

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR
Departamento de Engenharia Elétrica

MAGNETISMO E SPINTRÔNICA

Prof. César Augusto Dartora

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Um pouco da História do Magnetismo	1
1.2	Referências deste Capítulo	4
2	Teoria Clássica do Magnetismo	5
2.1	Equações de Maxwell	5
2.2	Momento de Dipolo Magnético, Magnetização e Dinâmica da Magnetização	11
2.2.1	Momento de Dipolo Magnético de uma Carga em Movimento: Relação com o Momento Angular	12
2.2.2	Equação para a Dinâmica da Magnetização	14
2.2.3	Formulação Hamiltoniana e a Equação de Força sobre um Dipolo Magnético	15
2.3	Susceptibilidade Magnética	16
2.3.1	Expressões para a magnetização na formulação hamiltoniana	17
2.4	Susceptibilidade Dinâmica no Regime Linear	18
2.4.1	Efeito de Rotação de Faraday	22
2.4.2	Efeito Kerr magneto-óptico	23
2.5	Noções de Magnetostática	24
2.5.1	O Potencial Escalar Magnético	24
2.6	Teoria de Langevin e Deficiências da Física Clássica	26
2.6.1	Conceitos Básicos de Física Estatística	26
2.6.2	A Teoria de Langevin	27
2.7	O Teorema de Bohr-van Leeuwen	28
2.8	Referências deste Capítulo	30
3	Fundamentos da Mecânica Quântica	31
3.1	O Experimento de Stern-Gerlach	31
3.2	Os Postulados da Mecânica Quântica	34
3.2.1	O Princípio de Incerteza	39
3.3	A Equação de Schroedinger Não-Relativística	41
3.4	Simetrias e a Teoria do Momento Angular	42
3.5	O Teorema Spin-Estatística	50
3.6	Representação de Número: Operadores de Criação e Aniquilação	52
3.6.1	Operadores Bosônicos	53
3.6.2	Operadores Fermiônicos	53
3.7	O Formalismo da Matriz Densidade	54
3.8	A Equação de Pauli-Schroedinger	55

3.9	Noções da Teoria do Estado Sólido	59
3.9.1	Átomos, Moléculas e Estrutura de Bandas dos Sólidos	60
3.10	A Interação de Troca e o Hamiltoniano de Heisenberg	68
3.11	Noções de Teoria de Perturbações	71
3.12	Referências deste Capítulo	72
4	Teoria Quântica do Magnetismo em Equilíbrio Termodinâmico	73
4.1	Diamagnetismo	73
4.1.1	O Diamagnetismo de Landau	74
4.1.2	Um Tratamento Geral para o Diamagnetismo	78
4.2	Paramagnetismo	78
4.2.1	Paramagnetismo para spin 1/2 a altas temperaturas	79
4.2.2	Paramagnetismo de Pauli	80
4.2.3	Paramagnetismo de Van Vleck	84
4.2.4	Estudos de Ressonância Paramagnética	86
4.3	Ferromagnetismo	87
4.3.1	Ferromagnetismo em baixas temperaturas: Mágons e a Lei de Bloch	89
4.3.2	Fenomenologia de Landau e Transições de Fase	93
4.3.3	Formação de Domínios Magnéticos	95
4.4	Ferri e Anti-Ferromagnetismo	96
4.4.1	Frustração e Vidros de Spin	97
4.5	Superparamagnetismo	98
4.6	Nanomagnetismo e Magnetismo Molecular	100
4.7	Referências deste Capítulo	105
5	Fundamentos da Spintrônica	106
5.1	O Problema do Transporte Quântico	106
5.1.1	Formalismo de Landauer e Quantização da Condutância	107
5.2	Fenômenos de Magnetorresistência Gigante	110
5.2.1	Estruturas Magnéticas de Múltiplas Camadas	111
5.2.2	Junções de Tunelamento e Magnetorresistência Túnel	115
5.2.3	Efeito de GMR em Nanocontatos	127
5.3	Correntes de Spin, Torque de Transferência de Spin e Efeito Hall de Spin	136
5.4	Referências deste Capítulo	140

Capítulo 1

Introdução

O entendimento dos fenômenos magnéticos sempre foi um grande desafio científico. Embora alguns aspectos sejam descritos razoavelmente bem dentro do contexto do Eletromagnetismo clássico, somente a partir do Século XX, com o advento da Mecânica Quântica, é que foi possível explicar de maneira lógica e coerente a verdadeira origem do magnetismo na matéria e suas consequências. Atualmente há grande interesse da comunidade científica acerca do assunto Magnetismo e Spintrônica, sobretudo devido às aplicações tecnológicas, que vão desde cabeças de leitura de discos rígidos e memórias de acesso randômico magnéticas até a possibilidade futura de realização da computação quântica. Estudos nessa área resultaram no Prêmio Nobel de Física do ano de 2007 para os físicos Albert Fert e Peter Grunberg, só para citar um marco recente.

É objetivo deste curso abordar a teoria dos fenômenos magnéticos dando ênfase a teorias e técnicas matemáticas já consolidadas na literatura corrente. Os seguintes aspectos serão abordados na ordem apresentada abaixo:

- Teoria Clássica do Magnetismo: resultados principais e falhas da teoria;
- Fundamentos da Mecânica Quântica: postulados fundamentais, teoria do momento angular, a interação de troca e noções de teoria do estado sólido;
- Termodinâmica do Magnetismo: Dia, Para e Ferromagnetismo, Transições de Fase, Ferri e Anti-Ferromagnetismo, Mágns e ondas de spin, Nanomagnetismo e Magnetismo Molecular;
- Spintrônica: transporte eletrônico dependente de spin, magnetorresistência, GMR, junções de tunelamento magnéticas.

Antes, na Seção seguinte iremos descrever brevemente a história do desenvolvimento da Teoria do Magnetismo.

1.1 Um pouco da História do Magnetismo

Os fenômenos magnéticos são conhecidos desde os tempos da Grécia Antiga. A versão mais aceita para a origem do nome *Magnetismo* está no fato de que os gregos tinham conhecimento de um mineral proveniente da província da Magnésia, ao qual denominavam Magnetita, capaz de atrair o ferro e o aço e se orientar no campo magnético terrestre, mesmo no estado natural do minério. Os primeiros manuscritos a respeito do magnetismo datam de 800 AC, embora as explicações dos gregos para os fenômenos naturais eram puramente metafísicas.

Os estudos científicos sobre o fenômeno do Magnetismo tem início efetivamente com o fim da Idade Média e a adoção do Método Científico, em que a experiência tem papel fundamental na descrição

dos fenômenos naturais. A primeira invenção tecnológica empregando o Magnetismo provavelmente tenha sido a bússola, que grande parte dos historiadores creditam aos chineses em alguma época entre 2600aC e 1100dC. Por volta de 1088 sabe-se que a bússola foi descrita precisamente por Shen Kua Yao. Já em 1269 Pierre de Maricourt (Petrus Peregrinus) descobre que ímãs naturais esféricos (pedra-ímã) alinham agulhas com linhas de longitude apontando entre dois pólos sobre a pedra. O italiano Girolamo Cardano (1501-1576) elabora a diferença entre âmbar e pedra-ímã. É entretanto o naturalista inglês William Gilbert que é considerado o pai do magnetismo. Nascido em 1544, publicou por volta de 1600 o tratado chamado *De magnete*, sobre eletricidade e magnetismo. Propõe um modelo para o Geomagnetismo no qual o próprio globo terrestre é um grande ímã. Fenômenos ligados ao magnetismo: 1. Atração; 2. Alinhamento com a direção Norte-Sul; 3. Declinação, ou desvio em relação ao meridiano; 4. Inclinação (o ângulo em relação ao plano horizontal); 5. Revolução ou movimento circular. O primeiro tratado sobre eletricidade: distinção entre os fenômenos magnéticos e os elétricos: todos os materiais (âmbar) que atraem palha (e outros objetos leves) quando atritados. Fabricou o primeiro eletroscópio. A rotação da Terra está relacionada com o magnetismo.

A partir de 1700 os estudos a respeito da Eletricidade e do Magnetismo evoluem rapidamente, mas ainda tratados como fenômenos distintos. Observações de 1681 relatam, entretanto que um raio atingindo uma embarcação faz a bússola se desorientar, criando as primeiras conexões entre os fenômenos. Em 1750 John Mitchell enuncia que a ação de um ímã sobre outro pode ser deduzida a partir de uma lei de força que varia com o inverso do quadrado da distância entre os pólos individuais do ímã. No ano de 1785, um marco para os estudos da Eletricidade e do Magnetismo: o francês Charles Augustin Coulomb enuncia a lei das forças eletrostáticas e inaugura um novo rumo para a pesquisa em eletricidade e magnetismo: independentemente inventa uma balança de torsão e mostra a lei do inverso do quadrado da distância para as cargas elétricas; verifica a lei de Mitchell para ímãs e sugere ser impossível separar dois pólos sem criar mais dois pólos em cada parte do ímã. Logo a seguir, uma teoria baseada em potenciais escalares foi desenvolvida por Poisson para determinar o campo magnético.

O ano de 1820 pode ser considerado outro marco fundamental. Hans Christian Oersted anuncia seus estudos nos quais percebeu que uma corrente elétrica é capaz de gerar campo magnético, defletindo uma bússola vizinha a um circuito elétrico, mostrando claramente que há uma conexão entre a eletricidade e o magnetismo. A formulação matemática foi avançada por Biot, Savart e Ampère, principalmente. André Marie Ampère (1775-1836): “Duas correntes se atraem quando se movem paralelamente, no mesmo sentido e se repelem quando se movem paralelamente, em sentidos contrários”. A deflexão da agulha de uma bússola causada por uma corrente elétrica poderia ser usada para medir a intensidade da corrente (princípio do galvanômetro). Ampère ainda propõe um modelo dos ímãs permanentes em termos de correntes elétricas moleculares. Sua formulação inaugura o estudo da eletrodinâmica independentemente da eletrostática. Os franceses Jean-Baptiste Biot e Félix Savart encontram uma expressão para a intensidade da força magnética produzida por um pequeno segmento de um fio conduzindo uma corrente elétrica. Com a descoberta da lei da indução eletromagnética, por Michael Faraday e Henry em 1831 descobrem-se as conexões gerais entre a eletricidade e o magnetismo. No mesmo ano James Clerk Maxwell afirma o caráter eletromagnético da luz, mas somente em 1865 pode-se dizer que as Equações de Maxwell e a sua teoria eletromagnética da luz estão prontas. Em 1873 é publicada a primeira edição da referência obrigatória *A Treatise on Electricity and Magnetism*, de J.C. Maxwell.

Em 1881 o inglês James Alfred Ewing e o alemão Emil Warburg descobrem a histerese magnética (campo residual de um objeto ferromagnético). Uma questão pendente na teoria do Eletromagnetismo

era o magnetismo remanente bem como a resposta da matéria aos campos magnéticos aplicados, ou seja, restava saber como explicar o magnetismo de um íma permanente. As teoria atômico-moleculares estavam começando a surgir e embora teorias clássicas para explicar o comportamento da matéria na presença do campo elétricos são relativamente bem sucedidas, o mesmo não acontece quando se busca compreender o magnetismo na matéria. A proposta mais coerente era a de Ampère relacionando o efeito a micro-correntes, algo que não está em total desacordo com as teorias atuais, embora essas “micro-correntes” sejam de origem atômico-molecular e devido ao spin, um efeito que não tem análogo clássico.

Muitos modelos fenomenológicos foram propostos deste 1820, mas uma visão mais profunda sobre os fenômenos magnéticos teve que aguardar o advento da Mecânica Quântica. Alguns efeitos magnéticos importantes foram sucessivamente descobertos no Século XIX. Para citar alguns: o efeito magneto-óptico corresponde à reflexão da luz ser dependente da magnetização na interface entre dois meios e é denominado efeito Kerr magneto-óptico. É bastante utilizado atualmente em medidas magnéticas. Zeeman, discípulo de Hendrik Lorentz, demonstrou um desvio espectral nas linhas de absorção de um material dependente da amplitude do campo magnético aplicado. Um modelo clássico foi aplicado para explicar esse efeito, com relativo sucesso. Modelos para o diamagnetismo e o paramagnetismo foram propostos, destacando-se os nomes de Pierre Curie e Langevin. Uma modificação da teoria de Langevin foi proposta por Pierre Weiss, permitindo explicar em partes o ferromagnetismo. Tal modelo foi conhecido como aproximação do campo molecular.

Embora o modelo clássico de Langevin funcione razoavelmente bem para explicar o paramagnetismo, o mesmo está fundamentado em um pressuposto da mecânica quântica: a quantização do momento angular. Acidentalmente, ao assumir que cada átomo ou molécula de um material possuía momento de dipolo magnético de módulo definido, mas direção variável, na verdade ele estava quantizando o módulo. Entre 1911 e 1919 Niels Bohr e Miss van Leeuwen demonstraram a impossibilidade de qualquer resposta da matéria ao campo magnético a partir dos postulados da Física Clássica. Na verdade foi este resultado, parte integrante da tese de doutoramento de Bohr, que o levou, dentre outras inconsistências, a descartar a Mecânica Clássica e a descrever o átomo de Hidrogênio através da quantização dos níveis de energia, teoria que lhe rendeu o prêmio Nobel. O resultado de Bohr e van-Leeuwen foram retomados por van Vleck em 1932: os efeitos magnéticos na matéria somente podem ser explicados a partir da Mecânica Quântica.

Podemos dizer que o ano de nascimento da Mecânica Quântica corresponde ao ano de 1900, com a quantização da radiação de corpo negro por Max Planck. Durante pouco mais de 20 anos a idéia de quantum permeou a Física, naquilo que ficou conhecido como Antiga Mecânica Quântica. Dentre os achados dessa fase da teoria quântica encontram-se a explicação do efeito fotoelétrico por Einstein em 1905, o modelo atômico de Bohr de 1913, as regras de quantização de Bohr-Sommerfeld e a explicação do calor específico de materiais no modelo de Debye-Einstein.

Somente nos anos 1920 a teoria quântica tomou a forma moderna tendo sido desenvolvida por um brilhante grupo de cientistas, cabendo destacar Erwin Schroedinger, Werner Heisenberg, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Pascual Jordan e Max Born, dentre outros. Um dos elementos fundamentais no entendimento das propriedades magnéticas é o spin e foi teorizado nessa mesma época por Uhlenbeck and Goudsmit, sendo demonstrado pouco depois pelos experimentos de Stern e Gerlach, no célebre experimento que leva o nome de Experimento de Stern-Gerlach. Entretanto, foi Pauli o primeiro a conceber um formalismo matemático baseado em matrizes para explicar o spin na Mecânica Quântica. Avançando essa idéia, podemos destacar o nome de outros tantos pesquisadores, como por exemplo o próprio Pauli, Heisenberg e Dirac, o grande gênio russo Lev Landau, Van Vleck e Felix Bloch.

Paul A.M. Dirac, além de propor uma teoria relativística para o elétron que o levou naturalmente a explicar as interações do spin com o campo magnético, foi talvez o primeiro a propor, juntamente com Heisenberg em 1929, uma teoria para a interação spin-spin, conhecida como interação de troca. Mostra-se que esta interação deriva em primeira aproximação, unicamente da interação de Coulomb para partículas que respeitam ao princípio de exclusão de Pauli. Já Landau, além de explicar por métodos da mecânica quântica o diamagnetismo, formulou teorias fenomenológicas para explicar o ferromagnetismo e as transições de fase, com grande sucesso. Mais adiante Felix Bloch, utilizando os métodos da teoria quântica de campos foi capaz de descrever propriedades ferromagnéticas em baixas temperaturas, onde demonstrou a existência de ondas de spin, cujo quantum é denominado mágnon, e ainda mostrou que a magnetização varia na forma $M = M_s - AT^{3/2}$ onde M_s é a magnetização de saturação, A é uma constante e T a temperatura absoluta.

As propriedades magnéticas e sua influência no transporte de carga também tem sido intensamente estudadas. Fenômenos como a Magnetorresistência Gigante (GMR - do inglês Giant Magneto-Resistance) tem sido amplamente utilizados na tecnologia corrente para leitura e armazenamento de dados. Surge então a partir dos anos 1990 um novo campo de estudo denominado Spintrônica, onde o spin tem papel fundamental. Estudos nessa área renderam em 2007 o prêmio Nobel de Física a A. Fert e P. Grunberg.

O magnetismo é amplamente utilizado nas aplicações tecnológicas atuais, indo da escala macroscópica até os limites atômico-moleculares. Podemos citar como desafios da área:

- Geomagnetismo e Magnetismo em Larga Escala;
- Desenvolvimento de Materiais Magnéticos para aplicação na indústria de motores elétricos e geradores de energia elétrica, eletro-eletrônicos, dispositivos de microondas, etc;
- Spintrônica e efeitos dependentes de spin, para aplicação em armazenamento e manipulação de dados. Futuramente vislumbra-se a computação quântica, onde o spin pode ter papel relevante.

Uma leitura do Capítulo 1 do livro de Mattis [1.1] é altamente recomendável, incluindo uma completa revisão histórica do desenvolvimento da teoria do magnetismo.

1.2 Referências deste Capítulo

- [1.1] Daniel C. Mattis, *The Theory of Magnetism: An introduction to the Study of Cooperative Phenomena*, Harper and Row Publishers (1965).

Capítulo 2

Teoria Clássica do Magnetismo

Uma descrição da origem do magnetismo na matéria a partir de um panorama puramente clássico é impossível, sendo necessário recorrer aos conceitos da Mecânica Quântica. Neste Capítulo iremos delinear de forma geral uma teoria para o magnetismo baseada nos conhecimentos da Física Clássica, pelos motivos que seguem:

- i) conhecer os resultados esperados classicamente e compará-los aos experimentos nos ensina os limites de validade da teoria clássica e permite vislumbrar novos caminhos. Além disso alguns conceitos clássicos podem ser prontamente estendidos para a versão quântica;
- ii) em algumas circunstâncias não nos interessa a origem mais fundamental do magnetismo em escala atômico-molecular e sim a resposta de um volume macroscópico a campos aplicados. Nesse caso podemos utilizar conceitos como susceptibilidade magnética, que descreve a resposta da matéria ao campo.

Um roteiro para a descrição clássica do magnetismo passa certamente pela obtenção das equações de Maxwell na matéria, também ditas equações de Maxwell macroscópicas, a partir das equações de Maxwell microscópicas. Nessa dedução podemos definir momento de dipolo magnético e magnetização naturalmente.

A partir da equação para a dinâmica da magnetização vamos definir a função de susceptibilidade magnética. A partir desta veremos que o material giromagnético é anisotrópico, produzindo birrefringência e os efeitos Kerr e Faraday magneto-ópticos. Algumas noções e resultados pertinentes da magnetostática serão também discutidos. Uma ramificação da Teoria Clássica do Magnetismo, pertinente ao estudo de plasmas e fluídos eletricamente carregados é a chamada Magneto-Hidrodinâmica(MHD), que não iremos discutir aqui.

2.1 Equações de Maxwell

Qualquer teoria dos fenômenos eletromagnéticos baseada na Física Clássica está fundamentada nas famosas equações de Maxwell no domínio clássico. Assumindo que o espaço inter-atômico ou intermolecular seja o vácuo e que todas as cargas do meio material, constituído de elétrons e núcleos sejam

cargas pontuais, podemos postular as equações microscópicas de Maxwell na forma abaixo:

$$\nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{\varepsilon_0} \eta, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{e} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{b} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t}, \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

sendo $\mu_0 \varepsilon_0 = 1/c^2$ e c a velocidade da luz no vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, ε_0 a permissividade dielétrica do vácuo e \mathbf{e} e \mathbf{b} são os campos elétrico e magnético microscópicos, respectivamente. η e \mathbf{j} são as densidades de carga e corrente microscópicas, levando em conta todas as cargas estando elas ligadas ou não. No espaço microscópico as oscilações de \mathbf{e} e \mathbf{b} são muito grandes. Por exemplo, em um átomo à medida em que nos afastamos do núcleo positivo em direção aos elétrons, vemos grande variação do campo, inclusive com inversão de sinal, ou seja o campo adquire caráter oscilatório. Além disso a agitação das partículas e o movimento eletrônico provoca grandes flutuações dos valores de campo eletromagnético. Se realizamos uma média sobre grande número de partículas, uma vez que as variações tendem a ser aleatórias e as oscilações muito rápidas, há a tendência de cancelamento de variações muito rápidas, restando apenas uma envoltória de campo. Em geral nos experimentos usualmente realizados em escala macroscópica é esse valor médio sobre grande número de partículas que se obtêm. Precisamos então calcular o valor médio das funções microscópicas e das equações de Maxwell.

Em geral, para o cálculo de média necessitamos definir uma função peso. No caso de querermos conhecer o valor médio do campo eletromagnético para um volume macroscópico, devemos definir uma função peso capaz de levar em conta o campo eletromagnético de vários átomos e moléculas simultaneamente em um volume que possa ser considerado infinitesimal para todos os fins de medidas macroscópicas, tal que para cada um desses volumes de amostragem possamos atribuir um único valor de campo correspondente ao valor médio do campo microscópico naquele dado volume infinitesimal. A definição desse volume infinitesimal deve ser tal que preserve todas as características do meio material macroscópico. A função peso mais comum seria então, constante sobre um cubo infinitesimal centrado em um certo ponto \mathbf{x} e contendo vários átomos e moléculas, e deve se anular para fora desse cubo. Outra possibilidade é a utilização de funções gaussianas. Definindo a média de uma variável qualquer $a(\mathbf{x}, t)$ na forma abaixo:

$$A(\mathbf{x}, t) = \langle a(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') a(\mathbf{x}', t) dV', \quad (2.6)$$

onde $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ é a função peso, podemos tomar as médias das equações de Maxwell. Dessa forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV', \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = \langle \mathbf{b}(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{b}(\mathbf{x}', t) dV'. \quad (2.8)$$

Lembrando que $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ deve ser uma função de suporte compacto centrada na região de interesse,

temos:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle &= \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \nabla' \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' = \\ &= \int \nabla' \cdot [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t)] dV' - \int \nabla' [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' = \\ &= \oint_{a(V')} [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{e}(\mathbf{x}', t)] \cdot d\mathbf{a}' - \int \nabla' [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}', t) dV' , \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde aplicamos propriedades do cálculo vetorial e o teorema de Gauss. Lembrando que se o volume de integração é grande o suficiente, a função f deve se anular nas fronteiras, e o primeiro termo se anula. Pelas propriedades de derivadas de $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ é fácil ver que $\nabla' f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -\nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$, ficando fácil mostrar que:

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \cdot \mathbf{E} . \quad (2.10)$$

Aplicando argumentos similares é fácil mostrar que:

$$\langle \nabla \times \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \times \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \nabla \times \mathbf{E} . \quad (2.11)$$

Do mesmo modo para as médias temporais, tem-se

$$\left\langle \frac{\partial \mathbf{e}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{e}(\mathbf{x}, t) \rangle = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} . \quad (2.12)$$

Generalizando, aplicando a propriedade: a derivada da média é igual à média da derivada, podemos tomar a média das equações (2.1)-(2.4). As equações (2.2) e (2.3) são prontamente obtidas:

$$\begin{aligned} \langle \nabla \cdot \mathbf{b} = 0 \rangle &\Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \\ \left\langle \nabla \times \mathbf{e} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} \right\rangle &\Rightarrow \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} . \end{aligned}$$

As equações (2.1) e (2.4) necessitam maiores cuidados, sobretudo com relação às fontes η e \mathbf{j} . Devemos lembrar que a densidade de cargas η é microscópica e deve levar em conta todas as cargas, livres ou ligadas. O mesmo vale para \mathbf{j} , que deve levar em conta correntes livres e correntes atômico-moleculares.

Utilizaremos aqui a função delta de Dirac para descrever todas as cargas como pontuais. São propriedades da função delta de Dirac:

$$\int_{V'} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = 1 \quad (2.13)$$

$$\int_{V'} f(\mathbf{x}') \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = f(\mathbf{x}) \quad (2.14)$$

Uma distribuição macroscópica contínua é o resultado da suavização da função de Dirac pelo efeito da média, ou seja, pela função peso. Vejamos:

$$\eta = \sum (\text{cargas livres}) + \sum (\text{cargas ligadas})$$

Definindo por antecipação o momento de dipolo elétrico na forma:

$$\mathbf{p}_e = Q \mathbf{d} \quad (2.15)$$

onde Q é a carga positiva e \mathbf{d} é o vetor que aponta de $-Q$ para $+Q$, podemos escrever:

$$\eta = \sum_i q_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) \quad (2.16)$$

sendo a somatória sobre o índice i realizado sobre as cargas livres sem vínculos e a somatória sobre os índices nj realizado sobre as cargas ligadas na forma atômico-molecular. Nesse caso \mathbf{x}_i é a posição instantânea da carga livre q_i enquanto para a j -ésima carga no n -ésimo átomo, Q_j^n a posição é dada em relação ao centro geométrico do sistema atômico, \mathbf{x}_n . Em geral o vetor de posição relativa \mathbf{d}_{nj} dessa carga em relação ao centro é em módulo muito menor do que o próprio valor de \mathbf{x}_n , permitindo conforme veremos logo adiante, uma adequada expansão em séries de Taylor. Devemos realizar a média de (2.16):

$$\langle \eta \rangle = \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \left(\sum_i q_i \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) \right) dV' \quad (2.17)$$

Fazendo a integral sobre o volume na equação acima traz como resultado:

$$\langle \eta \rangle = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) . \quad (2.18)$$

Conforme já comentado, \mathbf{d}_{nj} tem dimensões atômicas e portanto iremos expandir f em séries de Taylor, levando em conta até a primeira ordem, na forma abaixo:

$$f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) = f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) - \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \dots$$

Termos de ordem maior na série de Taylor levam às definições de quadrupolo elétrico e momentos de ordem maior, que dá origem às chamadas expansões em multipolos. Para o que nos interessa basta até a primeira ordem e então:

$$\langle \eta \rangle = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) - \sum_{nj} Q_j^n \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) . \quad (2.19)$$

Vamos trabalhar o último termo:

$$\sum_{nj} Q_j^n \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \nabla \cdot \sum_{nj} \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') (Q_j^n \mathbf{d}_{nj}) \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n) dV'$$

sendo $\mathbf{p}_e^{nj} = Q_j^n \mathbf{d}_{nj}$ o momento de dipolo elétrico da j -ésima carga na n -ésima molécula. Se definirmos a densidade de polarização dielétrica, ou simplesmente polarização:

$$\mathbf{P} = \sum_{nj} \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') (Q_j^n \mathbf{d}_{nj}) \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n) dV' = \sum_{nj} \int_{V'} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{p}_e^{nj} \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_n) \quad (2.20)$$

temos:

$$\langle \eta \rangle = \rho - \nabla \cdot \mathbf{P} , \quad (2.21)$$

onde:

$$\rho = \sum_i q_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_j^n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) .$$

Observe que o vetor de polarização \mathbf{P} é proporcional a $\sum_{nj} \mathbf{p}_e^{nj}/V$ e podemos interpretá-lo como a densidade de momentos de dipolo elétrico. Dessa forma a média da equação (2.1) torna-se

$$\left\langle \nabla \cdot \mathbf{e} = \frac{1}{\varepsilon_0} \eta \right\rangle \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho - \nabla \cdot \mathbf{P}}{\varepsilon_0} ,$$

ou $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$, sendo $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$

Agora realizando a média de (2.4) temos:

$$\left\langle \nabla \times \mathbf{b} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} \right\rangle \Rightarrow \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \langle \mathbf{j} \rangle + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

Resta agora calcular o valor médio $\langle \mathbf{j} \rangle$. Lembrando dos conceitos básicos da eletrodinâmica:

$$\mathbf{j} = \eta_i \mathbf{v}_i$$

onde η_i é a densidade de carga da i -ésima carga e \mathbf{v}_i é a velocidade instantânea dessa carga, podemos escrever:

$$\mathbf{j} = \sum_i q_i \mathbf{v}_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) , \quad (2.22)$$

onde a somatória em i se dá sobre cargas livres e a somatória em nj sobre as cargas ligadas. É interessante notar que \mathbf{v}_n é a velocidade do centro do sistema molecular e \mathbf{v}_{nj} é a velocidade relativa a esse centro da j -ésima carga na n -ésima estrutura ligada. Realizando a média temos:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \sum_i q_i \mathbf{v}_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{d}_{nj}) , \quad (2.23)$$

e podemos novamente utilizar a expansão em séries de Taylor:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \sum_i q_i \mathbf{v}_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) [f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) - \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)] , \quad (2.24)$$

Podemos expandir a expressão acima e definir:

$$\mathbf{J} = \sum_i q_i \mathbf{v}_i f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \sum_{nj} Q_n^j \mathbf{v}_n f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) . \quad (2.25)$$

É bom lembrar ainda que uma vez que \mathbf{d}_{nj} é a posição relativa da j -ésima carga na n -ésima molécula, a velocidade relativa \mathbf{v}_{nj} é dada por:

$$\mathbf{v}_{nj} = \frac{d}{dt} \mathbf{d}_{nj} ,$$

e podemos então escrever:

$$\sum_{nj} Q_n^j \mathbf{v}_{nj} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} .$$

Resta analisar o termo seguinte:

$$- \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) .$$

A demonstração é bastante trabalhosa, envolvendo um termo de quadrupolo elétrico, ficando a encargo do leitor interessado a demonstração, que envolve uso de identidades do cálculo vetorial. Aquele termo que nos interessa é a magnetização:

$$- \sum_{nj} Q_n^j (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{nj}) \mathbf{d}_{nj} \cdot \nabla f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \approx \nabla \times \mathbf{M}$$

sendo

$$\mathbf{M} = \left\langle \sum_n \mathbf{m}_n \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle , \quad (2.26)$$

onde \mathbf{m}_n é denominado momento de dipolo magnético da n -ésima molécula:

$$\mathbf{m}_n = \sum_j \frac{1}{2} Q_n^j (\mathbf{d}_{nj} \times \mathbf{v}_{nj}) . \quad (2.27)$$

Dessa forma temos:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} . \quad (2.28)$$

e finalmente

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

Definindo o vetor:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$$

temos

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

E resumam-se assim as equações de Maxwell macroscópicas:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.31)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.32)$$

$$(2.33)$$

juntamente com as denominadas relações constitutivas

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.35)$$

$$\mathbf{P} = \left\langle \sum_{nj} \mathbf{p}_e^{nj} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{M} = \left\langle \sum_{nj} \mathbf{m}_{nj} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \right\rangle, \quad (2.37)$$

onde \mathbf{M} é denominado vetor magnetização e corresponde à densidade de momento de dipolo magnético no meio material. São definidos ainda o momento de dipolo elétrico e momento de dipolo magnético:

$$\mathbf{p}_e^{nj} = Q_n^j \mathbf{d}_{nj}, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{m}_{nj} = \frac{1}{2} Q_n^j \mathbf{d}_{nj} \times \mathbf{v}_{nj}. \quad (2.39)$$

Para os interessados em maiores detalhes sugere-se a Referência [2.1] de J.D. Jackson, que é referência obrigatória na área de Eletrodinâmica Clássica. Estas deduções estão sobretudo no Capítulo 6.

Em resumo: nesta Seção demonstramos que ao ir do domínio atômico para a escala macroscópica, devemos definir além dos campos \mathbf{E} e \mathbf{B} , campos auxiliares \mathbf{D} e \mathbf{H} , que levam em conta a polarização dielétrica e a magnetização do meio. Surgem naturalmente através da realização das médias as definições do momento de dipolo elétrico e momento de dipolo magnético. Entretanto a definição clássica do momento de dipolo magnético não leva em conta o momento angular intrínseco das partículas que é conhecido como spin e conforme veremos, é fundamental no entendimento do magnetismo na matéria.

2.2 Momento de Dipolo Magnético, Magnetização e Dinâmica da Magnetização

Vamos tentar aqui definir o momento de dipolo magnético através de uma visão mais intuitiva. Consideremos a força de Lorentz exercida sobre uma carga q por campos eletromagnéticos \mathbf{E} e \mathbf{B} :

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) , \quad (2.40)$$

com a generalização para a densidade de força na forma:

$$\vec{\mathcal{F}} = \rho\mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} . \quad (2.41)$$

Estamos interessados em efeitos magnéticos e sem perda de generalidade vamos por ora considerar que $\mathbf{E} = 0$, resultando portanto:

$$\mathbf{F}_m = \int_V \mathbf{J} \times \mathbf{B} dV , \quad (2.42)$$

que em um circuito fechado resulta na seguinte expressão:

$$\mathbf{F}_m = \oint_C I d\mathbf{L} \times \mathbf{B} , \quad (2.43)$$

sendo C o caminho fechado percorrido pela corrente no circuito. Na Mecânica Clássica costuma-se definir também o torque, que tem a tendência de produzir rotação sobre alguma estrutura:

$$\mathbf{T} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} , \quad (2.44)$$

sendo \mathbf{T} o torque exercido sobre um ponto P cujo vetor posição vale \mathbf{r} relativamente à um eixo O de referência.

Por simplicidade vamos considerar uma espira retangular sendo percorrida por uma corrente I imersa em um campo magnético constante \mathbf{B} , conforme mostra a figura. Se o campo \mathbf{B} é constante, claramente a força total resultante sobre a espira será nula, exceto por forças de tração internas, mas o torque resultante não se anula. Vejamos o que ocorre se consideramos que \mathbf{r} está contido no plano da espira:

$$\mathbf{F} = \sum_i \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 + \mathbf{F}_4$$

sendo \mathbf{F}_i a força exercida sobre o lado i -ésimo do retângulo. Note que cada lado da espira pode ser descrito por um vetor de comprimento \mathbf{L}_i , sendo $\mathbf{L}_1 = -\mathbf{L}_3$ e $\mathbf{L}_2 = -\mathbf{L}_4$. Em termos de força têm-se portanto:

$$\mathbf{F}_i = I\mathbf{L}_i \times \mathbf{B}$$

e é fácil mostrar que a força resultante se anula, ou seja, $\mathbf{F} = 0$. Entretanto, o torque não será nulo:

$$\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i$$

sendo \mathbf{r}_i medido em relação ao eixo de referência da espira. Note ainda que a área da espira é dada por:

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_2$$

Após alguns cálculos fica fácil mostrar que:

$$\mathbf{T} = I\mathbf{L}_1 \times (\mathbf{L}_2 \times \mathbf{B})$$

Se a espira é retangular então $\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2 = 0$ e temos:

$$\mathbf{T} = I(\mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_2) \times \mathbf{B}$$

Se definimos agora o momento de dipolo magnético da espira:

$$\mathbf{m} = IA \quad (2.45)$$

temos a equação de torque na forma abaixo:

$$\mathbf{T} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \quad (2.46)$$

Note que se \mathbf{m} é ortogonal a \mathbf{B} o torque é máximo, e tende a rotacionar a espira para que o momento de dipolo magnético fique orientado na mesma direção do campo, enquanto que se \mathbf{m} é paralelo a \mathbf{B} não há torque. Podemos definir a energia potencial de um dipolo magnético na presença de um campo magnético como a energia necessária para rotacionar o mesmo até a posição de equilíbrio:

$$U_m = \int_{\theta}^0 \mathbf{T} \cdot d\vec{\theta} = \int_{\theta}^0 T d\theta .$$

Observando que o valor do torque em módulo é dado por:

$$T = mB \sin \theta ,$$

onde θ é o ângulo formado entre os vetores \mathbf{m} e \mathbf{B} podemos fazer

$$U_m = \int_{\theta}^0 mB \sin \theta d\theta = -mB \cos \theta .$$

Lembrando da definição de produto escalar, fica claro que:

$$U_m = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} . \quad (2.47)$$

Esta definição acima irá nos acompanhar ao longo de todo o restante do texto. Aos interessados nessa dedução básica recomendam-se textos introdutórios de Física. Observe que:

- Se $\mathbf{m} \parallel \mathbf{B}$ não há torque sobre o dipolo magnético e a energia é mínima;
- Se $\mathbf{m} \perp \mathbf{B}$ o torque é máximo e o estado de energia não é mais o mínimo mas também não é máximo;
- Se \mathbf{m} é anti-paralelo a \mathbf{B} não há torque mas a energia é máxima. Isso significa que qualquer perturbação produzirá torque no sentido de rotacionar o dipolo até a posição de equilíbrio, mas nesse caso o trabalho realizado pelo campo aplicado será máximo.

2.2.1 Momento de Dipolo Magnético de uma Carga em Movimento: Relação com o Momento Angular

Agora vamos analisar o momento de dipolo magnético para o movimento orbital de uma partícula. Considere a Figura 2.1, tendo em consideração a definição (2.45).

Em relação a um ponto de referência O uma carga descreve um movimento descrito pelo conjunto $[\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t)]$. O deslocamento $d\mathbf{l}$ infinitesimal é dado simplesmente por:

$$d\mathbf{l} = \mathbf{v} dt ,$$

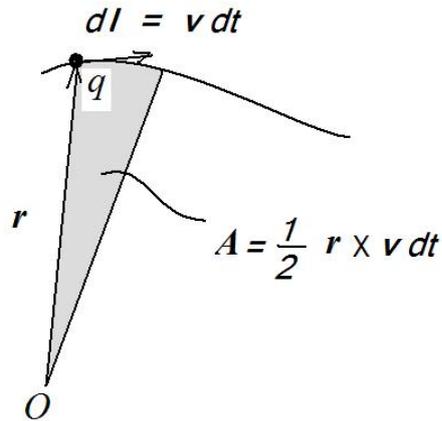


Figura 2.1: Área varrida por uma partícula em movimento curvilíneo em torno da origem O .

e em relação à origem O a área varrida pelo vetor \mathbf{x} de posição instantânea será dada por:

$$A = \frac{1}{2} |\mathbf{x}| |d\mathbf{l}| \sin \theta$$

ou em termos vetoriais:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{x} \times d\mathbf{l}$$

Agora utilizando $d\mathbf{l} = \mathbf{v} dt$ na equação acima temos:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{x} \times d\mathbf{v} dt .$$

É interessante agora substituir \mathbf{A} na definição (2.45):

$$\mathbf{m} = I \mathbf{A} = \frac{I dt}{2} \mathbf{x} \times d\mathbf{v} .$$

Mas $I dt = q$ é a carga e portanto:

$$\mathbf{m} = \frac{q}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{v} . \quad (2.48)$$

Este resultado já foi obtido na Seção anterior. Vamos agora utilizar um resultado da Mecânica Clássica que define o momento angular através da expressão abaixo:

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} , \quad (2.49)$$

onde $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ é o momento linear de uma partícula de massa m . (Não devemos confundir \mathbf{p} com o momento de dipolo elétrico nem tampouco a massa m com o módulo do vetor \mathbf{m} . Para a carga q vamos escrever a massa na forma m_q , para evitar confusão.) Temos então:

$$\mathbf{m} = \frac{q}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{v} = \frac{q}{2m_q} \mathbf{x} \times (m_q \mathbf{v}) . \quad (2.50)$$

Observando que $m_q \mathbf{v} = \mathbf{p}$ e que $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ temos:

$$\mathbf{m} = \frac{q}{2m_q} \mathbf{L} . \quad (2.51)$$

Este resultado é também muito importante: o momento de dipolo magnético associado ao movimento orbital é proporcional ao momento angular da partícula! O fator $q/(2m_q)$ depende somente da carga

e da massa da partícula. Observa-se facilmente que quanto maior a massa menor será o momento de dipolo magnético da partícula, para o mesmo valor de momento angular \mathbf{L} . Para a magnetização associada a um conjunto de partículas, considerando-se apenas movimento orbital, temos:

$$\mathbf{M} = \sum_i \frac{q_i}{2m_{q_i}} \mathbf{L}_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (2.52)$$

e conforme já havíamos comentado, o vetor de magnetização \mathbf{M} corresponde à densidade de momentos de dipolo magnético em um certo volume do material.

Classicamente o momento de dipolo magnético \mathbf{m} é associado diretamente ao movimento orbital, através do momento angular \mathbf{L} . Somente com os conceitos da Mecânica Quântica é que se torna possível incluir um momento angular intrínseco das partículas, denominado spin, e que contribui fortemente para o momento de dipolo magnético das partículas. Na verdade é possível classicamente, dotar corpos materiais de movimento de rotação. O momento angular correspondente é dado por $L = I_m \omega$, em módulo, onde I_m é o momento de inércia do corpo e ω a velocidade angular de rotação em torno de um eixo de referência. Partículas puramente pontuais não tem volume e por esse motivo não poderiam possuir um momento angular intrínseco. Além disso o momento angular intrínseco ou de spin pode assumir classicamente qualquer valor, assim como o momento angular orbital. Veremos que na Mecânica Quântica ambos serão quantizados, ou seja, assumirão somente certos valores discretos. Até os limites de erros experimentais, na Mecânica Quântica o elétron pode ser considerado uma partícula puntual, mas ainda assim dotada de momento angular intrínseco ou spin, que não tem análogo clássico. Modelos clássicos do elétron com spin foram propostos por Uhlenbeck e Goudsmit, mas é possível demonstrar várias inconsistências da teoria clássica do spin com a teoria da relatividade: se o elétron é puntual, classicamente não pode ter spin, enquanto que se tiver um certo volume, para os valores experimentais encontrados sua velocidade de rotação deveria exceder à velocidade da luz.

Recomenda-se a leitura do Capítulo 5 da referência [2.1], que trata da Magnetostática, bem como a referência [2.2] de Uhlenbeck e Goudsmit. Na referência [2.1] demonstra-se através da força de Lorentz, que a força sobre um dipolo magnético \mathbf{m} imerso em um campo magnético \mathbf{B} é dada por:

$$\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) , \quad (2.53)$$

resultado esse que é fundamental no entendimento dos experimentos de Stern e Gerlach. Para haver força resultante, note que \mathbf{B} deve ser não uniforme sobre a região do dipolo magnético.

