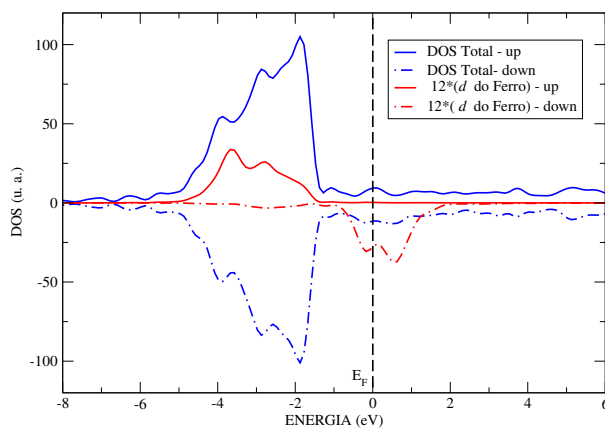
Quanto à distância ao plano, o nanofio se aproxima do plano se comparado à distância inicial, e passa a estar a uma distância de 2,43 Å para o caso ferromagnético na configuração 1 e de 2,45 Å no caso antiferromagnético, valores estes que não diferem muito do caso ‘centro’. Já na configuração 2 temos 2,51 Å para o caso ferromagnético também 2,50 Å após a relaxação, o que caracteriza um maior afastamento da superfície se comparado ao sistema quando na configuração 1.

Conforme já foi discutido anteriormente para outros sistemas, a densidade de estados por átomo do fio adsorvido é bastante diferente da PDOS do fio isolado, como pode ser visto nas figuras 3.22 e 3.23. Isso se deve claramente à hibridização com os orbitais  $sp$  dos átomos de Cu da superfície.

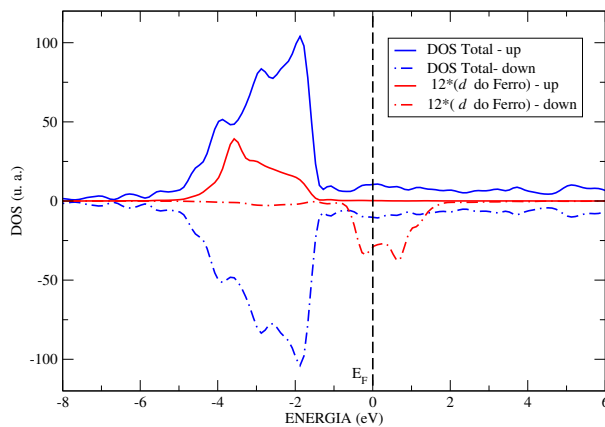
A densidade de carga com polarização de spin pode ser observada nas figuras 3.24 e 3.25, onde a parte vermelha indica maior densidade de spins polarizados com spin para cima e azuis com spins para baixo.

É possível observar, nos átomos da superfície que estão bem próximos



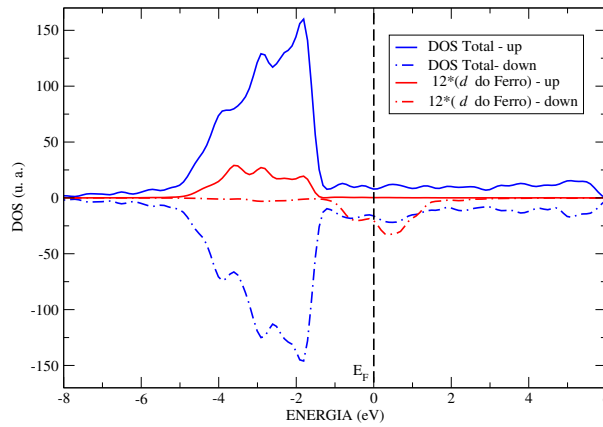


(a) PDOS - Fe - FM

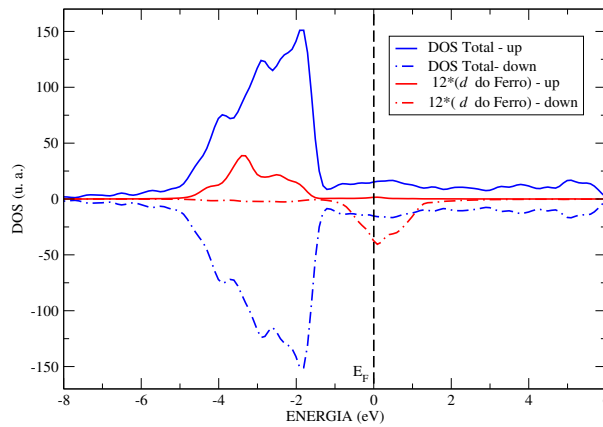


(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.20: Densidade de Estados do sistema na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  do Fe multiplicada por um fator 12, na configuração 1 do nanofio.

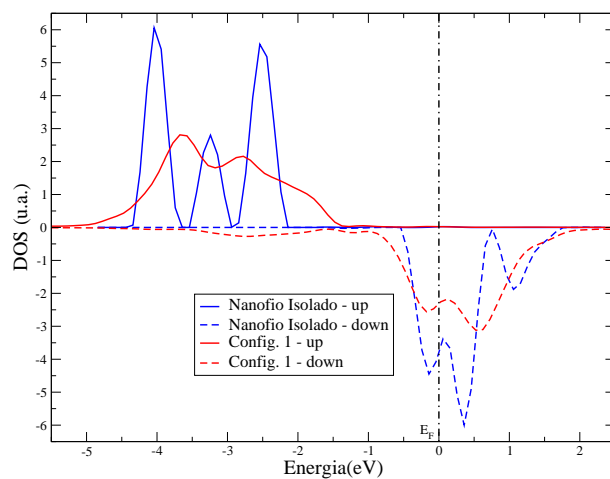


(a) PDOS - Fe - FM

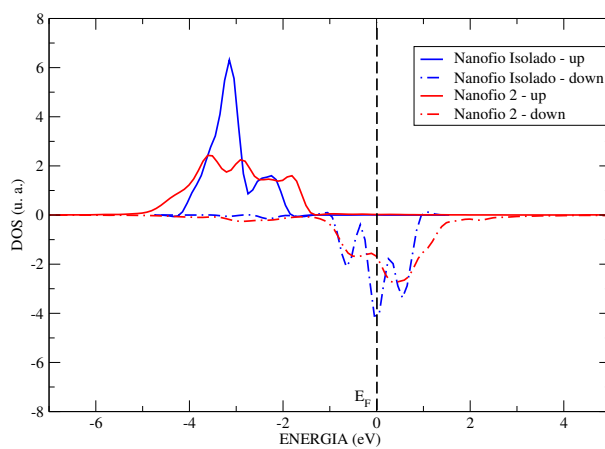


(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.21: Densidade de Estados do sistema na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético, comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  de um dos ferros multiplicada por um fator 12, na configuração 2 do nanofio.