2.2.2 Equação para a Dinâmica da Magnetização

Considere a definição de momento angular \mathbf{L} vista anteriormente e tomemos a derivada temporal do mesmo:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{L} = \frac{d}{dt} (\mathbf{x} \times \mathbf{p}) = \frac{d\mathbf{x}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{x} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt}$$

Lembremos que a Segunda Lei de Newton nos dá:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$$

e além disso $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$ e portanto paralelo a \mathbf{p} . Portanto temos:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{F}$$

mas o lado direito é o próprio torque! Podemos escrever o análogo da Segunda Lei de Newton para o Momento Angular:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{T} . \quad (2.54)$$

Agora consideremos a magnetização, na forma (2.52), onde vamos escrever:

$$\gamma_i = \frac{q_i}{2m_{q_i}}$$

$$\mathbf{M} = \sum_i \gamma_i \mathbf{L}_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$$

Tomando a derivada temporal de \mathbf{M} temos:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \sum_i \gamma_i \frac{d\mathbf{L}_i}{dt} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i),$$

e podemos utilizar então a equação (2.54):

$$\frac{d\mathbf{L}_i}{dt} = \mathbf{T}_i = \mathbf{m}_i \times \mathbf{B}.$$

Dessa forma

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\sum_i \gamma_i \mathbf{m}_i \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right) \times \mathbf{B}.$$

Se pudermos assumir que $\gamma_i = \gamma$ então, finalmente obtemos:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (2.55)$$

A equação acima é a equação de dinâmica temporal da magnetização \mathbf{M} na presença de um campo \mathbf{B} . Note que o próprio campo \mathbf{B} é função da magnetização então a equação de movimento é na verdade dependente do campo aplicado \mathbf{H} , uma vez que $\mathbf{M} \times \mathbf{M} = 0$, pelas propriedades do cálculo vetorial. Esta última equação é válida quando não há dissipação. É possível incluir perdas de maneira fenomenológica, e a equação resultante é conhecida como equação de Landau-Lifschitz-Gilbert (LLG equation):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \frac{\alpha}{\tau} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B}). \quad (2.56)$$

As equações acima podem ser utilizadas para determinar a susceptibilidade de um sistema magnético, ou então para descrever a dinâmica da magnetização classicamente. É interessante que classicamente \mathbf{M} é um vetor que depende do momento angular das partículas constituintes do sistema, mas que pode assumir valores contínuos. Na mecânica quântica \mathbf{M} torna-se um operador, também dependendo do momento angular, que é um operador quântico com auto-valores discretos. Entretanto a equação quântica tem forma muito semelhante às equações acima.

A seguir vamos fazer um parêntese, para comentar sobre a formulação hamiltoniana da mecânica e deduzir de forma direta a equação de força (2.53).

2.2.3 Formulação Hamiltoniana e a Equação de Força sobre um Dipolo Magnético

Vamos aqui descrever de modo muito sucinto a formulação hamiltoniana da mecânica. Consideremos uma função $H(q_i, p_i)$, dita função de Hamilton, que na Mecânica Clássica é meramente a soma de todas as energias de um sistema. Na Mecânica Quântica esta função ganha o status de operador, cujos auto-valores são as energias possíveis para o sistema. As variáveis q_i e p_j são ditas coordenadas e momentos canonicamente conjugados. Na análise hamiltoniana tratam-se as variáveis q e p como variáveis independentes, que respeitam as equações de movimento de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (2.57)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (2.58)$$

O ponto acima das variáveis denota a derivada em relação ao tempo, como é convencional na mecânica. Os leitores interessados podem se aprofundar nessa formulação, passando por definições como o chamado colchete de Poisson, que não iremos tratar aqui. Apenas vamos exemplificar, considerando o caso unidimensional de uma partícula da massa m em um campo gravitacional descrito pela aceleração g . Nesse caso, podemos escrever:

$$H = \frac{mv^2}{2} + mgz ,$$

sendo $mv^2/2$ a energia cinética e mgz a energia potencial gravitacional dessa partícula. Lembrando ainda que $p = mv$ é o momento linear, podemos reescrever a equação acima:

$$H = \frac{p^2}{2m} + mgz ,$$

e então tomar as derivadas:

$$\dot{z} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = v ,$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial z} = -mg .$$

Note que a última equação é a Segunda Lei de Newton! Generalizando para um sistema tridimensional, fica fácil ver que:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla H(\mathbf{x}, \mathbf{p}) , \quad (2.59)$$

onde consideram-se \mathbf{x} e \mathbf{p} variáveis canônicas, tratadas como independentes. Uma vez que a função de Hamilton $H(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ representa a energia, para o dipolo magnético imerso em um campo \mathbf{B} , a função de Hamilton pode ser escrita como:

$$H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} ,$$

e nesse caso, utilizando o formalismo de Hamilton recaímos na equação (2.53). Aos interessados recomendamos a leitura de textos sobre Mecânica Clássica - Formulação Hamiltoniana e Formulação Lagrangiana da Mecânica.

2.3 Susceptibilidade Magnética

Em um sistema qualquer, quando não estamos interessados em analisar os vários graus de liberdade e vínculos internos do mesmo, podemos caracterizá-lo por sua função de transferência ou função resposta. Tal procedimento é feito em circuitos elétricos, sistemas de controle e tantos outros, onde é comum o uso do termo “caixa-preta”. A função resposta é na verdade a resposta ao delta de Dirac ou então também denominada função de Green do sistema. No caso do Eletromagnetismo, podemos dizer que:

- A polarização \mathbf{P} é a resposta do meio à aplicação do campo elétrico \mathbf{E} , a função de resposta correspondendo à relação entre o campo aplicado e a polarização é denominada susceptibilidade dielétrica do meio;
- A magnetização \mathbf{M} é a resposta do meio à aplicação do campo magnético \mathbf{H} , a função de resposta correspondendo à relação entre o campo aplicado e a magnetização é denominada susceptibilidade magnética do meio.

Pode-se escrever prontamente que:

$$P_i = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_e^{ij}(t-t') E_j(\mathbf{r}, t') dt' , \quad (2.60)$$

$$M_i = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_m^{ij}(t-t') H_j(\mathbf{r}, t') dt' . \quad (2.61)$$

onde χ_e^{ij} e χ_m^{ij} são os componentes de uma matriz conhecida como tensor de susceptibilidade dielétrica e magnética, respectivamente. Observe que as equações acima são convoluções entre a função resposta que é a susceptibilidade, e os campos aplicados. Passando para o domínio da frequência, ou seja, tomando a transformada de Fourier das duas equações acima, é fácil ver que:

$$P_i(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \chi_e^{ij}(\omega) E_j(\mathbf{r}, \omega) , \quad (2.62)$$

$$M_i(\mathbf{r}, \omega) = \chi_m^{ij}(\omega) H_j(\mathbf{r}, \omega) . \quad (2.63)$$

A rigor deveríamos realizar a convolução espacial também, mas a mesma não é necessária para meios homogêneos, pelo menos por partes. Se as susceptibilidades variam lentamente no espaço, podemos ainda considerar que as relações acima valem para cada ponto.

2.3.1 Expressões para a magnetização na formulação hamiltoniana

Partindo da expressão para a energia de um dipolo imerso em um campo magnético:

$$H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} ,$$

podemos escrever:

$$m_i = -\frac{\partial H}{\partial B_i} ,$$

ou generalizando a expressão:

$$\mathbf{m} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} = -\nabla_{\mathbf{B}} H , \quad (2.64)$$

onde $\nabla_{\mathbf{B}} = (\partial/\partial B_x, \partial/\partial B_y, \partial/\partial B_z)$. Lembrando da definição mais rudimentar de magnetização:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i$$

podemos escrever:

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} = -\frac{1}{V} \nabla_{\mathbf{B}} H , \quad (2.65)$$

Uma vez que, da equação (2.63) temos, por exemplo:

$$M_x = \chi_{xx} H_x + \chi_{xy} H_y + \chi_{xz} H_z$$

temos:

$$\chi_{xx} = \frac{\partial M_x}{\partial H_x}$$

$$\chi_{xy} = \frac{\partial M_x}{\partial H_y}$$

$$\chi_{xz} = \frac{\partial M_x}{\partial H_z}$$

e de modo geral:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} = J \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \right), \quad (2.66)$$

sendo J a matriz jacobiana com elementos $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}$. A seguir vamos obter a susceptibilidade magnética de materiais sob influência de pequenos sinais variantes no tempo, correspondente à susceptibilidade dinâmica do sistema no regime de linearidade.

2.4 Susceptibilidade Dinâmica no Regime Linear

Usualmente meios magnéticos apresentam propriedades anisotrópicas, sendo amplamente utilizados em dispositivos de microondas onde a não-reciprocidade é bem-vinda. Exemplos típicos são as ferrites, compostos da forma MO.FeO_2 , onde M é um metal. Na natureza é comum o composto FeO.FeO_2 . De modo simples podemos definir:

- Homogeneidade: o meio homogêneo é igual em todos os pontos, pelo menos por partes, o que implica em uma susceptibilidade independente da posição;
- Linearidade: se a relação entre a entrada e a saída é constante, o sistema é dito linear. Exemplos de linearidade são os resistores ôhmicos em relação à função $V - I$, enquanto que um diodo é não-linear. No caso do Magnetismo, um meio linear é aquele para o qual a Magnetização é uma função linear do campo \mathbf{H} . Em geral, os meios ferromagnéticos são altamente não lineares, mas a susceptibilidade dinâmica pode ser linearizada em torno do ponto de operação, para pequenos sinais. Uma característica marcante de sistemas não lineares é que podem apresentar o que comumente se chamam curvas de histerese;
- Isotropia: em um meio isotrópico todas as direções e eixos de simetria são equivalentes, ou seja, não há direção preferencial ou distinta em um meio isotrópico. Corresponde à uma susceptibilidade na forma

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}$$

sendo δ_{ij} a função delta de Kronecker. Materiais magnéticos geralmente apresentam algum grau de anisotropia, ou seja, as direções são distintas. Costuma-se definir dois eixos de referência:

[*] Easy Axis (Eixo Fácil): onde a magnetização é preferencial. Em estado natural a magnetização tende a se alinhar ao easy axis do material, sendo necessária a aplicação do campo externo para reorientar a magnetização em outra direção;

[*] Hard Axis (Eixo Duro): corresponde ao eixo onde é necessária maior energia para alinhar a magnetização paralela a este eixo.

A partir da equação de dinâmica de magnetização vamos determinar a susceptibilidade dinâmica. Podemos assumir em um material qualquer cuja magnetização de correspondente a um campo aplicado em um dado eixo de referência seja dada na forma

$$\mathbf{M} = \chi_{dc} \cdot \mathbf{H}_0 = M_0 \hat{\mathbf{a}}_z .$$

que para pequenas perturbações em torno do valor \mathbf{H}_0 tenhamos:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}(t) + \mu_0 (\delta M_x, \delta M_y, M_0 + \delta M_z), \quad (2.67)$$

sendo

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t) .$$

A susceptibilidade dinâmica correspondendo a uma relação de linearidade entre $\delta\mathbf{M}(t)$ e $\mathbf{h}(t)$, será obtida através da expressão:

$$\chi_{ij} = \frac{\delta M_i}{h_j} .$$

Vamos utilizar a equação de movimento:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} .$$

reescrevendo-a na forma explícita:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_z - M_z B_y) , \quad (2.68)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_x - M_x B_z) , \quad (2.69)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x B_y - M_y B_x) , \quad (2.70)$$

onde temos:

$$B_x = \mu_0(\delta M_x + h_x) , \quad (2.71)$$

$$B_y = \mu_0(\delta M_y + h_y) , \quad (2.72)$$

$$B_z = \mu_0(M_0 + \delta M_z + h_z) . \quad (2.73)$$

Substituindo o campo \mathbf{B} nas equações (5.36)-(2.70) obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{d\delta M_x}{dt} = \mu_0\gamma[\delta M_y(M_0 + \delta M_z + h_z) - (M_0 + \delta M_z)(\delta M_y + h_y)] , \quad (2.74)$$

$$\frac{d\delta M_y}{dt} = \mu_0\gamma[(M_0 + \delta M_z)(\delta M_x + h_x) - \delta M_x(M_0 + \delta M_z + h_z)] , \quad (2.75)$$

$$\frac{d\delta M_z}{dt} = \mu_0\gamma[\delta M_x(\delta M_y + h_y) - \delta M_y(\delta M_x + h_x)] , \quad (2.76)$$

Se assumimos que $|\mathbf{h}| \ll |\mathbf{H}_0|$ e que $|\delta\mathbf{M}| \ll M_0$, podemos linearizar as equações. Fica a encargo do leitor demonstrar que em regime harmônico, ou seja, para

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 e^{i\omega t} ,$$

negligenciando termos quadráticos em δM e harmônicas, ou seja, termos na forma $e^{\pm 2i\omega t}$, encontramos as seguintes equações:

$$i\omega\delta M_x = \omega_0\delta M_y - \gamma\mu_0 M_0 h_y , \quad (2.77)$$

$$i\omega\delta M_y = \mu_0\gamma M_0 h_x - \omega_0\delta M_x , \quad (2.78)$$

$$i\omega\delta M_z = 0 , \quad (2.79)$$

onde definimos:

$$\omega_0 = \mu_0\gamma H_0 = \frac{q}{2m}(B_0 - \mu_0 M_0) . \quad (2.80)$$

Resolvendo o sistema acima, podemos expressar na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \delta M_x \\ \delta M_y \\ \delta M_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix} , \quad (2.81)$$

onde define-se

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi = \frac{\gamma\mu_0 M_0 \omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad (2.82)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = -i\eta = -i \frac{\gamma\mu_0 M_0 \omega}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad (2.83)$$

$$\chi_{zz} = 0. \quad (2.84)$$

Observe que χ e η são funções diretas da magnetização dc. Podemos escrever agora o tensor de permeabilidade magnética na forma:

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_0 \begin{bmatrix} \mu & -i\eta & 0 \\ i\eta & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.85)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ representa a matriz de permeabilidade e $\mu = 1 + \chi$.

Um meio com o tensor na forma (2.85) é dito meio *giromagnético*. Meios com a permissividade dielétrica $\boldsymbol{\varepsilon}$ de caráter tensorial com a mesma forma acima mas permeabilidade μ escalar são ditos meios Giroelétricos. Um exemplo de meio giroelétrico é a ionosfera terrestre. Já os meios com permeabilidade e permissividade dielétrica de caráter tensorial são ditos meios girotrópicos.

É fácil ver que, dada a aplicação de um campo magnético \mathbf{H}_0 , gerando magnetização dc, a superposição de um campo ac($e^{i\omega t}$) será responsável por uma magnetização ac descrita por um tensor de susceptibilidade. Uma vez que um campo $\mathbf{h} = (h_x, 0, 0)$ gera magnetização tanto na direção x quanto na direção y , vê-se logo que o meio é anisotrópico. Além disso o eixo ao longo do campo magnético dc é diferenciado em relação ao plano ortogonal a ele. A propagação de ondas em um meio giromagnético dá origem a alguns efeitos interessantes:

→ birrefringência e dicroísmo;

→ efeito de rotação de Faraday e efeito Kerr magneto-óptico.

Sugere-se a referência [2.2] para uma revisão geral do tema. Vamos aqui descrever a propagação de ondas eletromagnéticas em um meio giromagnético de maneira simplificada. Considere as transformadas de Fourier generalizadas:

$$f(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int F(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} d^3 \mathbf{k} d\omega, \quad (2.86)$$

$$F(\mathbf{k}, \omega) = \int f(\mathbf{x}, t) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} d^3 \mathbf{x} dt, \quad (2.87)$$

onde $f(F)$ podem ser escalares, vetores, tensores, etc. Aplicando as propriedades de transformadas

$$\nabla \leftrightarrow -i\mathbf{k}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \leftrightarrow i\omega$$

nas equações de Maxwell temos:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho & \rightarrow -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = \rho, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & \rightarrow -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & \rightarrow -i\mathbf{k} \times \mathbf{E} = -i\omega \mathbf{B}, \\ \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} & \rightarrow -i\mathbf{k} \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + i\omega \mathbf{D}, \end{aligned}$$

e podemos escrever então:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = i\rho , \quad (2.88)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (2.89)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B} , \quad (2.90)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = i\mathbf{J} - \omega \mathbf{D} . \quad (2.91)$$

Assumindo que

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$$

$$\rho = 0 \text{ e } \mathbf{J} = 0$$

temos finalmente:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 , \quad (2.92)$$

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = 0 , \quad (2.93)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} , \quad (2.94)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\omega \varepsilon_0 \mathbf{E} . \quad (2.95)$$

Combinando as equações (2.94) e (2.95), multiplicando vetorialmente esta última por \mathbf{k} nos fornece a seguinte equação:

$$k^2 \mathbf{H} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{k} = \omega^2 \varepsilon_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} , \quad (2.96)$$

que deve ser resolvida simultaneamente com (2.92)-(2.95), utilizando ainda o resultado (2.85) para o tensor de permeabilidade magnética.

Embora a solução geral seja bastante complexa, podemos obter algumas soluções particulares de modo relativamente simples. Primeiro podemos avaliar o vetor \mathbf{B} . Note que

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \mu_0 \begin{bmatrix} \mu & -i\eta & 0 \\ i\eta & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}$$

Note que H_x e H_y acabam sendo misturados, enquanto que H_z não se acopla aos outros dois. Podemos então procurar uma forma diagonal para a equação acima, ou seja, encontrar os auto-vetores e auto-valores da equação para \mathbf{B} :

$$|\boldsymbol{\mu} - \lambda \mathbf{1}| = 0 , \quad (2.97)$$

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_i = \lambda \mathbf{H}_i , \quad (2.98)$$

sendo a solução para λ os autovalores, $\mathbf{1}$ é a matriz identidade e \mathbf{H}_i um dos auto-vetores da equação. Há três auto-vetores, pois a matriz $\boldsymbol{\mu}$ é uma matriz 3×3 . Obtém-se facilmente:

$$\lambda_+ = \mu_0(\mu + \eta) \Rightarrow \mathbf{H}_0^+ = H_0(\hat{\mathbf{a}}_x - i\hat{\mathbf{a}}_y) , \quad (2.99)$$

$$\lambda_- = \mu_0(\mu - \eta) \Rightarrow \mathbf{H}_0^- = H_0(\hat{\mathbf{a}}_x + i\hat{\mathbf{a}}_y) , \quad (2.100)$$

$$\lambda_z = \mu_0 \Rightarrow \mathbf{H}_0^z = H_0 \hat{\mathbf{a}}_z , \quad (2.101)$$

sendo a solução para \mathbf{H} na forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} .$$

Pela forma da equação (2.96), podemos escolher ainda, o caso particular mais simples, no qual $\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0$. Nesse caso:

→ se $B_z = 0$ então no caso mais simples $\mathbf{H} = (H_x, H_y, 0)$ e podemos fazer $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y) = 0$ e $\mathbf{k} = k_z \hat{\mathbf{z}}$;

→ se $\mathbf{B}_\perp = 0$ no caso mais simples $\mathbf{H} = (0, 0, H_z)$ e podemos fazer $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$.

A equação (2.96) torna-se simplesmente:

$$k^2 \mathbf{H}_i = \omega^2 \varepsilon_0 \lambda_i \mathbf{H}_i, \quad (2.102)$$

e temos como solução geral três casos, a seguir:

$$\mathbf{H}_+ = H_0 (\hat{\mathbf{a}}_x - i \hat{\mathbf{a}}_y) e^{i(\omega t - \beta_+ z)} \quad \text{onde } \beta_+ = k_0 \sqrt{(\mu + \eta)}, \quad (2.103)$$

$$\mathbf{H}_- = H_0 (\hat{\mathbf{a}}_x + i \hat{\mathbf{a}}_y) e^{i(\omega t - \beta_- z)} \quad \text{onde } \beta_- = k_0 \sqrt{(\mu - \eta)}, \quad (2.104)$$

$$\mathbf{H}_+ = H_0 \hat{\mathbf{a}}_z e^{i(\omega t - \beta_x x - \beta_y y)} \quad \text{onde } \beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2} = k_0, \quad (2.105)$$

onde β_i correspondem às soluções da equação (2.102) para o valor de k e $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$. Observe que as soluções (2.103) e (2.104) correspondem a ondas de polarização circular que se propagam paralelas ao campo magnético dc aplicado, enquanto que (2.105) é uma onda de polarização linear como o campo magnético paralelo ao campo magnético dc aplicado mas propagando-se em uma direção perpendicular à direção do campo magnético dc.

2.4.1 Efeito de Rotação de Faraday

Consideremos em $z = 0$ uma onda polarizada na direção x . Podemos compor um campo de polarização linear através de uma superposição de ondas de polarização circular, ou seja:

$$\mathbf{H}(z = 0, t) = H_0 e^{i\omega t} \hat{\mathbf{a}}_x = \frac{\mathbf{H}_+(0, t) + \mathbf{H}_-(0, t)}{2}. \quad (2.106)$$

Uma vez que as constantes de propagação das ondas de polarização circular direita e esquerda são diferentes, ou seja, $\beta_+ \neq \beta_-$, à medida que a onda se propaga a polarização linear na direção x não será mantida. Senão vejamos quando a onda se propaga a superposição resultante será:

$$\mathbf{H}(z, t) = \frac{\mathbf{H}_+(z, t) + \mathbf{H}_-(z, t)}{2} = \frac{H_0}{2} (\hat{\mathbf{a}}_x - i \hat{\mathbf{a}}_y) e^{i(\omega t - \beta_+ z)} + \frac{H_0}{2} (\hat{\mathbf{a}}_x + i \hat{\mathbf{a}}_y) e^{i(\omega t - \beta_- z)}. \quad (2.107)$$

Podemos definir a constante de fase média β e a diferença de constante de fase $\delta\beta$, na forma:

$$\beta = \frac{\beta_+ + \beta_-}{2}, \quad (2.108)$$

$$\delta\beta = \beta_+ - \beta_-, \quad (2.109)$$

para reescrever a equação (2.107) na forma abaixo:

$$\mathbf{H} = H_0 e^{i(\omega t - \beta z)} \left[\cos\left(\frac{\delta\beta}{2} z\right) \hat{\mathbf{a}}_x - \sin\left(\frac{\delta\beta}{2} z\right) \hat{\mathbf{a}}_y \right]. \quad (2.110)$$

Observe que:

→ Em um meio giromagnético (poderia ser giroelétrico ou girotrópico), as ondas de polarização circular tem constantes de propagação diferentes;

→ Uma onda de polarização linear é a superposição de ondas de polarização circular e conforme podemos ver da equação (2.110) a polarização rotaciona por um ângulo $\Delta\phi$ à medida em que a onda se propaga. Esse efeito é conhecido como Rotação de Faraday, sendo utilizado em muitos dispositivos.

O ângulo de rotação é dado por:

$$\Delta\phi = \frac{\delta\beta}{2}z \quad (2.111)$$

ou, em termos de variação:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = \frac{\delta\beta}{2} \quad (2.112)$$

Substituindo os valores de $\delta\beta$ temos:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = -\frac{k_0}{2}[\sqrt{\mu + \eta} - \sqrt{\mu - \eta}] .$$

Para o caso particular em que $\eta \ll \mu$ é fácil demonstrar que:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = -\frac{k_0\eta}{2} ,$$

e se utilizamos a definição de η verificamos que:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = -\frac{k_0}{2} \frac{\omega\mu_0\gamma M_0}{\omega^2 - \omega_0^2} . \quad (2.113)$$

Lembrando que $k_0 = \omega/c$ temos:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = -\frac{\mu_0\gamma M_0}{2c} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2} . \quad (2.114)$$

Para frequências muito maiores que ω_0 o valor de $\Delta\phi/\Delta z$ torna-se uma constante que depende somente da magnetização:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta z} = -\frac{\mu_0\gamma M_0}{2c} . \quad (2.115)$$

Obviamente em um meio real há perdas e o fator $\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2}$ deve ser substituído por uma função adequada da frequência.

Medidas de desvio da polarização ou rotação da polarização linear de uma onda que propaga-se em um meio magnetizado permitem uma medida direta da magnetização do meio.

Qualquer meio sujeito à um campo magnético aplicado terá através da condutividade ou analogamente do tensor de permissividade dielétrica uma rotação de Faraday equivalente. É possível mostrar que nesse caso $\Delta\phi/\Delta z \propto \omega$ e é uma função crescente com a frequência. Portanto em muitos casos a medida de M_0 deve-se ao efeito de Faraday provocado pela permissividade dielétrica e não pelo tensor de permeabilidade. Em altas frequências o meio pode tornar-se giroelétrico, portanto.

De qualquer forma o efeito Faraday no qual a polarização da onda transmitida em um meio magnetizado rotaciona é utilizado na medição de propriedades magnéticas do meio. Além disso é utilizado em muitos dispositivos de microondas não-recíprocos que utilizam ferrites, como circuladores, isoladores, etc.

Uma leitura recomendada sobre este assunto é a Referência [2.3] de Collin.

2.4.2 Efeito Kerr magneto-óptico

É o análogo ao efeito de Faraday, porém medindo-se a onda refletida por um meio magnetizado. Se a onda incidente tem polarização linear a onda refletida terá sua polarização rotacionada em relação à onda incidente, cujo valor de magnitude e direção dependerão diretamente da magnetização do meio refletor. O efeito Kerr é bastante utilizado na medida de magnetização superficial dos meios. Em inglês usa-se a sigla MOKE (Magneto-Optic Kerr Effect) para designar medidas do efeito Kerr magneto-óptico, ou ainda SMOKE (Superficial MOKE).

Sugere-se a leitura das referências [2.4] e [2.5].

2.5 Noções de Magnetostática

Um importante campo de estudos da magnetização e do magnetismo nos meios materiais é a Magnetostática. Em regime estático os fenômenos elétricos e magnéticos tornam-se independentes, pois as equações de Maxwell para campos elétricos e magnéticos tornam-se desacopladas. Um dos pioneiros do campo da Magnetostática foi Poisson, que através de métodos bastante revolucionários à época, criou a teoria do potencial escalar magnético. Partindo das equações de Maxwell macroscópicas e fazendo a derivada temporal anular-se, temos:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho , \quad (2.116)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 , \quad (2.117)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0 , \quad (2.118)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} . \quad (2.119)$$

A estática dá origem a duas linhas distintas: a Eletrostática e a Magnetostática, pois fica evidente das equações acima que \mathbf{E} e \mathbf{B} não se acoplam no regime permanente. Para as equações da Eletrostática, ou seja, (2.116) e (2.118), utilizando identidades do cálculo vetorial é fácil ver que:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi \Rightarrow \nabla \times \mathbf{E} = 0 , \quad (2.120)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \Rightarrow \nabla^2\phi = -\frac{\rho - \nabla \cdot \mathbf{P}}{\epsilon_0} . \quad (2.121)$$

Nesse caso, os problemas eletrostáticos correspondem à solução da equação de Poisson para o potencial eletrostático ϕ , dadas condições de continuidade e condições de contorno.

Vamos agora considerar a Magnetostática, que é descrita pelas equações (2.117) e (2.119). Para satisfazer automaticamente a equação (2.117), podemos utilizar uma identidade do cálculo vetorial que diz que $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{A} = 0$ e portanto definir:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (2.122)$$

Utilizando ainda a equação constitutiva:

$$\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M} ,$$

podemos fazer a substituição da equação (2.122) em (2.119) para obter a seguinte equação, denominada equação de Poisson vetorial:

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\mu_0(\mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M}) , \quad (2.123)$$

onde adotou-se a condição de calibre $\nabla \times \mathbf{A} = 0$. A solução formal desta equação é dada simplesmente por:

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V'} \frac{(\mathbf{J}(\mathbf{x}') + \nabla' \times \mathbf{M}(\mathbf{x}'))}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV' . \quad (2.124)$$

Na próxima subseção vamos tratar a Magnetostática do ponto de vista da Teoria de Poisson para o Potencial Escalar Magnético.

2.5.1 O Potencial Escalar Magnético

No caso em que $\mathbf{J} = 0$ fazemos:

$$\nabla \times \mathbf{H} = 0 \Rightarrow \mathbf{H} = -\nabla\phi_m , \quad (2.125)$$

onde ϕ_m é dito potencial escalar magnético. A equação de Gauss magnética pode ser escrita na forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}$$

e podemos fazer então as seguintes definições:

$$\mathbf{H} = -\nabla\phi_m, \quad (2.126)$$

$$\rho_m = -\nabla \cdot \mathbf{M}, \quad (2.127)$$

$$\nabla^2\phi_m = -\rho_m, \quad (2.128)$$

onde define-se uma densidade de carga magnética fictícia, ρ_m e nesse caso a solução dos problemas magnetostáticos seguem completa analogia com a Eletrostática. A solução formal para o potencial ϕ_m é dada abaixo:

$$\phi_m = \frac{1}{4\pi} \int_{V'} \frac{\nabla' \cdot \mathbf{M}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} dV'. \quad (2.129)$$

Para um único momento de dipolo magnético \mathbf{m} localizado na posição \mathbf{x}_0 temos:

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0). \quad (2.130)$$

Pede-se ao leitor que demonstre que:

$$\phi_m = \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{R}}{4\pi R^3}, \quad (2.131)$$

onde $\mathbf{R} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$. Realizando o cálculo de $\mathbf{B} = -\mu_0 \nabla\phi_m$ obtém-se:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi R^5} [3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{R})\mathbf{R} - R^2\mathbf{m}]. \quad (2.132)$$

A energia de interação entre dois dipolos magnéticos \mathbf{m}_1 e \mathbf{m}_2 pode ser calculada facilmente considerando-se a energia de um dos dipolos imerso no campo gerado pelo outro, ou seja:

$$U_m = -\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{B}_2 = -\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{B}_1$$

onde \mathbf{B}_1 ou \mathbf{B}_2 tem a forma (2.132), substituindo-se \mathbf{m} por \mathbf{m}_1 ou \mathbf{m}_2 , respectivamente. Temos então:

$$U_m = -\frac{\mu_0}{4\pi R^5} [3(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{R}) - R^2\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2]. \quad (2.133)$$

Podemos generalizar a expressão acima para um conjunto de dipolos. Para um par temos:

$$U_m^{ij} = -\frac{1}{2}(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_j + \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{B}_i)$$

onde colocamos a energia na forma simétrica para que a soma sobre todos os índices i, j possa ser feita sem restrições e evitar a dupla contagem da energia. Obtém-se da expressão $U_m = \sum_{ij} U_m^{ij}$ o seguinte resultado:

$$U_m = -\frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{ij} \frac{1}{R_{ij}^5} [3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{R}_{ij}) - R_{ij}^2 \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j] \quad (2.134)$$

A interação acima é conhecida como interação dipolo-dipolo ou simplesmente interação dipolar. Ela é de longo alcance porém relativamente mais fraca do que outra denominada interação de troca, que é de curto alcance, porém mais forte em curtas distâncias. A interação dipolo-dipolo usualmente é responsável por "destruir" configurações magnéticas, criando regiões de domínios magnéticos.

2.6 Teoria de Langevin e Deficiências da Física Clássica

Atualmente sabe-se que a chave para o entendimento do Magnetismo na matéria é a Mecânica Quântica. Um belo texto de revisão é dado no artigo de Van Vleck [2.6]. Van Vleck aliás é um dos grandes nomes da teoria quântica do magnetismo em seus primeiros passos.

Aqui vamos tentar explorar algumas idéias clássicas para explicar o magnetismo na matéria e ver onde a teoria falha. Inicialmente, entretanto, uma pequena revisão da Física Estatística, que será aqui utilizada para expor a teoria de Langevin, será dada.

2.6.1 Conceitos Básicos de Física Estatística

A Física Estatística está baseada no fato de ser impossível acessar instantanea e simultaneamente os estados físicos exatos de um número muito grande de partículas que compõem a matéria. Conhecendo-se, porém todos os estados físicos acessíveis ao sistema, é possível atribuir probabilidades para cada estado e então obter valores médios das grandezas físicas de interesse. A chamada hipótese ergódica diz que todos os micro-estados físicos acessíveis a um sistema são equiprováveis. Na Física Clássica podemos definir um espaço denominado de espaço de fase, correspondente a todos os valores de posição e momento acessíveis a todas as partículas do sistema, ou seja, o espaço de fase é composto por $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ e $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. Define-se então uma função densidade de probabilidade para o sistema:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

que dá a probabilidade de encontrar o sistema num estado correspondente ao conjunto (\mathbf{q}, \mathbf{p}) . Se a função $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ainda não está normalizada, podemos definir a função Z , denominada função de partição do sistema:

$$Z = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (2.135)$$

onde devemos interpretar que:

$$\int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} = \int d\mathbf{q}_1 \int d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{q}_2 \int d\mathbf{p}_2 \dots \int d\mathbf{q}_N \int d\mathbf{p}_N .$$

O valor médio de alguma grandeza física A será dada por:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) . \quad (2.136)$$

A estatística mais simples corresponde à distribuição de probabilidades de Boltzmann e baseia-se evidentemente na Mecânica Clássica. Escrevendo a função ρ já normalizada pela função de partição temos:

$$\rho[E(p, q)] = \frac{1}{Z} e^{-\beta[E(p, q)]} , \quad (2.137)$$

onde $E(p, q)$ é a energia e o parâmetro β é denominado temperatura recíproca, ou seja:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

sendo $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A função de partição Z é dada simplesmente por:

$$Z = \int dp \int dq e^{-\beta[E(p, q)]} . \quad (2.138)$$

2.6.2 A Teoria de Langevin

Langevin em 1905 descreveu de modo bastante satisfatório o paramagnetismo assumindo por hipótese ad hoc que cada átomo ou molécula de um meio qualquer possuísse um momento de dipolo magnético bem definido de módulo μ , mas que pudesse se orientar aleatoriamente. Na presença de um campo magnético \mathbf{B} a energia do mesmo seria dada então por:

$$E_m(\cos \theta) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta .$$

Não confundir aqui $\boldsymbol{\mu}$ com o tensor de permeabilidade magnética, aqui estamos tratando do momento de dipolo magnético. Nesse caso, a função de partição é dada por:

$$Z = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta \mu B \cos \theta}$$

e a função de probabilidades é dada por:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B \cos \theta} .$$

O valor médio da projeção da magnetização na direção do campo, ou seja, do valor $\mu \cos \theta$ será dado por:

$$M = n\mu \frac{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos \theta e^{-\beta \mu B \cos \theta}}{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-\beta \mu B \cos \theta}} \quad (2.139)$$

onde n é a densidade de momentos de dipolo magnético de módulo μ no material. Realizando as integrais tem-se o famoso resultado:

$$M = n\mu \mathcal{L}(\beta \mu B) , \quad (2.140)$$

onde $\mathcal{L}(x)$ é denominada função de Langevin e é definida na forma abaixo:

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} . \quad (2.141)$$

Para a temperatura T muito alta, $\beta \rightarrow 0$ e podemos expandir a função de Langevin em séries de Taylor:

$$\mathcal{L}(x)|_{x \ll 1} \approx \frac{x}{3} .$$

Nesse caso obtém-se a relação:

$$M(H) = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \mu_0 H , \quad (2.142)$$

ou seja, a susceptibilidade de Langevin, $\chi = M/H$, é dada simplesmente por:

$$\chi_{Lang} = \mu_0 \frac{n\mu^2}{3k_B T} , \quad (2.143)$$

e verifica-se uma variação na forma $1/T$ para a susceptibilidade de um material paramagnético. Este resultado realmente é observado na prática, para muitos materiais.

Pierre Weiss prontamente estendeu o modelo de Langevin para tratar do Ferromagnetismo em uma aproximação conhecida como aproximação do campo molecular, para obter a relação da forma:

$$M = n\mu \mathcal{L}(\mu_0 \beta \mu (H + qM)) \approx \frac{n\mu^2 \mu_0 (H + qM)}{3k_B T} , \quad (2.144)$$

de onde vem:

$$\chi_{FM} = \mu_0 \frac{n\mu^2}{3k_B (T - T_c)} , \quad (2.145)$$

onde T_c é uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie do ferromagneto:

$$T_c = \frac{Nq\mu^2}{3k_B} .$$

Observe que no modelo de Weiss, para $T = T_c$ a susceptibilidade diverge, indicando que abaixo da temperatura de Curie pode haver magnetização espontânea. Tanto a função de Langevin quanto o modelo de Curie-Weiss descrevem relativamente bem o comportamento da matéria em altas temperaturas, mas falham grosseiramente em temperaturas mais baixas.

Por que uma teoria clássica funciona tão bem se afirmamos que a Mecânica Quântica é fundamental na descrição do magnetismo? A resposta a essa pergunta foi dada sucintamente por Van Vleck: mesmo sem se dar conta, Langevin quantizou o valor do módulo do momento de dipolo magnético assumindo que cada constituinte da matéria tinham um valor bem específico para esta grandeza. Classicamente o momento de dipolo magnético pode assumir qualquer valor arbitrário. Na sequência iremos demonstrar que o magnetismo na matéria não pode ser explicado em termos puramente clássicos.

2.7 O Teorema de Bohr-van Leeuwen

O teorema de Bohr-van Leeuwen estabelece que pelas leis da Física Clássica "resposta da matéria aos campos magnéticos é nula, ou seja, a susceptibilidade magnética calculada por meios clássicos deve se anular". Vamos novamente utilizar o formalismo hamiltoniano para demonstrar o Teorema.

Primeiramente observe que, da definição da função de partição:

$$Z = \int dp \int dq e^{-\beta[E(p,q)]} ,$$

o valor médio da energia de um sistema pode ser calculado como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \int dp \int dq E(p,q) e^{-\beta[E(p,q)]} .$$

mas veja que:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int dp \int dq E(p,q) e^{-\beta[E(p,q)]}$$

e dessa forma podemos escrever:

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) . \quad (2.146)$$

É possível demonstrar que praticamente todos os valores médios de interesse físico são diretamente calculáveis da função de partição. Senão vejamos, das definições anteriores, para a magnetização, o cálculo da média termodinâmica em equilíbrio nos dá:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = - \frac{1}{V} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mathbf{B}} .$$

Agora precisamos determinar qual é a função hamiltoniana de uma partícula não-relativística na presença do campo eletromagnético. Do eletromagnetismo clássico são os campos calculados diretamente dos potenciais ϕ e \mathbf{A} , conforme as expressões abaixo:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} , \quad (2.147)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (2.148)$$

Uma partícula livre tem energia total dada por:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$$

mas na presença do campo eletromagnético, obtém-se, pela regra do acoplamento mínimo, que prediz a troca $\mathbf{p} \rightarrow (\mathbf{p} - q\mathbf{A})$, a seguinte energia total:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi . \quad (2.149)$$

Fica como exercício ao leitor demonstrar que através das equações de Hamilton, obtém-se as equações de movimento clássicas:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} &= \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}}{m} , \\ m\dot{\mathbf{v}} &= q(\mathbf{E} - \mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \end{aligned}$$

Algumas passagens não são triviais, para aqueles que não estão habituados com o formalismo hamiltoniano.

Utilizando (2.149) podemos determinar então a função de partição para a partícula clássica eletricamente carregada:

$$Z = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \right) \right]$$

lembrando que ϕ e \mathbf{A} são funções das coordenadas \mathbf{x} . Para um campo magnético \mathbf{B} uniforme, podemos escrever o seguinte potencial vetor:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{x} .$$

Uma vez que a integral em \mathbf{p} é realizada de $-\infty$ a $+\infty$ é possível fazer uma transformação $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + q\mathbf{A}$ e ainda:

$$d\mathbf{p}' = d\mathbf{p} ,$$

de tal forma que:

$$Z = \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \right) \right] = \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{x} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2m}(\mathbf{p}')^2 + q\phi \right) \right] .$$

Uma vez que o campo magnético entra somente através do potencial vetor magnético \mathbf{A} e o potencial desaparece da função de partição, é fácil ver que o valor médio da energia independe de \mathbf{B} e nesse caso:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mathbf{B}} = 0 .$$

Este é o resultado conhecido como teorema de Bohr-van Leeuwen. Foi deduzido independentemente por Niels Bohr e Miss van Leeuwen. Bohr foi um dos grandes mentores da Mecânica Quântica, tendo recebido o Prêmio Nobel por seu modelo atômico do Hidrogênio em 1913. É interessante observar que a falta da concordância entre a Física Clássica e o magnetismo na matéria foi um dos motivos que levaram Bohr a perceber que havia alguma coisa errada com a Física Clássica e então propor a quantização do momento angular. O paper de Bohr e esse teorema são de 1911 e fazem parte do trabalho de doutoramento de Bohr.

Uma vez que:

- i) O teorema de Bohr-van Leeuwen diz que a resposta da matéria ao campo magnético deve ser nula em equilíbrio termodinâmico e;

- ii) São observados vários fenômenos magnéticos nos materiais em equilíbrio termodinâmico, tais como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e anti-ferromagnetismo para citar os mais comuns,

devemos abandonar a visão clássica e partir para o domínio da Mecânica Quântica. Uma descrição geral contendo os principais postulados e os resultados relevantes para o estudo do Magnetismo será dado no próximo Capítulo.

2.8 Referências deste Capítulo

- [2.1] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Edition John Wiley and Sons, 1998.
- [2.2] Paul S. Epstein, “Theory of Wave Propagation in a Gyromagnetic Medium”, *Reviews of Modern Physics* **28**(1956), pp 3-17.
- [2.3] R.E. Collin, *Engenharia de Microondas*,
- [2.4] Z.Q. Qiu, S.D. Bader, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**(1999), 664-678;
- [2.5] Chun-Yeol You, S. Chul Shin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **198-199** (1999), 573-577.
- [2.6] J.H. van Vleck, “Quantum Mechanics - the key to understanding magnetism”, *Reviews of Modern Physics* **50** (1978), 181.