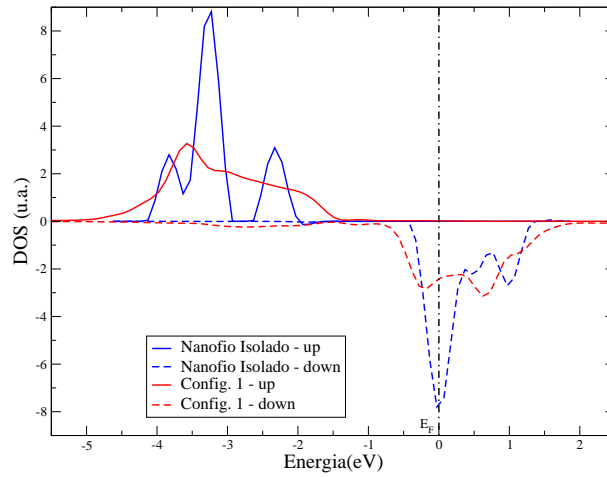


(a) Configuração 1-FM

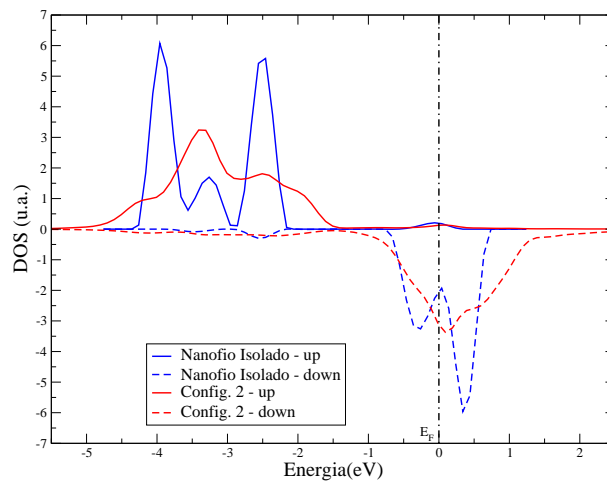


(b) Configuração 2-FM

Figura 3.22: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um fio isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de nanofios no caso ferromagnético.



(a) Configuração 1-AFM



(b) Configuração 2-AFM

Figura 3.23: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um fio isolado com o orbital  $d$  do Fe nas diferentes configurações de nanofios no caso antiferromagnético.

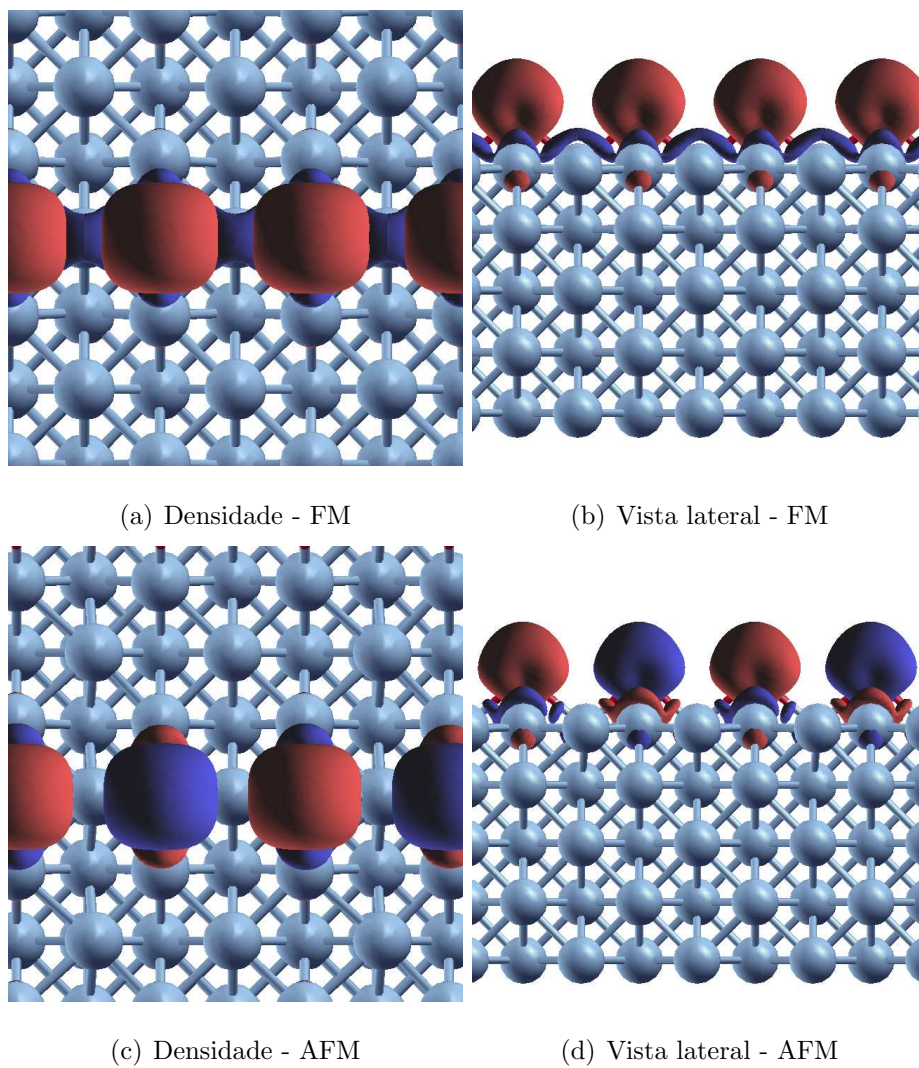


Figura 3.24: Densidade de Magnetização, na configuração 1 nos estados ferro e antiferromagnético do nanofio 1, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$

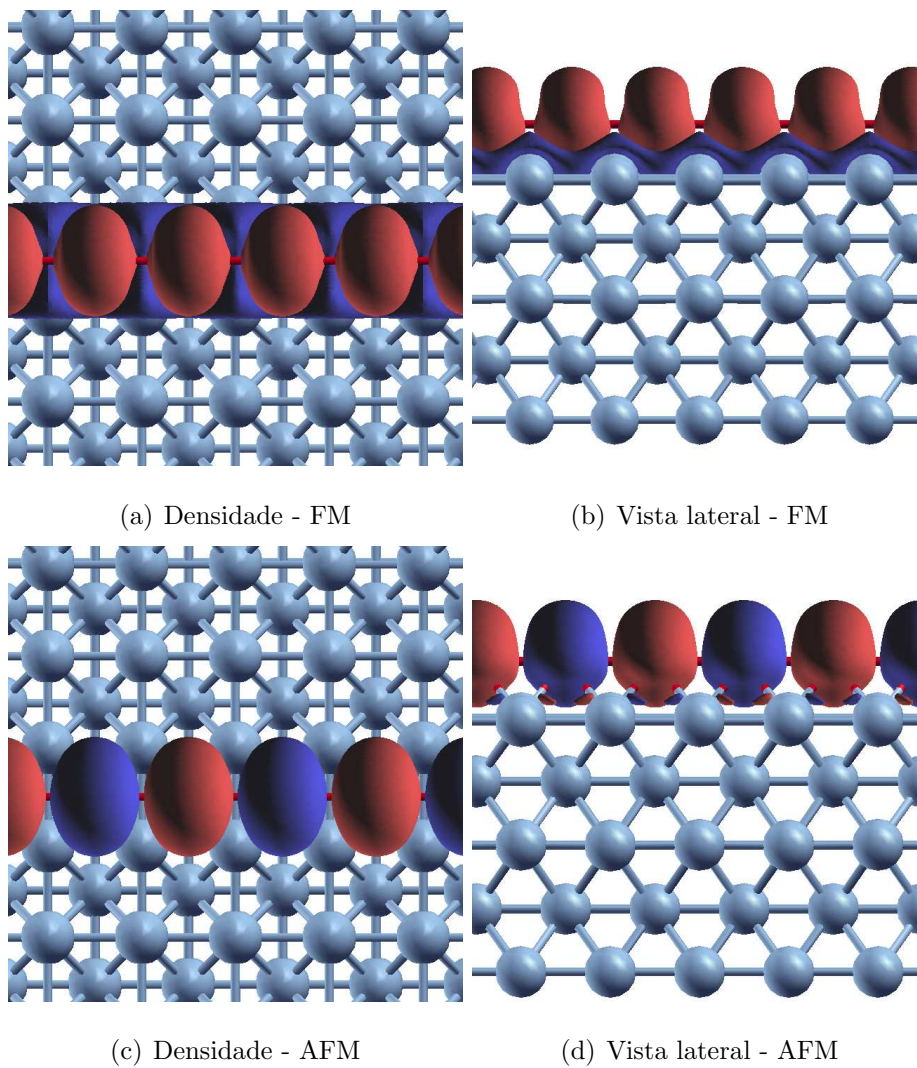


Figura 3.25: Densidade Eletrônica, na configuração 2 nos estados ferro e antiferromagnético do nanofio2, respectivamente. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$

ao nanofio, ou seja, seus primeiros vizinhos, uma grande concentração de densidade de magnetização de sinal oposta a dos fios que têm configuração ferromagnética, esta indução magnética é maior nos átomos de Cu que estão na direção ao longo do fio, estes átomos de Cu são vizinhos de dois átomos de Fe pertencente ao fio simultaneamente. Na Configuração AFM, vemos que há uma magnetização também dos átomos da superfície que são vizinhos dos átomos de Fe, mas que estão numa direção perpendicular a do crescimento do fio. Já nas configuração 1 e 2 antiferromagnéticas, os átomos que são primeiros vizinhos dos átomos do Nanofio apresentam uma densidade de magnetização de sinal contrário à do átomo mais próximo, o que na Configuração 2 não é muito relevante, pois os átomos da superfície são vizinhos de dois átomos de Fe ao mesmo tempo, ou seja, ela sofre uma indução magnética com determinado sinal em um dos lados, enquanto que do outro lado do átomo há uma indução de sinal oposto.

### 3.3 Átomos magnéticos enterrados

Outro tipo de sistema que estudamos é composto por átomos magnéticos “enterrados” no substrato, ou seja, localizados em um dos planos da superfície e com átomos magnéticos adsorvidos à superfície. Estudamos a princípio dois casos simples, um com um átomo de Fe substituindo um dos átomos da superfície de Cu, átomo este que se localiza bem abaixo do átomo adsorvido, e o outro, com sistema onde um plano inteiro de Cu é substituído por um plano de Fe. Em todos estes cálculos usamos a mesma célula unitária inicial com a descrição da superfície feita por um conjunto de 40 átomos e um átomo adsorvido.

Nos dois casos, os orbitais  $d$  do Fe continuam a ocupar a mesma faixa de

energia que nos sistemas estudados anteriormente, porém para o caso antiferromagnético é possível ver uma maior extensão na faixa de energia para a densidade de estados do átomo substitucional, isso pode ser explicado, já que ele tem mais átomos de Cu como primeiros vizinhos e esta interação provoca uma hibridização maior nos seu orbitais  $d$ , quebrando a degenerescência de forma significativa.

### 3.3.1 Átomo substitucional

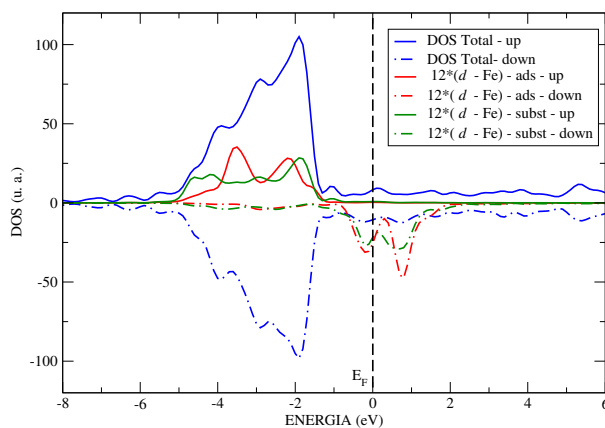
O primeiro caso estudado, é o caso em que o átomo está exatamente abaixo do átomo adsorvido e que pertence à segunda camada da superfície é substituído por um átomo de Fe.

Comparando os orbitais  $d$  do Fe do sistema em questão com o orbital  $d$  de um átomo de ferro isolado obtemos a figura 3.27. Nesta figura fica mais clara a influência dos átomos da superfície no novo comportamento da densidade de estados nestes orbitais  $d$  dos dois átomos de Fe estudados.

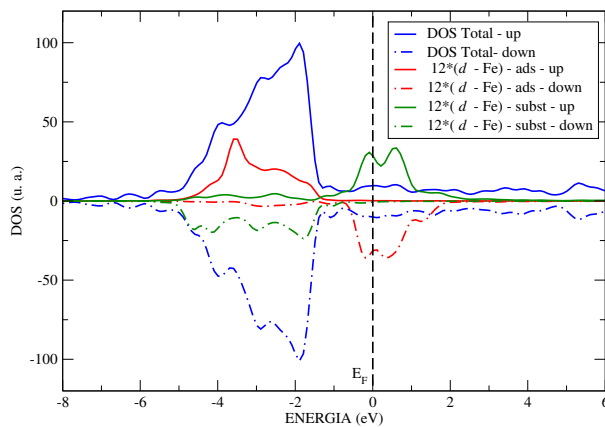
De maneira análoga aos sistemas estudados anteriormente, comparamos a densidade de estados projetada sobre o orbital  $d$  dos dois átomos de Fe com a DOS total, para o primeiro caso e o resultado pode ser visto na figura 3.26, para os casos ferro e antiferromagnético.

Neste sistema, após a relaxação é notado o deslocamento do átomo substitucional para cima e do átomo que foi adsorvido para baixo, passando a distância entre os dois átomos de Fe a ser de 2,99 Å, o átomo adsorvido passa a ter uma distância de 2,39 Å para o seu primeiro vizinho da superfície, isto para o caso ferromagnético. Já no caso antiferromagnético temos 3,25 Å para a distância entre os átomos de Fe e de 2,44 Å do átomo adsorvido para o átomo vizinho. Novamente, temos um caso que o estado antiferromagnético apresenta uma distância maior que o caso ferromagnético entre os átomos





(a) PDOS - Fe - FM



(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.26: Densidade de Estados do sistema com um átomo de Fe enterado imediatamente abaixo do átomo adsorvido comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  dos dois átomos de Fe, multiplicada por um fator 12.

Átomos enterrados					
Posição	$E_{form}$ (eV)	$m_{tot}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{abs}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{Fe1}$ ( $\mu_B/cel$ )	$m_{Fe2}$ ( $\mu_B/cel$ )
Subst- FM	2,37	5,81	7,56	2,83	3,19
Subst-AFM	2,51	0,25	7,53	2,87	3,25
Plano - FM	4,05	24,51	29,27	21,8	3,25
Plano - AFM	4,46	18,17	28,84	21,8	3,38

Tabela 3.5: Energia de Formação em  $eV$ , magnetização total, absoluta e dos átomos de Fe, o 1 representa o átomo adsorvido ou a magnetização do plano enterrado e o 2 do átomo adsorvido, em unidades de um magneton de Bohr por célula.