Capítulo 3

Fundamentos da Mecânica Quântica

A intenção deste Capítulo não é apresentar um curso completo de Mecânica Quântica, mas sim fornecer os subsídios necessários para a compreensão dos fenômenos magnéticos em um nível mais profundo. A descrição dos principais postulados e fundamentos seguirá a linha do livro-texto de J.J. Sakurai [3.1]. Tal referência é utilizada na maioria dos cursos de nível de Pós-Graduação.

São obrigatórios os seguintes tópicos:

- Postulados da Mecânica Quântica e a Notação de Dirac - bras e kets;
- Teoria do Momento Angular e Noções de Simetrias;
- A Matriz Densidade e Estatística Quântica: Bósons e Férmions;
- Noções da Teoria do Estado Sólido: dos Níveis de Energia Atômicos à Estrutura de Bandas nos Sólidos.

3.1 O Experimento de Stern-Gerlach

Antes de apresentar os fundamentos da Mecânica Quântica na forma de Postulados vamos descrever de modo simplificado o Experimento de Stern-Gerlach. Para uma discussão interessante das diferenças entre a Mecânica Clássica e a Mecânica Quântica sugerimos o livro de Sakurai, onde faz-se uma descrição detalhada do experimento de Stern-Gerlach, além de uma referência mais básica[3.2]. Embora a idéia da teoria quântica tem suas sementes originais na solução do Problema da Radiação de Corpo Negro em 1900 por Max Planck e a partir de então teve inúmeros avanços dentro de um contexto que se convencionou denominar Antiga Mecânica Quântica, é o experimento de Stern-Gerlach o ambiente ideal para contrastar a Mecânica Clássica com a Mecânica Quântica. Nas palavras de Sakurai, submeter o leitor a um verdadeiro tratamento de choque. O experimento de Stern-Gerlach foi realizado em 1922 e confirmou a existência do spin. A proposta original para a existência de um momento angular intrínseco das partículas elementares, que denominou-se spin(do inglês “spinning particle” = partícula em rotação) foi feita por Uhlenbeck e Goudsmit.

Em linhas gerais o experimento realizado por Stern e Gerlach pretendia medir o movimento de rotação intrínseco do elétron, nos moldes da idéia proposta por Uhlenbeck e Goudsmit. Se o elétron pudesse ser considerado uma pequena esfera, este poderia estar dotado de uma rotação intrínseca, além do movimento de translação, e isso poderia explicar alguns fenômenos observados experimentalmente, como desvios de linhas espectrais de átomos. Conforme vimos no capítulo anterior o momento angular está intimamente associado ao momento de dipolo magnético. Portanto, se o elétron tem momento orbital e este corresponde a um certo valor de momento de dipolo magnético, o mesmo deve acontecer

para o momento angular de spin. Chamaremos μ a esse momento intrínseco, de tal modo que quando imerso em um campo magnético a energia magnética associada seria dada por:

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B} ,$$

e se o campo magnético for não-uniforme, sabemos da formulação hamiltoniana que este elétron estará sujeito a uma força, na forma abaixo:

$$\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}} = \nabla(\mu \cdot \mathbf{B}) .$$

Para haver uma força magnética sobre um dipolo magnético devemos necessariamente ter um campo magnético não uniforme. Na configuração de Stern e Gerlach um gradiente de campo é obtido através de um ímã com um dos pólos na forma de cunha, conforme a Figura 3.1.

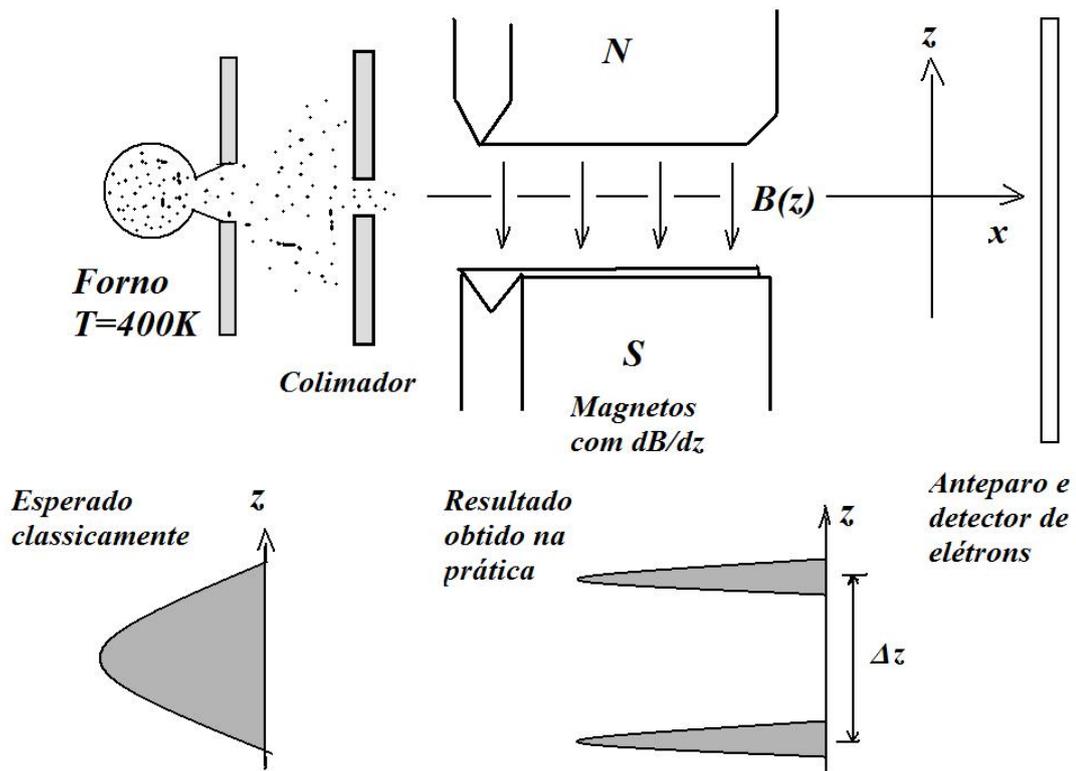


Figura 3.1: Esquemático do Experimento de Stern e Gerlach.

Vamos assumir que:

$$\mathbf{B} = B(z)\hat{\mathbf{a}}_z$$

de tal modo que a força resultante estará na direção z , permitindo medir a projeção de μ sobre o campo magnético:

$$F_z = m \frac{dv_z}{dt} = \mu_z \frac{dB}{dz} . \quad (3.1)$$

Na prática utilizaram-se:

- átomos de prata vaporizados a alta temperatura em um forno, com uma pequena abertura que permitia sair alguns átomos com energia cinética da ordem de $k_B T$. Há ainda um colimador e um filtro adequadamente colocados para selecionar somente aqueles átomos com velocidade na direção e sentido desejados e pouca dispersão de energia;

- era sabida a configuração eletrônica dos átomos de prata. À época poderiam ser utilizadas as regras de quantização de Bohr-Sommerfeld para inferir a estrutura eletrônica. O interessante é que o elétron da última camada é um elétron s , cujo momento angular orbital é nulo. Todas as outras camadas eletrônicas da prata estão preenchidas de tal modo que o momento angular resultante destas camadas é zero. Restava então somente o momento angular intrínseco do elétron na última camada.

Dessa forma obtém-se:

$$\mu_z = \frac{F_z}{dB/dz} .$$

Para um feixe que sai com energia cinética

$$E_c = \frac{mv^2}{2}$$

onde m é a massa dos átomos de prata, o tempo de trânsito entre o forno e um anteparo contendo um filme capaz de ser impressionado pelo impacto dos elétrons, é dado por:

$$\Delta t = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{\frac{2E_c}{m}}}$$

onde L é a distância entre a saída do forno e o anteparo. Com esse tempo de trânsito podemos calcular o efeito da força F_z , ou seja, qual é o desvio de trajetória sobre o eixo z :

$$\Delta z = \frac{F_z}{2m} (\Delta t)^2 = \frac{\mu_z}{2m} \frac{mL^2}{2E_c} \frac{dB}{dz}$$

e portanto obtém-se o valor de μ_z :

$$\mu_z = \frac{4E_c \Delta z}{L^2} \frac{1}{dB/dz}$$

Se assumirmos $E_c = 3k_B T/2$ temos:

$$\mu_z = \frac{6k_B T \Delta z}{L^2} \frac{1}{dB/dz} \quad (3.2)$$

A experiência de Stern-Gerlach esperava uma mancha correspondendo aos vários valores de Δz possíveis, uma vez que μ_z classicamente é uma variável contínua. Observe que a massa do átomo de prata desaparece da equação. Os valores utilizados experimentalmente: $dB/dz = 10$ tesla/m, $T = 400$ K, $L = 1$ m. Os desvios obtidos Δz correspondem a apenas duas manchas localizadas em $\Delta z = \pm 2.8 \times 10^{-3}$ m. Substituindo estes valores na equação para μ_z obtém-se dois valores:

$$\mu_z = \pm 9,27 \times 10^{-24} [A \cdot m^2] . \quad (3.3)$$

Agora, se lembramos da relação entre momento de dipolo magnético e momento angular, podemos escrever a relação $\mu_z = qS_z/(2m_e)$ onde S_z é a projeção do momento angular de spin na direção z e q e m_e a carga e a massa do elétron. Obtém-se $S_z = \mp \hbar/2$, onde \hbar é a constante de Planck.

Podemos sumarizar os resultados esperados classicamente da seguinte maneira:

- como $\boldsymbol{\mu}$ pode classicamente assumir qualquer valor pois o elétron poderia ter uma rotação intrínseca cujo momento angular correspondente poderia ir de zero a qualquer valor, orientado em qualquer direção, a projeção μ_z assumiria também qualquer valor, gerando assim uma força F_z variável continuamente com o valor de μ_z , uma vez que dB/dz é fixo e conhecido. Na prática o que se esperaria é que depois de passar pelo gradiente de campo magnético os elétrons com diversos valores de μ_z contínuos, colidindo com uma tela detectora deveriam produzir uma mancha contínua.

→ uma vez medido μ_z deveria ser possível determinar μ_x e μ_y com passando o feixe por dois outros experimentos nos quais os gradientes são dB_x/dx e dB_y/dy , respectivamente. Uma nova medida de μ_z após as medidas de μ_x e μ_y deveria apenas confirmar o valor previamente medido, permitindo assim conhecer completamente o vetor $\boldsymbol{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ para um dado elétron.

Na prática isso não se verifica. Verificou-se que:

→ o momento de dipolo magnético de spin μ_z somente assume dois valores, correspondentes aos valores de momento angular de spin de $\pm\hbar/2$.

→ um fato ainda mais surpreendente mostra que não é possível conhecer completamente o vetor $\boldsymbol{\mu}$. Realizando uma medida de S_z é possível determinar o valor da projeção do momento angular de spin na direção z . Uma nova medida da projeção do momento angular na direção x por exemplo, ou seja, medida de S_x , irá destruir a informação obtida com a medida anterior referente a S_z . A ordem das medidas de S_z e S_x também é relevante, ou seja, elas não são comutáveis. Medir primeiro S_z e depois S_x produz resultados diferentes da medida na ordem contrária, ou seja:

$$S_x S_z \neq S_z S_x .$$

Temos então os ingredientes básicos e essenciais da Mecânica Quântica:

→ as grandezas físicas de interesse podem assumir somente certos valores específicos, estando portanto quantizados;

→ nem todos os observáveis físicos são compatíveis entre si. Exemplo é o caso da projeção do momento angular em eixos distintos. Para descrever matematicamente esse fenômeno precisamos da álgebra de matrizes, onde a ordem dos fatores no produto é relevante, assim como a ordem das medidas de grandezas físicas de interesse.

Vamos agora descrever os Postulados da Mecânica Quântica baseados na álgebra de matrizes e espaços de Hilbert.

3.2 Os Postulados da Mecânica Quântica

1º Postulado: Todo e qualquer sistema físico é descrito por uma função de estado correspondente a um raio no espaço de Hilbert [3.3].

- i) Espaço de Hilbert: é um espaço vetorial normado (com produto interno) complexo de dimensão N . A dimensão pode ir até infinito, sendo constituída de uma parcela discreta e uma parcela contínua de vetores, dependendo dos graus de liberdade de interesse do sistema.
- ii) Raio é um vetor cuja magnitude não é relevante, e sim sua direção e sentido. Vetores paralelos com diferentes magnitudes correspondem ao mesmo raio. Conforme veremos, na Mecânica Quântica adota-se a interpretação probabilística de Copenhagen e então os vetores representando os estados físicos devem ser normalizados.

Para representar esses vetores vamos utilizar a notação de Dirac:

- Espaço dos Kets: Kets são vetores coluna com a seguinte notação:

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

É óbvio nesse caso que o espaço de Hilbert possui dimensão N e portanto N vetores da forma acima.

- Espaço dos Bras: são vetores duais aos kets, ou seja, são vetores linha com a seguinte notação:

$$\langle a| = (|a\rangle)^\dagger = (a_1^* \quad a_2^* \quad \dots \quad a_N^*)$$

O símbolo \dagger corresponde à transposição e conjugação complexa enquanto que $*$ corresponde à conjugação complexa.

- O produto interno entre dois vetores quaisquer é dado por uma expressão denominada bra(c)ket. Dados dois vetores a e b , o produto interno é expresso na forma:

$$(a, b) = \langle a| \cdot |b\rangle = \langle a|b\rangle .$$

Essa notação simplifica bastante várias expressões.

No espaço de Hilbert podemos definir uma base de vetores que são ortonormais e que cumprem com uma relação denominada de completeza. Considere uma base de vetores $\{|\alpha\rangle\} = (|1\rangle, |2\rangle \dots |N\rangle)$ num espaço de Hilbert de dimensão N , então:

$$\langle \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} , \tag{3.4}$$

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle \alpha| = \mathbf{1}_{N \times N} , \tag{3.5}$$

sendo $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ dois kets pertencentes à mesma base ortonormalizada, $\delta_{\alpha\beta}$ é função delta de Kronecker, ou seja, $\delta_{\alpha\beta} = 1$ se $\alpha = \beta$ e $\delta_{\alpha\beta} = 0$ se $\alpha \neq \beta$, e a segunda relação é a completeza, ou seja, a soma de todos os produtos tensoriais da forma $|\alpha\rangle\langle \alpha|$ deve ser igual à matriz identidade de ordem N , sendo N a dimensionalidade do espaço. No caso de espaços de dimensão infinita com espectro contínuo a função delta de Kronecker deve ser substituída pela função delta de Dirac e a soma sobre α deve ser substituída pelo símbolo de integração.

Qualquer ket $|\psi\rangle$ correspondente ao estado físico de um sistema pode ser expandido em termos dos kets de uma base completa que cumpre com as condições (3.4) e (3.5), assim como qualquer vetor do espaço \mathfrak{R}^3 pode ser expandido na base ortonormalizada cartesiana, na forma que segue:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle , \tag{3.6}$$

onde c_{α} são coeficientes complexos.

Antes de apresentar o segundo postulado, podemos definir operadores conhecidos como projetores:

$$P_{\beta} = |\beta\rangle\langle \beta| , \tag{3.7}$$

tal que:

$$P_\beta|\psi\rangle = |\beta\rangle\langle\beta| \sum_\alpha c_\alpha|\alpha\rangle = \sum_\alpha c_\alpha|\beta\rangle\langle\beta|\alpha\rangle = \sum_\alpha c_\alpha|\beta\rangle\delta_{\alpha\beta} = c_\beta|\beta\rangle ,$$

ou seja, P_β projeta o estado $|\beta\rangle$ dado o estado físico $|\psi\rangle$.

2º Postulado: Interpretação Probabilística da Mecânica Quântica (devida a Max Born)

Dado um estado físico na forma (3.6) a probabilidade de que o sistema seja encontrado em um estado $|\alpha\rangle$ será dada por:

$$P = |\langle\alpha|\psi\rangle|^2 = |c_\alpha|^2 . \quad (3.8)$$

Da teoria das probabilidades, $0 \leq P \leq 1$. Nesse caso a probabilidade de encontrar o sistema no estado $|\psi\rangle$ dado que o sistema encontra-se no estado $|\psi\rangle$ deve ser unitária, ou seja:

$$|\langle\psi|\psi\rangle|^2 = 1 \quad (3.9)$$

que corresponde à normalização do ket $|\psi\rangle$.

Da definição (3.9) veja que:

$$|\langle\psi|\psi\rangle|^2 = \left(\sum_\beta \langle\beta|c_\beta^*\right)\left(\sum_\alpha c_\alpha|\alpha\rangle\right) = \sum_\alpha \sum_\beta c_\beta^*c_\alpha \langle\beta|\alpha\rangle = \sum_\alpha \sum_\beta c_\beta^*c_\alpha \delta_{\alpha\beta} = \sum_\alpha c_\alpha^*c_\alpha = 1 ,$$

ou seja, uma vez que $c_\alpha^*c_\alpha = |c_\alpha|^2$

$$\sum_\alpha |c_\alpha|^2 = 1 . \quad (3.10)$$

3º Postulado: Observáveis Físicos

A todo observável físico deve corresponder um operador hermitiano cujos auto-valores são reais. Um operador pode ser representado por uma matriz. São observáveis a posição \mathbf{x} , o tempo t , a energia E , momento linear \mathbf{p} e momento angular \mathbf{J} , dentre outros. Na Mecânica Clássica a cada observável físico corresponde um número, um vetor ou uma função que podem assumir valores contínuos. Na Mecânica Quântica cada grandeza física observável é representada por um operador matricial, cujos autovalores é que serão observados em uma medida.

Para um observável A cumpre-se a relação

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger . \quad (3.11)$$

A relação acima implica que os autovalores de \hat{A} são reais. Já que \hat{A} é uma matriz, podemos determinar todos os autovetores e autovalores de \hat{A} . Na base de autovetores de \hat{A} temos

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle , \quad (3.12)$$

sendo a um autovalor e $|a\rangle$ um autovetor da matriz \hat{A} . Podemos provar que os autovalores de \hat{A} são reais. Suponha a equação:

$$\hat{A}|a'\rangle = a'|a'\rangle$$

e façamos o produto interno com outro autovetor de \hat{A} que denominaremos $|a''\rangle$:

$$\langle a''|\hat{A}|a'\rangle = \langle a''|a'|a'\rangle ,$$

e pelas propriedades da álgebra matricial, $A(BC) = (AB)C$, de tal forma que:

$$\langle a''|(\hat{A}|a'\rangle) = (\langle a''|\hat{A})|a'\rangle = a'\langle a''|a'\rangle ,$$

Temos então

$$(\langle a'' | \hat{A} \rangle = (A^\dagger | a''))^\dagger$$

e utilizando o fato de que $A = A^\dagger$ então

$$A^\dagger | a'' \rangle = \hat{A} | a'' \rangle = a'' | a'' \rangle$$

ou ainda:

$$(\langle a'' | \hat{A} \rangle = \langle a'' | a''^* \rangle ,$$

e substituindo na equação acima:

$$\langle a'' | \hat{A} | a' \rangle = a''^* \langle a'' | a' \rangle = a' \langle a'' | a' \rangle .$$

Reagrupando a equação tem-se:

$$(a''^* - a') \langle a'' | a' \rangle = 0$$

Pelas propriedades de ortogonalidade dos autovetores, se $|a' \rangle \neq |a'' \rangle$ a equação acima é automaticamente satisfeita não importando a diferença $(a''^* - a')$. Entretanto, quando $|a' \rangle = |a'' \rangle$ o produto interno vale a unidade, e o termo entre parênteses deve se anular, ou seja:

$$(a''^* - a') = (a'^* - a') = 0 \Rightarrow a' = a'^* .$$

Se $a' = a'^*$ então o autovalor a' é puramente real!

Qualquer operador pode ser expandido em uma base completa. Vejamos:

$$\hat{A} = \mathbf{1} \hat{A} \mathbf{1} = \sum_{\alpha} |\alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} \sum_{\beta} |\beta \rangle \langle \beta | = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle \langle \beta | .$$

Utilizando as propriedades de produtos matriciais, temos

$$\hat{A} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle \langle \beta | = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha \rangle (\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle) \langle \beta | .$$

Note que $\langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle$ é um escalar, pois corresponde ao produto bra-matriz-ket, ou seja, vetor linha multiplicando matriz multiplicando vetor coluna. Nesse caso:

$$\hat{A} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle |\alpha \rangle \langle \beta | = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} |\alpha \rangle \langle \beta | , \quad (3.13)$$

ou seja, o elemento $A_{\alpha\beta}$ da matriz \hat{A} na base especificada é dado por:

$$A_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{A} | \beta \rangle .$$

4º Postulado: A equação de Schroedinger

Embora possa ser deduzida de princípios de simetria, vamos aqui elevá-la ao caráter de postulado. Dado o operador hamiltoniano \hat{H} , cujos auto-valores correspondem às auto-energias de um sistema físico, a evolução temporal de um estado físico qualquer $|\psi \rangle$ será dada pela equação de Schroedinger, mostrada abaixo:

$$\hat{H} |\psi \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi \rangle , \quad (3.14)$$

onde \hbar é a constante de Planck. Observe que se $|\psi \rangle$ é um auto-estado de \hat{H} , então

$$\hat{H} |\psi \rangle = E |\psi \rangle , \quad (3.15)$$

onde E é a energia correspondente ao estado $|\psi\rangle$. Substituindo na equação (3.14) temos:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle ,$$

e resolvendo a equação diferencial, tem-se:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\psi(0)\rangle , \quad (3.16)$$

e portanto, para um auto-estado de \hat{H} a evolução temporal apenas acrescenta uma fase à função $|\psi\rangle$ inicial, preservando a probabilidade de encontrar o sistema no estado físico $|\psi\rangle$.

A equação (3.15) é a equação de Schroedinger independente do tempo e permite o cálculo dos auto-estados e auto-valores de energia do sistema físico em consideração.

5º Postulado: Colapso da Função de Ondas

Dado um estado físico $|\psi\rangle$ que não é um auto-estado de um certo observável \hat{A} , a realização de uma medida daquele observável dará como resultado um dos auto-estados do operador correspondente \hat{A} com certa probabilidade de ocorrência. Uma nova medida do observável somente irá confirmar o resultado da primeira medida, pois diz-se que o estado físico $|\psi\rangle$ colapsou para um dos possíveis auto-estados do operador \hat{A} . É interessante notar que dado um estado físico $|\psi\rangle$ e o operador \hat{A} o valor médio das medidas do observável A sobre muitos ensembles preparados no mesmo estado inicial $|\psi\rangle$ será dada por:

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle , \quad (3.17)$$

entretanto uma medida específica de \hat{A} somente poderá fornecer um dos auto-valores de \hat{A} , com certa probabilidade. O processo de medida e colapso é esquematizado abaixo. Dado o estado $|\psi\rangle$, que pode ser expandido na base que diagonaliza o operador \hat{A} , na primeira medida, $|\psi\rangle$ colapsa para um dos estados $|a\rangle$ com probabilidade $|c_a|^2$.

$$|\psi\rangle = \sum_{a'} c_{a'} |a'\rangle \rightarrow \hat{A}|\psi\rangle \rightarrow |a\rangle \text{ com Prob. } |c_a|^2$$

Uma vez realizada a medida, nas próximas medidas do operador \hat{A} , o sistema já estará em um auto-estado de \hat{A} . Nesse caso, esse auto-estado apenas será confirmado com 100% de probabilidade. Esse procedimento também denomina-se preparação de um estado.

Operadores Compatíveis

São compatíveis dois operadores \hat{A} e \hat{B} quaisquer que admitem uma base comum de diagonalização. Em outras palavras, possuem os mesmos auto-vetores. Nesse caso, dada a base que diagonaliza o operador \hat{A} , então

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad e \quad \hat{B}|a\rangle = b_a|a\rangle$$

onde b_a corresponde ao autovalor do operador \hat{B} correspondente ao autoestado $|a\rangle$. Nesse caso é fácil mostrar que:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

Vamos realizar algumas definições:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} , \quad (3.18)$$

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} , \quad (3.19)$$

$$(3.20)$$

(3.18) é denominado comutador de \hat{A} e \hat{B} enquanto (3.19) é denominado anti-comutador. Para dois observáveis compatíveis:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

enquanto que observáveis incompatíveis não comutam, ou seja:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$$

Uma vez que todos os auto-estados de um sistema evoluem de acordo com a equação de Schroedinger dependente do tempo, serão conservadas todas as grandezas que comutam com o Hamiltoniano do sistema, ou seja, para operadores conservados:

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 .$$

Transformações de Base

Dadas duas bases de kets ortonormalizadas que denotaremos por $\{|\alpha_i\rangle\} = \{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle \dots |\alpha_N\rangle\}$ e $\{|\beta_i\rangle\} = \{|\beta_1\rangle, |\beta_2\rangle \dots |\beta_N\rangle\}$ podemos converter uma base na outra, utilizando a completeza:

$$|\beta_i\rangle = \mathbf{1}|\beta_i\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \beta_i \rangle = \sum_j (\langle \alpha_j | \beta_i \rangle) |\alpha_j\rangle ,$$

ou seja,

$$|\beta_i\rangle = \sum_j C_{\alpha_j \beta_i} |\alpha_j\rangle , \quad (3.21)$$

$$C_{\alpha_j \beta_i} = \langle \alpha_j | \beta_i \rangle . \quad (3.22)$$

É possível portanto encontrar os coeficientes de expansão de uma base para a outra através do produto interno.

3.2.1 O Princípio de Incerteza

O princípio de incerteza foi demonstrado primeiramente por Heisenberg e há duas maneiras de interpretar.

1 - Teoria das Transformadas de Fourier

É uma forma de compreender a famosa dualidade onda-partícula através da teoria de transformadas de Fourier, onde espaço e momento linear, tempo e energia estão em espaços recíprocos. São espaços duais:

$$\begin{aligned} \text{tempo } t &\leftrightarrow \text{Energia (ou frequencia) } E = \hbar\omega , \\ \text{posicao } \mathbf{x} &\leftrightarrow \text{momento linear(ou vetor de onda) } \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} . \end{aligned}$$

De um ponto de vista de transformações de base, podemos expressar uma função de ondas no domínio (\mathbf{x}, t) ou no domínio (\mathbf{p}, E) para significar o mesmo estado físico. Apenas estaríamos expandindo o estado físico em bases distintas, com uma regra específica de transformação. Vejamos que dado o estado físico $|\psi\rangle$, podemos fazer:

$$\psi(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \psi \rangle , \quad (3.23)$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \psi \rangle . \quad (3.24)$$

Como a posição é uma variável contínua, assim como o momento linear, a completeza é expressa na forma:

$$\sum_{\mathbf{x}} |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| \rightarrow \int d^3\mathbf{x} |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|$$

e podemos então expressar (3.23) na base $|\mathbf{x}\rangle$:

$$\psi(\mathbf{p}) = \langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \langle\mathbf{p}|\mathbf{1}|\psi\rangle = \int d^3\mathbf{x} \langle\mathbf{p}|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|\psi\rangle \quad (3.25)$$

O mesmo vale para:

$$\psi(\mathbf{x}) = \langle\mathbf{x}|\psi\rangle = \langle\mathbf{x}|\mathbf{1}|\psi\rangle = \int d^3\mathbf{p} \langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\psi\rangle \quad (3.26)$$

e para a identificação de \mathbf{x} e \mathbf{p} em espaços recíprocos, estas duas últimas equações deve ser correspondentes a pares de transformadas de Fourier, e para tanto:

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{x}\rangle = (\langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle)^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left[\frac{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}{\hbar}\right] \quad (3.27)$$

Para o leitor que conhece a teoria de transformadas de Fourier, é fácil verificar que se a largura espacial de $\psi(\mathbf{x})$ com relação ao eixo x vale Δx e se a largura no espaço de momento de $\psi(\mathbf{p})$ com relação ao eixo p_x corresponde a Δp_x então deve valer a relação:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (3.28)$$

- Isso é interpretado na Mecânica Quântica da seguinte maneira: dada uma medida de posição e momento em uma determinada direção, para uma incerteza na medida da posição, Δx , deve corresponder uma incerteza na determinação do momento linear, Δp_x , cujo produto é da ordem da constante de Planck. Portanto posição e momento linear são incompatíveis, quanto maior a precisão na determinação de um, maior será a imprecisão quanto ao valor do outro;
- Uma onda plana é completamente caracterizada por energia e momento linear (ou equivalentemente frequência e vetor de ondas). Dessa forma seriam conhecidos ($E = \hbar\omega$, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$). Como a onda plana se estende por todo o espaço a incerteza quanto à posição de uma partícula cujo momento e energia são perfeitamente determinados vai para infinito;
- Uma partícula localizada no espaço a um dado instante de tempo é caracterizada por uma função delta de Dirac, $\delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0(t))$ e corresponde portanto à uma incerteza total do seu momento e energia, uma vez que para compor a função delta, o espectro de energia e momento não é localizado.

2 - Utilizando Operadores e a Álgebra de Matrizes

Consideremos dois operadores quaisquer \hat{A} e \hat{B} , tal que o desvio da média é dado por:

$$\Delta A = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle , \quad (3.29)$$

$$\Delta B = \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle , \quad (3.30)$$

onde é fácil ver que $\langle\Delta\hat{A}\rangle = 0$, todavia $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle \neq 0$, resultados bem conhecidos da estatística. É possível ainda escrever a seguinte relação:

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}\{\hat{A}, \hat{B}\} , \quad (3.31)$$

onde usamos o comutador e anti-comutador dos operadores. Das noções de estatística, vale lembrar ainda que $|\langle \hat{A}^2 \rangle| \geq |\langle \hat{A} \rangle|^2$ e além disso:

$$\Delta \hat{A} \cdot \Delta \hat{B} = \frac{1}{2}[\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}\} = \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}\} . \quad (3.32)$$

Utilizando a desigualdade de Schwarz dos valores médios, temos:

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq |\langle \Delta \hat{A} \cdot \Delta \hat{B} \rangle|^2$$

de onde é fácil mostrar que [3.1]:

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2 . \quad (3.33)$$

As seguintes relações são denominadas relações de comutação canônicas:

$$[x_i, x_j] = 0 , \quad (3.34)$$

$$[p_i, p_j] = 0 , \quad (3.35)$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} , \quad (3.36)$$

onde x_i e $p_i = -i\hbar \partial / \partial x_i$ são operadores de posição e momento, respectivamente, δ_{ij} é a função delta de Kronecker e então, utilizando (3.33) é fácil ver que:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} .$$

3.3 A Equação de Schroedinger Não-Relativística

Consideremos a função hamiltoniana de uma partícula livre não-relativística:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} ,$$

e adotemos a prescrição da mecânica quântica, onde substituímos o momento linear \mathbf{p} pela forma de um operador diferencial na forma:

$$\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$$

e utilizando

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

obtemos a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} , \quad (3.37)$$

cuja solução é da forma:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{x})} . \quad (3.38)$$

Observe que $\hbar\omega = E$ é a energia da partícula, o que nos permite escrever a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$H\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{x}) .$$

Desta última obtemos a relação energia-momento para uma partícula não-relativística livre, na forma:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad (3.39)$$

onde $k = |\mathbf{k}|$. Esta relação é denominada relação de dispersão, e é característica de uma partícula não-relativística livre uma relação de dispersão parabólica. Observe ainda que a partícula livre é bem caracterizada pela sua energia $E = \hbar\omega$ e momento linear $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, cuja solução é a onda plana (3.38). Dessa forma a incerteza de posição é total, pelas relações de incerteza.

Para uma partícula de carga elétrica q na presença do campo eletromagnético representado pelos potenciais (ϕ, \mathbf{A}) podemos reescrever a equação de Schroedinger na forma:

$$\hat{H}\psi = \left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} , \quad (3.40)$$

sempre lembrando que $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ é um operador diferencial e em geral na mecânica quântica $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \neq \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$, a menos que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

Negligenciando os efeitos do potencial vetor \mathbf{A} e do spin, que será discutido nas próximas Seções, a equação de Schroedinger independente do tempo para uma partícula de carga q , massa m na presença do potencial elétrico ϕ é da forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + q\phi \right] \psi = E\psi . \quad (3.41)$$

A equação acima permite determinar as soluções ψ e as energias correspondentes para os átomos de número atômico Z com um único elétron $q = -|q|$, dado o potencial da forma

$$\phi = Z|q|/(4\pi\epsilon_0 r)$$

Para a solução de orbitais ligados deve-se considerar a condição $\psi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Na verdade a equação acima permite a solução dos níveis de energia do átomo de hidrogênio e a obtenção dos orbitais eletrônicos para outros átomos, contendo apenas um elétron. A inclusão dos Z elétrons de um átomo eletricamente neutro perturba os níveis de energia, mas as soluções são obtidas de forma perturbativa, a partir dessas soluções particulares, com um único elétron no átomo.

3.4 Simetrias e a Teoria do Momento Angular

Na mecânica quântica uma transformação de simetria é aquela para a qual preserva-se a probabilidade de certos eventos, bem como a invariância de forma de um determinado operador. Em geral, esse operador de interesse é o Hamiltoniano. Consideremos uma transformação de simetria no estado físico:

$$|\psi'\rangle = \hat{S}|\psi\rangle , \quad (3.42)$$

observando que:

$$|\langle\psi'|\psi'\rangle|^2 = 1 = |\langle\psi|\hat{S}^\dagger\hat{S}|\psi\rangle|^2 .$$

Se o estado $|\psi\rangle$ e o estado transformado $|\psi'\rangle$ correspondem ao mesmo estado físico visto de dois pontos de vista diferentes, então impõem-se que $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ e dessa forma

$$\hat{S}^\dagger\hat{S} = \hat{S}\hat{S}^\dagger = \mathbf{1} , \quad (3.43)$$

e S é um operador unitário. Não vamos aqui discutir uma outra possibilidade que são os operadores anti-unitários. Geralmente as simetrias são representadas por transformações unitárias. Exceção feita à simetria de reversão temporal, que é representada por operadores anti-unitários.

Observe ainda que, dada a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle ,$$

podemos fazer uma transformação \hat{S} :

$$\hat{S}\hat{H}|\psi\rangle = E\hat{S}|\psi\rangle ,$$

e utilizando as equações (3.42) e (3.43) temos:

$$\hat{S}\hat{H}|\psi\rangle = \hat{S}\hat{H}\hat{S}^\dagger\hat{S}|\psi\rangle = E\hat{S}|\psi\rangle ,$$

ou ainda:

$$(\hat{S}\hat{H}\hat{S}^\dagger)|\psi'\rangle = E|\psi'\rangle .$$

Se \hat{S} é uma transformação de simetria do Hamiltoniano então $|\psi'\rangle$ e $|\psi\rangle$ correspondem a estados físicos com a mesma energia. Estados físicos de mesma energia são ditos degenerados. Podemos escrever:

$$\hat{S}\hat{H}\hat{S}^\dagger = \hat{H}$$

ou equivalentemente:

$$[\hat{S}, \hat{H}] = 0 . \quad (3.44)$$

Este último resultado pode ser interpretado da seguinte maneira: as operações de simetria de \hat{H} comutam com \hat{H} e portanto correspondem a operadores conservados. Além disso para cada simetria deve corresponder uma degenerescência dos níveis de energia, já que existe uma transformação de simetria \hat{S} que conecta dois estados quaisquer $|\psi'\rangle$ e $|\psi\rangle$ com o mesmo auto-valor de energia E .

Não é intenção aqui deduzir formalmente todas as expressões inerentes à teoria do momento angular. Vamos trazer à tona os conceitos físicos mais importantes:

⇒ O momento angular está intimamente relacionado à rotação. A simetria de rotações da função Hamiltoniana leva à conservação do momento angular total do sistema.

Existe um teorema denominado Teorema de Noether que diz que “para cada simetria existe uma grandeza física conservada”. São exemplos:

- translação temporal \Leftrightarrow conservação de energia E ;
- translação espacial \Leftrightarrow conservação do momento linear \mathbf{p} ;
- simetria de rotação \Leftrightarrow conservação do momento angular \mathbf{J} .

Queremos aqui considerar a simetria de rotação. Uma rotação é equivalente a uma transformação de coordenadas do sistema físico. Existem dois pontos de vista equivalentes quando nos referimos a transformações de coordenadas:

- transformar as coordenadas e manter intacto o objeto: para rotações dá-se o nome de rotações passivas;
- alterar a posição do objeto e manter o sistema de coordenadas original: para rotações dá-se o nome de rotações ativas.

Adotaremos o ponto de vista das rotações ativas aqui. Alguns aspectos das rotações são fundamentais no entendimento do que segue:

- i) Rotações sucessivas em torno de um mesmo eixo comutam, ou seja, podem ser realizadas em qualquer ordem, preservando o resultado;

- ii) Rotações sucessivas em torno de eixos distintos não comutam, ou seja, levam a resultados diferentes, de acordo com a ordem em que são aplicadas;
- iii) Como consequência da propriedade ii) acima, as rotações devem ser representadas por operações matriciais.

Considere o exemplo a seguir, ilustrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

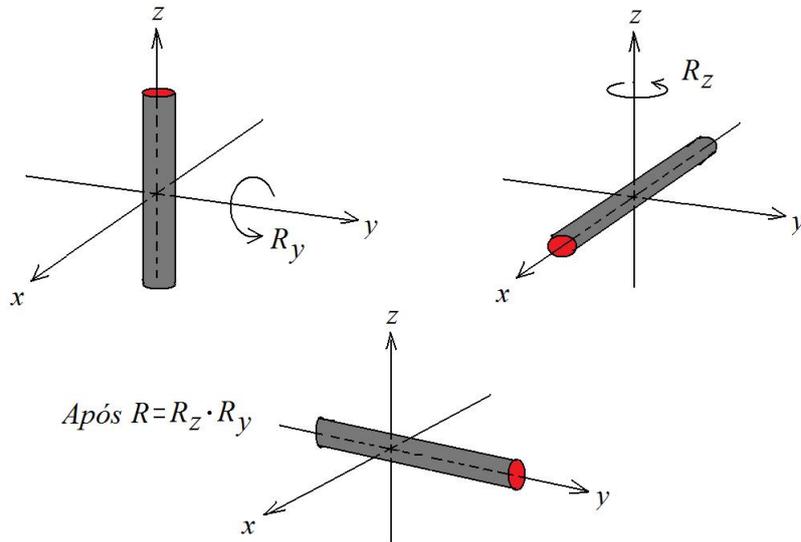


Figura 3.2: Resultado da rotação combinada $R = R_z(90^\circ) \cdot R_y(90^\circ)$. Primeiro realiza-se a rotação em relação ao eixo y , depois em relação a z .

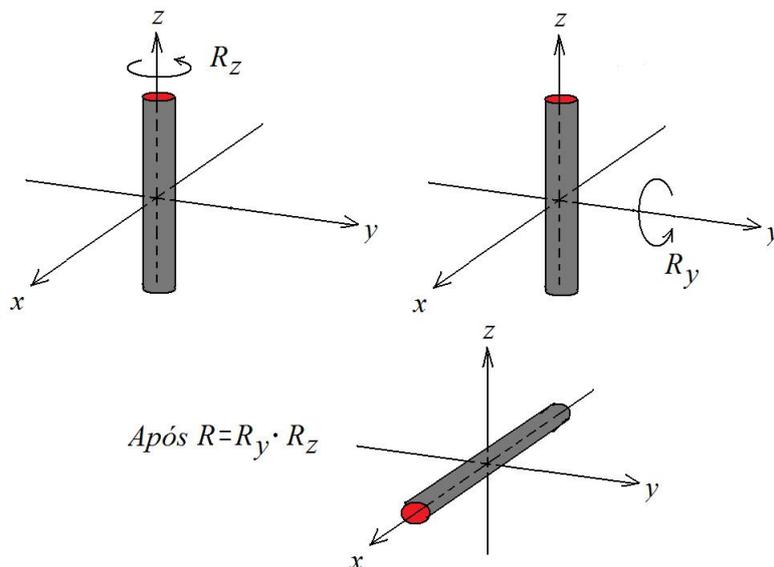


Figura 3.3: Resultado da rotação combinada $R = R_y(90^\circ) \cdot R_z(90^\circ)$. Primeiro realiza-se a rotação em relação ao eixo z , depois em relação a y .

O objeto a ser rotacionado é um bastão cilíndrico orientado inicialmente ao longo do eixo z . Conforme a Figura 3.2, primeiro realizamos uma rotação de 90° em torno do eixo y , representada pela

operação $R_y(90^\circ)$ e na sequência realizamos uma rotação de 90° em torno do eixo z , representada por $R_z(90^\circ)$. Note que como resultado final, o bastão estará orientado ao longo do eixo y . A notação para a rotação resultante é a seguinte: $R = R_z \cdot R_y$, uma vez que as operações R_z e R_y serão representadas por matrizes, R_y nesse caso multiplica o objeto, que aparece à direita, antes que R_z . Portanto o operador mais à direita é o que opera primeiro. Na Figura 3.3 invertamos a ordem da operação, ou seja, fazemos $R = R_y(90^\circ) \cdot R_z(90^\circ)$, e observamos que o objeto tem sua posição final orientada ao longo do eixo x . Portanto a ordem das rotações altera a posição final do objeto. Rotações em eixos distintos não comutam, conforme já foi dito anteriormente. Temos portanto

$$R_y \cdot R_z \neq R_z \cdot R_y .$$

Vamos considerar agora as operações de rotação sobre objetos vetoriais, ou simplesmente, sobre vetores. Sabemos que a rotação de um vetor em torno de um eixo orientado na direção $\hat{\mathbf{n}}$ por um certo ângulo θ é dada simplesmente por:

$$\mathbf{V}' = R(\hat{\mathbf{n}}, \theta) \cdot \mathbf{V} , \quad (3.45)$$

onde $R(\hat{\mathbf{n}}, \theta)$ é uma matriz de rotação. As rotações por um eixo $\hat{\mathbf{n}}$ qualquer podem ser obtidas através de rotações combinadas em torno dos eixos x , y e z . Rotações formam um grupo, ou seja, cumprem com todas as propriedades da teoria de grupos, formando o grupo das rotações, que cumpre com as seguintes propriedades necessárias para formar um grupo[3.4]:

i) Associatividade:

$$R_1 \cdot (R_2 \cdot R_3) = (R_1 \cdot R_2) \cdot R_3 = R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 .$$

ii) O produto de duas rotações é também uma rotação:

$$R_1 \cdot R_2 = R_3$$

iii) Existe um elemento denominado identidade, que corresponde a rotação em um eixo qualquer por um ângulo de 0° tal que:

$$R(0) \cdot R_1 = R_1 \cdot R(0) = R_1$$

e $R(0) = E$ é a identidade do grupo;

iv) Para cada elemento existe um inverso, ou seja, a cada rotação corresponde uma rotação inversa, tal que:

$$R \cdot R^{-1} = R^{-1} \cdot R = E = \mathbf{1} .$$

Para um certo ângulo θ qualquer as matrizes de rotação em torno dos eixos x, y e z são dadas abaixo:

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} , \quad (3.46)$$

$$R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} , \quad (3.47)$$

$$R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} . \quad (3.48)$$

Observe que para o grupo das rotações próprias $\det(R) = 1$. Além disso $R^{-1}(\hat{\mathbf{n}}, \theta) = R(\hat{\mathbf{n}}, -\theta)$, de tal forma que $RR^{-1} = R^{-1}R = \mathbf{1}$.

Conforme mostramos através de exemplo, rotações por eixos distintos não comutam. Observando que para $\varepsilon \rightarrow 0$ a matriz $R_x(\varepsilon)$ toma a forma:

$$R_x(\varepsilon) = \mathbf{1} + \varepsilon \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},$$

e relações similares são facilmente obtidas para R_y e R_z , é possível mostrar que, para uma rotação infinitesimal ε , levando em conta até a ordem de ε^2 , tem-se como resultado uma expressão típica de momento angular:

$$R_x(\varepsilon)R_y(\varepsilon) - R_y(\varepsilon)R_x(\varepsilon) = R_z(\varepsilon^2) - \mathbf{1}. \quad (3.49)$$

Lembrando que a translação temporal está associada ao operador \hat{H} , e este é denominado gerador de translação temporal, pois dada a equação de Schroedinger dependente do tempo:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t},$$

para um deslocamento temporal infinitesimal δt podemos escrever:

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = |\psi(t)\rangle - \frac{i\hat{H}}{\hbar} \delta t |\psi(t)\rangle$$

ou ainda

$$|\psi(t + \delta t)\rangle = \left(\mathbf{1} - \frac{i\hat{H}}{\hbar} \delta t \right) |\psi(t)\rangle. \quad (3.50)$$

podemos definir as matrizes de rotação em termos dos geradores infinitesimais de rotações:

$$R_x(\varepsilon) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon J_x + \dots \quad (3.51)$$

$$R_y(\varepsilon) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon J_y + \dots \quad (3.52)$$

$$R_z(\varepsilon) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon J_z + \dots \quad (3.53)$$

onde J_x , J_y e J_z são denominados geradores de rotações. Os operadores J_x , J_y e J_z podem ser escritos na forma abaixo:

$$J_x = i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.54)$$

$$J_y = i\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.55)$$

$$J_z = i\hbar \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.56)$$

Tanto das definições acima, quanto da expressão (3.49) é possível mostrar que os geradores de rotação, ou ainda, operadores de momento angular satisfazem a uma álgebra bem específica, denominada álgebra de Lie dos operadores J_i , da forma:

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k, \quad (3.57)$$

onde ε_{ijk} é o tensor de permutações de Levi-Civita, $\varepsilon_{ijk} = +1$ para $ijk = xyz$ e permutações cíclicas e vale -1 para trocas anti-cíclicas. É fácil ver que

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

A expressão (3.57) é denominada álgebra do momento angular e os geradores não comutam entre si. Uma álgebra não-comutativa é denominada de álgebra não-abeliana, enquanto que uma álgebra cujos operadores comutam é denominada álgebra abeliana e o grupo é denominado grupo abeliano. O grupo das rotações é portanto um grupo não-abeliano.

Para uma rotação geral por um ângulo infinitesimal θ em torno de um eixo $\hat{\mathbf{n}}$ podemos escrever:

$$R_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} \theta, \quad (3.58)$$

onde denominaremos $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ o vetor momento angular. Podemos estender esta para rotações arbitrárias, fazendo para tanto sucessivas rotações infinitesimais $\delta\theta = \theta/N$ na forma:

$$R_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} \frac{\theta}{N} \right)^N,$$

cujo resultado é dado por:

$$R_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} \theta \right] = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\theta} \right], \quad (3.59)$$

onde $\boldsymbol{\theta} = \hat{\mathbf{n}}\theta$.

Agora que definimos os geradores de rotações no espaço tridimensional \mathbf{R}^3 que atuam sobre os vetores do \mathbf{R}^3 , precisamos observar o que ocorre com os estados físicos $|\psi\rangle$ quando sujeitamos o sistema a rotações arbitrárias, uma vez que na Mecânica Quântica é a função $|\psi\rangle$ que descreve o sistema físico de interesse.

Podemos colocar a questão da seguinte maneira: Se consideramos uma rotação R que opera sobre os vetores do espaço \mathbf{R}^3 , o que devemos esperar que aconteça com a função $|\psi\rangle$ sujeita à operação equivalente a essa rotação? Conforme vimos anteriormente, se a rotação é uma operação de simetria, então devemos esperar que a ação da rotação R sobre $|\psi\rangle$ se dê através de uma operação unitária que preserve a norma do estado e também as probabilidades dos eventos físicos.

Chamemos aqui U um operador unitário que satisfaz as relações de unitariedade (3.43), ou seja,

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbf{1} \leftrightarrow U^\dagger = U^{-1}. \quad (3.60)$$

Todo o operador unitário preserva a norma dos estados $|\psi\rangle$ e pode ser escrito através de uma matriz hermitiana \hat{H} (não confundir esta com a hamiltoniana do sistema), na forma:

$$U = e^{i\hat{H}}, \quad \text{onde } \hat{H} = \hat{H}^\dagger.$$

É interessante notar que as rotações no espaço euclidiano \mathbf{R}^3 são representadas por matrizes denominadas ortogonais e pertencentes ao grupo denominado $SO(3)$ (Special Orthogonal of dimension 3), que são as matrizes cujo determinante é unitário e onde $R^{-1} = R^T$, onde R^T é a matriz transposta de R . Observe que este caso é um caso particular das matrizes unitárias, pois as matrizes R são reais. Ainda assim, quando escritas na forma

$$R = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\theta}},$$

elas estão na forma de uma matriz unitária.

É de se esperar, portanto que para uma rotação R no espaço \mathbf{R}^3 , tal que os vetores do \mathbf{R}^3 transformem de acordo com

$$\mathbf{V}' = R\mathbf{V} ,$$

as funções $|\psi\rangle$ irão transformar de modo correspondente a:

$$|\psi'\rangle = U(R)|\psi\rangle , \quad (3.61)$$

onde $U(R)$ é uma matriz unitária com a dimensão N que é a dimensão do espaço de Hilbert correspondente ao sistema físico de interesse. Devemos encontrar uma representação de dimensão N do grupo das rotações que satisfaça a álgebra do momento angular. Sobre os vetores do \mathbf{R}^3 sabemos que $U(R) = R$, mas o que acontece com as funções $|\psi\rangle$? Existem infinitas representações possíveis correspondentes a R , que varia de acordo com a dimensão N escolhida.

Existem funções especiais no espaço de Hilbert que podem ter mais de uma componente, tais que certas combinações bilineares dessas funções satisfaçam todas as relações da álgebra do momento angular dos vetores do \mathbf{R}^3 . As representações não triviais são denominadas Representações Spinoriais.

Pela teoria de grupos, se $U(R)$ deve representar R então o grupo das rotações R e o grupo $U(R)$ devem ser isomórficos, com geradores que satisfaçam a mesma álgebra para os geradores infinitesimais, ou seja:

$$R \cdot \mathbf{1} = R \leftrightarrow U(R) \cdot \mathbf{1} = U(R) , \quad (3.62)$$

$$R_1 \cdot R_2 = R_3 \leftrightarrow U(R_1)U(R_2) = U(R_3) , \quad (3.63)$$

$$R \cdot R^{-1} = R^{-1} \cdot R = \mathbf{1} \leftrightarrow U(R)U(R^{-1}) = U(R)U^{-1}(R) = U^{-1}(R)U(R) = \mathbf{1} . \quad (3.64)$$

As relações acima se satisfazem, desde que para uma rotação infinitesimal θ o operador $U(R)$ tenha a mesma forma que R :

$$U(R) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\theta} + \dots , \quad (3.65)$$

com a álgebra (3.57), que reproduzimos a seguir:

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k ,$$

porém com \mathbf{J} em $U(R)$ sendo representado por matrizes de dimensão N , enquanto que em R os geradores tem dimensão 3.

Sem levar em conta o momento angular orbital, tem-se partículas com várias representações possíveis. Abaixo enumeraremos os casos mais importantes:

→ Partículas de spin 0 são também denominadas partículas escalares, e nesse caso

$$U(R) = \mathbf{1} ;$$

→ Partículas de spin 1/2 são representadas por spinores de Pauli, e tem-se

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} , \quad (3.66)$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli, dadas abaixo

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad (3.67)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad (3.68)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} , \quad (3.69)$$

de tal modo que se satisfaça a seguinte álgebra:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k, \quad (3.70)$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (3.71)$$

sendo \mathbf{a} e \mathbf{b} dois vetores quaisquer, e ainda:

$$U(R) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\theta}\right] = \exp\left[-\frac{i}{2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\theta}\right] \quad (3.72)$$

Enquadra-se nesse exemplo de spinores de Pauli o elétron não-relativístico.

→ Partículas de spin 1 são ditas partículas vetoriais, sendo um exemplo os fótons do campo eletromagnético. No caso geral as matrizes de rotação são dadas por:

$$U(R) = R.$$

Para considerar o momento angular total, devemos somar o momento angular de spin mais o momento angular orbital, que denotaremos aqui por \mathbf{S} e \mathbf{L} , tal que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (3.73)$$

A parcela do spin é aquela que pode apresentar as representações não triviais da álgebra do momento angular. Na Mecânica Quântica devemos representar o momento angular orbital por um operador, na forma:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla, \quad (3.74)$$

cuja componente z , por exemplo é dada simplesmente por:

$$L_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right),$$

e é importante notar que tanto o momento angular de spin quanto o momento angular orbital são quantizados. Entretanto, para o momento angular orbital temos como autofunções de \mathbf{L}^2 e L_z simultaneamente as funções denominadas harmônicas esféricas, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, satisfazendo as relações:

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (3.75)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (3.76)$$

onde $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ é um número inteiro e $m = (-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l)$, ou seja $-l \leq m \leq l$. O número quântico l é denominado número quântico orbital e m é a projeção do mesmo sobre o eixo z , sendo também denominado de número quântico magnético.

Para o momento angular de spin, temos

$$\mathbf{S}^2 = \hbar^2 s(s+1), \quad (3.77)$$

enquanto $s_z = S_z/\hbar = (-S, -S+1, \dots, S-1, S)$, ou seja, $-s \leq s_z \leq s$, sendo que s pode assumir valores inteiros e semi-inteiros, $s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$, diferentemente de l que somente assume valores inteiros.

De modo geral, uma vez que $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ temos $\mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1)$, onde $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$

O momento angular total inteiro admite representações triviais através das funções harmônicas esféricas, enquanto que para valores semi-inteiros não há representações triviais, devendo-se recorrer a representações spinoriais.

Não vamos aqui entrar em detalhes maiores, que podem ser encontrados em [3.1], onde entram os coeficientes de Clebsch-Gordan. A adição de momento angular de dois sistemas com momentos individuais \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2 , tal que $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, impõem os seguintes limites:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq (j_1 + j_2) . \quad (3.78)$$

Apenas para exemplificar, dois elétrons com momento angular nulo e momento angular de spin $s = 1/2$ para cada um, quando interagem produzem um sistema composto com momento angular total $0 \leq j \leq 1$, ou seja, $j = 0$ corresponde a um estado denominado singlete onde os spins se adicionam destrutivamente, enquanto que $j = 1$ corresponde a um estado denominado triplete, pois permite três projeções distintas $s_z = -1, 0, +1$ onde os spins $1/2$ se superpõem construtivamente. Voltaremos a este ponto no futuro.

3.5 O Teorema Spin-Estatística

Antes de prosseguirmos, vamos comentar sobre um importante teorema da Mecânica Quântica denominado Teorema Spin-Estatística. Não é intenção fazer a dedução do teorema, mas sim analisar os resultados do mesmo, que permite classificar as partículas em duas classes distintas: bósons e férmions.

Um conceito importante em Mecânica Quântica é o de partículas idênticas ou indistinguíveis. Para compreender esse conceito vamos partir da Mecânica Clássica. Em uma colisão clássica duas partículas de mesmas características são distinguíveis e podem ser denominadas partículas 1 e 2. Por exemplo, uma colisão entre duas bolas de bilhar, sendo uma vermelha e outra azul, podemos acompanhar as trajetórias do início ao fim do processo. Se pudéssemos colorir o elétron, poderíamos pintar um de vermelho e outro de azul, e assim seguir toda a trajetória descrita pelos mesmos em uma colisão. Nesse caso dados os estados iniciais dos elétrons 1 e 2 e os estados finais $1'$ e $2'$ é possível saber qual dos elétrons iniciais foi para dado estado final, ou seja, poderíamos dizer com certeza que $1 \rightarrow 1'$ e $2 \rightarrow 2'$, conforme é ilustrado na Figura 3.4.

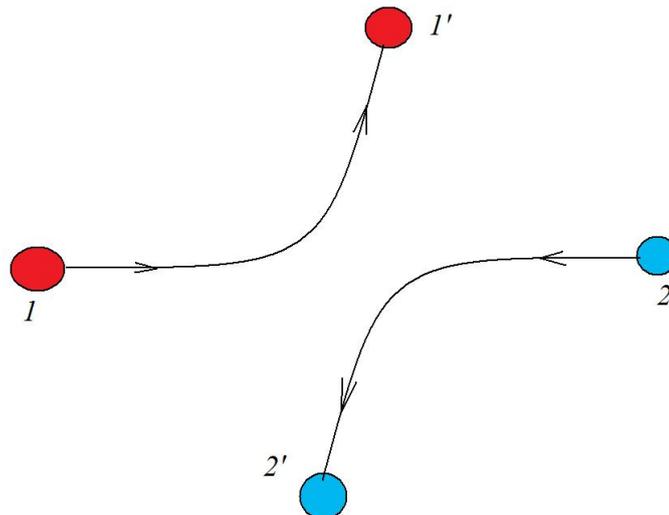


Figura 3.4: Colisão entre duas partículas distinguíveis.

Por outro lado, na Mecânica Quântica não é possível distinguir um elétron de outro por exemplo, eles são indistinguíveis. Podemos considerar que dois elétrons estejam muito distantes de tal modo

que é possível chamá-los pelos rótulos iniciais 1 e 2. Porém à medida que se propagam um em direção ao outro, haverá um momento de proximidade na colisão a partir do qual não é mais possível acompanhar as trajetórias. Nesse caso o elétron 1 pode ter originado o estado 1' e o elétron 2 o estado 2', mas também é possível que 1 deu origem a 2' e 2 a 1'. Essa impossibilidade de distinguir qual das partículas iniciais deu origem a qual dos estados finais é que se denomina identidade das partículas indistinguíveis. Como existem dois processos possíveis na Mecânica Quântica, dados os estados iniciais e finais, devemos somar coerentemente as probabilidades de que aconteçam. A Figura 3.5 ilustra esse caso.

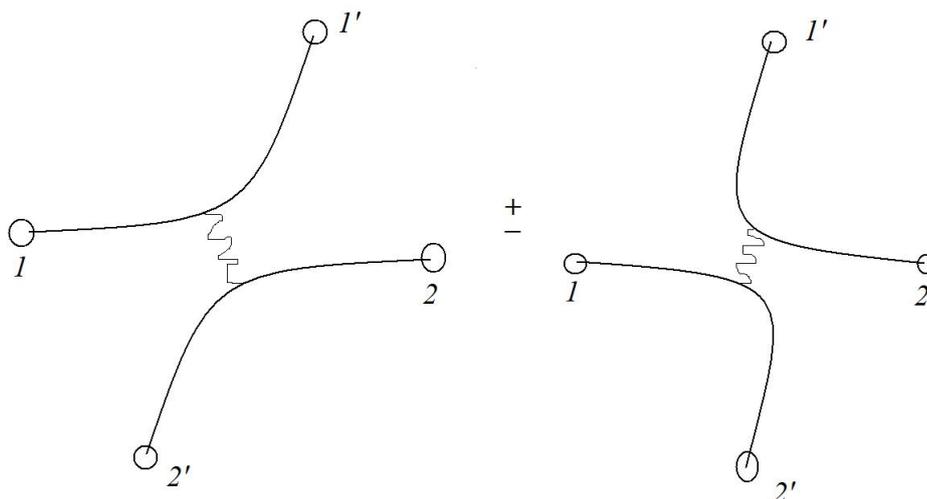


Figura 3.5: Colisão entre duas partículas distinguíveis.

Partículas como os elétrons serão denominados férmions e os dois processos ilustrados na Figura 3.5 se subtraem de modo coerente. Se fossem fótons, os mesmos seriam denominados bósons e os dois processos somam-se coerentemente.

De modo a representar matematicamente este fato, consideremos um sistema de duas partículas idênticas: o teorema spin-estatística estabelece que a função de ondas resultante dessas duas partículas deve ter paridade definida perante permutação das duas partículas, sendo simétrica (paridade positiva) ou anti-simétrica (paridade negativa). Será simétrica para partículas de spin inteiro e anti-simétrica para partículas de spin semi-inteiro. As partículas de spin inteiro serão denominadas bósons enquanto as de spin semi-inteiro serão denominadas férmions.

Os férmions satisfazem o princípio de exclusão de Pauli, conforme veremos. Para duas partículas idênticas cuja função de ondas resultante possa ser calculada através de produtos da forma

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) ,$$

de modo a satisfazer o teorema devemos escrever:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \pm \psi_2(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_2)] , \quad (3.79)$$

de tal forma que não é possível estabelecer que a partícula 1 ocupa o orbital ψ_1 ou é a partícula 2 e vice-versa. O sinal + corresponde a bósons e o sinal - na equação acima corresponde aos férmions.

Observe que:

→ Para partículas de spin inteiro, denominadas agora bósons, a permuta de \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 , correspondendo à permuta das duas partículas idênticas não altera o sinal da função de ondas total. Os bósons podem ocupar o mesmo estado quântico, haja vista que se dois bósons ocupam um estado físico ψ_1 a função de ondas adiciona-se construtivamente. Bósons podem condensar em um único estado físico, agindo de modo coerente. Tal efeito é conhecido como Condensação de Bose-Einstein. Bósons satisfazem uma estatística denominada estatística de Bose-Einstein, que fornece o número de ocupação de um estado físico de energia E , na forma

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} , \quad (3.80)$$

onde $\beta = 1/(k_B T)$, como anteriormente;

→ Partículas com spin semi-inteiro devem satisfazer o princípio de exclusão de Pauli. Nesse caso o sinal negativo deve ser adotado. Note que se $\psi_1 = \psi_2$ a função de ondas resultante é nula, ou seja, não existe probabilidade de que o mesmo estado físico seja ocupado por duas partículas. Esse resultado denomina-se Princípio de Exclusão de Pauli. No caso geral de maior número de partículas, é possível obter a anti-simetrização completa das funções de ondas, através de um determinante, onde cada elemento da matriz corresponde a um estado físico. Tais determinantes são denominados determinantes de Slater. As partículas de spin semi-inteiro satisfazem as estatísticas de Fermi-Dirac, dada abaixo:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} , \quad (3.81)$$

onde E_F é denominado nível de Fermi. Nota-se facilmente que se $\beta \rightarrow \infty$, para $E < E_F$ a função tende para a unidade enquanto que para $E > E_F$ a probabilidade de ocupação cai para zero. Observe ainda que a permuta entre \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 faz com que a função de ondas troque de sinal, ou seja, para férmions fazer a mudança $\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2$ e $\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_1$ faz com que $\psi \rightarrow -\psi$.

Em geral os bósons estão associados aos campos que carregam as interações, como o campo eletromagnético, no qual a partícula fundamental é o fóton. Já os férmions são os constituintes da matéria, como prótons, nêutrons, elétrons, etc.

A demonstração formal do teorema spin-estatística só é possível rigorosamente dentro da teoria quântica de campos relativística.

3.6 Representação de Número: Operadores de Criação e Aniquilação

Para satisfazer os requerimentos do teorema spin-estatística desenvolveram-se algumas ferramentas matemáticas interessantes que denomina-se de maneira geral Representação de Número, onde os estados físicos são descritos pelo número de partículas em cada estado físico de única partícula acessível ao sistema. Tal formalismo deve-se a Jordan, Wigner e Schwinger, dentre outros. Por simplicidade vamos considerar um único estado físico ocupado por n partículas, tal que:

$$|\psi\rangle = |n\rangle .$$

Agora vamos diferenciar bósons e férmions através de uma álgebra de operadores. Os operadores de criação irão adicionar partículas ao estado $|n\rangle$ enquanto que os operadores de aniquilação irão subtrair uma partícula desse estado.

3.6.1 Operadores Bosônicos

Supondo que a seja o operador de aniquilação e a^\dagger o operador de criação, tem-se a seguinte álgebra de bósons:

$$[a, a^\dagger] = 1, \quad (3.82)$$

$$[a, a] = 0, \quad (3.83)$$

$$[a^\dagger, a^\dagger] = 0, \quad (3.84)$$

$$\hat{n} = a^\dagger a, \quad (3.85)$$

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad (3.86)$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad (3.87)$$

$$\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle, \quad (3.88)$$

sendo n um número inteiro. Podemos definir o vácuo $|0\rangle$ como o estado no qual não há partículas, tal que

$$a|0\rangle = 0, \quad (3.89)$$

pois não é possível aniquilar uma partícula do estado que já não possui nenhuma.

Entretanto não há restrição ao número de partículas n do sistema, e a energia associada ao sistema é igual à n vezes a energia de uma única partícula. Em termos do operador Hamiltoniano podemos escrever:

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{n} = \hbar\omega a^\dagger a. \quad (3.90)$$

Claro que podemos estender essa teoria para um sistema com bósons de diferentes energias por partículas, e graus de liberdade, como polarização, etc, tal que:

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad (3.91)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker, que deve ser substituída pela delta de Dirac no caso dos parâmetros i, j admitirem espectro contínuo. Da mesma forma, podemos generalizar (3.104) para o seguinte:

$$\hat{H} = \sum_i \hbar\omega_i \hat{n}_i = \sum_i \hbar\omega_i a_i^\dagger a_i. \quad (3.92)$$

3.6.2 Operadores Fermiônicos

Supondo que c seja o operador de aniquilação e c^\dagger o operador de criação de um férmion, de modo a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, que admite somente uma partícula por estado quântico, ou seja, para um único estado físico, somente podemos admitir $|0\rangle$ ou $|1\rangle$ que corresponde ao estado vazio ou ocupado por uma única partícula, tem-se a seguinte álgebra de férmions:

$$\{c, c^\dagger\} = 1, \quad (3.93)$$

$$\{c, c\} = 0, \quad (3.94)$$

$$\{c^\dagger, c^\dagger\} = 0, \quad (3.95)$$

$$\hat{n} = c^\dagger c, \quad (3.96)$$

$$c^\dagger |0\rangle = |1\rangle, \quad (3.97)$$

$$c |1\rangle = |0\rangle, \quad (3.98)$$

$$\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle, \quad (3.99)$$

sendo $n = 0, 1$ um número inteiro e $\{c, c^\dagger\} = cc^\dagger + c^\dagger c = 1$ o anti-comutador. Podemos definir o vácuo $|0\rangle$ como o estado no qual não há partículas, tal que

$$c|0\rangle = 0, \quad (3.100)$$

pois não é possível aniquilar uma partícula do estado que já não possui nenhuma.

Entretanto, como não é possível colocar mais do que uma partícula no estado físico dado, temos a restrição de que $n = 0, 1$ e portanto

$$c^\dagger|1\rangle = 0. \quad (3.101)$$

Quanto à energia, temos o operador Hamiltoniano da forma:

$$\hat{H} = \varepsilon \hat{n} = \varepsilon c^\dagger c. \quad (3.102)$$

onde ε é a energia associada ao estado físico em questão. Claro que podemos estender essa teoria para um sistema com diferentes estados físicos e graus de liberdade:

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad (3.103)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker, que deve ser substituída pela delta de Dirac no caso dos parâmetros i, j admitirem espectro contínuo. Da mesma forma, podemos generalizar (4.41) para o seguinte:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i. \quad (3.104)$$

3.7 O Formalismo da Matriz Densidade

Utilizando a definição de projetor:

$$P_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|,$$

podemos definir uma matriz denominada matriz densidade $\hat{\rho}$ que corresponde, na base $\{|\alpha\rangle\}$ à matriz de probabilidades de obtenção de cada estado $|\alpha\rangle$, dada uma coleção de ensembles idênticos os quais se fazem medidas de estados físicos. Para uma discussão um pouco mais detalhada sugerimos a Ref. [3.1], por exemplo. Temos:

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|, \quad (3.105)$$

onde w_i é a probabilidade de obter o estado $|\alpha_i\rangle$ em uma dada medida, e obviamente, pela teoria das probabilidades:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_i w_i = 1. \quad (3.106)$$

No formalismo da matriz densidade, o valor médio de um operador quântico qualquer \hat{A} é dado por:

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (3.107)$$

Utilizando a equação de Schroedinger, é fácil verificar que a matriz $\hat{\rho}$ quântica satisfaz a equação de Liouville quântica, na forma:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (3.108)$$

e sabemos que na condição de equilíbrio,

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0,$$

o que nos leva a

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$$

e conseqüentemente $\hat{\rho} = \rho(\hat{H})$, cuja solução geral no chamado ensemble canônico é dada simplesmente por:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} . \quad (3.109)$$

Por analogia com a Mecânica Estatística Clássica, $\hat{\rho}$ está associada à função distribuição de probabilidades, e a função de partição quântica no ensemble canônico vale:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) . \quad (3.110)$$

Deixamos como exercício ao leitor fazer as seguintes demonstrações:

- 1) Demonstre que o valor médio de \hat{n} para bósons utilizando a matriz densidade no formalismo canônico resulta em

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} ,$$

assumindo que $\hat{H} = E\hat{n}$.

- 2) Demonstre que o valor médio de \hat{n} para férmions utilizando a matriz densidade no formalismo canônico resulta em

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta E} + 1} ,$$

assumindo que $\hat{H} = E\hat{n}$.

3.8 A Equação de Pauli-Schroedinger

A equação de Pauli-Schroedinger é uma equação não-relativística capaz de descrever o elétron em baixas energias, através do que denominamos spinors, de Pauli, conforme veremos. Embora a extensão da equação de Schroedinger para descrever uma partícula de spin 1/2, como é o caso do elétron, tenha sido feita de maneira fenomenológica por Wolfgang Pauli, introduzindo diretamente na equação de Schroedinger não-relativística um termo de interação entre o spin e o campo magnético e extendendo a função de ondas escalar ψ para uma função com duas componentes, o método usualmente apresentado na literatura para descrever a equação de Pauli-Schroedinger a partir de primeiros princípios é adotar a equação relativística de Dirac para o elétron e a partir daí tomar o limite de baixas energias de tal equação. Como tal procedimento pode ser encontrado facilmente na literatura corrente [3.5] vamos adotar aqui uma postura ligeiramente diferente, que baseia-se na representação do grupo das rotações e a simetria da equação de Pauli-Schroedinger perante rotações dependentes da posição [3.6].

Primeiro, vamos procurar compreender o significado de uma simetria conhecida como simetria de gauge, ou de calibre. Para tanto, consideremos novamente a equação de Schroedinger para uma partícula não-relativística, tal que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} .$$

Uma vez que somente bilineares da forma $\psi^\dagger\psi = |\psi|^2$ são relevantes podemos fazer uma transformação de fase da forma

$$\psi' = e^{i\Lambda}\psi ,$$

onde Λ é uma fase constante, independente da posição e do tempo, de tal forma a manter os bilineares invariantes. É trivial mostrar que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' = i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}.$$

No entanto, se queremos fazer com que a fase seja dependente da posição e do tempo, ou seja, para $\Lambda = \Lambda(\mathbf{x}, t)$ o mesmo não acontece e a equação de Schroedinger não é mais invariante de forma. Considere então:

$$\psi' = e^{i\Lambda}\psi \quad \text{e} \quad \psi = e^{-i\Lambda}\psi'. \quad (3.111)$$

É fácil notar que:

$$\frac{\partial\psi'}{\partial t} = e^{i\Lambda}\left(i\frac{\partial\Lambda}{\partial t} + \frac{\partial\psi}{\partial t}\right) \neq e^{i\Lambda}\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

bem como $\nabla^2\psi' \neq e^{i\Lambda}\nabla^2\psi$, conforme se requer para que a equação tenha a mesma forma. Veja que:

$$\nabla^2\psi' = e^{i\Lambda}(\nabla^2\psi + 2i\nabla\psi \cdot \nabla\Lambda + i(\nabla^2\Lambda)\psi - (\nabla\Lambda)^2\psi) = e^{i\Lambda}(\nabla + i\nabla\Lambda) \cdot (\nabla + i\nabla\Lambda)\psi$$

Se queremos forçar a invariância de forma na equação por qualquer transformação de fase dependente da posição e do tempo devemos de alguma maneira modificar a equação original. Seremos obrigados a incluir campos adicionais que nesse caso de transformações de fase, serão identificados com o campo eletromagnético.

Vamos considerar uma transformação S qualquer que seja dependente da posição e do tempo, tal que:

$$\psi' = S\psi \quad \text{e} \quad \psi = S^\dagger\psi', \quad (3.112)$$

lembrando que $SS^\dagger = S^\dagger S = 1$ e $S = S(\mathbf{x}, t)$. Observemos que na equação não-relativística para a partícula livre temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 S^\dagger S\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(S^\dagger\psi') = i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}.$$

Multiplicando toda a equação por S nos fornece a seguinte equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}S\nabla^2 S^\dagger\psi' = i\hbar S\frac{\partial(S^\dagger\psi')}{\partial t} = i\hbar S\frac{\partial}{\partial t}S^\dagger\psi'.$$

Podemos escrever os operadores diferenciais transformados na forma:

$$S\nabla^2 S^\dagger = S\nabla S^\dagger \cdot S\nabla S^\dagger, \\ S\frac{\partial}{\partial t}S^\dagger.$$

Obviamente que para S dependente da posição e do tempo, temos:

$$S\nabla S^\dagger = \nabla + S(\nabla S^\dagger) \neq \nabla, \\ S\frac{\partial}{\partial t}S^\dagger = \frac{\partial}{\partial t} + S\left(\frac{\partial S^\dagger}{\partial t}\right).$$

Nesse caso é fácil ver que a equação não toma a forma desejada, que seria:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' = i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}.$$

De outro aspecto podemos dizer que a Hamiltoniana da partícula livre não é invariante por transformações de fase dependentes de (\mathbf{x}, t) ou seja, uma vez que para uma partícula livre temos

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

então

$$S\hat{H}S^\dagger \neq \hat{H} ,$$

se $S = e^{i\Lambda(\mathbf{x},t)}$.

Vamos agora impor essa simetria de transformação de fase, porém devemos substituir ∇ na hamiltoniana da partícula livre por um operador diferencial que seja invariante de transformação de fase. Esse novo operador é denominado derivada covariante. Considere a substituição:

$$\nabla \rightarrow \mathbf{D} = \nabla - \frac{iq}{\hbar} \mathbf{A} , \quad (3.113)$$

bem como

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow D_t = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{iq}{\hbar} \phi . \quad (3.114)$$

Se pudermos escrever:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} \psi = i\hbar D_t \psi \quad (3.115)$$

para a transformação (3.112) devemos impor que:

$$S\mathbf{D}S^\dagger = \mathbf{D}' ,$$

$$SD_tS^\dagger = D'_t ,$$

tal que a equação (3.115) tenha a mesma forma tanto para a função ψ quanto para a função transformada $\psi' = S\psi$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{D}' \cdot \mathbf{D}' \psi' = i\hbar D'_t \psi'$$

Vamos trabalhar na derivada covariante agora. É fácil mostrar a relação abaixo:

$$S\mathbf{D}S^\dagger = e^{i\Lambda} \left(\nabla - \frac{iq}{\hbar} \mathbf{A} \right) e^{-i\Lambda} = \nabla - \frac{iq}{\hbar} \mathbf{A} - i\nabla\Lambda = \nabla - \frac{iq}{\hbar} \mathbf{A}' ,$$

onde observa-se que a derivada covariante tem a mesma forma, exceto pela transformação do vetor \mathbf{A} . Essa transformação implica que:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \frac{\hbar}{q} \nabla\Lambda . \quad (3.116)$$

O mesmo se pode fazer para a parcela temporal e obtemos:

$$\phi' = \phi - \frac{\hbar}{q} \frac{\partial\Lambda}{\partial t} . \quad (3.117)$$

Observa-se que as relações acima são simplesmente as transformações de calibre do eletromagnetismo. Podemos interpretar então que as transformações de calibre do potencial eletromagnético correspondem a transformações de fase da função de ondas. Por outro lado podemos dizer que para que a função de ondas da Mecânica Quântica pode ser submetida a uma transformação de fase dependente da posição e do tempo é necessário incluir potenciais adicionais, identificados como os potenciais eletromagnéticos. Diz-se que a teoria é invariante de gauge, e a simetria correspondente é denominada simetria de gauge. Como aqui estamos lidando apenas com fases do tipo $e^{i\Lambda}$ e estas operações formam um grupo, podemos falar na linguagem da teoria de grupos. O grupo das exponenciais da forma $e^{i\Lambda}$ é denominado grupo $U(1)$. Diz-se que o eletromagnetismo é consequência de uma simetria de gauge $U(1)$ imposta à teoria.

Queremos agora encontrar as interações de spin de um elétron não-relativístico, sem entretanto, apelar para o formalismo da Equação de Dirac. Considerando-se que o elétron é uma partícula de

spin 1/2 a função de ondas ψ tem duas componentes. Na ausência de campo magnético aplicado, ocorre degenerescência de energia, pois nenhuma direção para o spin é preferencial e podemos utilizar os auto-valores da matriz de Pauli, σ_z . São os spinores de Pauli:

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad \sigma_z \chi_{\uparrow} = +1 \chi_{\uparrow} , \quad (3.118)$$

$$\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad \sigma_z \chi_{\downarrow} = -1 \chi_{\downarrow} , \quad (3.119)$$

$$\psi = \psi_{\uparrow}(\mathbf{x}, t) \chi_{\uparrow} + \psi_{\downarrow}(\mathbf{x}, t) \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{x}, t) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} . \quad (3.120)$$

Denominamos essa função de ondas ψ um spinor de Pauli, que possui portanto duas componentes complexas. A equação de Schroedinger não relativística para um elétron livre tem a mesma forma que anteriormente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} ,$$

mas devemos lembrar que agora ψ tem a forma (5.38). Podemos sujeitar a equação acima à invariância de fase, ou seja, à simetria de gauge $U(1)$, como anteriormente, ou seja, $\psi' = e^{i\Lambda} \psi$, onde Λ é uma função escalar. Entretanto agora também podemos sujeitar o spinor de Pauli a uma rotação arbitrária, produzindo, de acordo com a teoria do momento angular, uma modificação da função de ondas na forma:

$$\psi' = e^{-\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Lambda}}{2}} \psi ,$$

ou seja,

$$S = e^{-\frac{i\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Lambda}}{2}} . \quad (3.121)$$

Se a rotação é global, ou seja, se o vetor $\boldsymbol{\Lambda}$ é constante e uniforme, então é trivial demonstrar a invariância da equação. Todavia vamos considerar que $\boldsymbol{\Lambda}$ seja um vetor dependente da posição e do tempo e vamos impor a invariância de calibre, ou seja, vamos requerer, trocando as derivadas usuais por fatores covariantes, que a equação mantenha a mesma forma por rotações arbitrárias dependentes do espaço e do tempo. Essa simetria para o spin 1/2 corresponde ao grupo $SU(2)$. Estaremos impondo portanto a simetria de calibre do tipo $U(1) \times SU(2)$ para os spinores de Pauli. Nesse caso as substituições de derivadas convencionais por derivadas covariantes nos dá:

$$\nabla \rightarrow \mathbf{D} = \nabla - \frac{iq}{\hbar} \mathbf{A} + i \frac{g\mu_B}{2\hbar} \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{E} , \quad (3.122)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow D_t = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{iq}{\hbar} \phi - i \frac{g\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} . \quad (3.123)$$

sendo g uma constante, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ é o magneton de Bohr, \mathbf{B} é o campo magnético e \mathbf{E} é o campo elétrico. As demonstrações acima não são triviais e dependem de certo modo do conhecimento de resultados experimentais ou da aproximação não-relativística da teoria de Dirac. O assunto é discutido em maiores detalhes nas referências [3.5] e [3.6].

Todavia, podemos escrever explicitamente a equação não-relativística de Pauli-Schroedinger, que conforme discutimos, é invariante por uma simetria de gauge do tipo $U(1) \times SU(2)$:

$$\left[\frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} + q\phi - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{iq\hbar^2}{8m^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{\mu_B}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} , \quad (3.124)$$

lembrando que $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$. O termo $\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ é a interação de Zeeman para o acoplamento entre o spin eletrônico e o campo magnético externamente aplicado. Outro termo relevante é o que segue:

$$\frac{\mu_B}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} ,$$

pois corresponde ao acoplamento spin-órbita: Veja que para um campo elétrico invariante no tempo devido a um potencial central:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\frac{d\phi}{dr}\hat{\mathbf{r}} = -\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\mathbf{r},$$

e temos então

$$\frac{\mu_B}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} = \frac{\mu_B}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(-\frac{1}{r}\frac{d\phi}{dr}\right)\mathbf{r} \times \mathbf{p} = F(r)\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L},$$

onde

$$F(r) = -\frac{\mu_B}{2mr}\frac{d\phi}{dr}.$$

Cabe ressaltar que a teoria das simetrias de gauge teve início com Weyl em 1928, demonstrando que a invariância por transformações de fase locais $U(1)$ na Eq. Schroedinger não-relativística está conectada ao eletromagnetismo, resultando no campo de gauge abeliano $A^\mu = (\phi, \mathbf{A})$. Como a teoria de Pauli-Schroedinger é invariante tanto por $U(1)$ quanto por rotações locais geradas pelo grupo $SU(2)$, e as rotações são não-comutativas, essa simetria correspondente é dita simetria não-abeliana. A primeira teoria de campos não-abeliana deve-se a Yang e Mills em 1954, como tentativa de explicar isospin como simetria de gauge local [3.7].

A obtenção da equação de Pauli-Schroedinger e a discussão das interações relevantes é realizada também na Ref.[3.8].

É importante notar que a equação de Pauli-Schroedinger permite o estudo da maioria dos fenômenos atômicos, moleculares e do estado sólido que envolvam apenas as camadas de valência, ou mais externas dos átomos. A interação do spin com um campo magnético toma a mesma forma que a esperada classicamente, embora aqui tenhamos demonstrado essa obtenção por transformações de simetria. Pauli introduziu a interação de maneira ad hoc, quantizando assim o momento angular de spin. Podemos generalizar o resultado das interações de momento angular com o campo magnético para a forma a seguir:

$$\hat{H}_{MZ} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}, \quad (3.125)$$

onde g é denominado fator giromagnético e $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ é o momento angular total. O Hamiltoniano (3.125) é denominado interação de Zeeman. É importante notar mais uma vez, que embora tenha a mesma forma da interação clássica do momento de dipolo magnético com o campo magnético aplicado, na Mecânica Quântica o momento angular \mathbf{J} é quantizado, ou seja, tem espectro discreto que pode assumir somente certos valores. A origem do ferromagnetismo não está nesse termo, que somente permite avaliar os fenômenos paramagnéticos, conforme veremos mais adiante.

3.9 Noções da Teoria do Estado Sólido

Existem muitas referências especializadas para tratar da Teoria do Estado Sólido, das quais recomendamos [3.9], [3.10] e [3.11].

Os tópicos mais relevantes, dos quais alguns serão tratados aqui são:

- i) Átomos, Moléculas e Ligações Químicas;
- ii) Simetrias e Grupos Cristalinos;
- iii) Teorema de Bloch e estruturas de bandas;
- iv) Excitações Elementares nos sólidos: fônons, mágnons, polarons, plasmons, etc;

v) Condutores, Isolantes e Semi-Condutores;

vi) Transições de Fase.

Tentaremos dar uma noção geral de como partimos da teoria dos níveis de energia atômicos para obter a estrutura de bandas dos materiais.