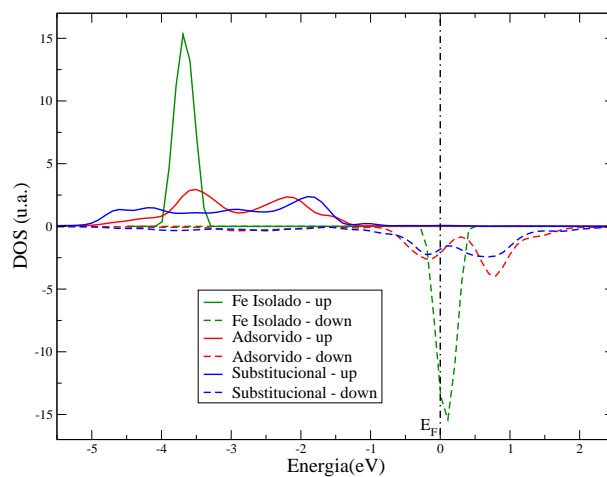
magnéticos.

É possível analisar também a densidade de magnetização na figura 3.28 para os casos ferro e antiferromagnético. Vemos que há uma maior influência na densidade de magnetização nos átomos que são vizinhos simultâneos dos dois átomos de Fe, tivemos porém uma contribuição maior do átomo substitucional na indução nos átomos de Cu, tendo portanto uma diminuição na sua magnetização mais significativa do que do átomo adsorvido, podemos ver isso na tabela 3.5. Isto se deve ao fato do átomo que foi adsorvido interagir com menos átomos que o átomo que foi enterrado.

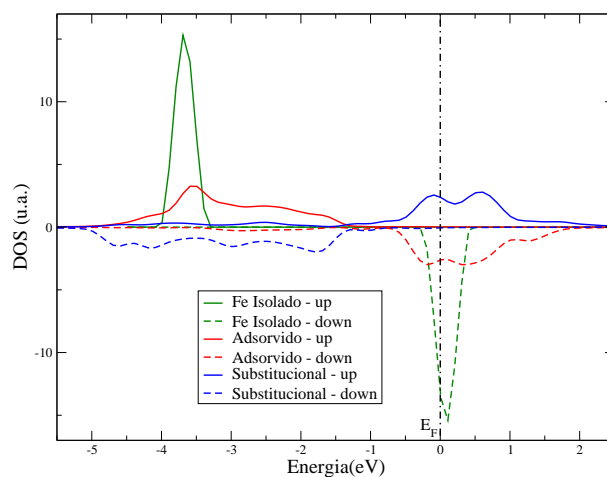
### 3.3.2 Plano magnético enterrado

No outro caso, um dos planos de Cu é substituído inteiramente por um plano de Fe. Analisando os resultados que se seguem na tabela 3.5, temos um comparativo para os dois sistemas, nos estados ferro e antiferromagnético.

No caso com um átomo substitucional temos dois átomos por célula



(a) FM



(b) AFM

Figura 3.27: Comparação entre o orbital  $d$  de um átomo de Fe isolado com o orbital  $d$  dos dois átomos de Fe nas configurações ferro e antiferromagnética no caso com um átomo magnético substituindo um átomo da superfície, localizado imediatamente abaixo do átomo adsorvido.

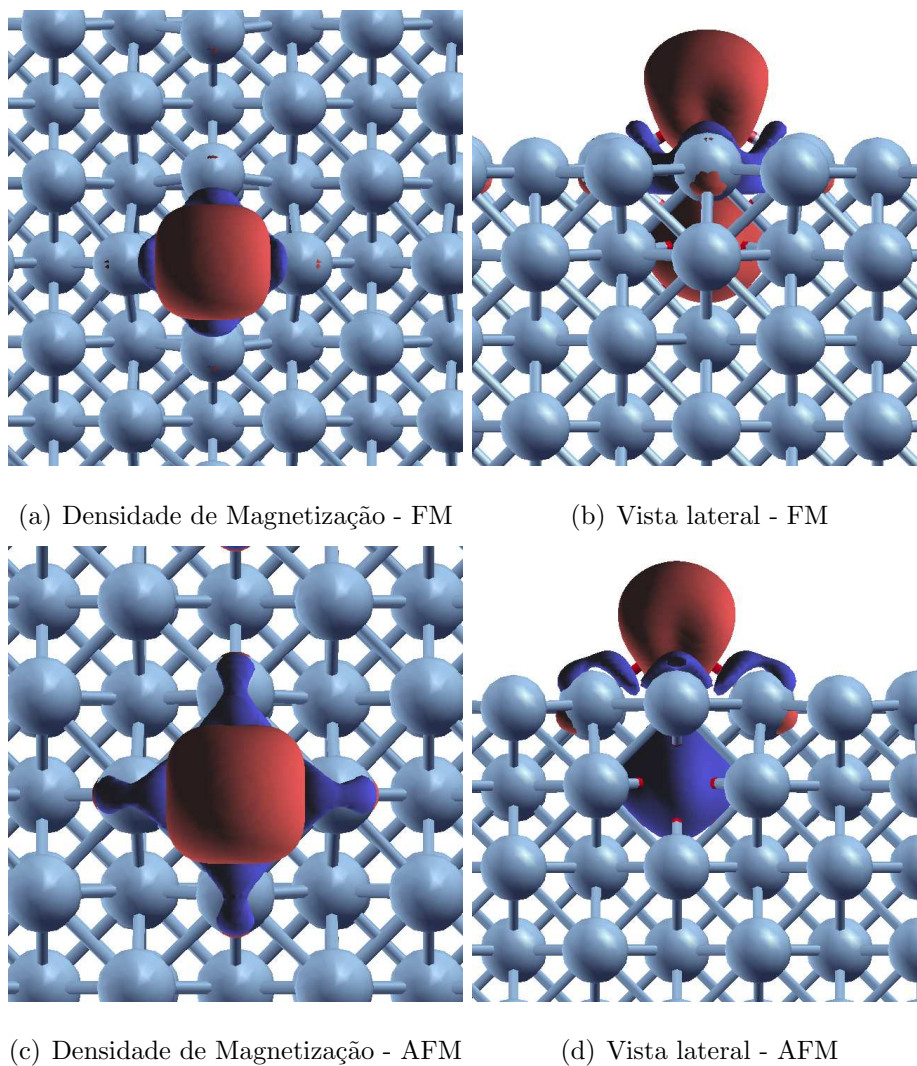


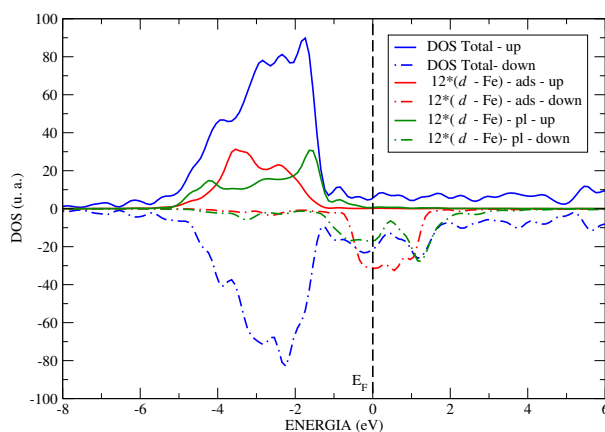
Figura 3.28: Densidade de Magnetização para os sistemas com um átomo de Fe adsorvido e um enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$

unitária e no caso com um plano inteiro magnético, temos agora 9 átomos magnéticos, já que cada plano da superfície contem 8 átomos. Como nos casos anteriores a configuração ferromagnética é sempre a mais favorável energeticamente. Para os átomos de Fe que estão imediatamente abaixo do átomo de Fe adsorvido no caso dos planos, temos uma magnetização mais alta que a dos demais, que corresponde a  $2,83 \mu_B$  para os dois casos, ferro e antiferromagnético, enquanto que para os outros átomos a magnetização gira em torno de  $2,71 \mu_B$ . Podemos fazer uma estimativa para o acoplamento magnético, encontramos algo em torno de  $-7,6 \text{ meV}$  para o sistema com um átomo adsorvido e outro enterrado e para um plano inteiro enterrado e um átomo adsorvido temos uma estimativa de  $-2,8 \text{ meV}$  para o acoplamento.