3.9.1 Átomos, Moléculas e Estrutura de Bandas dos Sólidos

Diz-se do átomo a menor porção da matéria capaz de conservar as propriedades essenciais de um determinado material. Essa visão é bastante simplificada uma vez que muitos fenômenos atômicos não se verificam em escala macroscópica e vice-versa. O arranjo dos vários átomos e moléculas em um sólido introduz graus de liberdade e fenômenos coletivos se fazem presentes. Todavia o átomo é um arranjo de partículas tal que:

- O núcleo constitui-se de prótons e nêutrons, correspondendo a praticamente toda a massa do átomo. O número de massa corresponde à soma do número de prótons e nêutrons do átomo. Uma vez que a massa total é aproximadamente a massa do núcleo, e para primeira aproximação a massa de prótons e nêutrons é praticamente a mesma, a massa atômica é o produto do número de massa pela massa de um próton, aproximadamente;
- a eletrosfera é o nicho dos elétrons, que ocupam órbitas bem definidas ao redor do núcleo. Em um átomo eletricamente neutro o número de elétrons e prótons é o mesmo.

Embora o núcleo possua também uma estrutura de níveis de energia, ditada pelas forças eletromagnéticas e pelas interações de origem nuclear denominadas interações fortes capazes de manter coesas as partículas que compõe o núcleo, em energias ordinárias o núcleo encontra-se no estado fundamental, ou seja, de mais baixa energia possível e praticamente todas as propriedades da matéria serão ditadas pelo número de cargas no núcleo e pelas camadas eletrônicas. O número de cargas de um átomo é denominado número atômico Z . Indo um pouco além podemos ainda dizer que são as camadas eletrônicas mais externas, denominadas camadas de valência, aquelas que irão determinar as principais propriedades físico-químicas dos materiais. Elétrons nas camadas mais internas e completas são denominados elétrons de caroço e em condições normais interagem muito menos do que aqueles nas camadas de valência. Os efeitos nucleares são um ramo de estudos denominado Física Nuclear, que não nos interessa aqui.

A estrutura atômica é determinada pela solução da equação de Pauli-Schroedinger, levando em conta os vários efeitos de spin, spin-órbita, etc. O átomo mais simples é o Hidrogênio, que possui um único próton e um único elétron. Somente para este é conhecida a solução exata da equação de Schroedinger. Negligenciando os efeitos de spin-órbita para um átomo qualquer de número atômico Z , na ausência de campo magnético externo, temos:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}, \quad (3.126)$$

$$\hat{H}_N = \sum_{j=1}^{Z+N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2M} + U_N(p, n), \quad (3.127)$$

sendo Z o número atômico, N o número de nêutrons, \hat{H}_N o hamiltoniano do núcleo e $U_N(p, n)$ um termo de energia potencial bastante complexo que depende de interações fortes e eletromagnéticas

entre prótons e nêutrons. Em geral é possível fatorizar a função de ondas na forma de um produto:

$$\psi_A = \psi \otimes \psi_N ,$$

de tal forma que:

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N ,$$

resumindo o problema à solução de :

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} , \quad (3.128)$$

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi . \quad (3.129)$$

Embora seja óbvio, vamos descrever o significado dos termos do Hamiltoniano eletrônico, conforme segue:

→ O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons:

$$E_c = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} .$$

→ O segundo termo é a energia de interação dos elétrons com o potencial elétrico criado pelo núcleo, correspondendo à uma atração coulombiana:

$$U_{EN} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} .$$

→ O último termo é a repulsão coulombiana entre pares de elétrons:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

Existem vários métodos de solução do problema descrito acima, cabendo destacar dois muito conhecidos na literatura corrente: o Método de Hartree e o Método de Hartree-Fock. A diferença básica é que o Método de Hartree-Fock leva em conta a anti-simetria das funções de ondas de férmions.

Para o átomo de Hidrogênio a solução do problema é exata, mas para os outros átomos a solução sempre será aproximada e pode ser obtida por métodos perturbativos. Podemos considerar como primeira aproximação átomos ionizados de tal forma que apenas um único elétron esteja presente. Nesse caso o problema a ser resolvido será:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = E \psi(r, \theta, \varphi, \sigma) , \quad (3.130)$$

onde σ denota o grau de liberdade de spin. Note que para a função ψ existem 4 coordenadas independentes, $\mathbf{x} = (r, \theta, \varphi)$ e o spin σ que para os elétrons pode ser $\sigma = +1$ ou $\sigma = -1$, correspondente aos autovalores da matriz de Pauli σ_z . Impondo as seguintes condições:

$$\psi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0 ,$$

$$\int_V \psi^\dagger \psi dV = 1 ,$$

permite encontrar as seguintes soluções:

$$\psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma) = P_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)\chi_\sigma, \quad (3.131)$$

onde $P_{nl}(r)$ são polinômios radiais determinados a partir das funções de Laguerre, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são as harmônicas esféricas e χ_σ é um spinor de Pauli definido anteriormente. Note que existem quatro números quânticos.

- O número quântico n é dito número principal e refere-se à camada de energia e a proximidade em relação ao núcleo. Quanto menor o número n mais próximo o orbital estará do núcleo. Pode assumir somente valores inteiros $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;
- O número quântico l determina o momento angular e é denominado número quântico azimutal, assumindo os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Existe ainda a nomenclatura s, p, d, f, \dots correspondendo aos valores $0, 1, 2, 3, \dots$, respectivamente. Determina a forma dos orbitais;
- O número quântico m corresponde à projeção do momento angular sobre o eixo de referência z . Uma vez que o momento angular é quantizado m somente pode assumir valores inteiros na forma $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. É denominado também número quântico magnético, pois o momento angular orbital está associado ao momento de dipolo magnético orbital e nesse caso a aplicação do campo magnético externo modifica as energias de acordo com o valor de m ;
- O número σ corresponde ao spin, e para partículas de spin $1/2$ somente pode assumir dois valores, $\sigma = \pm 1$ para os autovalores de σ_z (ou de acordo com a notação $\pm 1/2$.)

Uma vez conhecidos todos os orbitais dados por $\psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ para um dado átomo de número atômico Z , é possível ir preenchendo os orbitais de 1 até Z elétrons, e ir recalculando as energias do átomo até finalizar o processo. Em geral valem algumas regras empíricas para o preenchimento dos orbitais:

- Princípio de Exclusão de Pauli: elétrons são férmions, e nesse caso não podem dois elétrons ocupar o mesmo orbital (não podem ter os quatro números quânticos iguais). Assim determina-se que para $n = 1, l = 0$ e $m = 0$ obrigatoriamente e ficamos então com o máximo de 2 elétrons, correspondendo às duas possibilidades de spin;
- Regra de Hund: o estado fundamental de um átomo maximiza o momento angular de spin, e adota o valor de momento angular orbital compatível com a maximização do momento angular de spin total. Conforme veremos, esse procedimento simetriza a parte do spin e anti-simetriza a parte espacial da função de ondas, fazendo com que os elétrons tenham probabilidades maiores de estarem mais distantes, o que minimiza a repulsão coulombiana. Na verdade esse tipo de interação é que leva ao ferromagnetismo;
- Diagramas de Linus Pauling: concebido pelo famoso químico, permite determinar através de uma forma diagramática o estado fundamental dos átomos.

São características fundamentais dos átomos: i) os níveis de energia atômicos são discretos; ii) a inclusão de interações adicionais remove algumas simetrias e conseqüentemente a degenerescência do espectro. Observe que simetria implica mais de um estado físico com a mesma energia, e quanto maior a simetria maior a degenerescência, portanto. A aplicação do campo magnético, pela interação de Zeeman, remove a degenerescência de momento magnético orbital e de spin, conseqüentemente. A situação é ilustrada na Figura 3.6.

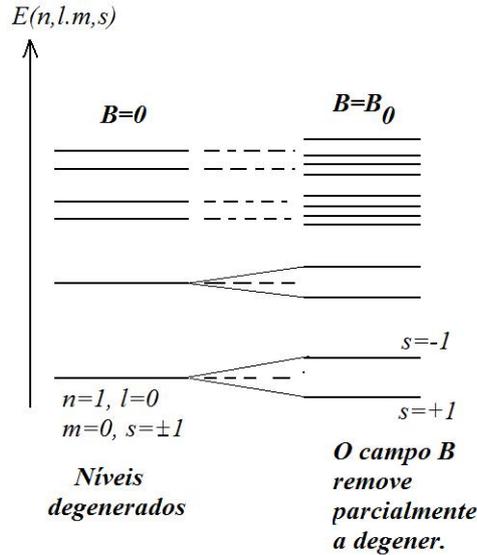


Figura 3.6: Desdobramento de níveis de energia atômicos.

Moléculas: são arranjos de uns poucos átomos, embora algumas moléculas possam ser formadas por dezenas de átomos. Vamos ver o que acontece quando aproximamos dois átomos através de um modelo bastante simplista, mas que permite entender qualitativamente um fenômeno bastante importante.

Imagine dois átomos de mesmo tipo mas rotulados por A e B , cuja energia individual é dada por ε em uma distância muito grande. Nessa configuração a energia total do sistema seria 2ε , uma vez que para $r \rightarrow \infty$ a interação entre os átomos A e B é tão pequena que pode ser desprezada. À medida em que aproximamos os dois átomos a energia de interação entre ambos deve aumentar progressivamente. Denominemos tal energia de interação simplesmente Δ . Podemos propor uma Hamiltoniana para o sistema, na forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB} , \quad (3.132)$$

tal que na ausência de interação $\hat{H}_{AB} \rightarrow 0$ e as soluções do sistema não sofrem perturbações, ou seja, teríamos as seguintes equações:

$$\hat{H}_A \psi_A(\mathbf{x}_1) = \varepsilon \psi_A(\mathbf{x}_1)$$

$$\hat{H}_B \psi_B(\mathbf{x}_2) = \varepsilon \psi_B(\mathbf{x}_2)$$

Note que quanto $\hat{H}_{AB} \rightarrow 0$ a matriz \hat{H} é diagonal na base $\{|\psi_A\rangle, |\psi_B\rangle\}$. Todavia à medida em que os átomos se aproximam a interação \hat{H}_{AB} aumenta até que não seja mais possível negligenciá-la. Essa interação perturba os orbitais ψ_A e ψ_B , mas ainda assim podemos expandir (3.132) em termos da base conhecida. Em forma matricial podemos escrever:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & -\Delta \\ -\Delta & \varepsilon \end{pmatrix} , \quad (3.133)$$

sendo questão trivial diagonalizar a hamiltoniana acima, propondo a solução da forma

$$|\psi\rangle = A|\psi_A\rangle + B|\psi_B\rangle ,$$

determinam-se A , B e as auto-energias de \hat{H} , tendo como resultado:

$$|\psi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_A\rangle + |\psi_B\rangle) \quad \text{para } E_{-} = \varepsilon - \Delta, \quad (3.134)$$

$$|\psi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_A\rangle - |\psi_B\rangle) \quad \text{para } E_{+} = \varepsilon + \Delta, \quad (3.135)$$

Considerando-se dois elétrons, quando $\Delta \rightarrow 0$ e a distância é muito grande a energia conjunta dos dois átomos soma 2ε . Agora os dois elétrons podem ocupar o orbital denominado orbital ligante $|\psi_{-}\rangle$, que tem a menor energia, com spins contrários obviamente e a energia da molécula passa a ser $E = 2E_{-} = 2\varepsilon - 2\Delta$. Ou seja, a molécula tem vantagem energética sobre os dois átomos separados. É claro que existe uma distância ótima para a qual a energia se reduz, e aproximando mais a energia deve aumentar devido a efeitos de repulsão de Coulomb. O outro orbital $|\psi_{+}\rangle$ tem energia $\varepsilon + \Delta$ e é dito orbital anti-ligante pois tem energia maior do que o orbital atômico dos dois átomos distantes, não favorecendo a ligação. Dependendo do número de elétrons disponíveis na ligação poderá ser ocupado também. Todavia um fenômeno importante acontece quando fazemos dois átomos interagir para formar uma molécula. O nível de energia atômico ε se desdobra em dois níveis $\varepsilon \pm \Delta$, separados por uma distância 2Δ , sendo Δ a energia de interação. Veja a figura 3.7. Obviamente que a simetria em uma molécula é menor do que a simetria do átomo e por consequência disso degenerescências são removidas. Quando levamos em conta mais orbitais na ligação molecular, ou mesmo, quando mais de dois átomos participam, ocorre o desdobramento de um único nível de energia atômico em vários níveis energéticos moleculares.

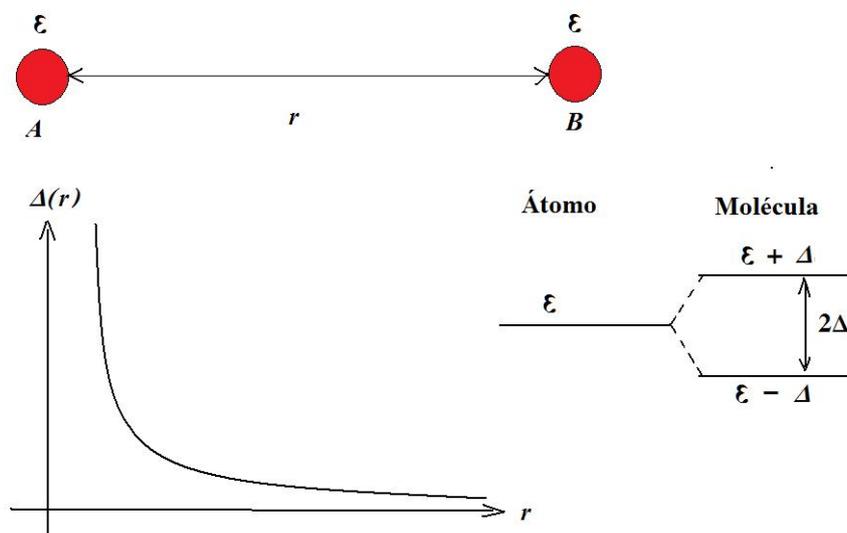


Figura 3.7: Níveis de Energia Molecular devido à Interação Átomo-Átomo.

É interessante também observar a forma a função de onda correspondente orbitais ligante e anti-ligante. A figura 3.8 ilustra essa situação. No orbital ligante a tendência é que os elétrons fiquem no espaço intermediário entre os átomos A e B , mas com spins contrários. A função de onda anti-ligante favorece o alinhamento dos spins mas nota-se que cada elétron está mais próximo do seu átomo de origem. Se no átomo a regra de Hund geralmente favorece o ferromagnetismo (alinhamento dos momentos magnéticos devido ao spin), na molécula o estado com spins contrários é favorecido caso somente o orbital ligante é preenchido. Uma discussão um pouco mais aprofundada sobre ligações

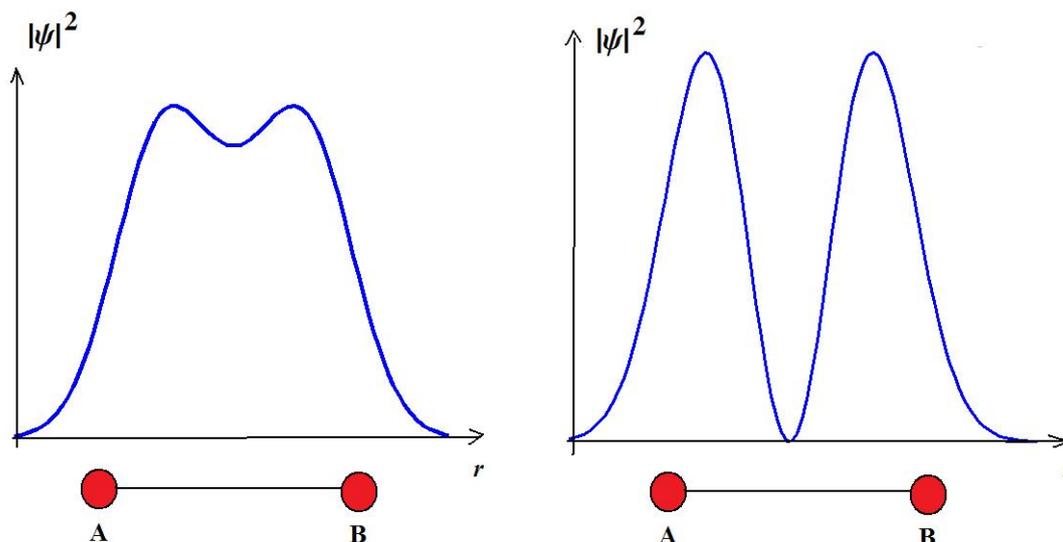


Figura 3.8: Funções Moleculares Ligante e Anti-Ligante. Observe que os elétrons tendem a ficar entre os átomos A e B no orbital ligante, enquanto ficam cada um em seu átomo no orbital anti-ligante.

químicas é feita no livro de Madelung por exemplo [3.11]. Podemos separar as ligações basicamente em ligações covalentes, iônicas e de van der Waals. Discutimos aqui a ligação covalente, que ocorre quando os átomos que a formam tem a mesma estrutura na camada de valência, favorecendo uma distribuição mais homogênea das cargas. Evidentemente se as últimas camadas dos átomos interagentes tem diferentes números de elétrons, pode ser que os elétrons que participem da ligação tenham tendência a se aproximar de um dos átomos, gerando a ligação denominada iônica. Por fim as ligações de van der Waals estão relacionadas a gases nobres. É interessante notar que as propriedades dos sólidos são ditadas em grau elevado pela forma como os átomos e moléculas que o formam fazem suas ligações. Por exemplo, um metal é formado por ligações covalentes onde um grande número de átomos participa da ligação, fazendo com que os elétrons de valência fiquem completamente deslocalizados, formando assim a denominada banda de condução, formada por elétrons quase livres. Pela denominada Regra do Octeto, todos os átomos tem a tendência a completar as suas últimas camadas eletrônicas de modo a que os momentos de dipolo elétrico e magnético total sejam minimizados, reduzindo assim a energia total da estrutura. Os metais são caracterizados por camadas eletrônicas mais externas com número de elétrons ≤ 3 , e portanto para completar essas últimas camadas, vários átomos devem compartilhar a ligação, tornando assim os elétrons praticamente deslocalizados dentro da molécula. Por outro lado os materiais isolantes são geralmente formados por elementos com número de elétrons ≥ 5 e um pequeno número de átomos participa da ligação para dar estabilidade ao sistema físico, fazendo com que os elétrons fiquem localizados numa região delimitada por poucos átomos. Elétrons localizados são menos aptos a se mover, reduzindo propriedades como a condutividade elétrica, por exemplo. Já os semicondutores encontram-se numa situação intermediária, onde o número de elétrons de valência é igual a 4.

Imaginemos o que deve ocorrer em um sólido em termos de níveis de energia. Todos os níveis atômicos começam a se desdobrar e quando o número de átomos é muito grande, dizemos no limite em que $N \rightarrow \infty$, cada nível de energia desdobra-se em um espectro contínuo em torno do nível original. Níveis atômicos antes discretos agora assumem caráter contínuo e alguns níveis que antes

estavam separados agora podem passar a se superpor. Diz-se então que formou-se uma estrutura de bandas. Isto é ilustrado diagramaticamente na Figura 3.9.

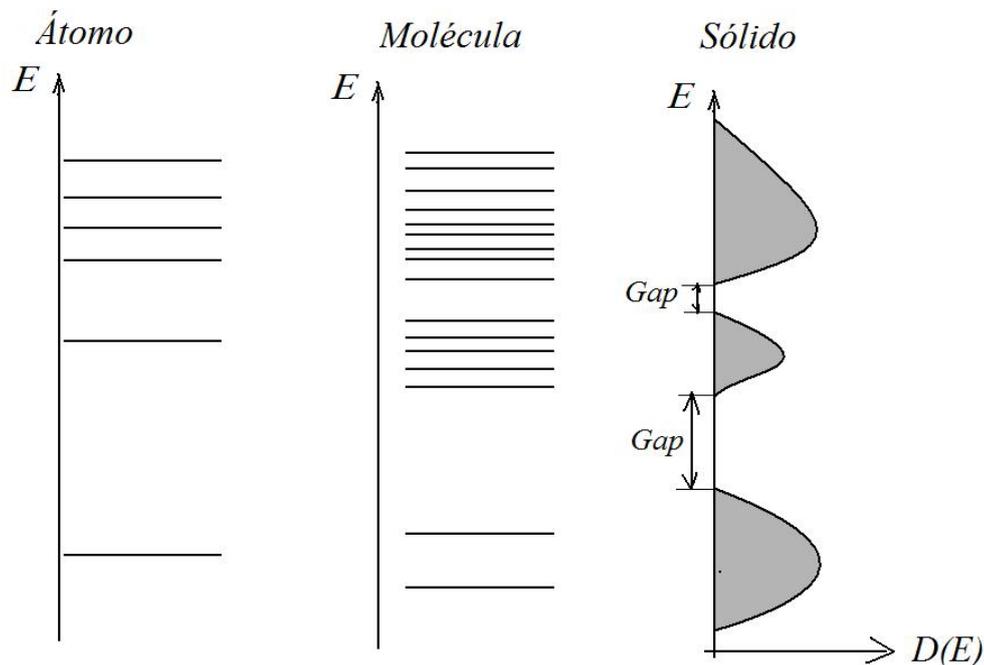


Figura 3.9: Estrutura de Bandas: do átomo ao sólido o espectro de energia outrora discreto passa a ser contínuo. Ainda assim podem existir gaps, devido a níveis que se desdobraram mas não houve superposição com outros níveis desdobrados.

Quando passamos ao regime do estado sólido é mais conveniente falar em densidades de estados de energia, que corresponde ao número de estados disponíveis para ocupação por unidade de energia. Definindo-se então:

$$D(E) = \frac{\Delta N(E)}{\Delta E}, \quad (3.136)$$

sabemos que haverá $\Delta N = D(E)\Delta E$ estados físicos disponíveis para os elétrons. Para um átomo ou uma estrutura molecular simples, é claro que os níveis são discretos, e podem ser representados, em termos de uma densidade, por funções delta de Dirac:

$$D(E) = \sum_n D_n \delta(E - E_n). \quad (3.137)$$

Conforme foi comentado anteriormente, a regra de Hund, que favorece o alinhamento de spins no átomo, pode deixar de valer para o sólido já que a natureza busca sempre o estado de mais baixa energia. Para um átomo seguindo a Regra de Hund, uma vez que os elétrons são férmions, os mesmos devem ter sua função anti-simetrizada. Uma vez que a função de ondas poderia ser separada em uma parcela espacial e uma parcela de spin, a anti-simetria da parcela espacial faz com que os elétrons fiquem mais distantes um do outro, reduzindo assim a energia de repulsão de Coulomb. Entretanto, necessariamente a parcela do spin deve ser simetrizada, o que corresponde ao máximo spin admissível para o sistema, ou seja, leva ao alinhamento dos spins. Já em uma molécula, vemos que o orbital ligante favorece os spins anti-paralelos. Em um sólido a situação fica muito mais complexa, e haverá situações em que o alinhamento dos spins será favorecido, como no átomo: será o caso dos materiais ferromagnéticos.

Quanto à estrutura dos sólidos devemos saber que a estrutura de bandas será definida por um conjunto de fatores como:

- Estrutura cristalina;
- Tipo de átomo que compõe a rede cristalina e grau de pureza;
- Tipos de interações admissíveis entre os átomos desse sólido.

O tipo de átomo também define o número total de elétrons por unidade de volume. Devemos, após descobirmos a estrutura de bandas, colocar cada elétron em um nível de energia disponível, até que todos os elétrons tenham sido alocados em algum nível de energia, sempre iniciando da mais baixa até a mais alta, respeitando o princípio de Exclusão de Pauli. O último nível de energia preenchido é usualmente conhecido como nível de Fermi. Em função do preenchimento das bandas podemos classificar os materiais em:

- Isolantes;
- Condutores;
- Semicondutores.

A figura 3.10 ilustra de maneira bastante simplista a estrutura de bandas dos materiais.

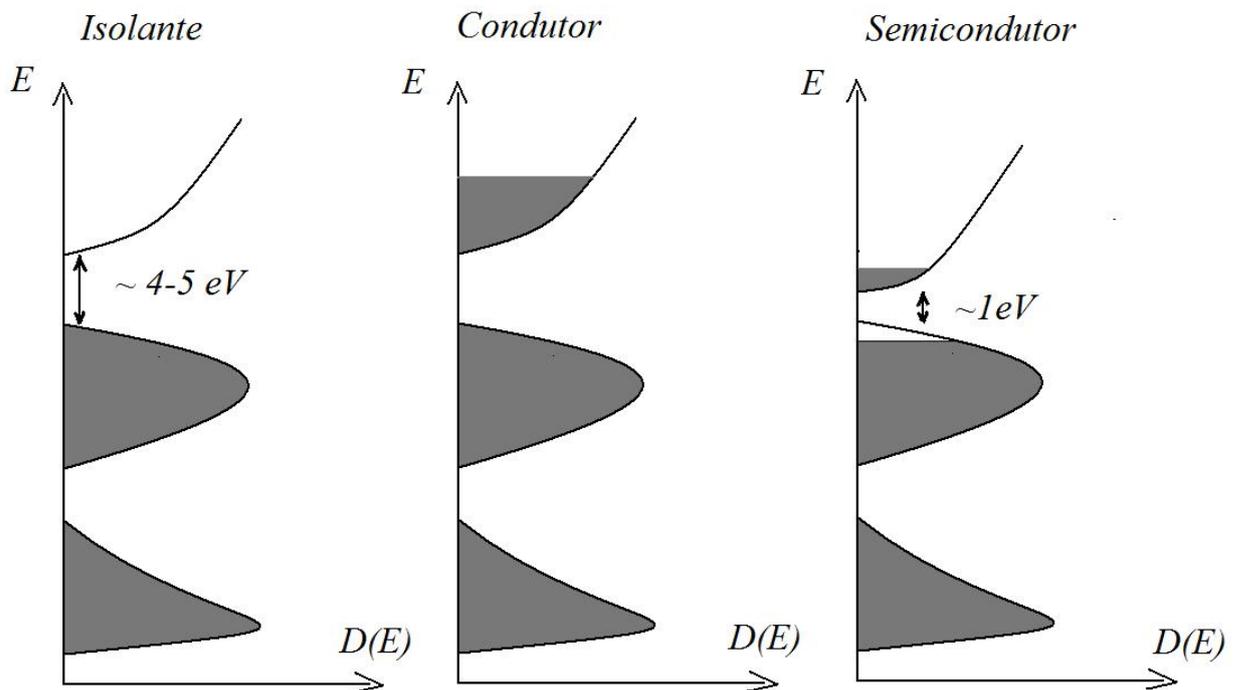


Figura 3.10: Estrutura de Bandas Simplificada dos Materiais: em um isolante a banda de valência está completamente cheia enquanto a de condução está vazia; para um condutor a banda de valência confunde-se com a banda de condução pois está parcialmente preenchida. Já os semicondutores seriam isolantes a $T = 0\text{K}$, mas o gap é pequeno permitindo excitação térmica da condução.

Nos condutores a energia de Fermi, E_F , correspondendo ao último nível de energia preenchido, está dentro da chamada banda de condução, confundindo-se com a banda de valência, pois este último

nível ainda está longe dos limites daquela banda. Logo acima de $E = E_F$ há estados disponíveis. Dessa forma qualquer energia é suficiente para retirar algum elétron do seu estado fundamental. Em geral ocorre com os metais, pois estes tem em seus átomos, a última camada praticamente vazia, formando no sólido uma banda fracamente preenchida.

Isolantes em geral tem átomos com sua camada de valência praticamente cheia, e isso se traduz na estrutura de bandas, por uma banda de valência completamente cheia. Há um gape para a próxima região de estados disponíveis. Aquela banda, denominada de condução, encontra-se completamente vazia e a diferença de energia para a banda cheia, denominado gap, é alta, da ordem de 4 a 5eV. Em geral são necessários altos campos aplicados ou altas temperaturas para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Por fim, os semicondutores seriam isolantes em temperaturas muito baixas, com gap da ordem de 1eV. Os átomos que formam um semicondutor possuem sua camada de valência preenchida até a metade, mas no sólido, por conta das ligações covalentes, sua banda de valência fica praticamente cheia. Porém o gap para a banda de condução é pequeno em comparação com um isolante, e nesse caso, a energia térmica é capaz de promover alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que não ocorre em um isolante, em temperaturas ordinárias. Em aplicações tecnológicas a dopagem do material introduz interações com um átomo diferente em pontos da rede cristalina, e isso faz com que novos níveis de energia sejam criados, geralmente dentro do gap entre as bandas de valência e condução, aumentando assim a condutividade.

3.10 A Interação de Troca e o Hamiltoniano de Heisenberg

Nesta Seção vamos obter o Hamiltoniano de Heisenberg, embora Dirac talvez tenha sido o primeiro a propor uma interação dessa forma. Por simplicidade consideremos o Hamiltoniano de dois elétrons:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} , \quad (3.138)$$

onde os dois primeiros termos são os hamiltonianos de uma partícula na presença de algum potencial central:

$$\hat{H}_1 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + U(\mathbf{x}_1) , \quad (3.139)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + U(\mathbf{x}_2) , \quad (3.140)$$

e o último é a repulsão coulombiana, sendo e a carga do elétron. Aplicando o princípio das partículas idênticas, devemos anti-simetrizar a função de ondas total dos dois elétrons, de tal forma que possamos satisfazer o Princípio de Exclusão de Pauli. É claro que a função de ondas que escrevemos na forma

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(\mathbf{x}_1, \sigma_1)\psi_2(\mathbf{x}_2, \sigma_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2, \sigma_2)\psi_2(\mathbf{x}_1, \sigma_1)] . \quad (3.141)$$

pode ser fatorizada em um produto de uma parcela espacial que denominaremos φ e de uma parcela spinorial χ , como é comumente realizado na literatura corrente, ou seja:

$$\psi = \varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \otimes \chi(\sigma_1, \sigma_2) , \quad (3.142)$$

de tal forma que tenhamos uma função ψ totalmente anti-simétrica. Podemos definir um operador de permutação, ou paridade na forma:

$$P(1, 2) = P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2) \otimes P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2) , \quad (3.143)$$

que significa que a parcela $P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)$ faz a permuta de \mathbf{x}_1 por \mathbf{x}_2 enquanto que $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)$ faz a permuta dos spins σ_1 por σ_2 . Para os elétrons a operação de paridade deve ter sinal $P(1, 2) = -1$, uma vez que a função de ondas total deve ser anti-simétrica para férmions. Temos então duas alternativas

i) Se a parcela espacial é simétrica

$$\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) + \varphi_1(\mathbf{x}_2)\varphi_2(\mathbf{x}_1)] , \quad (3.144)$$

$$P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = +1\varphi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) , \quad (3.145)$$

e nesse caso para que $P(1, 2)\psi = -1\psi$, a parcela referente ao spin necessariamente deve ser anti-simétrica. A única possibilidade que podemos conceber para que $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)\chi = -1\chi$ é o estado singlete:

$$|\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle] , \quad (3.146)$$

correspondendo a momento angular total $j = 0$. Veja que a troca de ordem \uparrow, \downarrow na equação acima implica a mudança de sinal da função de ondas de spin.

ii) Se a parcela espacial é anti-simétrica temos:

$$\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) - \varphi_1(\mathbf{x}_2)\varphi_2(\mathbf{x}_1)] , \quad (3.147)$$

$$P_\varphi(\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2)\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -1\varphi_t(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) , \quad (3.148)$$

a parcela referente ao spin necessariamente deve ser simétrica, para que o produto seja anti-simétrico. Tem-se então o chamado estado tripleto:

$$|\chi_{+1}(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = |\uparrow, \uparrow\rangle , \quad (3.149)$$

$$|\chi_0(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle] , \quad (3.150)$$

$$|\chi_{-1}(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = |\downarrow, \downarrow\rangle , \quad (3.151)$$

gerando momento angular total $j = 1$, sendo que as funções de spin acima correspondem às projeções $m = +1, 0, -1$, respectivamente.

Podemos calcular agora a média da energia de Coulomb para essas funções de ondas, dada por:

$$\langle U_c \rangle = \int_{V_1} \int_{V_2} \psi^\dagger(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 . \quad (3.152)$$

Deixamos para o leitor demonstrar que:

$$\langle U_c \rangle = U_0 \pm J , \quad (3.153)$$

onde o sinal $+$ corresponde à função de ondas espacial simétrica, ou seja, ao singlete de spin enquanto que o sinal $-$ corresponde à função de ondas espacial anti-simétrica e ao estado tripleto de spin, enquanto que as funções U_0 e J são dadas abaixo:

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{|\varphi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{x}_2)|^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 , \quad (3.154)$$

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\varphi_1^*(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_1)\varphi_2^*(\mathbf{x}_2)\varphi_1(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 , \quad (3.155)$$

sendo U_0 a energia de repulsão coulombiana clássica e o termo J é denominado integral de troca. Para $J > 0$ o estado tripleto é favorecido, correspondendo ao alinhamento dos spins. Essa é, na verdade, a origem da Regra de Hund nos átomos. Considerando-se orbitais atômicos a integral de troca é positiva definida. Nos materiais a situação pode ser um pouco diferente e na situação em que $J > 0$ dá-se origem ao ferromagnetismo enquanto para $J < 0$ o estado singleto será favorecido, resultando para os meios materiais ao fenômenos que é conhecido como anti-ferromagnetismo. Observe, na expressão (3.153), que o sinal \pm corresponde à paridade da função de spin. Podemos escrever então:

$$\langle U_c \rangle = U_0 - P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)J, \quad (3.156)$$

onde $P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2)$ é o operador de paridade, com sinal $+$ para os estados do tripleto e $-$ para o estado singleto. Temos então como escrever as energias para todos os estados de dois elétrons através de um Hamiltoniano equivalente. Dirac foi o primeiro a notar esse fato, ao perceber que o operador de paridade para a parcela do spin pode ser escrita na forma

$$P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2) = \mathbf{j}^2 - 1 = j(j+1) - 1,$$

sendo $j = 0$ para o singleto e $j = 1$ para o tripleto. Uma vez que o operador de momento angular total é dado pela soma vetorial dos spins dos dois elétrons:

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{J}}{\hbar} = \frac{\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2}{\hbar} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2),$$

fica fácil encontrar a expressão desejada para o operador de paridade de spin:

$$P_\chi(\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2) = \frac{1}{4}(\boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2)^2 - 1 = \frac{1}{4}(\boldsymbol{\sigma}_1^2 + \boldsymbol{\sigma}_2^2) - 1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \quad (3.157)$$

permitindo escrever uma forma equivalente para \hat{H} em termos somente dos auto-estados da paridade de spin:

$$\hat{H} = E_0 - \frac{J}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2,$$

onde $E_0 = E_1 + E_2 + U_0 - J/2$ é uma constante que como vemos depende das energias de \hat{H}_1 e \hat{H}_2 definidos previamente, bem como de U_0 e J . A interação de troca devido à integral J é portanto um efeito puramente eletrostático e pode ser expressa na forma de uma interação spin-spin. Eliminando ainda a energia de referência E_0 , ficamos com o Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2, \quad (3.158)$$

que podemos prontamente estender para um número qualquer de partículas, de spin S , interagentes aos pares através da interação de troca da forma (3.158):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3.159)$$

sendo J_{ij} a integral de exchange ou de troca, que depende dos índices ij . Se $J_{ij} > 0$ dizemos se tratar de uma interação ferromagnética enquanto que se $J_{ij} < 0$ a interação é anti-ferromagnética. Essa expressão é a base para a compreensão dos fenômenos ferromagnéticos, por exemplo. O Hamiltoniano (3.159) é denominado simplesmente Hamiltoniano de Heisenberg ou ainda Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck(HDVV). Interações dessa forma foram pensadas antes mesmo de teorias de primeiros princípios, a partir de um modelo denominado teoria vetorial do átomo.

É interessante notar que o ferromagnetismo está diretamente relacionado a um fato inerentemente quântico que diz que no nosso caso os elétrons são indistinguíveis. No caso de dois elétrons apenas, a interação spin-spin é uma consequência de os elétrons serem férmions indistinguíveis e da interação de Coulomb.

3.11 Noções de Teoria de Perturbações

Não é nossa intenção nesta Seção apresentar a teoria de perturbações com todo o rigor e formalismo matemático. Em muitas situações físicas de interesse as soluções exatas são extremamente complicadas ou até mesmo não são possíveis de serem encontradas analiticamente. No entanto quando a perturbação ao sistema é pequena é possível encontrar soluções aproximadas que são bastante úteis. Considere uma situação física em que as soluções para a Hamiltoniana sejam conhecidas na ausência de uma perturbação qualquer:

$$\hat{H}_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle, \quad (3.160)$$

onde $\{|n\rangle\}$ forma uma base completa de soluções de \hat{H}_0 , satisfazendo as relações de ortonormalidade e completudeza, já mencionadas previamente:

$$\begin{aligned} \langle m|n\rangle &= \delta_{mn}, \\ \sum_n |n\rangle\langle n| &= \mathbf{1}. \end{aligned}$$

Vamos assumir que o espectro de energias de \hat{H}_0 não seja degenerado. No caso de haver degenerescência sugerimos a discussão da teoria de perturbações feita no Capítulo 5 da Ref. [3.1]. Além disso vamos assumir que uma pequena perturbação \hat{V} é introduzida no sistema, de tal forma que:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (3.161)$$

Lembrando que no limite em que $\hat{V} \rightarrow 0$ as soluções de \hat{H} e \hat{H}_0 coincidem, podemos supor que a solução de \hat{H} pode ser construída a partir das soluções de \hat{H}_0 . Vamos supor que:

$$|n'\rangle = |n\rangle + |\delta n\rangle, \quad (3.162)$$

onde $|n'\rangle$ deve ser solução de \hat{H} , enquanto $|n\rangle$ é a solução correspondente de \hat{H}_0 e também de \hat{H} quando \hat{V} tende para zero. Resolvendo a equação de Schroedinger para \hat{H} em termos da função (3.162) temos:

$$\hat{H}|n'\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|n'\rangle = \varepsilon'_n|n'\rangle,$$

que podemos escrever na forma:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|n\rangle + (\hat{H}_0 + \hat{V})|\delta n\rangle = \varepsilon'_n(|n\rangle + |\delta n\rangle),$$

e rearranjando os fatores, numa primeira aproximação em que $\varepsilon'_n = \varepsilon_n + \Delta_n \approx \varepsilon_n$ temos:

$$|\delta n\rangle = \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V}|\delta n\rangle, \quad (3.163)$$

que nos dá uma forma recursiva de encontrar os desvios $|\delta n\rangle$ em termos da base original $\{|n\rangle\}$:

$$|n'\rangle = |n\rangle + \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V} \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \dots \quad (3.164)$$

Esta última equação pode ser trabalhada, fazendo uso da completudeza $\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$:

$$|n'\rangle = |n\rangle + \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \hat{V}|n\rangle + \dots = |n\rangle + \frac{1}{\varepsilon'_n - \hat{H}_0} \left(\sum_m |m\rangle\langle m| \right) \hat{V}|n\rangle + \dots$$

Na verdade há alguns detalhes de cálculos que envolvem a remoção de termos divergentes do operador $(\varepsilon'_n - \hat{H}_0)^{-1}$ na aproximação $\varepsilon'_n = \varepsilon_n$, lembrando que os estados $|m\rangle$ são auto-estados de \hat{H}_0 e como tal satisfaz-se a seguinte equação:

$$(\varepsilon'_n - \hat{H}_0)^{-1}|m\rangle = (\varepsilon'_n - \varepsilon_m)^{-1}|m\rangle .$$

Os detalhes de cálculos podem ser consultados em [3.1], mas o resultado desejado é dado abaixo:

$$|n'\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\hat{V}|n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m}|m\rangle + \dots , \quad (3.165)$$

e para a energia obtém-se através de $\langle n'|\hat{H}|n'\rangle$ o seguinte valor, até ordens mais baixas:

$$\varepsilon'_n = \varepsilon_n + \langle n|\hat{V}|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad (3.166)$$

As duas últimas equações são bastante úteis na solução de problemas em que conhecemos uma base de funções e introduzimos uma pequena perturbação ao sistema.

3.12 Referências deste Capítulo

- [3.1] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Revised Edition (1994).
- [3.2] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Ed. Campus (1979).
- [3.3] Erwing Kreyszig, *Introductory Functional Analysis with Applications*, John Wiley and Sons (1989).
- [3.4] Volker Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Dover (1993).
- [3.5] J. Fröhlich and U.M. Studer, *Commun. Math. Phys.* **148** (1992), 553; *Int. J. Mod. Phys. B* **6** (1992), 2201; *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993), 733.
- [3.6] C.A. Dartora and G.G. Cabrera, *Phys. Rev.* **B78** (2008), 012403.
- [3.7] Yang C.N. and Mills R.L., *Phys. Rev.* **96** (1954), 191.
- [3.8] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Series.
- [3.9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [3.10] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [3.11] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.

Capítulo 4

Teoria Quântica do Magnetismo em Equilíbrio Termodinâmico

Uma vez que sejam conhecidas as limitações da teoria clássica e tendo obtido os conceitos fundamentais da Mecânica Quântica podemos partir para o estudo do Magnetismo na matéria em equilíbrio termodinâmico. Vamos concentrar esforços no estudo de propriedades estáticas. Cabe ressaltar que a dimensionalidade de um sistema físico é bastante relevante, influenciando fortemente as principais propriedades magnéticas. Por exemplo, a regra de Hund nos garante interações ferromagnéticas nos átomos, mas nos sólidos há uma diversidade de fenômenos influenciados pelas simetrias e estruturas de bandas do sólido. Alguns fenômenos são bem conhecidos e tem sido bastante estudados. Serão aqui abordados os seguintes tópicos:

- Diamagnetismo;
- Paramagnetismo;
- Ferromagnetismo;
- Ferrimagnetismo e Anti-Ferromagnetismo;
- Superparamagnetismo;
- Nanomagnetismo e Magnetismo Molecular.

4.1 Diamagnetismo

A origem do diamagnetismo pode ser entendida de maneira bastante simplificada com base na Lei de Lenz, que discutiremos a seguir. Sempre haverá uma contribuição diamagnética para a susceptibilidade magnética de qualquer material. O material será diamagnético se as outras interações são negligenciáveis e é característica de um material diamagnético:

$$\chi < 0 \text{ e } \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi < 1 . \quad (4.1)$$

Em materiais diamagnéticos geralmente a susceptibilidade é muito menor do que a unidade, ou seja, $\chi \ll 1$ e é perfeitamente aceitável para estudo de propagação de ondas por exemplo fazer a aproximação $\mu \approx \mu_0$.

São exemplos de materiais diamagnéticos notavelmente o Bismuto ($\chi = -1.66 \times 10^{-4}$), a água $\chi = -9.05 \times 10^{-6}$, bem como o carbono na forma diamante e na forma grafite, o cobre, mercúrio, a prata, dentre outros.

Baseados na Lei de Lenz, podemos interpretar o diamagnetismo da seguinte maneira: imagine um elétron em movimento orbital. Ao aplicar um campo \mathbf{H} externo o fluxo magnético que atravessa a área A definida pela órbita do elétron irá aumentar. De acordo com a Lei de Lenz deve surgir um efeito contrário na tentativa de manter o fluxo magnético inicial. Nesse caso o momento angular do elétron irá alterar a sua direção, produzindo assim um campo magnético interno tal que se oponha ao campo aplicado externamente.

A seguir iremos obter alguns resultados quantitativos baseados na Mecânica Quântica.

4.1.1 O Diamagnetismo de Landau

Os resultados que serão aqui demonstrados devem-se a Lev Landau. Vamos partir da Hamiltoniana de uma partícula não relativística:

$$\hat{H} = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.2)$$

negligenciando os termos de potencial cristalino $U(\mathbf{x})$, bem como interações elétron-elétron. Na presença de um campo magnético uniforme e constante podemos escrever:

$$\phi = 0 , \quad (4.3)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{x} , \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 , \quad (4.5)$$

sendo fácil demonstrar que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ e $\mathbf{E} = 0$. Existe uma escolha do potencial \mathbf{A} que produz resultados idênticos, denominado gauge de Landau, no qual $\mathbf{A} = (0, xB, 0)$, para $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.

Substituindo \mathbf{A} na forma (4.4) na Hamiltoniana, e avaliando $(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2$, onde $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, podemos utilizar o gauge (4.5) para mostrar que $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ e então escrever:

$$(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{p}^2 - 2q\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + q^2\mathbf{A}^2 ,$$

e substituindo (4.4) na equação acima temos:

$$(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{p}^2 - q\mathbf{B} \times \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} + \frac{q^2}{4} |\mathbf{B} \times \mathbf{x}|^2 .$$

Da definição de momento angular orbital $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$, podemos reescrever o segundo termo da equação acima na forma:

$$\mathbf{B} \times \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} .$$

Vale ainda lembrar o leitor que $\mathbf{L} = -i\hbar\mathbf{x} \times \nabla$ é um operador diferencial na Mecânica Quântica, que admite para a projeção L_z somente múltiplos inteiros de \hbar . Podemos escrever então:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2 - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} . \quad (4.6)$$

Podemos ainda reescrever $\mathbf{l} = \mathbf{L}/\hbar$ e utilizar o fato de que $\mu_B = q\hbar/(2m)$ para escrever:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2 - \mu_B \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.7)$$

onde $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{l}$. Vamos considerar apenas a contribuição diamagnética para o que segue. Isso ocorre para sistemas nos quais o momento angular total $j = 0$ (é claro que para um único elétron seria

impossível $j = 0$, mas ocorre para situações de muitas partículas, como já é o caso do singleto de spin considerando-se dois elétrons em que $l = 0$), resultando na Hamiltoniana a seguir:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{q^2}{8m} |\mathbf{B} \times \mathbf{r}|^2 . \quad (4.8)$$

Para $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ é fácil mostrar que

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{8}(x^2 + y^2) , \quad (4.9)$$

onde definimos a frequência de ciclotron na forma abaixo:

$$\omega_0 = \frac{qB}{m} . \quad (4.10)$$

A equação de ondas a ser resolvida é a seguinte:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{m\omega_0^2}{8}(x^2 + y^2)\psi = E\psi . \quad (4.11)$$

É importante notar que a solução da equação de Schrodinger para o diamagnetismo depende do gauge adotado para \mathbf{A} . Para que a solução tenha independência do gauge adotado seria necessário levar em conta simultaneamente o fenômeno paramagnético, mas aqui queremos evidenciar a contribuição diamagnética.

Utilizando uma solução da forma

$$\psi(x, y, z) = \varphi(x, y)e^{ik_z z} , \quad (4.12)$$

e utilizando o método de separação de variáveis, $\varphi(x, y) = F(x)G(y)$ recaímos em duas equações para osciladores harmônicos de frequência $\omega_1 = \omega_0/2$:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} F(x) + \frac{m\omega_1^2}{2} x^2 F(x) = \epsilon_x F(x) , \quad (4.13)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} G(y) + \frac{m\omega_1^2}{2} y^2 G(y) = \epsilon_y G(y) , \quad (4.14)$$

onde $E = \epsilon_x + \epsilon_y + \hbar^2 k_z^2 / (2m)$. As energias dos osciladores harmônicos são dadas então pelo seguinte resultado:

$$E = \frac{\hbar\omega_0}{2}(n_x + n_y + 1) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} , \quad (4.15)$$

onde $n_x = 0, 1, 2, \dots$ e $n_y = 0, 1, 2, \dots$. Queremos determinar agora o valor médio da energia do sistema, bem como a magnetização, lembrando que

$$M = -n \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial B} ,$$

sendo n a densidade de elétrons do material que contribuem para o diamagnetismo.

Utilizando o ensemble canônico:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} ,$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z] ,$$

devemos calcular a média do espectro de energias (??). Observe que a parcela de energia no plano ortogonal ao campo aplicado fica quantizada, pois os valores de n_x e n_y são números inteiros correspondentes às excitações de osciladores harmônicos. Essa quantização permite somente certas órbitas no plano $k_x - k_y$. Tais órbitas são denominadas órbitas de Landau.

Devemos lembrar que o número de elétrons não varia com a aplicação do campo magnético externo e o número de estados disponíveis para ocupação antes do campo ser aplicado deve ser igual ao número de estados após a aplicação do campo, ou seja, deve haver conservação do número de estados disponíveis. Lembrando que para o elétron livre o espectro de energia é dado por:

$$E_{livre} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) ,$$

as órbitas $k_x^2 + k_y^2$ definem circunferências no plano $(k_x - k_y)$. Todavia com a aplicação do campo somente aquelas órbitas que satisfazem

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar\omega_0}{2} (n_x + n_y + 1)$$

serão permitidas. Podemos afirmar que as órbitas colapsam para aquelas permitidas após a aplicação do campo magnético. Em uma área quadrada de lado L podemos dizer que o espaçamento entre os números de onda k é dado por $\Delta k = 2\pi/L$ e nesse caso deve haver

$$N = ds \frac{\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)}{\frac{\hbar^2}{2m} \pi (\Delta k)^2}$$

estados disponíveis numa área $A = L^2$, onde ds é a degenerescência de spin que iremos fazer igual a 2. Nesse caso temos

$$N = \frac{2qBL^2(n_x + n_y + 1)}{4\hbar\pi^3} ,$$

resultando no fator de densidade de estados da forma:

$$D_0 = \frac{2qBL^2}{4\hbar\pi^3} .$$

Agora podemos determinar a função de partição:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} ,$$

onde E_i são os estados de energia disponíveis. Como o índice i corresponde aos valores de n_x , n_y e k_z possíveis e a variável k_z é contínua, podemos escrever:

$$Z = \frac{L}{2\pi} D_0 \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\beta E(n_x, n_y, k_z)} , \quad (4.16)$$

onde $E(n_x, n_y, k_z)$ já foi definida previamente na equação (4.15):

$$E(n_x, n_y, k_z) = \frac{\hbar\omega_0}{2} (n_x + n_y + 1) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} .$$

Tem-se então:

$$Z = \frac{L}{2\pi} D_0 \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\beta\hbar^2 k_z^2}{2m}} \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar\omega_0}{2} (n_x + n_y + 1)} , \quad (4.17)$$

permitindo reescrever Z na forma de um produto:

$$Z = Z_1 \cdot Z_2 , \quad (4.18)$$

onde

$$Z_1 = \frac{L}{2\pi} D_0 \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m}}, \quad (4.19)$$

$$Z_2 = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} (n_x + n_y + 1)}. \quad (4.20)$$

Fazendo uso das propriedades das somas de funções obtém-se a seguinte expressão:

$$Z_2 = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0 / 2}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0 / 2})^2} \quad (4.21)$$

permitindo agora o cálculo de $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z] = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z_1] - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z_2].$$

Denominemos E_0 o primeiro termo à direita da equação acima:

$$E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z_1] = \frac{\frac{L}{2\pi} D_0 \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m}}}{\frac{L}{2\pi} D_0 \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\beta \hbar^2 k_z^2}{2m}}}.$$

Note que E_0 é independente de B , mesmo que a função de partição Z_1 contenha o termo B na definição de D_0 . Portanto a energia E_0 não contribui para o cálculo da magnetização e da susceptibilidade diamagnética. Realizando os cálculos seguintes para a média da energia,

$$\langle E \rangle = E_0 - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z_2],$$

deixa-se para o leitor que mostre que:

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{\hbar \omega_0}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{4} \right), \quad (4.22)$$

mas o que nos interessa de fato é a magnetização, lembrando que $\partial E_0 / \partial B = 0$, tem-se:

$$M = -n \frac{\partial}{\partial B} \left[\frac{\hbar \omega_0}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{4} \right) \right],$$

com $\omega_0 = qB/m$. Efetuando as derivadas e utilizando $\mu_B = q\hbar/(2m)$ obtém-se:

$$M = -n \mu_B \coth \left(\frac{\beta \mu_B B}{2} \right) + \frac{n \beta \mu_B B}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \mu_B B}{2} \right)}, \quad (4.23)$$

cujo limite para altas temperaturas, ou seja, em torno de $\beta \rightarrow 0$ nos dá:

$$M = -\frac{n \mu_B B}{3 k_B T} + O(B^3). \quad (4.24)$$

Definindo $\chi = M/B$ obtemos o resultado original de Landau:

$$\chi_{dia} = -\frac{1}{3} \frac{n \mu_B}{k_B T}. \quad (4.25)$$

Levando em conta a chamada quantização das órbitas de Landau é possível explicar dois fenômenos bastante importantes:

- Efeito de de Haas-van Alphen: corresponde a oscilações da susceptibilidade magnética em função de $1/B$. Para obter o resultado completo é importante levar em conta detalhes da estrutura de bandas do material. O efeito é utilizado para obtenção de dados importantes sobre as superfícies de Fermi do material. As referências [4.1]-[4.4] discutem o assunto em maior ou menor profundidade.
- Quantização do Efeito Hall ou também denominado Efeito Hall Quântico Inteiro. O livro de White discute esse caso [4.1].

Sem entrar em detalhes e demonstrações, é importante ressaltar que os meios supercondutores podem ser considerados diamagnetos ideais. Uma vez que eles tendem a repelir as linhas de campo magnético do seu interior, ou seja, internamente o campo resultante deve se anular, uma vez aplicado um campo \mathbf{H} a magnetização resultante será contrária, ou seja, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, podendo ser caracterizados por uma susceptibilidade

$$\chi = -1 .$$

Uma visão mais completa da supercondutividade leva à conclusão de que na verdade o fluxo magnético em um supercondutor deve ser quantizado. Sugere-se ao leitor interessado uma pesquisa mais aprofundada a respeito dos seguintes assuntos: Supercondutividade, Modelos Clássicos e Equações de London, Modelo BCS, Efeito Meissner-Ochsenfeld e Quantização do Fluxo Magnético.

4.1.2 Um Tratamento Geral para o Diamagnetismo

Conforme vimos anteriormente o diamagnetismo é proveniente do termo:

$$\hat{H}_{dia} = \frac{q^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 = \frac{m\mu_B^2}{2\hbar^2} (\mathbf{B} \times \mathbf{x})^2 . \quad (4.26)$$

Para uma molécula qualquer, a parcela diamagnética da susceptibilidade é dada por

$$M = -n \frac{\partial \langle \hat{H}_{dia} \rangle}{\partial B} ,$$

sendo

$$\chi_{dia} = \frac{M}{B} .$$

Nesse caso é fácil mostrar que:

$$\chi_{dia} = -\frac{n\mu_B^2 m}{\hbar^2} \langle r^2 \rangle , \quad (4.27)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ deve ser avaliada sobre todas as contribuições atômico-moleculares.

4.2 Paramagnetismo

Considerando-se a energia de interação entre um dipolo magnético e o campo aplicado,

$$\hat{H}_{para} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.28)$$

podemos entender que o paramagnetismo é a tendência que os momentos de dipolo magnético tem de se alinhar ao campo aplicado, contrariamente ao efeito diamagnético em que o meio tende a repelir o campo externo. Em um material paramagnético interações de troca entre momentos de dipolo magnético vizinhos não são relevantes e podem ser negligenciadas em uma primeira aproximação. Dessa forma:

$$\chi > 0 \text{ e } \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \geq 1 ,$$

todavia usualmente tem-se $\mu/\mu_0 \sim 1$, sendo apenas ligeiramente maior. Uma variada gama de materiais apresenta uma resposta paramagnética. Podemos citar alguns: óxido ferroso ($\chi = 7.2 \times 10^{-3}$), urânio ($\chi = 4 \times 10^{-4}$), platina ($\chi = 2.6 \times 10^{-3}$), tungstênio ($\chi = 6.8 \times 10^{-5}$), céscio ($\chi = 5.1 \times 10^{-5}$), alumínio ($\chi = 2.2 \times 10^{-5}$), lítio ($\chi = 1.4 \times 10^{-5}$), magnésio ($\chi = 1.2 \times 10^{-5}$), sódio ($\chi = 0.72 \times 10^{-5}$), oxigênio molecular O_2 ($\chi = 0.19 \times 10^{-5}$). Embora a susceptibilidade típica, como se vê esteja entre 10^{-3} e 10^{-5} , paramagnetos sintéticos, como os ferrofluidos podem apresentar susceptibilidades paramagnéticas da ordem de 10^{-1} .

É importante ressaltar que em situações onde a interação de troca é desprezível, deveríamos levar em conta o dia e o paramagnetismo simultaneamente, uma vez que há tendência de cancelamento das contribuições dia e paramagnéticas para a susceptibilidade resultante do material.

Em condições usuais de temperatura e para baixos valores de campo aplicado o paramagnetismo apresenta uma dependência com a temperatura na forma $1/T$, resultado que foi descoberto experimentalmente por Pierre Curie. Portanto a lei da forma

$$\chi = \frac{C}{T} ,$$

onde C é uma constante é denominada Lei de Curie. O modelo clássico de Langevin segue a lei de Curie. No entanto, existem outros fenômenos relacionados ao paramagnetismo em valores altos de campo ou temperaturas muito baixas que não obedecem a lei de Curie.

Vamos aqui discutir algumas formas da teoria do paramagnetismo que são relevantes e encontram-se frequentemente na literatura corrente. Os modelos usuais são o paramagnetismo de Pauli para o gás de elétrons livres, que permite explicar muito bem as propriedades de metais paramagnéticos, sobretudo os alcalinos. No limite de altas temperaturas o paramagnetismo de Pauli pode ser tratado na forma de um sistema de spin $1/2$. Há ainda o paramagnetismo de Van Vleck, que permite explicar a formação de momento de dipolo magnético através da aplicação do campo magnético pela teoria de perturbações, com uma susceptibilidade resultante que em geral não é função da temperatura.

4.2.1 Paramagnetismo para spin $1/2$ a altas temperaturas

Considerando-se simplificada que a Hamiltoniana do sistema seja dada pela interação de Pauli, do spin com um campo magnético:

$$\hat{H} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.29)$$

podemos adotar a direção z como a direção do campo magnético aplicado, isto é, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, reduzindo a expressão acima ao seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\mu_B B \sigma_z , \quad (4.30)$$

que possui como solução os spinores de Pauli com energias $\pm \mu_B B$. Utilizando o ensemble canônico, temos:

$$\langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) , \quad (4.31)$$

sendo

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}}{\text{Tr}(e^{-\beta \mu_B B \sigma_z})} .$$

É fácil mostrar que:

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}) = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh(\beta \mu_B B) .$$

enquanto que:

$$\langle \hat{H} \rangle = -\mu_B B \tanh(\beta \mu_B B) . \quad (4.32)$$

Para uma coleção de n partículas por unidade de volume, podemos determinar a magnetização diretamente através da expressão:

$$M = n \langle \mu_z \rangle = -n \mu_B \langle \sigma_z \rangle .$$

O resultado é dado abaixo:

$$M = n \mu_B \tanh(\beta \mu_B B) . \quad (4.33)$$

Queremos obter a lei de Curie, no limite de altas temperaturas. Nesse caso $\beta \rightarrow 0$ e temos $\tanh(\beta \mu_B B) \approx \beta \mu_B B$, tendo como resultado:

$$M = n \beta \mu_B^2 B . \quad (4.34)$$

A susceptibilidade será nesse caso, em valores baixos do campo aplicado, dada por:

$$\chi_{para} = \frac{M}{B} = \frac{n \mu_B^2}{k_B T} . \quad (4.35)$$

Esse resultado satisfaz a lei de Curie, onde a constante C é dada simplesmente por $n \mu_B^2 / k_B$. Observe também que esse efeito paramagnético é três vezes maior que o efeito diamagnético, com o sinal trocado.

É possível estender esse resultado para um valor de momento angular arbitrário, não somente para spin $1/2$. Nesse caso podemos generalizar (4.29) para momento angular total j , na forma

$$\hat{H} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = -\mu_B \mathbf{j} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.36)$$

cuja forma para campo aplicado na direção z é simplesmente

$$\hat{H} = -\mu_B B j_z , \quad (4.37)$$

sendo os autovalores de j_z , ou projeções do momento angular total, dados por $-j, -j+1, \dots, j-1, j$, ou suscintamente $-j \leq j_z \leq j$.

4.2.2 Paramagnetismo de Pauli

Para explicar o paramagnetismo de metais, sobretudo os alcalinos, podemos assumir um gás de elétrons livres, cujo hamiltoniano é dado pela expressão:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} , \quad (4.38)$$

cuja solução é dada na forma de ondas planas:

$$\psi = \chi_\sigma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} ,$$

resultando na seguinte relação de dispersão:

$$E_{k\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} . \quad (4.39)$$

Novamente vamos assumir que o campo aplicado está na direção z , tal que:

$$E_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B \sigma B . \quad (4.40)$$

sendo $k = |\mathbf{k}|$ e $\sigma = \pm 1$ são os autovalores de σ_z para as projeções positiva e negativa do spin ao longo da direção do eixo z . Podemos escrever o Hamiltoniano total na forma de operadores fermiônicos de criação e aniquilação, na forma:

$$\hat{H} = \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}, \sigma) c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} . \quad (4.41)$$

Para um gás de elétrons livres, na ausência de B aplicado, a energia é dada simplesmente pelo espectro de partículas livres:

$$E_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} ,$$

onde há degenerescência de spin, bem como da direção de \mathbf{k} . O número de elétrons é dado por:

$$N = \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} , \quad (4.42)$$

cujo valor médio, no ensemble canônico, considerando-se a energia de Fermi é dado simplesmente por:

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(E(\mathbf{k})-E_F)} + 1} ,$$

onde o fator 2 corresponde à degenerescência de spin. Para um sólido a separação de vetores de onda \mathbf{k} é tão pequena que podemos fazer a substituição:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} ,$$

e ainda podemos fazer a integração em coordenadas esféricas, considerando independência angular, tal que:

$$\frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk ,$$

e finalmente temos:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk \rightarrow \int d\varepsilon D_\sigma(\varepsilon) ,$$

onde $D_\sigma(\varepsilon)$ é denominada densidade de estados:

$$D_\sigma(\varepsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{k^2}{d\varepsilon(k, \sigma)/dk} , \quad (4.43)$$

que para o gás de elétrons livres tem como resultado:

$$D_\sigma(\varepsilon) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} , \quad (4.44)$$

e é um fato conhecido que a densidade de estados do gás de elétrons livres satisfaz uma relação denominada relação de dispersão parabólica. Ainda diz-se que a estrutura de bandas é uma estrutura de bandas parabólica. Voltando ao cálculo do número de elétrons, obtém-se finalmente para o gás de elétrons livres:

$$N = \langle \sum_{\sigma=+,-} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} \rangle = \sum_{\sigma} \int_0^\infty d\varepsilon D_\sigma(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) , \quad (4.45)$$

onde $f_{FD}(x) = (e^{\beta x} + 1)^{-1}$ é a função de Fermi-Dirac. Observa-se que a interação com o campo magnético apenas introduz um deslocamento da estrutura de bandas. Definindo $\Delta = \mu_B B$, podemos escrever:

$$D_\sigma = D_0 \sqrt{\varepsilon + \sigma \Delta} , \quad (4.46)$$

onde

$$D_0 = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

e o número N deve se conservar.

A figura 4.1 ilustra o que acontece com a aplicação do campo magnético.

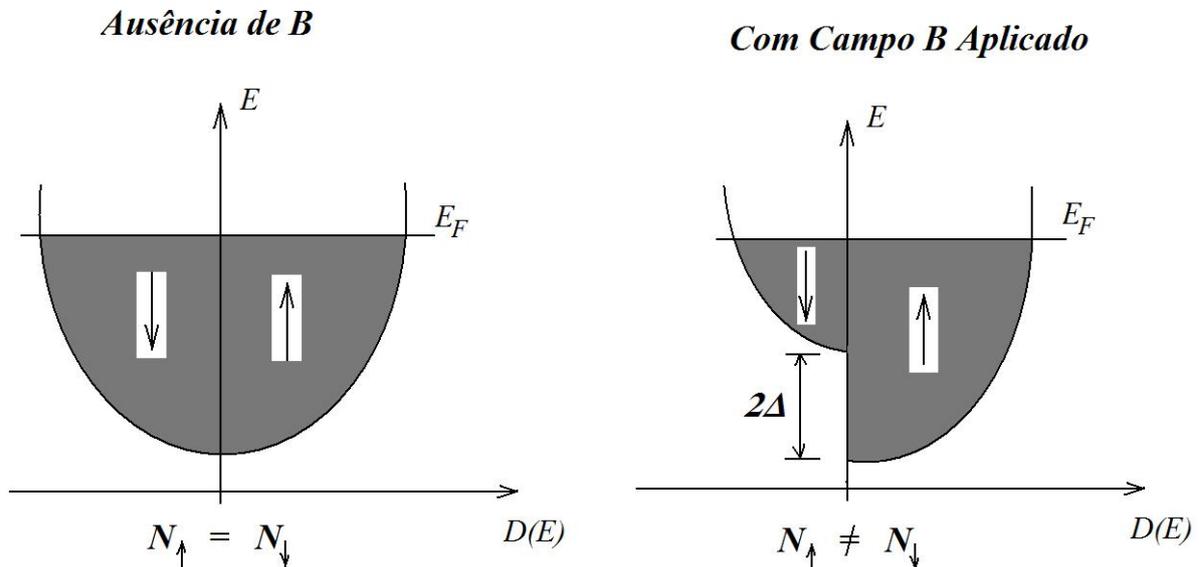


Figura 4.1: Densidades de Estados do Gás de Elétrons Livres na ausência e na presença de campo \mathbf{B} externamente aplicado.

É fácil ver que quando aplica-se o campo magnético, o alinhamento dos spins com o campo é favorecido e nesse caso há um desbalanceamento no número de elétrons com spin up e spin down. (A notação para designar os auto-estados de spin é bastante variável e é comum denotar-se $\sigma = +1 = \uparrow$ e $\sigma = -1 = \downarrow$, daí vem a denominação spin up e spin down.) Observe que:

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = D_0 \sum_{\sigma} \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F).$$

Uma vez que a magnetização do meio material tem relação com o momento angular resultante é fácil ver que:

$$M = \frac{1}{L^3} \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}), \quad (4.47)$$

onde L^3 é o volume total do meio. Embora $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ seja constante, a diferença não é. Quando não há campo aplicado a magnetização é nula, mas uma vez que o campo magnético é aplicado o desbalanceamento entre o número de elétrons com spin up e o número de elétrons com spin down faz com que apareça uma magnetização resultante no meio. Devemos então avaliar o resultado de N_{σ} . Observe que:

$$N_{\sigma} = D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F),$$

mas para temperaturas muito baixas a função de Fermi-Dirac tem um comportamento de um degrau. Podemos reescrever a integral acima por partes,

$$\int u dv = uv - \int v du,$$

definindo da seguinte maneira $u = f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)$ e $dv = \sqrt{\varepsilon + \sigma\Delta}d\varepsilon$, tendo como resultado:

$$N_\sigma = D_0 \left\{ \left[\frac{2}{3}(\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F) \right]_{-\sigma\Delta}^{\infty} - \frac{2}{3} \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} \right\} .$$

O primeiro termo na expressão acima se anula, pois a função de Fermi-Dirac é nula no infinito enquanto que $v = \frac{2}{3}(\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2}$ vai para zero em $\varepsilon = -\sigma\Delta$. Tem-se então:

$$N_\sigma = -\frac{2}{3}D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} ,$$

cujo valor é trivialmente calculado para $T \rightarrow 0$, uma vez que a derivada da função de Fermi-Dirac é dada por:

$$\left. \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} \right|_{T \rightarrow 0} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F) .$$

Considerando-se que o termo relevante da integral deve ser avaliado para a energia próxima do nível de Fermi, podemos expandir a função v em torno de ε_F em séries de Taylor, sendo o resultado:

$$(\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} = (\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{3/2} + \frac{3}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)(\varepsilon + \sigma\Delta)^{1/2} + \frac{3}{8}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2(\varepsilon + \sigma\Delta)^{-1/2} + \dots , \quad (4.48)$$

e podemos então proceder à integração:

$$N_\sigma = -\frac{2}{3}D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon + \sigma\Delta)^{3/2} \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} = -\frac{2}{3}D_0 \int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \left[(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{3/2} + \frac{3}{2}(\varepsilon - \varepsilon_F)(\varepsilon + \sigma\Delta)^{1/2} + \frac{3}{8}(\varepsilon - \varepsilon_F)^2(\varepsilon + \sigma\Delta)^{-1/2} + \dots \right] \frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} . \quad (4.49)$$

De maneira exata, a derivada da função de Fermi-Dirac é dada por

$$\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} = -\frac{\beta e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}}{(1 + e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)})^2} , \quad (4.50)$$

e avaliando as integrais, tem-se:

$$\int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} = -1 , \quad (4.51)$$

$$\int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} = 0 , \quad (4.52)$$

$$\int_{-\sigma\Delta}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 \frac{\partial f_{FD}(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon} = -\frac{A}{\beta^2} , \quad (4.53)$$

onde podemos demonstrar os resultados simplesmente fazendo a mudança de variáveis $x = \beta(\varepsilon - \varepsilon_F)$. A segunda integral é nula por conta da paridade da função integrada enquanto que o parâmetro A é dado abaixo:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} = \frac{\pi^2}{3} . \quad (4.54)$$

Finalmente obtemos o resultado desejado:

$$N_\sigma = \frac{2}{3}D_0 \left[(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{3/2} + \frac{3}{8}A(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^{-1/2}(k_B T)^2 + \dots \right] . \quad (4.55)$$

Lembrando ainda que geralmente $\varepsilon_F \gg \Delta$, podemos expandir em séries de Taylor termos da forma:

$$(\varepsilon_F + \sigma\Delta)^M = \varepsilon_F^M \left(1 + M \frac{\sigma\Delta}{\varepsilon_F} + \dots \right) ,$$

e deixamos para que o leitor demonstre que após a substituição de (4.55) na expressão para a magnetização do gás de elétrons livres, tendo em conta a expansão acima, podemos obter:

$$M = \frac{2D_0\mu_B^2\varepsilon_F^{1/2}B}{L^3} \left[1 - \frac{A}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (4.56)$$

onde fez-se a substituição $\Delta = \mu_B B$ e definiu-se a temperatura de Fermi

$$\varepsilon_F = k_B T_F.$$

Usualmente o paramagnetismo de Pauli apresenta fraca dependência com a temperatura, uma vez que a temperatura de Fermi é muito maior que as temperaturas usuais. Em altas temperaturas recupera-se o resultado obtido na Seção anterior.

A susceptibilidade de Pauli, dada por M/B pode ser escrita na forma que segue:

$$\chi = \frac{2D_0\mu_B^2\varepsilon_F^{1/2}}{L^3} \left[1 - \frac{A}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (4.57)$$

Esta é uma característica de metais alcalinos principalmente, mas conforme já comentamos, recupera-se a lei de Curie para temperaturas muito altas, onde a função de Fermi-Dirac fica suavizada e sua derivada não tende mais para uma função delta de Dirac em torno do nível de Fermi. É convencional ainda escrever a susceptibilidade de Pauli de outra forma. Note que o número de elétrons em um volume L^3 pode ser obtido da expressão:

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3}$$

onde dividiu-se o volume da esfera com raio igual ao número de onda de Fermi $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/(2m)$ pelo menor volume possível para $\Delta k = 2\pi/L$. Daí tira-se a relação:

$$k_F^3 = 3\pi^2 n, \quad (4.58)$$

onde $n = N/L^3$ é a densidade de elétrons. Fazendo algumas manipulações matemáticas é possível ainda mostrar que:

$$\frac{D_0\varepsilon_F^{1/2}}{L^3} = \frac{3n}{4\varepsilon_F}$$

fazendo com que (4.57) possa ser escrita na forma que segue:

$$\chi = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (4.59)$$

resultado que é comumente apresentado nas referências, sendo que o valor de $A = \pi^2/3$ já está incluído na equação acima. Cabe ressaltar que o Paramagnetismo de Pauli em baixas temperaturas produz um efeito na susceptibilidade que faz com que a mesma decaia quadraticamente com a temperatura, mas a dependência é fraca, pois como já foi mencionado, a temperatura de Fermi é em geral muito maior do que a temperatura T .

4.2.3 Paramagnetismo de Van Vleck

A susceptibilidade paramagnética de Van Vleck é um fenômeno inerentemente quântico, tratável a partir da teoria das perturbações e que permitiu a Van Vleck explicar de maneira bastante satisfatória

o paramagnetismo dos metais de terras raras. Nesse caso os momentos de dipolo magnético são localizados nos íons da rede cristalina.

Vamos considerar por simplicidade o Hamiltoniano de interação Zeeman para um momento de dipolo magnético \mathbf{j} , com campo \mathbf{B} aplicado na direção z :

$$\hat{H} = -g_J \mu_B j_z B , \quad (4.60)$$

onde g_J é uma constante denominada fator de Landé, para um sistema paramagnético cujos auto-estados sejam não-magnéticos na ausência de perturbação do campo magnético, ou seja, imagine que para a base não perturbada $\{|n\rangle\}$:

$$\langle j_z \rangle = \langle n | j_z | n \rangle = 0 , \quad (4.61)$$

isto é, j_z tem média nula para os auto-estados não perturbados do sistema e não é diagonal nessa base. Com a aplicação do campo entretanto, surge uma perturbação aos estados originais e podemos calcular os estados perturbados a partir da teoria das perturbações. Por simplicidade vamos considerar somente os dois estados de mais baixa energia: o estado fundamental $|0\rangle$ e um estado excitado $|s\rangle$, separados por uma diferença de energia Δ . Pela teoria de perturbações, assumindo que (4.60) é a perturbação, temos:

$$|0'\rangle = |0\rangle + \frac{g_J \mu_B B \langle s | j_z | 0 \rangle}{\Delta} |s\rangle + \dots , \quad (4.62)$$

$$|s'\rangle = |s\rangle - \frac{g_J \mu_B B \langle 0 | j_z | s \rangle}{\Delta} |s\rangle + \dots , \quad (4.63)$$

cujas energias são:

$$E'_0 = E_0 - \frac{g_J^2 \mu_B^2 B^2}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 + \dots , \quad (4.64)$$

$$E'_s = E_0 + \Delta + \frac{g_J^2 \mu_B^2 B^2}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 + \dots , \quad (4.65)$$

permitindo assim reavaliar o valor médio de j_z :

$$\langle 0' | j_z | 0' \rangle = \frac{2g_J \mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 , \quad (4.66)$$

$$\langle s' | j_z | s' \rangle = -\frac{2g_J \mu_B B}{\Delta} |\langle s | j_z | 0 \rangle|^2 , \quad (4.67)$$

que agora, para os estados não-perturbados, não são mais nulos e para o estado fundamental e o estado excitado perturbados, $|0'\rangle$ e $|s'\rangle$, respectivamente, as contribuições ao momento de dipolo magnético total tem sinais opostos. Observe ainda que para as energias, a correção é quadrática em B e para valores pequenos de B podemos negligenciar.

A situação mais interessante para a observação do efeito de susceptibilidade de Van Vleck ocorre quando $\Delta \gg k_B T$ e nesse caso somente o estado fundamental está ocupado. Senão, vejamos que a matriz densidade é dada por:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta}} (|0'\rangle \langle 0'| + e^{-\beta \Delta} |s'\rangle \langle s'|) , \quad (4.68)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Se $T \rightarrow 0$ ou se $\beta \Delta \gg 1$ então a exponencial $e^{-\beta \Delta}$ tende para zero, e somente o estado fundamental estará ocupado. Nesse caso, temos, para a magnetização:

$$M = n g_J \mu_B \text{Tr}(\hat{\rho} j_z) ,$$

sendo n a densidade de íons do material com autoestados $\{|0'\rangle, |s'\rangle\}$, ficando fácil demonstrar que:

$$M = \frac{2ng_J^2\mu_B^2B}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 ,$$

e em termos de susceptibilidade $\chi = M/B$ obtém-se o valor de Van Vleck:

$$\chi_{VV} = \frac{2ng_J^2\mu_B^2}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 . \quad (4.69)$$

Note que a expressão acima é independente da temperatura, fato característico da susceptibilidade de Van Vleck.

No outro extremo, temos $\Delta \ll k_B T$ e nesse caso a matriz densidade se reduz a:

$$\hat{\rho} \approx \frac{1}{2 - \beta\Delta} (|0'\rangle\langle 0'| + (1 - \beta\Delta)|s'\rangle\langle s'|) , \quad (4.70)$$

e tomando a média de j_z obtemos para a magnetização o seguinte valor:

$$M = ng_J\mu_B \frac{1}{2 - \beta\Delta} \left(\frac{2g_J\mu_B B}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 - (1 - \beta\Delta) \frac{2g_J\mu_B B}{\Delta} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 \right)$$

que é possível ainda de ser simplificado para:

$$M \approx \frac{ng_J^2\mu_B^2B}{k_B T} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 ,$$

que nos dá uma susceptibilidade da forma:

$$\chi = \frac{ng_J^2\mu_B^2}{k_B T} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 , \quad (4.71)$$

expressão que tem a mesma forma de Curie e Langevin, $\chi = C/T$ onde, nesse caso:

$$C = \frac{ng_J^2\mu_B^2}{k_B} |\langle s|j_z|0\rangle|^2 .$$

As expressões aqui encontradas seguem a Referência [4.5], mas uma discussão um pouco mais aprofundada pode ser encontrada em [4.1].

Em geral, para sistemas não-interagentes a susceptibilidade deve ser obtida a partir da resultante da soma de todas as contribuições diamagnéticas e paramagnéticas.

4.2.4 Estudos de Ressonância Paramagnética

A espectroscopia de ressonância paramagnética é uma técnica experimental que permite o estudo das espécies químicas através de interações paramagnéticas com o campo aplicado. Existem duas formas principais:

- Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), em que se estudam os materiais em que exista pelo menos um elétron não pareado, tais como radicais livres orgânicos e inorgânicos, bem como compostos de metais de transição;
- Ressonância Nuclear Magnética (NMR), onde a interação com o campo magnético se dá através dos spins nucleares.

Enquanto o NMR é uma técnica amplamente empregada para estudos dos materiais, o uso de espectroscopia de EPR é bem mais específica e foi primeiramente observada de forma independente por Yevgeny Zavoiski e Brebis Bleaney em 1944.

A teoria básica, tanto do NMR quanto do EPR é fundamentada na interação de Zeeman. Consideremos novamente um campo aplicado na direção z , tal que a Hamiltoniana de interação magnética é dada por:

$$\hat{H} = -g_J \mu_B \hat{j}_z B \quad (4.72)$$

sendo g_J o fator de Landé:

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (4.73)$$

que permite escrever a equação:

$$g_j \mathbf{J} = (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}),$$

e μ_B é o magnéton de Bohr ou então o seu valor correspondente nuclear. Para um próton $\mu_B^p \approx |\mu_B^e|/1800$.

Uma vez que a separação energética de dois estados magnéticos consecutivos na presença de um campo magnético B é dada por $\Delta = g_J \mu_B B$, podemos excitar os estados magnéticos através da aplicação de um campo de RF, usualmente na faixa das microondas, tal que:

$$\hbar\omega = g_J \mu_B B. \quad (4.74)$$

É claro que em um sistema com momento angular total $j > 1/2$, há várias linhas de ressonância para valores distintos do campo magnetostático B aplicados, correspondendo às possíveis transições entre os diversos níveis de energia existentes, desde que respeite as regras de seleção, como por exemplo, conservação do momento angular total.

Experimentalmente pode-se fixar uma frequência ω para o campo de RF e varrer o campo magnético dc em magnitude, ou então fixar o campo magnético dc e fazer a varredura espectral. Uma vez que (4.74) é satisfeita, há máxima absorção da energia eletromagnética pelo sistema e então pode-se descobrir o fator g_J , que em geral é característico da molécula, do material e/ou do arranjo cristalino.

Sugere-se ao leitor interessado um estudo mais aprofundado de NMR e EPR através da literatura especializada no assunto.

4.3 Ferromagnetismo

Nos meios ferromagnéticos a interação de troca entre íons vizinhos é muito relevante e deve ser levada em conta. Os ferromagnetos são ditos sistemas interagentes, onde os graus de liberdade internos interagem entre si e não somente com a excitação externa. Nos metais há ainda interações relevantes dos elétrons de condução com os momentos de dipolo magnético localizados dos íons que torna o cenário ainda mais complexo. O Ferromagnetismo apresenta algumas características bastante marcantes:

- Fortes não linearidades da relação $M-H$, caracterizado pelos ciclos de histerese, onde se define a magnetização remanente e a coercividade do material. Uma curva típica de histerese é mostrada na Figura 4.2, onde H_c é o campo coercivo e M_r a magnetização remanente;
- Dependência da susceptibilidade com a temperatura, para altas temperaturas, na forma $\chi = C/(T - T_C)$, onde C é uma constante e T_C é denominada temperatura de Curie do material. Acima de T_C o ferromagneto tem comportamento paramagnético. Em baixas temperaturas a

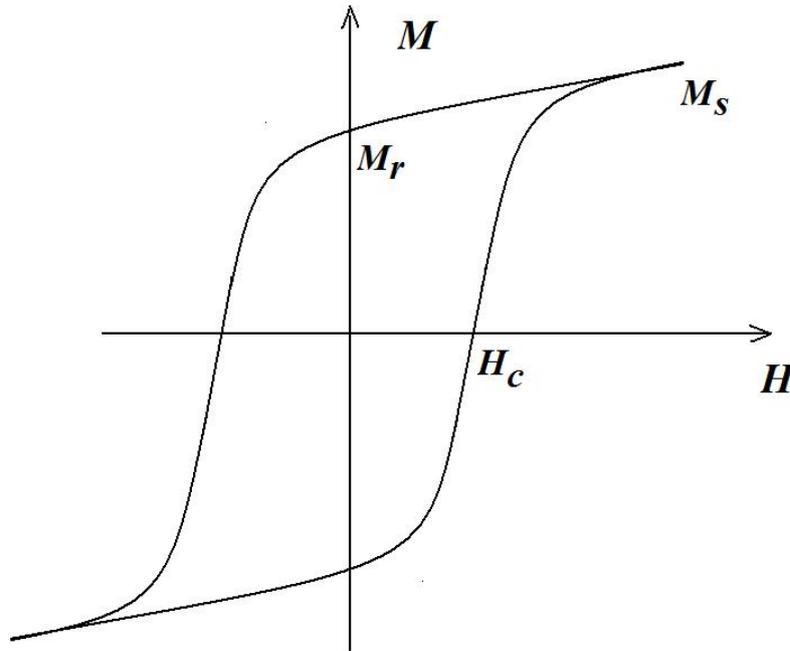


Figura 4.2: Curva Típica de Histerese de um Material Ferromagnético: Mostram-se o campo coercivo e a magnetização remanente.

dependência da magnetização com a temperatura é caracterizada pela lei de Bloch na forma $M = M_s - AT^{3/2}$, sendo M_s a magnetização de saturação do material e A uma constante qualquer.

→ Formação de Domínios Magnéticos e Paredes de Domínio.

O número de teorias para explicar os fenômenos ferromagnéticos demonstra a complexidade do problema. Ainda não encontra-se completamente resolvido. Podemos considerar como base de estudos o modelo de Heisenberg e a inclusão de anisotropia, para um cenário mais realístico do ferromagnetismo nos materiais. São derivados da interação de troca os modelos XXY e de Ising. A interação de troca, como vimos, é um fenômeno que tem sua origem na propriedade quântica das partículas idênticas e na interação de Coulomb, manifestando-se na prática como uma interação spin-spin. Considerando-se simetrias cristalinas e interações do tipo spin-órbita é possível conceber um hamiltoniano de Heisenberg anisotrópico, na forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} S_i^\alpha \cdot J_{ij}^{\alpha\beta} \cdot S_j^\beta, \quad (4.75)$$

sendo $J_{ij}^{\alpha\beta}$ uma matriz de integrais de troca, relacionando as componentes α e β dos operadores de spin dos íons ou elétrons i e j .