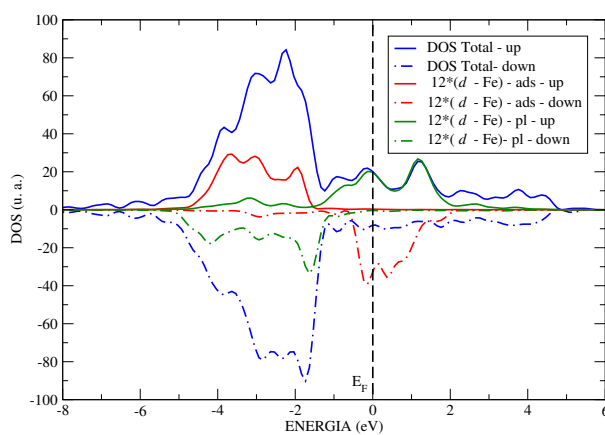
Vemos que agora a Densidade de Estados Total tem uma forma um pouco diferente do que nos outros casos estudados até então, haja visto uma maior quantidade de átomos de Fe na célula unitária, temos até uma diferença significativa na forma da densidade de estados no nível de Fermi. Podemos observar na figura 3.29 que este acréscimo na DOS próximo ao nível de Fermi é devido ao orbital  $d$  destes átomos de Fe. Nesta figura está a contribuição do orbital  $d$  do Fe adsorvido e do Fe pertencente ao plano.

Quando comparamos a densidade de estados de um plano magnético isolado com este plano enterrado, temos o aspecto descrito na figura 3.30. Nesta figura observamos um deslocamento na densidade de estados do orbital  $d$  dos elétrons com spin  $up$ , e um achatamento no orbital  $d$  dos elétrons com spin  $down$ .

Outra comparação que pode ser feita é do orbital  $d$  do átomo que foi adsorvido com o orbital  $d$  de um átomo isolado. Isto pode ser visto na figura 3.31. Vemos que há uma grande suavização no pico do orbital  $d$ , agora ele está estendido por uma grande faixa de energia, o que não era observado nos caso



(a) PDOS - Fe - FM



(b) PDOS - Fe - AFM

Figura 3.29: Densidade de Estados do sistema com um plano de Fe enterrado um plano abaixo da superfície com um átomo adsorvido, comparada com a densidade projetada sobre o orbital  $d$  de dois átomos de Fe, multiplicada por um fator 12, um pertencente ao plano e o outro do átomo adsorvido

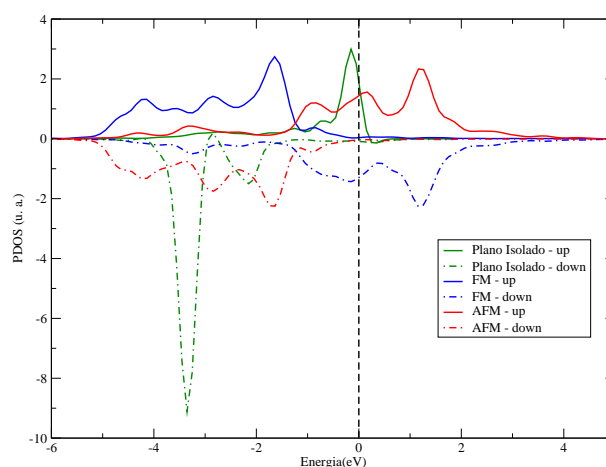


Figura 3.30: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um plano isolado com o orbital  $d$  do Fe do plano enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética.

Distância entre os átomos		
Configuração	Dist. ao plano de Fe	Dist. ao plano de Cu
	(Å)	(Å)
FM	3,36	2,44
AFM	3,37	2,44

Tabela 3.6: Distâncias do Fe adsorvido aos planos de Fe e de Cu

anteriores. Vemos esta grande modificação graças à interação dos átomos de Fe do plano entre si e com o átomo adsorvido, mesmo não sendo primeiros vizinhos seus orbitais interagem fortemente quebrando esta degenerescência antes vista no caso de um átomo isolado.

Nas figuras da 3.32 vemos as Densidades de Magnetização dos sistemas ferro e antiferromagnético. Agora há uma grande nuvem de magnetização que circunda os átomos de Fe que fazem parte do plano enterrado, este plano induz magnetização até no plano que está abaixo dele, podemos observar isto

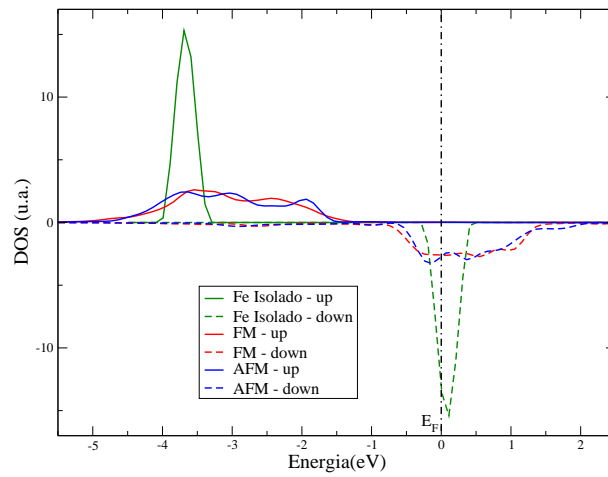


Figura 3.31: Comparação entre o orbital  $d$  do Fe de um átomo isolado com o orbital  $d$  do átomo de Fe adsorvido pertencente ao plano magnético nas configurações ferro e antiferromagnética, para o sistema com um plano magnético inteiro substituindo um dos plano da superfície, mais precisamente o segundo plano abaixo da superfície.



nas figuras. Com esta grande contribuição para a magnetização os átomos de Cu que compõem o último plano da superfície dão uma grande contribuição para a magnetização total. pois a magnetização induzida agora é muito maior que nos outros casos.