Modelos fenomenológicos são bastante utilizados também para estudar o ferromagnetismo, sobretudo nas transições de fase: um ramo importante é denominado fenomenologia de Landau. Já em baixas temperaturas é possível aplicar um procedimento denominado bosonização: isto leva à definição de ondas de spin, cuja excitação é chamada de mágnon, levando então à famosa lei de Bloch para a magnetização de materiais ferromagnéticos em baixas temperaturas.

4.3.1 Ferromagnetismo em baixas temperaturas: Mágns e a Lei de Bloch

É bem conhecido o fato de que as excitações de baixa energia de um sistema de estado sólido podem ser descritas através dos conceitos gerais da teoria quântica de campos. Por exemplo as vibrações em um sólido, ou seja, a propagação do som em um sólido possui caráter ondulatório que pode ser descrito por equações de ondas apropriadas. A quantização das ondas de som em um sólido leva ao conceito de quantum de excitação denominado fônon. No caso dos sistemas ferromagnéticos ou anti-ferromagnéticos, as excitações correspondem a ondas de spin cujos quanta associados são denominados mágns [4.1]-[4.5]. Conforme veremos, os mágns de baixas energias são descritos por uma relação de dispersão parabólica nos ferromagnetos, com uma massa efetiva muito maior que a massa eletrônica, em geral uma ordem de grandeza.

O ordenamento dos sistemas magnéticos tem origem conforme já mencionamos previamente, na interação de troca. Para ferromagnetos isolantes o ponto de partida é o modelo de Heisenberg. Em metais os elétrons itinerantes tem um papel importante na comunicação do exchange entre íons vizinhos, mas uma hamiltoniana efetiva tem a mesma forma que o modelo de Heisenberg, com a diferença que a integral de troca é substituída pelo parâmetro do modelo de RKKY. O modelo de Heisenberg é escrito abaixo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i) , \quad (4.76)$$

sendo que $J_{ij} > 0$ para todas as combinações (i, j) possíveis e $\mathbf{s}_i = \mathbf{S}/\hbar$ é o operador de spin normalizado. No caso mais simples a interação mais relevante ocorre somente entre os primeiros vizinhos e nesse caso podemos escrever:

$$\hat{H} = -J \sum_{i, \mathbf{a}} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{i+\mathbf{a}} - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i) , \quad (4.77)$$

onde os vetores \mathbf{a} conectam o spin do sítio i com os seus vizinhos mais próximos na rede cristalina, J é a integral de troca, que assumimos idêntica para todos os vizinhos mais próximos e $\mathbf{s}_i = (s_i^x, s_i^y, s_i^z)$ são os operadores do spin, cujas componentes satisfazem as regras usuais de comutação para momento angular:

$$[s_i^x, s_j^y] = i\hbar s_i^z \delta_{ij}$$

e permutações cíclicas de (x, y, z) . Abaixo de uma certa temperatura crítica, normalmente denominada temperatura Curie do ferromagneto, o mesmo tem a tendência de colapsar para um estado ferromagnético ordenado e saturado, correspondente à magnetização de saturação. Considerando que o material em $T = 0$ esteja completamente magnetizado, a inclusão de ativação térmica deve produzir excitações que produzam desvios nesse valor saturado, conforme é observado experimentalmente.

De modo a obter essas excitações de baixas energias acima do estado fundamental saturado, podemos seguir o procedimento de Holstein e Primakoff e expressar os operadores de spin em termos de campos bosônicos:

$$\begin{aligned} S_i^+ &= \sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} a_i , \\ S_i^- &= a_i^\dagger \sqrt{2S - a_i^\dagger a_i} , \\ S_i^z &= S - a_i^\dagger a_i , \end{aligned} \quad (4.78)$$

onde passamos de um espaço de Hilbert de dimensão $(2S + 1)$ finita descrevendo o spin, para um espaço infinito no qual $a_i (a_i^\dagger)$ destroi(cria) uma excitação de spin no sítio i . Esses operadores locais

são prontamente conectados às variáveis de mágnons $b_{\mathbf{q}}$ e $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ (aniquilação e criação de um mágnon de momento \mathbf{q} , respectivamente):

$$a_i = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i}. \quad (4.79)$$

Os operadores de criação e aniquilação de mágnons satisfazem uma estatística de Bose-Einstein, ou em termos da álgebra dos operadores à uma relação de comutação da forma:

$$[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^\dagger] = i\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (4.80)$$

De fato o procedimento de Holstein e Primakoff introduz estados não físicos, pois passamos de um espaço de Hilbert finito para um espaço de dimensão infinita, incluindo graus de liberdade desnecessários. Não entraremos aqui em detalhes desnecessários, mas este fato pode ser corrigido incluindo um tipo de interação que na prática evita que estados físicos com número de mágnons muito grande tenham probabilidade nula de ocorrer. Todavia, a aproximação da teoria linear dos mágnons é válida em temperaturas baixas e próximo do limite de saturação, sem necessidade de qualquer tipo de rebuscamento da teoria. A linearização de (4.78) nesse limite acaba por fornecer uma descrição extremamente boa da física do regime de comprimento de ondas longo para as excitações de spin.

Nesta parte vamos construir a teoria de campos de um ferromagneto em 3 – dim, partindo do modelo de Heisenberg (4.77), levando ao limite do contínuo para o caso em que o volume do material é muito maior do que o parâmetro de rede, ou seja, $V \gg a^3$, correspondendo ao número de íons de rede indo a infinito ($N \rightarrow \infty$). Este procedimento converte o Hamiltoniano discreto em uma integral da forma:

$$\hat{H} = -\frac{J}{\alpha a^3} \sum_{\mathbf{a}} \int d^3x \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{x} + \mathbf{a}), \quad (4.81)$$

onde α é um parâmetro relacionado ao grupo de simetria cristalina do sólido. A constante de rede a tem o papel de um fator de corte de curtas distâncias para a teoria do campo. Assumindo a possibilidade de uma mudança adiabática da magnetização quando passamos de uma posição \mathbf{x} para $\mathbf{x} + \mathbf{a}$, podemos expandir o vetor de spin $\mathbf{S}(\mathbf{x} + \mathbf{a})$ em séries de Taylor ao redor de \mathbf{x} para obter:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{J}{\alpha a^3} \sum_{\mathbf{a}} \int d^3x \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \\ & \left[1 + \mathbf{a} \cdot \nabla + \frac{1}{2} a_i a_j \partial_i \partial_j + \dots \right] \mathbf{S}(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (4.82)$$

admitindo a convenção de soma de Einstein para índices repetidos e $\partial_i \equiv \partial/\partial x^i$, $i = (1, 2, 3)$. É relativamente simples demonstrar que o segundo termo vai para zero para cristais com simetria de inversão. O estado fundamental de energia corresponde à magnetização uniforme e é dado aproximadamente por:

$$\hat{H}_0 = -\frac{J}{\alpha a^3} \sum_{\mathbf{a}} \int d^3x \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{x}) = -\frac{JzS(S+1)V}{\alpha a^3}, \quad (4.83)$$

onde z é um parâmetro relacionado ao grupo de rede ($z = 2$ para uma rede cúbica). Observe que o sistema atinge o limite superparamagnético quando $k_B T \approx JzS(S+1)V/(\alpha a^3)$, sendo a temperatura crítica T (temperatura de bloqueio) relacionada ao volume da amostra V . Integrando por partes o segundo termo na equação (4.82) e negligenciando a contribuição de superfície fornece a seguinte densidade de Hamiltoniana:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{J}{2\alpha a^3} \sum_{\mathbf{a}} a_i a_j \partial_i \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \partial_j \mathbf{S}(\mathbf{x}) \quad (4.84)$$

prontamente identificável ao campo de mágnons. Por simplicidade vamos considerar somente redes cúbicas, embora é demonstrável que o ferromagnetismo de três dimensões distorce a rede cúbica[4.1], reduzindo a expressão acima para a seguinte expressão:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{zJ}{2\alpha a} \partial_i \mathbf{S}(\mathbf{x}) \cdot \partial_i \mathbf{S}(\mathbf{x}). \quad (4.85)$$

Esta formulação *pedestre* é equivalente a outras mais elaboradas, onde a ação efetiva é construída por métodos de integrais de caminho em sistemas de spin (ao interessado sugere-se a referência de Fradkin [4.6]).

Bem abaixo da temperatura de Curie, o material ferromagnético satura, conforme já mencionamos, *i.e.*,

$$\mathbf{S} = (S^x, S^y, S^z) \approx S \hat{\mathbf{e}}_z + \delta \mathbf{S}_\perp ,$$

com os operadores escada definidos na forma

$$S^\pm = S^x \pm iS^y$$

e ainda a aproximação

$$|\delta \mathbf{S}_\perp| \ll S .$$

Neste caso a expressão (4.85) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{zJ}{4\alpha a} [\partial_i S^+ \partial_i S^- + \partial_i S^- \partial_i S^+] . \quad (4.86)$$

Os operadores escada S^\pm obedecem às seguintes relações de comutação:

$$\begin{aligned} [S^+(\mathbf{x}), S^-(\mathbf{x}')] &= 2S^z(\mathbf{x})\delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \\ &\approx 2S\delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') , \end{aligned} \quad (4.87)$$

ficando a encargo do leitor demonstrar. O campo de mágnons é responsável pelas flutuações quânticas da magnetização ao redor do valor de saturação S . Para melhor visualizar esta situação nós definiremos o campo de mágnons Φ formalmente conforme segue

$$\Phi = \frac{S^+(\mathbf{x})}{\sqrt{2S}} = \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{\sqrt{V}} , \quad (4.88)$$

sendo $(b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^\dagger)$ os operadores de mágnons já descritos previamente, e que obedecem às regras de comutação bosônicas $[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}$. O valor da magnetização é dado em termos do número de mágnons:

$$M = \frac{N}{V} (S - \sum_{\mathbf{q}} \hat{n}_{\mathbf{q}}) , \quad (4.89)$$

O Hamiltoniano de mágnons é escrito de forma simples através do uso de operadores de criação e aniquilação, bem como de uma técnica denominada ordenamento normal, onde os operadores de criação devem aparecer sempre à esquerda dos operadores de aniquilação:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{zJS}{\alpha a} \partial_i \Phi^\dagger \partial_i \Phi . \quad (4.90)$$

É possível escrever uma densidade lagrangiana, mostrada abaixo,

$$\mathcal{L} = i\Phi^\dagger \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \frac{zJS}{\alpha a} \partial_i \Phi^\dagger \partial_i \Phi , \quad (4.91)$$

que descreve um campo não relativístico, cujas excitações são os mágnons

Utilizando (4.88) e integrando a densidade hamiltoniana (4.90) sobre o volume, $\hat{H}_m = \int d^3x \hat{\mathcal{H}}$, leva ao seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} , \quad (4.92)$$

sendo $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = zJSq^2/(\alpha a)$, que corresponde à uma partícula não-relativística massiva, com relação de dispersão parabólica [4.4]. Na presença de campo magnético B a relação de dispersão é ligeiramente modificada introduzindo um gap na energia mínima de excitação dos mágnons. Vamos rederivar este resultado na próxima Seção.

Dinâmica do Campo de Spin

Partindo de (4.85) podemos escrever a equação de movimento de Heisenberg

$$i \frac{dS^{\alpha}(\mathbf{x})}{dt} = [\mathbf{S}, \hat{H}] = \frac{zJ}{2\alpha a} \int d^3\mathbf{x}' \left[S^{\alpha}(\mathbf{x}), \frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{x}')}{\partial x'_i} \cdot \frac{\partial \mathbf{S}(\mathbf{x}')}{\partial x'_i} \right].$$

Através de procedimento usual é possível mostrar que a dinâmica de spin de um ferromagneto em três dimensões é governada pela equação que segue:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{zJ}{2\alpha a} [\mathbf{S} \times \nabla^2 \mathbf{S} - (\nabla^2 \mathbf{S}) \times \mathbf{S}] \quad (4.93)$$

que fornece a equação clássica de movimento conhecida como equação de Landau-Lifshitz:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{zJ}{\alpha a} \mathbf{S} \times \nabla^2 \mathbf{S} + 2\mu_B \mathbf{S} \times \mathbf{B} , \quad (4.94)$$

onde incluímos o efeito de um campo magnético externamente aplicado aqui \mathbf{B} . A equação de Landau-Lifshitz é não linear e prediz uma velocidade de precessão para o campo de spin com velocidade angular dada por $-\left(\frac{zJ}{\alpha a} \nabla^2 \mathbf{S} + 2\mu_B \mathbf{B}\right)$. Na ausência de fontes externas as soluções de (4.94) tem uma relação de dispersão quadrática. De fato, assumindo uma solução na forma de ondas planas $\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}$, utilizando a relação de comutação de spin $\mathbf{S} \times \mathbf{S} = i\mathbf{S}$ e o resultado $\nabla^2 \mathbf{S} = -q^2 \mathbf{S}$, nos dá a seguinte relação de dispersão:

$$\hbar\omega = \frac{zJS}{\alpha a} q^2 .$$

O regime linearizado próximo da saturação $S^z \approx S$ nos leva à seguinte equação:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{zJS}{\alpha a} \nabla^2 \Phi + 2\mu_B B_0 \Phi , \quad (4.95)$$

para o campo de mágnons na presença de um campo magnético uniforme $\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{e}}_z$. A equação (4.95) é uma equação de ondas de Schrödinger para uma partícula não-relativística de massa $m = \alpha a \hbar^2 / (2zJS)$ em um potencial $2\mu_B B_0$. Note que para $\Phi = \phi e^{-i\omega t}$, podemos interpretar $|\Phi|^2 = |\phi|^2$ como uma densidade macroscópica de mágnons com energia $\hbar\omega$.

A Lei de Bloch

Assumindo a relação de dispersão de mágnons ferromagnéticos:

$$E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} , \quad (4.96)$$

onde q é o número de ondas e

$$m^* = \frac{\hbar^2 \alpha a}{2zJS}$$

é a massa efetiva dos mágnons, podemos determinar a magnetização dependente da temperatura, para valores próximos da saturação, na forma:

$$M = M_S - \left\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right\rangle . \quad (4.97)$$

Temos então:

$$\left\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right\rangle = 4\pi \int_{q_0}^{\infty} q^2 dq f_{BE}[E(q)] ,$$

onde q_0 é um valor de corte inferior, sabendo que os mágnons satisfazem uma estatística de Bose-Einstein:

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} ,$$

e uma vez que a energia dos mágnons $E(q)$ satisfaz à equação (4.96) podemos fazer uma mudança de variáveis tal que:

$$x = \beta E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^* k_B T} \leftrightarrow q^2 = \frac{2m^* k_B T x}{\hbar^2} ,$$

de onde é fácil ver que

$$\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2} dx = 2q dq ,$$

para reescrever o valor da média na forma abaixo:

$$\left\langle \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right\rangle = 2\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx ,$$

e finalmente o resultado desejado:

$$M = M_S - C_B T^{3/2} , \quad (4.98)$$

que é a famosa lei de Bloch dependente da temperatura na forma $T^{3/2}$, com a constante de Bloch definida abaixo:

$$C_B = 2\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{x_0}^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx . \quad (4.99)$$

O fato surpreendente é que em um sólido ferromagnético as interações entre spins dão origem a fenômenos coletivos denominados ondas de spin cujas energias possíveis são quantizadas da mesma forma que fótons e outras excitações elementares. O interessante é que o que define o comportamento térmico do ferromagneto a baixas temperaturas é a relação de dispersão dos mágnons.

É interessante notar ainda que a equação (4.95), que repetimos abaixo:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{zJS}{\alpha a} \nabla^2 \Phi + 2\mu_B B_0 \Phi ,$$

tem a mesma forma de uma equação fenomenológica que permite descrever a condensação de Bose-Einstein. Tem-se verificado experimentalmente a condensação de Bose-Einstein para mágnons em ferromagnetos, e também em anti-ferromagnetos, levando a fenômenos críticos e variações abruptas da magnetização.

4.3.2 Fenomenologia de Landau e Transições de Fase

A fenomenologia de Landau é em certo aspecto equivalente à aproximação do campo médio, por isso vamos primeiramente descrever a aproximação do campo médio. Considerando inicialmente o modelo de Heisenberg:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{x}_i) , \quad (4.100)$$

podemos reescrever o mesmo na forma

$$\hat{H}_{eff} = -g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_{eff}(\mathbf{x}_i) , \quad (4.101)$$

onde o spin do sítio i está sob a influência de um campo magnético efetivo da forma:

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \frac{1}{2g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{s}_j , \quad (4.102)$$

permitindo então, tomar o valor médio da equação (4.101) para obter, de modo clássico uma equação de Langevin:

$$M = ng\mu_B \mathcal{L}[\beta g\mu_B(B + \mu_0 M)] = ng\mu_B \left(\coth[\beta S\mu_B(B + \mu_0 M)] - \frac{1}{\beta g\mu_B(B + \mu_0 M)} \right) .$$

No limite de altas temperaturas e baixos valores de campo recuperamos o resultado de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} .$$

Agora vamos introduzir um modelo fenomenológico que se deve a Landau. Considere a energia magnética livre do sistema na forma:

$$U_L = \frac{1}{2}AM^2 + 14BM^4 , \quad (4.103)$$

tal que a magnetização do estado fundamental corresponda ao valor mínimo da energia livre U_L , que pode ser obtida minimizando a função (4.103):

$$\frac{dU_L}{dM} = AM + 4BM^3 = M(A + 4BM^2) = 0 ,$$

cujas soluções são $M = 0$ e $M = \pm\sqrt{-A/4B}$. Para descobrirmos qual das possibilidades corresponde ao mínimo devemos calcular a segunda derivada, impondo que a mesma seja positiva, para mínimos locais:

$$\frac{d^2U_L}{dM^2} = A + 12BM^2 .$$

Assumindo $B > 0$ observe que:

- se $A > 0$ o estado fundamental da magnetização corresponde à magnetização nula $M = 0$, pois as outras raízes são complexas;
- se $A < 0$ então todas as possibilidades existem, mas note que $M = 0$ corresponde a um máximo local enquanto que $M = \pm\sqrt{|A/4B|}$ são dois valores de mínimos.

Conforme a teoria de transições de fase de segunda ordem devemos escolher $A = C_1(T - T_c)$, onde C_1 é uma constante qualquer. Para que a magnetização resultante do estado fundamental seja não nula então $A < 0$ implica que $T < T_c$, conforme já sabido da lei de Curie-Weiss. A magnetização para o estado fundamental ferromagnético, abaixo da temperatura de Curie, é dada por:

$$M \propto \sqrt{T_c - T} ,$$

mas se inserimos um campo externo na equação (4.103), corresponde a incluir um termo da forma CMB , tal que possamos calcular a susceptibilidade, obteremos a Lei de Curie-Weiss que diverge na forma $(T - T_c)^{-1}$.

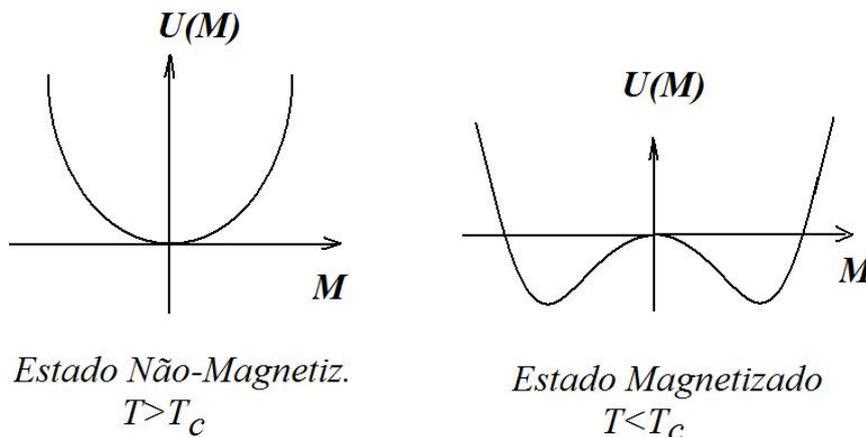


Figura 4.3: Estados da Magnetização de um Ferromagneto: para $T > T_c$ a magnetização resultante é nula mas para $T < T_c$ o estado fundamental é magnetizado.

A Figura 4.3 ilustra as situações em que a magnetização do estado fundamental é nula e o caso em que o vácuo é degenerado e a magnetização do estado fundamental é não nula, assumindo estados que podem ser transformados por alguma transformação unitária.

A transição de fase do estado ferromagnético para o estado não-magnetizado acontece na temperatura $T = T_c$. É interessante notar que a teoria de Landau está nos moldes das teorias de campos onde algum parâmetro altera as propriedades do modelo, passando de um estado de vácuo não-degenerado para o estado degenerado. Se para $T > T_c$ o vácuo, que é o estado de menor energia do sistema corresponde à magnetização nula, $M = 0$ e portanto solução única, para $T < T_c$ o vácuo é degenerado, correspondendo a estados de magnetização não nula $M = \pm\sqrt{|A/B|} = \pm M_0$, ou seja, há dois estados equivalentes de menor energia, que devem estar relacionados por alguma transformação de simetria da Hamiltoniana do sistema. Na verdade são infinitos os estados de magnetização equivalentes quando $T < T_c$ correspondendo a rotações do estado $M = M_0$. Todavia os estados do vácuo não são equivalentes, e diz-se que a simetria foi quebrada. No caso não-degenerado a simetria de rotação da Hamiltoniana magnética tem o mesmo estado de vácuo, ou seja, permanece inalterado. Por outro lado para os estados ferromagnéticos a rotação pode deixar a Hamiltoniana invariante, mas não o estado fundamental. Portanto houve uma quebra de simetria do vácuo.

4.3.3 Formação de Domínios Magnéticos

Em um ferromagneto de dimensões macroscópicas abaixo da temperatura de transição $T < T_c$ ocorre a formação de domínios magnéticos cujo efeito é a redução da magnetização resultante do sólido para valores próximos de zero. A aplicação de um campo magnético externo nesse caso é capaz de reorientar os domínios magnéticos na direção do campo aplicado. A razão da formação de domínios encontra duas explicações básicas, que correspondem a mecanismos distintos:

- Se a estrutura cristalina do sólido produz uma anisotropia que favorece a magnetização do estado fundamental em um dado eixo específico, denominado easy axis (pode haver mais de um easy axis), então abaixo de T_c a magnetização do cristal tem a tendência de se orientar a um desses eixos. Todavia um sólido pode ser formado por uma estrutura policristalina, que significa que

o mesmo é formado por vários cristais cujos eixos de simetria não estão orientados da mesma maneira. Nesse caso a magnetização de dois clusters próximos, denominados domínios pode não estar no mesmo eixo produzindo um efeito de cancelamento macroscópico;

- A interação de troca é de curto alcance e se superpõe a outros efeitos como interação dipolo-dipolo, efeitos diamagnéticos e interação spin-órbita, fazendo com que a energia do sólido seja minimizada pela orientação dos vários domínios de maneira não paralela, resultando em uma magnetização macroscópica líquida nula.

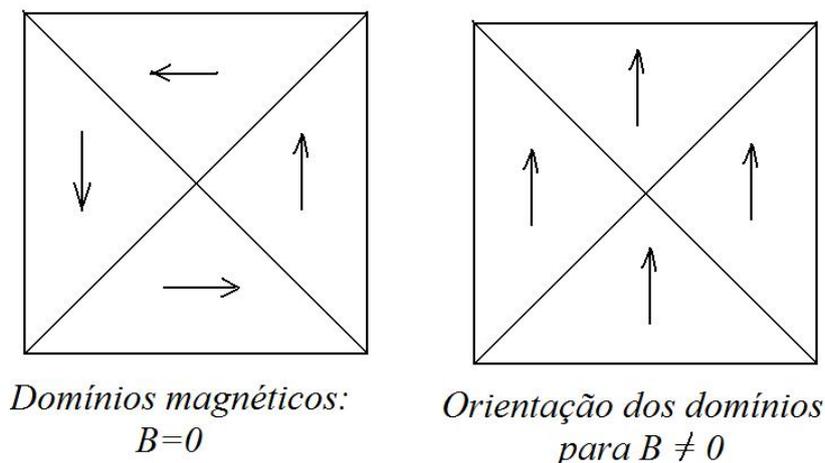


Figura 4.4: Formação de domínios para $B = 0$ e alinhamento dos domínios magnéticos com campo aplicado.

A Figura 4.4 ilustra a formação dos domínios para $B = 0$ bem como o alinhamento quando um campo é aplicado externamente. Na ausência de campos a magnetização resultante dos vários domínios é nula minimizando a energia. Nas regiões limítrofes entre um domínio magnético e outro formam-se estruturas que comumente são denominadas paredes de domínio. Nessas regiões de transição o transporte eletrônico é influenciado pelo espalhamento dos elétrons dependentes do spin, ou seja, o elétron para passar de um domínio para outro, deve preferencialmente alinhar seu spin ao do domínio seguinte. Como não são paralelos, reduz-se a probabilidade de passar de um domínio para outro, caracterizando-se o fenômeno como uma colisão que depende das orientações do spin do elétron itinerante e das magnetizações locais.

4.4 Ferri e Anti-Ferromagnetismo

Assim como o Ferromagnetismo, o Ferri e o Anti-Ferromagnetismo são dois fenômenos em que as interações entre spins não podem ser desprezadas, mas para que ocorram é necessário que a rede cristalina do material seja composta de duas sub-redes de tal modo que as interações de troca sejam diferentes entre os primeiros e os segundos vizinhos. Como o próprio nome diz, o Anti-Ferromagnetismo apresenta uma tendência de alinhamento anti-paralelo dos spins vizinhos, ao contrário do caso do Ferromagnetismo. A figura 4.5 apresenta de modo simplificado uma representação dos três fenômenos. No Ferro e Anti-Ferromagnetismo os spins ou a magnitude da integral de troca são iguais para vizinhos

mais próximos. Em contra-partida os spins são distintos no Ferrimagnetismo, permitindo descrevê-lo em termos de pelo menos duas bases, uma para cada sub-rede.

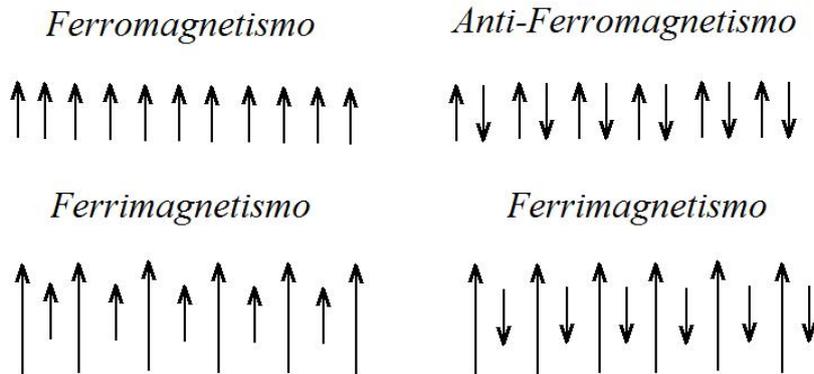


Figura 4.5: Representação pictórica do Ferromagnetismo, Anti-Ferromagnetismo e Ferrimagnetismo.

Para um material anti-ferromagnético, podemos considerar o Hamiltoniano de Heisenberg, com a integral de troca de valor negativo, ou seja, $J < 0$, tal que $J_a = -J = |J|$, e podemos então escrever:

$$\hat{H} = J_a \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} , \quad (4.104)$$

cujo estado fundamental não é unicamente definido. É possível, assim como para os ferromagnetos, obter uma teoria de mágnons anti-ferromagnéticos, com uma relação de dispersão para baixos comprimentos de onda que é linear, diferentemente do espectro parabólico dos mágnons ferromagnéticos. É possível ainda obter a susceptibilidade magnética, através de uma teoria do campo médio, encontrando assim o seguinte resultado:

$$\chi_{anti} = \frac{C}{T + T_N} , \quad (4.105)$$

onde T_N é denominada de temperatura de Néel. Observe que o anti-ferromagneto tem sua susceptibilidade divergente apenas para uma temperatura negativa, $T = -T_N$.

Os ferrimagnetos, por outro lado, pode se demonstrar que satisfazem uma susceptibilidade da forma:

$$\chi_{ferri} = \frac{AT + BT_c}{T^2 - T_c^2} , \quad (4.106)$$

tendo dois regimes distintos: $T \approx T_c$ e $T \gg T_c$.

Anti-ferromagnetos e interações anti-ferromagnéticas são utilizadas para fixar a magnetização de camadas ferromagnéticas em estruturas multicamadas, em um fenômeno que é conhecido como exchange bias.

4.4.1 Frustração e Vidros de Spin

Em um sistema magnético correlacionado nem sempre é possível satisfazer todas as interações, devido aos sinais da interação de troca. Nesse caso diz-se que o sistema está frustrado. Ilustra-se um caso de frustração na figura 4.6

Vidros de spin (spin glasses) são estruturas magnéticas onde a frustração é um processo dominante, tendo como resultado uma magnetização média nula, ou seja, $\langle \sum_i S_i^z \rangle = 0$ mas com valor quadrático médio $\langle (S_i^z)^2 \rangle$ não nulo.

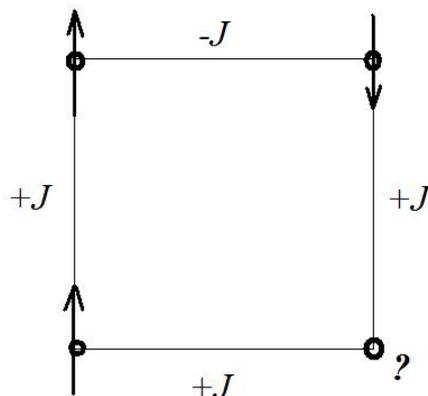


Figura 4.6: Representação pictórica de um sistema frustrado: em uma estrutura cristalina de face retangular com três interações ferromagnéticas e uma interação anti-ferromagnética. Não é possível satisfazer todas as interações e diz-se que o sistema está frustrado.

4.5 Superparamagnetismo

Um material superparamagnético é um composto de pequenos clusters ferromagnéticos separados por uma distância suficientemente grande para que não haja, pelo menos em primeira aproximação, interações ferromagnéticas entre clusters vizinhos. Aliado a isso os clusters ferromagnéticos devem ser pequenos o suficiente de tal forma que a magnetização possa se orientar randomicamente de um cluster para outro, podendo flipar a direção da magnetização randomicamente sob a ação das flutuações térmicas. Como resultado o material como um todo não estará magnetizado exceto sob a ação de um campo magnético externo. O material age como um paramagneto, porém com uma susceptibilidade magnética muito maior do que a de um paramagneto convencional, daí o nome *superparamagneto*.

Especificamente o superparamagnetismo é um fenômeno no qual um material magnético pode exibir um comportamento paramagnético em temperaturas abaixo das temperaturas de Curie e de Néel, sendo um fenômeno de curtas distâncias onde a energia requerida para mudar a direção do momento magnético de uma partícula é comparável à energia térmica do ambiente. Nesse caso a orientação dos momentos ao longo do material é randômica. O superparamagnetismo é possível em materiais não homogêneos compostos de uma mistura de clusters ferromagnéticos e paramagnéticos em uma mesma temperatura. Os grãos ferromagnéticos deve ser pequenos, da ordem de 1 a 10nm. Na ausência de campo magnético, a magnetização resultante deve se anular devido às orientações da magnetização dos clusters ferromagnéticos serem randômicas. Na aplicação de um campo magnético externo a tendência é o alinhamento com o campo.

A energia requerida para mudar a direção de magnetização de um dos clusters ferromagnéticos é denominada energia de anisotropia, dependendo do volume e das propriedades de simetria do cluster. Podemos expressar de modo bastante simplista, a energia de anisotropia de uma dessas partículas na forma:

$$E_A = KV , \quad (4.107)$$

onde K é uma constante que depende das propriedades do nanocristal e V é o volume. A energia de anisotropia usualmente é descrita como a energia de barreira entre dois estados de mínima energia, correspondendo a duas orientações de easy-axis possíveis para um nanocluster ferromagnético. O

superparamagnetismo impõe um limite fundamental na tecnologia de armazenamento de dados, uma vez que estabelece um volume mínimo das partículas para que se evite a flutuação da orientação da magnetização randomicamente na presença de ativação térmica. Isso é denominado o limite superparamagnético. Com a tecnologia atual, estima-se que o limite esteja entre 100 e 200 Gbit/in².

É possível estabelecer uma equação fenomenológica para descrever o comportamento superparamagnético considerando que a taxa de variação da magnetização depende exponencialmente da energia de anisotropia, na forma:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\beta E_A} , \quad (4.108)$$

cuja solução

$$M = M_0 e^{-t/\tau}$$

permite definir a Lei de Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\beta E_A} . \quad (4.109)$$

O comportamento observado depende da escala de tempo de medida. Definindo o tempo crítico como τ_c temos:

→ se $\tau < \tau_c$ estamos no regime superparamagnético;

→ se $\tau > \tau_c$ estamos no regime ferromagnético, ou regime bloqueado.

A temperatura de transição entre o estado superparamagnético e o estado ferromagnético é denominada temperatura de bloqueio. Para a definição usual $\tau_0 = 10^{-9}$ s e $\tau_c = 100$ s como tempo de medida (tempo de medida é o tempo máximo para o qual, dada a magnetização inicial do sistema, a magnetização medida não será nula), obtém-se a seguinte expressão para temperatura de bloqueio:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} . \quad (4.110)$$

Pequenas mudanças das dimensões das nanopartículas podem fazer com que o tempo τ varie muito significativamente.

No estado superparamagnético, a magnetização do material satisfaz a equação de Langevin, mas com momentos efetivos muito maiores do que um magnéton de Bohr, usualmente $10^3 - 10^5$ vezes maior:

$$M = n\mu\mathcal{L}(\beta\mu B) , \quad (4.111)$$

onde

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} ,$$

sendo $x = \beta\mu B$ e $\mu = 10^3 - 10^5 \mu_B$ no caso dos superparamagnetos.

São aplicações típicas do superparamagnetismo:

→ Ferrofluidos: são usualmente constituídos de nanopartículas ferromagnéticas diluídas em um fluido qualquer. Em geral é requerida homogeneidade da mistura, e espera-se um comportamento superparamagnético para o sistema. O interesse nas propriedades de ferrofluidos é bastante grande devido às potenciais aplicações para esses compostos: citamos como exemplos o transporte de medicamentos para áreas específicas através do uso de nanopartículas ferromagnéticas diluídas em um fluido específico.

- Sensores de GMR com alta sensibilidade à aplicação de campo, uma vez que para campo nulo a magnetização é zero mas quando se aplica um campo a tendência é o alinhamento total ao campo.
- Aplicações Biomédicas: imageamento por ressonância magnética, separação de compostos e moléculas, etc.

Recomenda-se para um aprofundamento do assunto a leitura das Referências [4.6], [4.7] e [4.8].

4.6 Nanomagnetismo e Magnetismo Molecular

Aqui recomenda-se a leitura da Referência [4.7], para uma introdução e panorama geral a respeito do nanomagnetismo, bem como as referências [4.8]-[4.11].

Já vimos anteriormente que ao passar do domínio atômico-molecular para a escala macroscópica aparecem diferenças cruciais devido aos efeitos de interações coletivas. Um exemplo é o fato de que os níveis de energia discretos de um átomo transformam-se em bandas de energia nos sólidos. Assim, grande parte das características físicas que podem ser atribuídas a um átomo podem diferir largamente em um sólido onde as interações mútuas entre muitos átomos devem ser levados em conta. Existe ainda uma escala de dimensões intermediária entre a escala atômica e a escala macroscópica, denominada escala nanométrica. Na escala nanométrica, também denominada mesoscópica, um cubo de lado igual a 1nm em geral estão presentes dezenas de 10 átomos em uma rede cristalina, dando origem a uma superposição entre fenômenos inerentemente quânticos e outros que são macroscópicos. Geralmente um sistema nanométrico está acoplado a um sistema maior, que pode ser considerado um banho térmico, e é o acoplamento mútuo que faz algumas características inerentemente quânticas do sistema nanométrico isolado serem suavizadas.

Grande parte da Teoria do Estado Sólido e da Física Estatística foi concebida no âmbito das propriedades dos sistemas macroscópicos, nos quais é válido o limite termodinâmico, ou seja, o volume do sistema (V) e o número de partículas (N) tendem a infinito sendo a densidade de partículas ($n = N/V$) um valor constante e finito. Tal limite é um artifício matemático conveniente para obter propriedades físicas de sistemas em escala macroscópica. Usualmente um sistema aproxima-se do limite macroscópico quando seu tamanho físico é muito maior que algum comprimento de correlação característico do mesmo. Os fenômenos de transporte em sistemas macroscópicos são geralmente analisados no contexto da equação de transporte de Boltzmann. Porém, quando o comprimento de correlação característico do sistema é comparável ao tamanho do sistema a equação de transporte de Boltzmann não é mais rigorosamente satisfeita, sendo necessário apelar aos princípios fundamentais da Mecânica Quântica para explicar as propriedades do sistema. O interesse desse trabalho está no estudo do transporte quântico em sistemas mesoscópicos, onde as barreiras de tunelamento fazem parte de diversos dispositivos eletrônicos. Estes sistemas incluem barreiras isolantes entre eletrodos metálicos, nanocontatos metálicos e junções de Josephson entre supercondutores. Concentramos nossos esforços na análise das junções de tunelamento ferromagnéticas, nanocontatos e nanofios ferromagnéticos, devido ao fato de que a Física desses sistemas pode ser explicada a partir de uma mesma função Hamiltoniana que inclui energia cinética e interação de troca para os elétrons de condução. O fenômeno principal contribuindo para o transporte eletrônico nas junções é o tunelamento, enquanto para os nanofios e nanocontatos, em geral, é o fenômeno de hopping dependente de spin.

A palavra *mesoscópico* faz menção ao fato da escala do tamanho ser intermediária, entre macroscópico e microscópico. Esta região *cinzenta* permite interpolar entre o regime atômico-molecular e o limite macroscópico, dominado este último pelas propriedades de volume (*bulk*) que são objetos usuais de

estudo em Física da Matéria Condensada. A Tabela 1 mostra as principais diferenças entre sistemas macroscópicos, mesoscópicos e microscópicos, bem como os fenômenos e propriedades característicos de cada sistema.

	Macroscópico	Mesoscópico	Microscópico
Tamanho	$L \gg L_\varphi$	$L \leq L_\varphi$	$L \ll L_\varphi$
Exemplos	Sólidos e Líquidos	Pontos Quânticos Nanocontatos Nanofios	Átomos Moléculas
Caráter	Estatístico ($N \rightarrow \infty$)	Quântico ($N < \infty$)	Quântico ($N \ll \infty$)
Fenômenos	Transp. Difusivo Propr. de volume	Quantiz. da Condutância Tunelamento. Resson. Nanomagnetismo Efeito Aharanov – Bohm	Mecânica <i>Quântica</i>
Teoria	Eq. de Boltzmann	Eq. Liouville + Tr. Parcial Eq. de Boltzmann Quântica Teoria de Landauer	Eq. de Schroedinger Eq. de Liouville

Tabela 4.1: Sistemas Físicos e Fenômenos Principais. $L \Rightarrow$ Tamanho do Sistema; $L_\varphi \Rightarrow$ Comprimento de Coerência de Fase, em geral $L_\varphi < 10\mu\text{m}$.

Tendo a Tabela 1 como referência pode-se definir que um Sistema Mesoscópico é aquele cuja escala de tamanho é intermediária entre o microscópico (dominado pelas leis da Mecânica Quântica) e o macroscópico (que pode ser explicado pela Equação de Boltzmann e propriedades de volume). É um sistema em que o livre caminho médio de um elétron é maior do que o tamanho do sistema, e o elétron propaga-se então sem sofrer colisões inelásticas. Muitos fenômenos interessantes ocorrem nessa região intermediária, como por exemplo a quantização da condutância em múltiplos do valor $e^2/(2\pi\hbar)$ e o nanomagnetismo. Em geral o regime mesoscópico caracteriza-se por um sistema de poucos átomos ou moléculas que encontra-se acoplado a um banho térmico (reservatórios ou eletrodos).

Ao ramo de estudos da propriedades magnéticas de sistemas de dimensões nanométricas dá-se o nome de Nanomagnetismo. Podemos enunciar brevemente algumas das diferenças entre sistemas macroscópicos e sistemas nanométricos:

- Um sólido macroscópico apresenta um número muito grande de átomos e apenas uma pequena fração está na superfície de contorno do volume desse sólido. Na superfície as propriedades de estruturas de bandas são diferentes do que no volume, pois a simetria de translação é perdida. No entanto em um sólido macroscópico geralmente os efeitos de superfície podem ser menosprezados em virtude do número de átomos de superfície ser significativamente menor do que o número de átomos no interior do sólido. Em uma estrutura nanométrica, por outro lado, o número de átomos é relativamente pequeno e perde-se a simetria de translação que caracteriza os sólidos. Por exemplo, em um filme ultrafino com cinco camadas atômicas, duas camadas são de superfície, representando, portanto 40% do total de átomos do sistema. As propriedades magnéticas nesse filme, portanto são fortemente influenciadas por esses átomos de superfície.
- Em um sistema nanométrico percebe-se claramente o efeito de dimensionalidade. Um átomo ou um ponto quântico pode ser considerado um sistema de dimensão nula. O arranjo de muitos átomos em torno de um eixo de simetria com as dimensões da seção transversal na escala nanométrica enquanto que o comprimento longitudinal muito maior do que as dimensões transversais caracteriza um nanofio, que é unidimensional. Um filme fino pode ter uma espessura

muito menor do que a área de superfície, caracterizando assim um sistema bidimensional. Um exemplo típico do efeito de dimensionalidade em um sistema físico é a estrutura da bandas. Para uma relação de dispersão parabólica, ou seja,

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

podemos definir a densidade de estados que valerá:

$$D(E) \propto \sqrt{E}$$

para o sistema tridimensional,

$$D(E) = \text{cte}$$

para o sistema bidimensional e no caso de um sistema unidimensional temos:

$$D(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}.$$

→ Em um sistema nanométrico, a escala de dimensões do sistema estará na ordem de nanômetros. Todo sistema físico pode ser caracterizado por comprimentos de onda relevantes, como o comprimento de onda térmico e algum outro comprimento relevante, como livre caminho médio. Fenômenos quânticos são percebidos quando a dimensão do sistema é menor do que o comprimento de ondas térmico e/ou menor que alguma outra dimensão que caracteriza colisões no sistema.