### 3.3.3 Cálculos Parametrizados

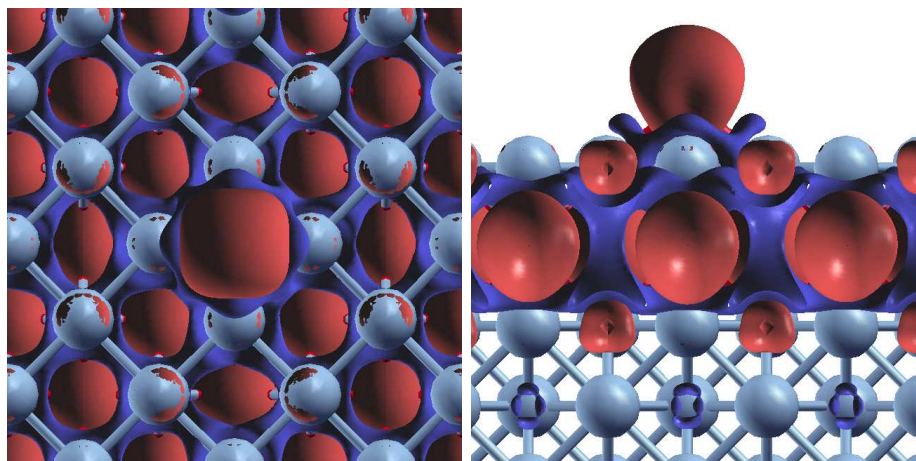
Calculamos via cálculos parametrizados para a estrutura eletrônica o acoplamento de troca entre as unidades magnéticas. Um esquema gráfico para a situação com um átomo enterrado na superfície e com um átomo adsorvido pode ser visto na figura 3.33.

Podemos calcular o acoplamento magnético entre os dois átomos envolvidos em função do número de espaçadores não-magnéticos. Na figura 3.34 está o comportamento do acoplamento e o seu comportamento assintótico pode ser visto na figura 3.35.

O decaimento deste sistema é com  $N^{-3}$ , isto pode ser explicado se pensarmos na integral da função de Green em  $\mathbf{k}$ , que pode ser feita antes do cálculo do acoplamento magnético, colaborando com  $1/N$  para cada direção de integração na rede recíproca, que são duas e quando fazemos a integral em energia para calcularmos o acoplamento temos uma contribuição de  $1/N$  também.

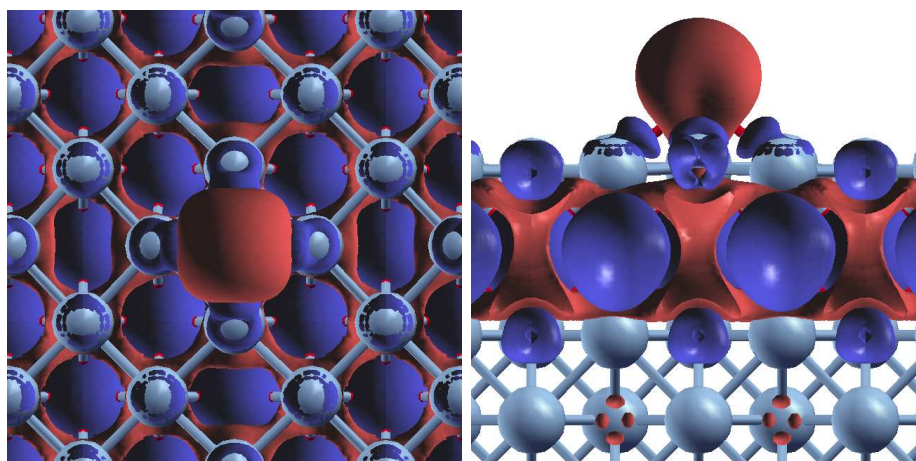
Já no cálculo com um plano inteiramente magnético enterrado com um átomo magnético adsorvido, o que pode ser visto na representação da figura 3.36, o acoplamento magnético não obedece uma lei de potência com potência inteira, pois estamos tratando sistemas, plano e adatom, com simetrias e dimensões diferentes.

O acoplamento magnético está representado graficamente na figura 3.37 e seu comportamento assintótico pode ser estimado através de uma regressão



(a) Densidade de Magnetização - FM

(b) Vista lateral - FM



(c) Densidade de Magnetização - AFM

(d) Vista lateral - AFM

Figura 3.32: Densidade de magnetização para os sistemas com um átomo de Fe adsorvido e um plano de Fe enterrado nas configurações ferro e antiferromagnética. Isosuperfície igual a  $0,002 \text{ eV}/\text{bohr}^3$

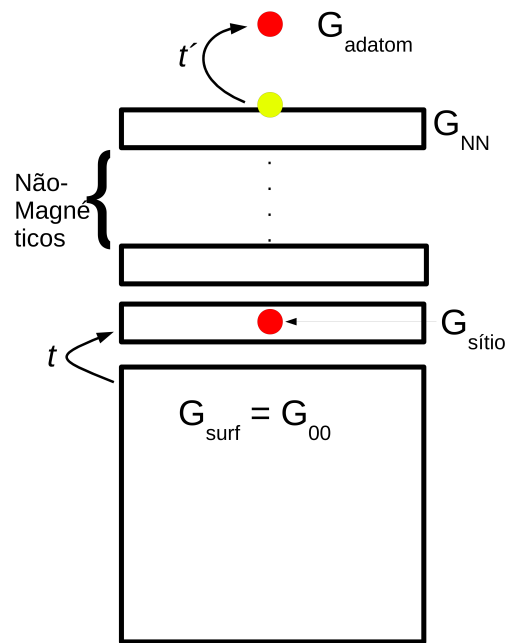


Figura 3.33: O átomo enterrado é representado pelo sítio vermelho dentro da superfície e só tem o seu termo de Hubbard ligado após a formação da superfície e à adsorção do átomo magnético, também em vermelho.

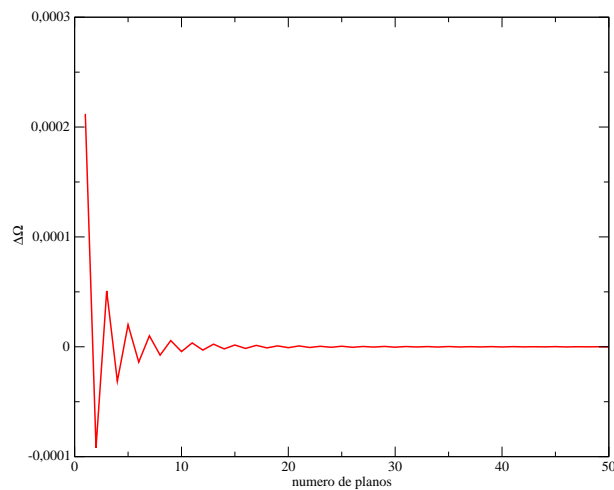


Figura 3.34: Acoplamento magnético entre o átomo magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles.

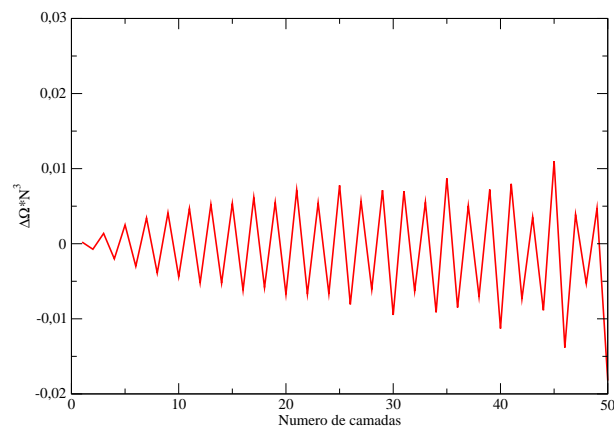


Figura 3.35: Decaimento do acoplamento magnético entre o átomo magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles.

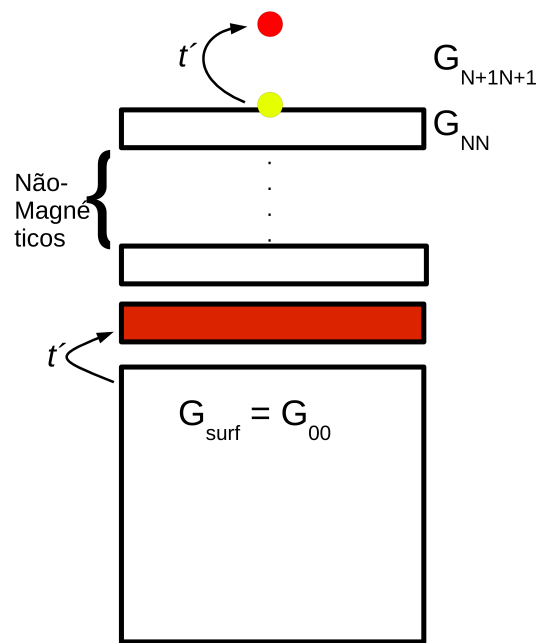


Figura 3.36: O plano enterrado está na cor vermelha dentro da superfície assim como o átomo adsorvido, que é conectado ao sítio em amarelo que caracteriza a função de Green integrada da superfície.

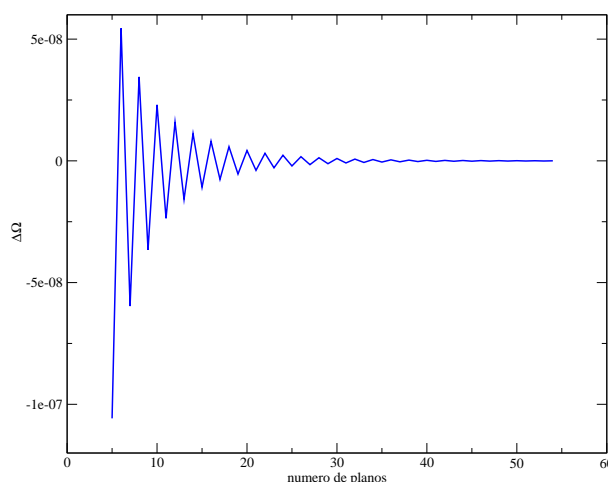
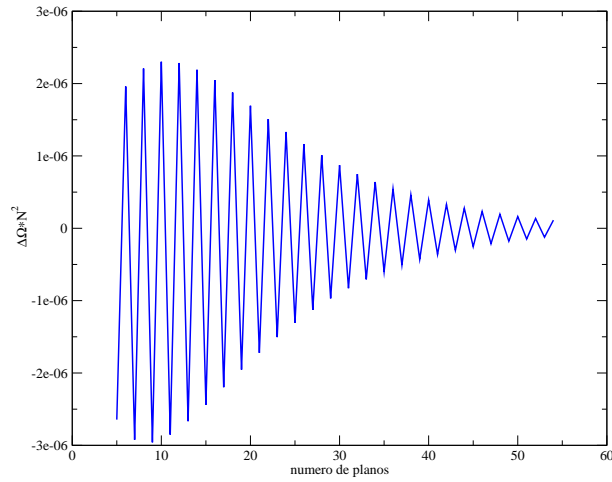


Figura 3.37: Acoplamento magnético entre o plano magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles.

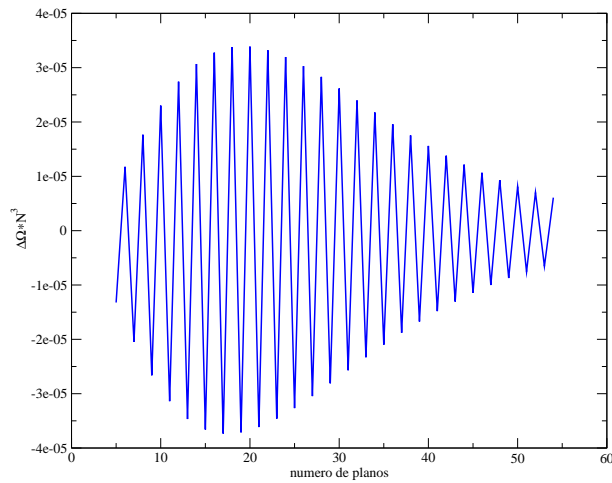
linear simples. As figuras para o acoplamento multiplicado pelo número de camadas não-magnéticas entre eles ao quadrado e ao cubo estão na figura 3.38.

Este comportamento assintótico não tem um expoente inteiro, haja visto que este sistema está entre o sistema com dois átomos magnéticos, um enterrado e outro adsorvido e dois planos magnéticos, também um enterrado e outro adsorvido. Porém, usando um cálculo simples de regressão linear podemos estimar qual é o comportamento deste sistema, com um plano enterrado e um átomo adsorvido, o que pode ser visto na figura 3.39. Com a regressão linear observamos um comportamento com expoente  $-3,43$ , o que difere um pouco do esperado, que seria um valor entre 2 e 3, porém o nosso sistema conta com um átomo adsorvido, este comportamento só poderia ser esperado caso tivéssemos um átomo pertencente à última camada de metal.

Na tabela temos os dados obtidos para a magnetização e para o potencial local de todos os sistemas estudados usando a aproximação de Ligações Fortes



(a) Decaimento com  $N^2$



(b) Decaimento com  $N^3$

Figura 3.38: Decaimento do acoplamento magnético com  $N^2$  e com  $N^3$  para o sistema com um átomo adsorvido numa superfície metálica com um plano magnético enterrado.

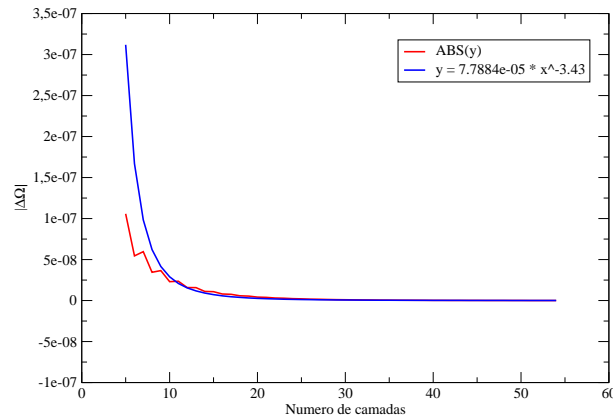


Figura 3.39: Decaimento do acoplamento magnético entre o plano magnético enterrado e o átomo magnético adsorvido em função do número de planos não-magnéticos entre eles, calculado através de regressão linear.

com Energia de Fermi igual a zero, O número total de elétrons de valência por sítio igual a 1,2, *hopping* 's sempre igual a 1,0 assim como o parâmetro de rede da superfície também igual a 1,0. Todas as grandezas estão em unidades arbitrárias. Na tabela 3.7 temos os dados calculados através do modelo que usa o modelo *Tight Binding*.



<i>Tight Binding</i>				
Configuração	Magnetização 1	Magnetização 2	Pot. Local 1	Pot. Local 2
Plano-Plano	0,74	0,77	1,83	1,99
Dímero	0,79	0,79	3,34	3,34
Átomo enterrado	0,68	0,79	1,93	3,36
Plano enterrado	0,74	0,79	1,83	3,36

Tabela 3.7: Dados obtidos através dos cálculos auto-consistentes *tight binding*. O sistema 1 é sempre o enterrado e o 2 é o adsorvido, quando necessária esta separação.

# Capítulo 4

## Conclusões

Nesta dissertação, investigamos a estrutura eletrônica e algumas propriedades magnéticas de vários sistemas compostos por entidades magnéticas em contato com substratos não-magnéticos.

Vimos que átomos de Fe adsorvidos à superfície de Cu(001) têm mínima energia quando adsorvidos no meio do quadrado formado por átomos da superfície. Analisamos as modificações estruturais e eletrônicas dessa configuração com relação ao sistema formado por apenas um átomo de Fe isolado e a superfície isolada. Posteriormente, estudamos como esta unidade magnética se comporta na presença de outra, observando o acoplamento de troca entre as entidades magnéticas.

Os átomos magnéticos, quando adsorvidos à superfície, ficam mais próximos quando na configuração ferromagnética, e não na configuração antiferromagnética. Os valores estimados para o acoplamento magnético dependem da distância entre os átomos de Fe, sendo sempre o seu módulo maior quanto mais próximos estão os átomos e sempre são negativos, pois no nosso caso, eles estão próximos o suficiente para que haja um acoplamento direto (superposição das nuvens eletrônicas), o que nos garante uma preferência de

estarem no estado ferromagnético. Há também sempre uma relaxação estrutural que acarreta uma aproximação do átomo adsorvido à superfície. Vimos que no sistema “centro” essa aproximação é maior devido à presença de mais vizinhos ao átomo adsorvido.

A densidade de estados projetada sobre os orbitais  $d$  dos átomos de Fe evidencia uma quebra da degenerescência devido à simetria reduzida pela presença da superfície, e também pela maior extensão espacial dos estados eletrônicos devido à presença da superfície. Nos casos em que há átomos adsorvidos há também uma polarização nos átomos das camadas mais inferiores da superfície. Vimos que também há uma mudança significativa na densidade de estados total, tendo também, uma maior quantidade de estados sobre o nível de Fermi, graças à maior quantidade de átomos magnéticos.

Observando as figuras para a densidade de magnetização é possível observar uma magnetização induzida de sinal contrário à magnetização dos átomos adsorvidos, nos seus primeiros vizinhos. Quando na configuração ferromagnética, são mais afetados aqueles que são vizinhos simultâneos de duas ou mais unidades magnéticas, e quando na configuração antiferromagnética, os vizinhos simultâneos têm uma magnetização praticamente nula, por causa principalmente da polarização de sinal contrário gerada por cada um dos átomos adsorvidos.

Usando modelos temos uma maior flexibilidade no cálculo do acoplamento de troca, o que não é viável ser feito através dos cálculos de primeiros princípios. Vimos qual o comportamento assintótico para os diferentes sistemas estudados variando-se a distância entre as unidades magnéticas, seja com vácuo, seja com espaçadores metálicos.

Vimos que a amplitude do acoplamento de troca entre unidades magnéticas tem um comportamento oscilatório e cai assintoticamente com  $N^{-2}$  para

planos e com  $N^{-3}$  para átomos, já entre átomo adsorvido e plano o comportamento vai com  $N^{-3,43}$ . Comparando os tempos de execução dos programas que fazem os cálculos *ab initio* com os que fazem cálculos parametrizados percebemos que é muito mais difícil obter certas características do sistema do cálculo *ab initio*. Um exemplo típico é o comportamento assintótico do acoplamento de troca. Tratar sistemas em que a distância entre átomos magnéticos, por exemplo, é de dezenas de parâmetros de rede, é impraticável do ponto de vista computacional.

Com os cálculos *ab initio* estimamos uma série de parâmetros que podem ser utilizados nos cálculos parametrizados. Os cálculos desta dissertação são precursores para cálculos de dinâmica de spin que pretendemos fazer em breve. Pretendemos calcular a dinâmica de spin de todos os sistemas tratados nesta dissertação, inicialmente considerando apenas estados fundamentais em que a configuração de spin é colinear. Posteriormente, introduziremos o acoplamento spin-órbita nos cálculos e poderemos determinar as excitações de spin de sistemas cujo estado fundamental não é colinear.

Embora já exista um formalismo baseado na DFT para calcular estados excitados, a chamada TDDFT (*Time-dependent Density Functional Theory*), ela ainda está em desenvolvimento e não é capaz de tratar os sistemas descritos aqui. A abordagem combinada adotada nesta dissertação tem dado excelentes resultados no estudo das excitações de spin.

# Referências Bibliográficas

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* **49**, 619 (1928)
- [2] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963)
- [3] Peter Mohn, *Magnetism in the Solid State: An introduction* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [4] M. N. Baibich, *et. al Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [5] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133-1136 (1966)
- [6] P. Bruno and C. Chappert *Phys. Rev. B* **46**, 261 (1992); A. T. Costa, Jr., J. d'Albuquerque e Castro, and R. B. Muniz *Phys. Rev. B* **56**, 13697 - 13700 (1997); D. M. Edwards, J. Mathon, R. B. Muniz, and M. S. Phan *Phys. Rev. Lett.* **67**, 493 - 496 (1991)
- [7] A. J. Heinrich *Science* **312**, 1021 (2006)
- [8] W. Chen *Phys. Rev. B* **60**, R8529 (1999)
- [9] W. L. Scopel, P. Venezuela and R. B. Muniz *Phys. Rev. B*, **79**, 132403 (2009)
- [10] A. Schiller and S. Hershfield *Physical Review B*, **61** 9036 (2000)

- [11] N. W. Aschcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning, Toronto, 1976).
- [12] Adrian P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Series: Oxford Science Publications Series, 1993).
- [13] Slater J. C. and Koster G. F. *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- [14] E. H. Sondheimer, *Green's functions for Solid State Physicists* (California, 1998)
- [15] N. Majlis, *The Quantum Theory of Magnetism* (World Scientific Publishing Company, 2001)
- [16] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Vol. 7 of *Springer Series in Solid State Sciences* (Springer, Heidelberg, 2006).
- [17] R. M. Martin, *Electronic Structure: basic theory and practical methods* (University Press, Cambridge, 2004).
- [18] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials* (Kluwer Academic Publishers, NY 2004).
- [19] J. d'Albuquerque e Castro, M. S. Ferreira and R. B. Muniz *Phys. Rev. B* **49**, 16062 (1994)
- [20] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [21] H. Hellmann, *Einführung in die Quantumchemie* (Franz Duetsche, Leipzig, 1937).
- [22] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [23] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **23**, 542 (1927).

- [24] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** 602 (1927).
- [25] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [26] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [27] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, Mineola, New York, 1996).
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [30] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [31] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1983).
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [33] Lee A. Cole and J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **25**, 1265 (1982).
- [34] John P. Perdew and Yue Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [35] John P. Perdew and Wang Yue *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [36] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [37] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [38] M. H. Cohen and V. Hine *Phys. Rev.* **122**, 1821 (1961).
- [39] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

- [40] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [41] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [42] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [43] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [44] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [45] D. J. Chadi and M. L. Cohen *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [46] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [47] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **50**, 244-247 (1944).
- [48] M. Methfessel and A. T. Paxton *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- [49] F. J. Himpsel, *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 261 (1991).
- [50] Antonio Tavares da Costa Jr., *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Fluminense, 1998.