Exchange Bias

Um dos fenômenos mais relevantes para a tecnologia atual de cabeças de leitura magnéticas, amplamente utilizadas em discos rígidos é o chamado exchange bias, ou polarização de troca. Caracteriza-se pela interação de troca entre os átomos de dois materiais distintos em uma interface, sendo um dos materiais um ferromagneto e o outro um anti-ferromagneto. Pode ocorrer também em combinações possíveis de dois ferromagnetos distintos, ferri e ferromagnetos, anti-ferro e ferrimagnetos, mas vamos nos restringir aqui à discussão do efeito de interface entre um ferro e um anti-ferromagneto. Um exemplo típico de uma interface desse tipo é o depósito de um filme de cobalto (ferromagnético) sobre o óxido de cobalto (anti-ferromagnético). A interação de troca que surge entre o ferromagneto e o anti-ferromagneto na interface entre os dois meios fixa a magnetização do lado ferromagnético. Diz-se que o ferromagneto foi "pinado" ou "pinned ferromagnet". É possível criar uma interface compensada ou não-compensada, dependendo da orientação dos planos de simetria do ferromagneto e do anti-ferromagneto. Trata-se portanto de um efeito inerentemente nanométrico pois depende sobretudo dos átomos de interface. Dependendo da configuração e imperfeições de superfície, pode ocorrer frustração. Todavia a interação geralmente deixa o lado ferromagnético magnetizado em temperaturas abaixo da temperatura de Curie do material.

Uma manifestação característica do fenômeno de exchange bias é o deslocamento da curva de histerese do material, conforme é visualizado na Figura 4.7. O valor de H_E é denominado campo efetivo de troca, e corresponde à aplicação de um campo magnético externo efetivo, ao passo que H_c é o campo coercivo, que como podemos ver, ficou deslocado em relação à origem.

Aplicação típica do Exchange Bias ocorre em sistemas de GMR, para fixar a magnetização da camada ferromagnética fixa, por exemplo.

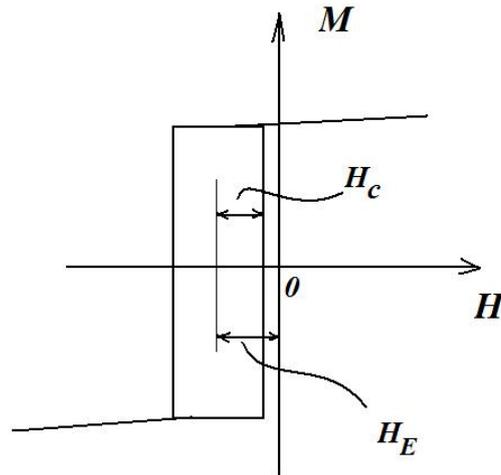


Figura 4.7: Curva de Histerese Típica de um Sistema com Exchange Bias.

Magnetos Moleculares

Aplicações potenciais para os magnetos moleculares vão além das atuais e bem estabelecidas do chamado Nanomagnetismo, onde podemos citar as cabeças de leitura de discos rígidos que possibilitaram o aumento exponencial da capacidade de armazenamento dos HDs, memórias magnéticas (MRAMs) e sensores de campo magnético baseados no fenômeno de magnetorresistência gigante (GMR), derivando para a realização de Masers de estado sólido ou para a realização da promissora computação quântica, aumentando significativamente a capacidade de processamento em relação a um computador convencional pois está baseado na utilização da superposição de estados quânticos de um sistema físico que permite a computação em paralelo de modo exponencial. O paralelismo intrínseco à computação quântica permite resolver problemas muito mais complexos do que aqueles que podemos resolver com o auxílio do atual estado da arte da computação eletrônica comum. Exemplos comuns de tais problemas são a fatoração de números inteiros muito grandes de fundamental importância para a criptografia e a simulação de sistemas quânticos de muitos corpos.

A questão crucial na possibilidade de realizar a computação quântica é a escolha do sistema físico apropriado para obter os chamados bits quânticos (qubits - quantum bits) pois um dos principais problemas na implementação de um computador quântico é a decoerência, que tem sua origem sobretudo na interação do sistema adotado com o aparato de medida. Em um computador quântico, a informação quântica, ao invés de ser construída por bits de valores definidos (0 ou 1) é constituída de qubits que podem existir em uma superposição de estados quânticos, que no caso mais seriam apenas dois estados, $|0\rangle$ e $|1\rangle$, e pode-se escrever o estado do qubit como

$$|\Psi(t)\rangle = a(t)|0\rangle + b(t)|1\rangle$$

onde $a(t)$ e $b(t)$ são números complexos arbitrários que podem evoluir com o tempo, dependendo do Hamiltoniano do sistema. A computação que poderia ser realizada por tal computador seria muito mais rápida do que em um computador clássico. Há, portanto, grande interesse em saber se um computador quântico pode, de fato, ser construído e dentre os muitos sistemas físicos que tem sido propostos acredita-se que os sistemas mais adequados sejam estruturas nanométricas em estado sólido. Atualmente é amplamente aceito que os chamados magnetos moleculares individuais são candidatos potenciais na tarefa da realização da computação quântica, porque são extremamente pequenos e quase

idênticos, permitindo a obtenção em uma única medida de uma média estatística sobre um número muito grande de qubits.

O interesse em estudar magnetos moleculares altamente anisotrópicos de grande spin tem crescido significativamente nos dias de hoje devido aos espetaculares efeitos magnéticos que eles exibem, representando a fronteira entre Mecânica Clássica e o Regime Quântico. Por um lado apresentam a quantização do momento magnético e por outro apresentam uma histerese magnética pronunciada, assim como os magnetos clássicos o fazem[4.12]. Aplicações potenciais para tais magnetos em tecnologias atuais e futuras incluem, além da computação quântica e o armazenamento de informações, a construção de dispositivos maser nanomagnéticos. A nomenclatura usual de Magnetos Moleculares Individuais (em inglês Single Molecule Magnets - SMM) significa que as várias moléculas que compõem um “cluster” de certos materiais, como o Fe_8 ou o Mn_{12} (acetato de manganês) atuam como magnetos individuais. Como cada spin é localizado em uma molécula relativamente grande de $\sim 1\text{nm}^3$, esses magnetos são dilutos por natureza com $10^{19} - 10^{20}$ moléculas/ cm^3 , o que é altamente desejável para minimizar efeitos de interação dipolar e portanto preservar a coerência quântica. De fato, foi observado que os SMM podem ser preparadas em estados quânticos excitados onde permanecem por um longo período de tempo.

Estudos detalhados das transições quânticas de spin e o efeito do ambiente em um experimento com campos magnéticos girantes foi realizado na Ref. [4.13], tendo como ponto de partida o hamiltoniano seguinte [4.13]-[4.15]:

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + \mathcal{H}_{trans} - g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}, \quad (4.112)$$

onde D é a constante de anisotropia uniaxial, g é o fator giromagnético, μ_B é o magnéton de Bohr, \mathbf{B} é o campo magnético aplicado, $\mathbf{S} = S_x, S_y, S_z$ são as matrizes de spin molecular em unidades de \hbar , S em geral é um spin grande ($S = 10$ para o Mn_{12}), \mathcal{H}_{trans} inclui os termos não diagonais da base de S_z . O hamiltoniano (4.112) representa efetivamente uma molécula constituída de vários átomos de spin 1/2, que se arranjam de tal maneira que as interações entre os spins 1/2 produzem uma molécula de spin total S .

Na ausência de campo magnético aplicado \mathbf{B} e negligenciando as componentes transversais, o estado fundamental de \mathcal{H} é duplamente degenerado, correspondendo aos estados com magnetização $m = +S$ e $m = -S$. Para campos magnéticos aplicados fracos o suficiente ($|\mathbf{B}| < (2S - 1)D/g\mu_B$) a perturbação transversa \mathcal{H}_{trans} associada a um campo magnético transversal B_x produz uma mistura dos estados $+S$ e $-S$ originando os chamados estados tunelantes na forma

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+S\rangle \pm |-S\rangle)$$

com uma energia de separação Δ . Se um estado inicial de magnetização é preparado, digamos $|-S\rangle$, existe a possibilidade de tunelamento para o estado $|+S\rangle$, por exemplo. Dentro deste contexto dos estados tunelantes um efeito extraordinário foi previsto, onde cristais de nanomagnetos moleculares exibem uma relaxação magnética gigante devido ao fenômeno de superradiância de ondas eletromagnéticas, conforme proposto inicialmente por Dicke. Em experimentos recentes de EPR a absorção ressonante pronunciada de radiação eletromagnética por nanomagnetos moleculares também tem sido observada. Por outro lado uma fonte de radiação eletromagnética coerente na faixa das microondas pode também ser obtida quando o comprimento de onda dos fótons emitidos excede as dimensões lineares dos cristais de nanomagnetos, condição que é facilmente preenchida para microondas. Quando esta condição é encontrada os magnetos moleculares que compõem o cristal interagem coerentemente produzindo o fenômeno de radiação estimulada. Dentro de uma cavidade ressonante eles exibem uma forte dependência da magnetização com a geometria e dimensões da cavidade e este efeito foi observado

experimentalmente providenciando uma evidência forte em favor da idéia de radiação de microondas coerente, abrindo a possibilidade de construção de masers nanomagnéticos bombeados por campo magnético. Sugere-se a leitura da Referência [4.16].

4.7 Referências deste Capítulo

- [4.1] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Series.
- [4.2] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism*.
- [4.3] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [4.4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.
- [4.5] C. Kittel. *Introduction to Solid State Theory*.
- [4.6] E. Fradkin, *Field Theories of Condensed Matter Systems*, Chap. 5 (Addison-Wesley, Redwood City, 1991).
- [4.7] A.P. Guimarães, *Introdução ao Nanomagnetismo*, Monografia CBPF MO-002/06, 2006.
- [4.8] R. Skomski, *Nanomagnetics*, J. Phys: Condens. Matter **15** (2003), R841-R896.
- [4.9] Alan Edelstein, *Advances in magnetometry*, J. Phys.:Condens. Matter **19** (2007), 165217.
- [4.10] S.D. Bader, *Colloquium: Opportunities in Nanomagnetism*, Reviews of Modern Physics **78**(2006), 1.
- [4.11] D.L. Mills and J.A.C. Bland, *Nanomagnetism: Ultrathin films, Multilayers and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [4.12] Carlos Calero, E.M. Chudnovsky and D.A. Garanin, Phys. Rev. B **72**, 024409 (2005).
- [4.13] Seiji Miyashita, Keiji Saito, Hiroto Kobayashi and Hand de Raedt, RIKEN Review **27**, 57-59 (2000)
- [4.14] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou and D.N. Hendrickson, Phys. Rev. B **65**, 180403 R (2002)
- [4.15] R. Amigó, J. Tejada, E.M. Chudnovsky, J.M. Hernandez and A. García-Santiago, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1106-1108 (2004)
- [4.16] C.A. Dartora, G.G. Cabrera and K.Z. Nobrega, Brazilian Journal of Physics **37** (2007), 1147.

Capítulo 5

Fundamentos da Spintrônica

O elétron é uma partícula fundamental caracterizada por sua carga e massa. Podemos dizer que praticamente todo o desenvolvimento tecnológico da eletrônica de semicondutores está baseada no controle da carga eletrônica. Todavia a carga não é o único grau de liberdade que permite manipular as propriedades de transporte eletrônico. O elétron possui um outro grau de liberdade fundamental denominado spin, intimamente relacionado ao magnetismo. Nas últimas duas décadas sobretudo esse grau de liberdade tem sido explorado para dar origem a um novo ramo de estudos denominado Spintrônica. É possível dizer que a spintrônica é a eletrônica fundamentada no spin do elétron [5.1]-[5.2].

O interesse crescente no estudo da spintrônica encontra-se sobretudo nas potenciais aplicações em nano-eletrônica e tecnologia da informação. São desafios correntes para a grande área da Spintrônica o desenvolvimento de um transistor de spin e outros dispositivos de controle de transporte baseado no spin, como o controle e aplicação de correntes de spin polarizadas por exemplo. Usualmente, as propriedades de transporte podem ser estudadas sob dois aspectos:

- Em estruturas magnéticas multicamadas, como junções de tunelamento por exemplo, que são atualmente empregadas em cabeças de leitura magnéticas, sensores de campo magnético e outras aplicações o fenômeno da Magnetorresistência Gigante (GMR) é o principal efeito a ser explorado. Podemos atribuir o fenômeno à interação do spin dos elétrons itinerantes com a magnetização local. As propriedades de transporte são controladas nesse caso pelo controle de possíveis configurações da magnetização local, através da aplicação de campos magnéticos [5.3];
- Controle e manipulação da magnetização através de correntes de spin polarizadas, onde uma corrente polarizada em spin interage com um eletrodo ferromagnético livre, mudando a sua magnetização através de um torque de transferência de spin, um fenômeno primeiramente proposto por Berger e Slonczewski [5.4]. Fenômenos novos tem sido estudados, como o efeito Hall de spin [5.5] e surgimento de campos elétricos induzidos por forças de spin [5.6].

Neste Capítulo pretendemos dar um panorama geral dos principais desenvolvimentos na área, sobretudo na parte de estruturas multicamadas e o efeito de GMR.

5.1 O Problema do Transporte Quântico

Enquanto o transporte clássico está baseado no uso da equação de Boltzmann, as primeiras teorias quânticas para a condução eletrônica tinham um caráter semi-clássico. Os elétrons de condução são acelerados de acordo com o teorema de Bloch, e a aceleração é contra-balançada pelo espalhamento

para trás devido a fônons e defeitos da rede. As seções de choque para o espalhamento e a estrutura de bandas eram calculadas através da Mecânica Quântica. Entretanto, o processo de balanço levava em conta apenas as probabilidades de ocupação, não permitindo um processo totalmente coerente. Em muitas situações considerava-se que centros de espalhamento localizados em pontos diferentes do espaço interagem incoerentemente. Teorias totalmente baseadas na Mecânica Quântica começaram a surgir nos anos 50 e tem diferentes origens. A formulação de Kubo tornou-se a mais amplamente aceita desde então[5.7]. A teoria quântica como descrita pela equação de Schroedinger é uma teoria conservativa e não possibilita dissipação, permite o cálculo de polarização de átomos, moléculas e outros sistemas fechados, mas não permite aos elétrons entrar ou sair do sistema. A teoria linear de Kubo é essencialmente uma teoria estendida da polarização com algumas hipóteses adicionais para permitir efeitos dissipativos, como é o caso da condutância. Nenhuma teoria que ignore o efeito das interfaces de uma amostra com o restante do circuito permite calcular adequadamente a resistência de uma amostra finita. Atualmente é possível fabricar amostras muito pequenas de forma que os portadores tenham uma história totalmente coerente e quântica através da amostra, permitindo o estudo da condutância nesses casos, sendo essencial levar em conta as interfaces da amostra com o restante do circuito. Quando considerou-se o espalhamento de elétrons por um conjunto de defeitos pontuais randomicamente distribuídos, efetuar médias de ensemble sobre todas as possíveis localizações dos defeitos tornou-se procedimento padrão. O fato de realizar médias remove completamente os efeitos quânticos de espalhamento múltiplo, que dependem da distância entre os pontos de espalhamento, não garantindo que a variação da condutância entre os diversos membros de um mesmo ensemble seja pequena. A formulação de Landauer, que expressa a condutância em função das propriedades de espalhamento de um sistema é especialmente concebida para calcular a condutância de um segmento do sistema (possivelmente desordenado) conectado a dois reservatórios (contatos) apropriadamente. Esta formulação é muito útil no estudo de nanoestruturas, não apenas como ferramenta de cálculos, mas também como uma descrição física simples dos novos fenômenos que ocorrem em sistemas mesoscópicos.

5.1.1 Formalismo de Landauer e Quantização da Condutância

A teoria de Landauer é concebida no contexto de um sistema dado e nenhuma média de ensemble se faz necessária[5.8]-[5.13]. Portanto, os efeitos de flutuações mesoscópicas emergem naturalmente. Em 1957 Landauer introduziu primeiramente a versão unidimensional (1D) da teoria, consistindo de uma barreira de potencial conectada a um par de reservatórios de elétrons situados a potenciais químicos diferentes (fonte externa) através de fios unidimensionais ideais (não há queda de potencial nos fios). A fonte produz uma corrente que flui através do sistema 1D. A barreira é caracterizada pelos coeficientes de transmissão T e reflexão R . A condutância medida entre os dois reservatórios (medida de dois terminais), no caso de haver degenerescência de spin é dada então por:

$$G = \frac{e^2}{\pi\hbar} T$$

ou seja, a condutância é vista como um efeito de transmissão de portadores de um lado para o outro da barreira. Se a transmissão é perfeita $T = 1$ e tem-se o quantum de condutância $e^2/(\pi\hbar)$ no regime de degenerescência de spin. A teoria de Landauer aplica-se essencialmente ao regime balístico onde o espalhamento é elástico, mas a fórmula de Landauer de dois terminais leva em conta de alguma maneira os efeitos dissipativos nos reservatórios. Há várias maneiras de demonstrar a fórmula de Landauer [5.7]-[5.12]. Aqui seguiremos o procedimento do Hamiltoniano de transferência, colocado na

forma a seguir:

$$H_I = \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} t_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (5.1)$$

onde $t_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}$ é o parâmetro de hopping e $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) é operador fermiônico de criação (aniquilação) para um elétron com momento $\hbar\mathbf{k}$ e spin σ . A taxa de transição entre dois reservatórios cujo hamiltoniano de transferência é representado por (5.1) é obtida através da Regra de Ouro de Fermi. A ocupação de estados nos reservatórios é dada pelas funções de distribuição de Fermi-Dirac e os dois reservatórios se encontram a uma diferença de potencial V aplicado, resultando então:

$$w_{total} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} |t_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}|^2 [f(E_{\mathbf{k}\sigma}) - f(E_{\mathbf{k}'\sigma'})] \delta(E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'} + eV) \quad (5.2)$$

A expressão (5.2) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$w_{total} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} |t_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}|^2 [f(E_{\mathbf{k}\sigma}) - f(E_{\mathbf{k}\sigma} + \Delta E)] \delta(E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'} + eV) \quad (5.3)$$

sendo $\Delta E = E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'}$ e

$$f(E_{\mathbf{k}\sigma} + \Delta E) = f(E_{\mathbf{k}'\sigma'}) = f(E_{\mathbf{k}\sigma}) + \left. \frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}\sigma}} \right|_{E_{\mathbf{k}\sigma}} \Delta E + \dots$$

Iremos levar a expansão em série de Taylor da distribuição de Fermi-Dirac até a primeira ordem apenas e substituir na expressão (5.3) para a taxa de transição:

$$w_{total} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |t_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}|^2 \left. \frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}\sigma}} \right|_{E_{\mathbf{k}\sigma}} (E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'}) \delta(E_{\mathbf{k}\sigma} - E_{\mathbf{k}'\sigma'} + eV). \quad (5.4)$$

Na expressão (5.4), apenas separamos as somas para as variáveis de spin e para as variáveis de momento. Considerando-se o caso 1D e tamanho do sistema L podemos converter as somas nas variáveis de momento para integrais, fazendo $\Delta k = 2\pi/L$, e temos então:

$$w_{total} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{L^2}{(2\pi)^2} \sum_{\sigma\sigma'} \int dk \int dk' |t_{k\sigma, k'\sigma'}|^2 \left. \frac{\partial f}{\partial E_{k\sigma}} \right|_{E_{k\sigma}} (E_{k\sigma} - E_{k'\sigma'}) \delta(E_{k\sigma} - E_{k'\sigma'} + eV). \quad (5.5)$$

A equação (5.5) pode ser reescrita nas variáveis de energia, fazendo $\varepsilon = E_{k\sigma}$ e $\varepsilon' = E_{k'\sigma}$ para simplificar a notação:

$$w_{total} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\varepsilon \int d\varepsilon' |t_{k\sigma, k'\sigma'}|^2 \left(\frac{L}{d\varepsilon/dk} \right) \left(\frac{L}{d\varepsilon'/dk'} \right) \left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon') \delta(\varepsilon - \varepsilon' + eV). \quad (5.6)$$

Agora, fazendo uso das propriedades da função delta de Dirac e tendo em conta que a baixas temperaturas a distribuição de Fermi-Dirac tem a característica de degrau unitário e sua derivada também é uma função delta de Dirac, podemos facilmente integrar a expressão (5.6), sendo o resultado:

$$w_{total} = -\frac{eV}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} |t_{k\sigma, k'\sigma'}|^2 \left(\frac{L}{d\varepsilon/dk} \right) \left(\frac{L}{d\varepsilon'/dk'} \right), \quad (5.7)$$

onde os parâmetros acima são calculados em $\varepsilon = eV$. A corrente é simplesmente obtida por $I = -ew_{total}$, sendo e a carga eletrônica:

$$I = \frac{e^2V}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} |t_{k\sigma, k'\sigma'}|^2 \left(\frac{L}{d\varepsilon/dk} \right) \left(\frac{L}{d\varepsilon'/dk'} \right) \quad (5.8)$$

Lembrando que a condutância é definida através da relação $G = I/V$, podemos escrever:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} |t_{k\sigma,k'\sigma'}|^2 \left(\frac{L}{d\varepsilon/dk} \right) \left(\frac{L}{d\varepsilon'/dk'} \right) \quad (5.9)$$

As densidades de estados são definidas na forma abaixo:

$$N_\sigma = \left(\frac{L}{d\varepsilon_\sigma/dk} \right) \quad , \quad N_{\sigma'} = \left(\frac{L}{d\varepsilon'_{\sigma'}/dk'} \right) \quad (5.10)$$

e o coeficiente de transmissão do canal pode ser definido da seguinte maneira:

$$T_{\sigma\sigma'} = |t_{k\sigma,k'\sigma'}|^2 N_\sigma N_{\sigma'} \quad (5.11)$$

então podemos escrever (5.9) em uma forma compacta para fórmula de Landauer:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma\sigma'} T_{\sigma\sigma'} \quad (5.12)$$

Quando a rotação de spin não é permitida, a condutância de Landauer dada por (5.12) simplifica-se para:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma} T_{\sigma} \quad (5.13)$$

e ainda mais, no caso em que há degenerescência de spin, a transmissão dos dois canais de spin é idêntica, e tem-se a expressão de Landauer que é comumente encontrada nas referências [5.8]:

$$G = \frac{e^2}{\pi\hbar} T \quad (5.14)$$

Todo o procedimento de cálculo mostrado acima foi realizado para o caso unidimensional em que a degenerescência de spin foi removida, entretanto é necessário levar em conta a contribuição de todos os modos transversais para o momento do elétron. Neste caso diz-se que há vários canais contribuindo para a condutância, e podemos escrever a fórmula de Landauer na forma simples:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_i T_i \quad (5.15)$$

onde T_i é a transmissividade do i -ésimo canal. Conhecendo-se a matriz de transmissão t , outra forma de escrever a fórmula de Landauer é:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \text{Tr}(tt^\dagger) \quad (5.16)$$

onde Tr denota o traço de matriz.

Considerando-se o caso em que a degenerescência de spin foi removida no regime de baixas voltagens (até 100 mV, já que a separação de energias para as bandas de spin em ferromagnetos é da ordem de 0.1–0.5 eV) e baixas temperaturas, apenas o canal de spin majoritário irá contribuir para a condução. Se a transmissividade do canal de spin majoritário é unitária ($T_\uparrow = 1$ e $T_\downarrow = 0$ para a temperatura e voltagem aplicada), obtemos o quantum de condutância para um único canal

$$G_0 = \frac{e^2}{2\pi\hbar}$$

Se a situação é de degenerescência de spin, com os dois canais de spin contribuindo igualmente, tem-se $G = 2G_0$.

A fórmula de Landauer tem uma interpretação muito simples: a condutância de uma amostra é diretamente proporcional à soma das contribuições individuais de todos os canais cuja transmissividade é não-nula. Para regime de voltagens muito baixas apenas aquele canal cuja energia encontra-se sobre a superfície de Fermi contribui para a condutância, mas à medida em que aumentamos a voltagem, mais canais irão se abrir e contribuir para a condução, de maneira que a condutância cresce em degraus. Na medida em que aumentamos a voltagem aplicada entre os dois reservatórios de uma estrutura, mais canais vão se abrindo a condutância será aumentada de $e^2/(2\pi\hbar)$, isto para o caso em que a degenerescência de spin foi removida, ao passo que quando não foi removida, os degraus na condutância tem valor $2e^2/(2\pi\hbar)$. Isto é o que chamamos de quantização da condutância e é consequência imediata da teoria de Landauer. Estudos em pontos quânticos realizados por Van Wees *et al* em 1988 e Wharam *et al*, também em 1988 foram os primeiros a demonstrarem experimentalmente a quantização da condutância. A condição ideal para o aparecimento dos degraus na condutância devido à abertura de canais é uma transição gradual de tamanho da região da amostra para o reservatório. Mesmo que a amostra tenha dimensões nanométricas e o reservatório mantenha as propriedades de volume, uma mudança abrupta de tamanho causaria perda de adiabaticidade de movimento para os elétrons de condução. A transição gradual garante uma condição de adiabaticidade para os primeiros estágios do movimento eletrônico, contribuindo para a condução. A reflexão causada pela perda de adiabaticidade nesse caso é pequena e a transmissividade dos canais que se abrem é próxima da unidade. Outra condição necessária para o aparecimento da condutância quantizada é que energia térmica seja menor do que a separação entre os canais, o que em geral ocorre a baixíssimas temperaturas. Na verdade os efeitos de quantização de condutância tem sido observados a temperatura ambiente em contatos de tamanho atômico formados naturalmente (experimentos de Costa-Kramer *et al* em 1995, ver página 99 da Ref. [5.8]).

Não será mostrado aqui o cálculo, que pode ser verificado em [5.8]-[5.9], porém quando a medida é feita com 4 terminais, dois para medida de corrente, e dois para medida de voltagem, a fórmula para a condutância aparece um pouco modificada:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \frac{T}{R} \quad (5.17)$$

sendo T a transmissividade total e R a reflexividade total ($T + R = 1$).

A teoria de Landauer tem sido amplamente utilizada para cálculo de condutância e será abordada aqui para a análise da condutância em nanofios e nanocontatos, como será mostrado mais adiante.

5.2 Fenômenos de Magnetoresistência Gigante

A aplicação do campo magnético em um material é capaz de alterar as propriedades de condução desse meio. Em geral, os efeitos do campo magnético podem ser determinados a partir das medidas da condutividade, definida na forma:

$$\sigma_{ij} = \frac{J_i(\mathbf{H})}{E_j} \quad (5.18)$$

sendo $J_i(\mathbf{H})$ a densidade de corrente na direção i , na presença do campo elétrico aplicado na direção j e do campo magnético \mathbf{H} . Denomina-se magnetoresistência ao efeito de variação da resistência(ou condutividade) em função do campo magnético aplicado. Uma medida usualmente empregada é a seguinte:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} \quad (5.19)$$

onde $R(H)$ é a resistência da amostra com campo aplicado H enquanto $R(0)$ é a resistência a campo nulo. Existem inúmeras variações da expressão acima. Em configurações usuais em meios homogêneos a MR é menor que 2%. É também denominada magnetorresistência anisotrópica (AMR) em virtude do fato de que o valor de MR varia com a direção do campo magnético aplicado. Tem-se nesse caso um tensor de condutividade σ_{ij} que é variável com a direção do campo magnético aplicado.

Com a possibilidade de construir estruturas magnéticas de multicamadas houve um salto de valores possíveis de MR, atingindo valores percentuais muito maiores do que 2%, dando origem ao termo Magnetorresistência Gigante (GMR). Atualmente alguns sistemas apresentam valores bem maiores do que 100%, dependendo da definição que se use para quantificar o valor de MR , dando origem ao termo Magnetorresistência Colossal. Em um sistema de múltiplas camadas é convencional adotar uma definição diferente de (5.19). Considerando-se duas camadas ferromagnéticas consecutivas separadas por algum espaçador não-magnético, se a magnetização das camadas é paralela, o sistema encontra-se na configuração paralela, e se a magnetização está em direções opostas, diz-se que o sistema encontra-se na configuração anti-paralela, sendo a MR medida pela expressão:

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} . \quad (5.20)$$

A seguir iremos descrever algumas estruturas usualmente utilizadas atualmente.

5.2.1 Estruturas Magnéticas de Múltiplas Camadas

Os mecanismos de transporte quântico influenciados pelo espalhamento dependente do spin foram propostos a bastante tempo, havendo trabalhos relevantes nos anos 1970, como por exemplo os trabalhos de Cabrera e Falicov [5.13] e de Julliere [5.14], no qual propõe que o transporte é influenciado pela magnetização e polarização da estrutura de bandas. Todavia somente em 1988 os grupos de Albert Fert e Peter Grunberg, ganhadores do Prêmio Nobel de 2007, por seus trabalhos independentes, conseguiram demonstrar a possibilidade de obtenção de dispositivos de GMR [5.15]-[5.16].

A estrutura de múltiplas camadas mais simples é aquela constituída por duas camadas ferromagnéticas separadas por um meio não-magnético, que pode ser isolante, semi-condutor ou metal. Veja a Figura 5.1.

No caso isolante, surge uma barreira de tunelamento, caso que será tratado na seção seguinte. Uma das camadas ferromagnéticas é pinada por um anti-ferromagneto enquanto o outro está livre para se orientar de acordo com um campo externamente aplicado.

Existem duas geometrias típicas para a circulação de corrente em uma estrutura multi-camadas sobretudo quando o espaçador é um metal não-magnético, que são denominadas:

- CIP (Current In-Plane): nesse caso a corrente é contida no plano das camadas. Esta geometria foi utilizada nos primeiros experimentos de GMR.
- CPP (Current Perpendicular to the Plane): a corrente é perpendicular aos planos das camadas. Nesse caso a GMR é significativamente maior do que na configuração CIP.

A Figura 5.2 ilustra os dois casos.

A configuração CPP apresenta valores maiores de GMR devido a mecanismos de difusão de spin envolvidos. Para a configuração CIP a Magnetorresistência Anisotrópica pode ser medida através da resistividade e é dada pela fórmula abaixo:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cos^2 \theta , \quad (5.21)$$

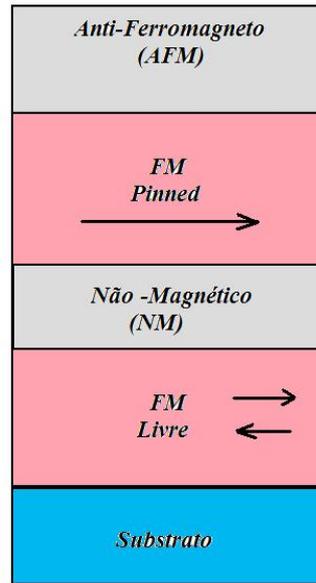


Figura 5.1: Estrutura Multicamadas Típica. A camada FM pinada faz uso do efeito de exchange bias para fixar a magnetização, enquanto a outra camada FM é livre.

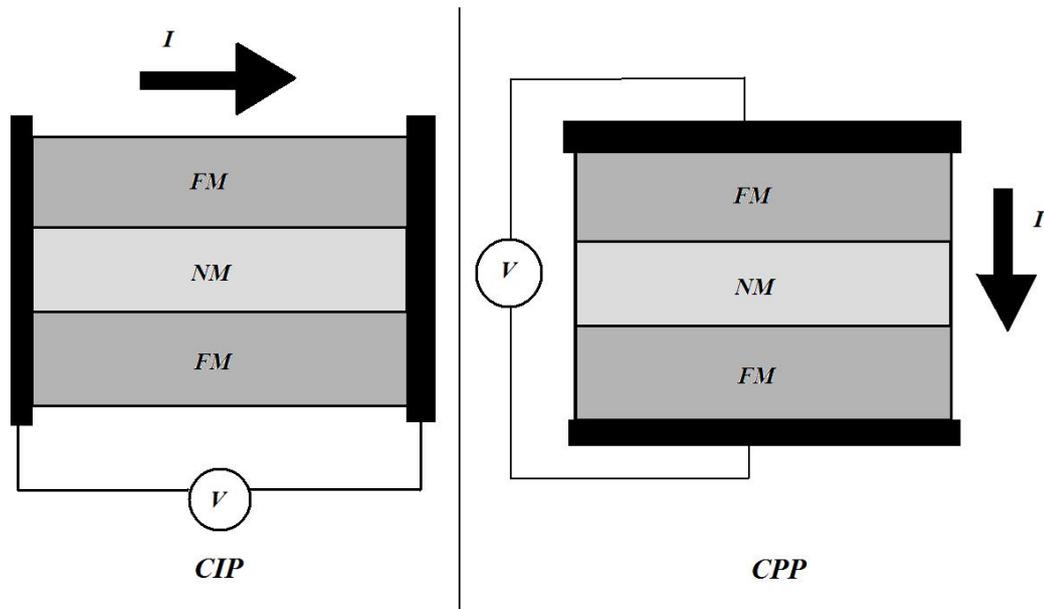


Figura 5.2: Geometrias Típicas CIP e CPP em uma configuração Multi-Camadas.

satisfazendo uma relação de forma cosseno quadrado, onde θ é o ângulo entre a magnetização e a corrente. O fenômeno relevante no caso CIP é o espalhamento dos elétrons de condução por elétrons d -localizados que respondem pela magnetização das camadas magnéticas, sendo ambas sujeitas apenas ao campo externo. No caso de pinagem de uma camada ferromagnética em uma estrutura de três camadas a resistividade será dada através de uma expressão da forma:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cos(\theta_1 - \theta_2) , \quad (5.22)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos formados entre a magnetização das camadas ferromagnéticas 1 e 2 com a

corrente aplicada no plano.

De acordo com a Ref. [5.17] a explicação microscópica para a origem do efeito de GMR na configuração CIP pode ser entendida considerando o espalhamento de elétrons em um ferromagneto. Conforme sabemos, a estrutura de bandas de elétrons d é separada em spin up e spin down, devido à interação de troca, enquanto que a banda s que contribui mais fortemente para a condução é mais fracamente polarizada. Os elétrons s são menos localizados que elétrons d e por esse motivo contribuem mais no processo de condução. Veja a Figura 5.3. Quando os elétrons de condução são

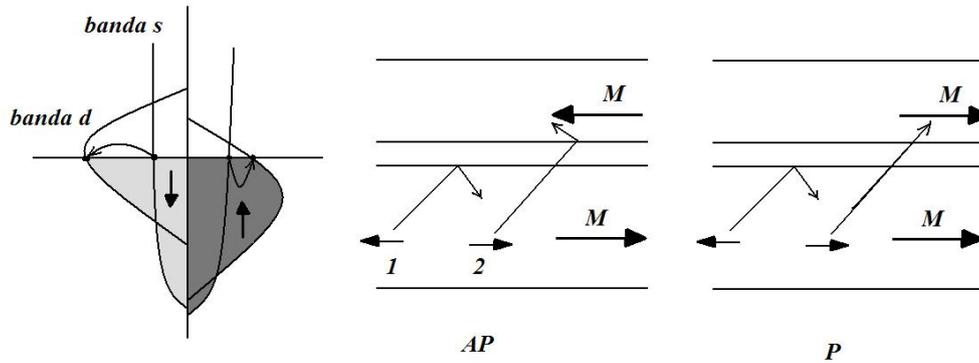


Figura 5.3: Estrutura de bandas típica de um ferromagneto e processos de espalhamento nos casos P e AP.

espalhados pelas impurezas e irregularidades da rede, por exemplo, a probabilidade de que o elétron espalhado ocupe uma posição na banda d é bastante significativa uma vez que a densidade de estados d é maior do que da banda s . Vamos desprezar na análise os processos de spin-flip, ou seja, de inversão de spin no espalhamento, uma vez que esses processos tem probabilidades uma ou duas ordens de grandeza menor do que o espalhamento conservando o spin. Queremos descrever qualitativamente o efeito do espalhamento no transporte e para tanto estamos considerando uma estrutura de três camadas, como ilustrado na Figura 5.3, podendo os ferromagnetos estarem na configuração de magnetização paralela(P) ou anti-paralela(AP). Para o spin down relativa à magnetização na configuração AP (situação ilustrada com o número 1 na Figura 5.3), ao atingir a interface, o elétron é espalhado de volta para o lado ferromagnético de origem, com probabilidade proporcional à densidade de estados do spin down da banda d , $D_{d\downarrow}$. Já o elétron com spin up relativo à magnetização na configuração AP(número 2 na figura), ao ser espalhado deve cruzar a camada não magnética, indo parar na outra camada ferromagnética, devido ao fato de que a banda de spin up é majoritária no lado ferromagnético de origem, mas encontra-se preenchida e portanto a probabilidade de que o elétron seja espalhado para um estado nesse ferromagneto é menor do que atravessar a interface e ocupar um estado na banda minoritária do outro lado da camada não-magnética. No caso da configuração P, o elétron de spin up será majoritário em ambos os lados da camada não-magnética, e nesse caso a probabilidade de espalhamento se reduz, e o mesmo segue a sua trajetória. Esta argumentação sugere que o livre caminho médio dos elétrons na configuração paralela é maior do que na configuração anti-paralela. Portanto a resistividade anti-paralela será maior do que no caso paralelo.

Esse fenômeno sugere uma modelagem fenomenológica para o processo, em termos de circuitos elétricos equivalentes. Veja a Figura 5.4. Considerando-se r a resistência do spin majoritário, para o qual a probabilidade de espalhamento da banda s de condução para a banda d é R a resistência do

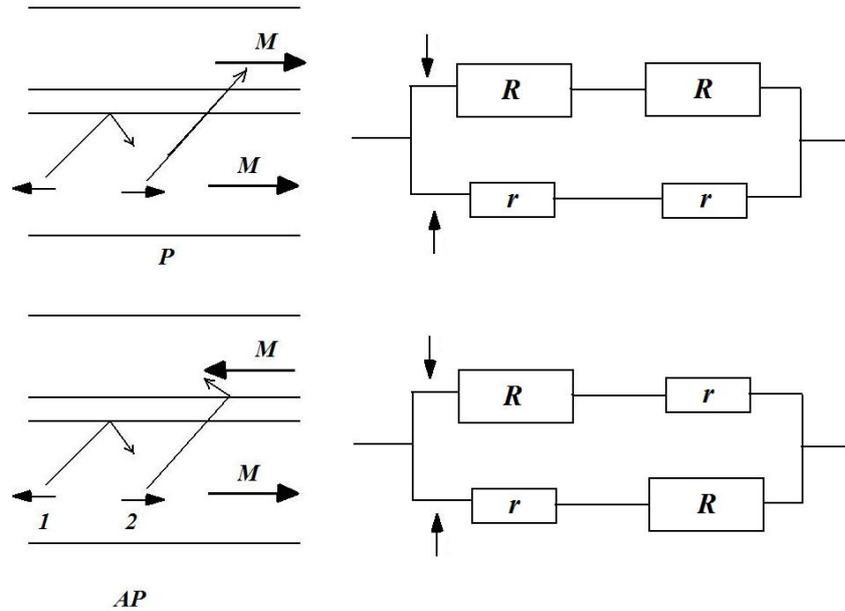


Figura 5.4: Circuitos Elétricos Equivalentes nos casos P e AP para uma estrutura de três camadas.

spin minoritário, sendo $R > r$ temos:

$$R_P = \frac{2rR}{R+r}, \quad (5.23)$$

$$R_{AP} = \frac{R+r}{2}, \quad (5.24)$$

Utilizando a definição (5.20) temos:

$$MR = \frac{(R-r)^2}{4Rr}. \quad (5.25)$$

Se por simplicidade assumimos camadas magnéticas com as mesmas propriedades, camada não magnética de resistência e espessura desprezíveis e ainda que

$$R = \frac{A}{D_m},$$

$$r = \frac{A}{D_M},$$

onde D_m e D_M são as densidades de estados de spin minoritário e majoritário, respectivamente, podemos definir a polarização das bandas de spin do material na forma:

$$P = \frac{D_M - D_m}{D_M + D_m}, \quad (5.26)$$

para obter uma expressão aproximada para MR na forma:

$$MR = \frac{P^2}{1 - P^2}, \quad (5.27)$$

que é uma expressão similar à expressão de Julliere para o estudo de junções de tunelamento ferromagnéticas.

A análise de multicamadas separadas por materiais não-magnéticos metálicos encontra-se além do escopo geral desta apostila e envolve modelos baseados na equação de transporte de Boltzmann para modelos semi-classicos ou então utiliza-se a teoria quântica da equação de Liouville para a matriz densidade. Em todo o caso o leitor interessado pode encontrar informações no Capítulo 6 da Ref. [5.18] de Mills e Bland, ou então no Capítulo 9 da Ref. [5.17].

5.2.2 Junções de Tunelamento e Magnetorresistência Túnel

O interesse atual no fenômeno de GMR em junções magnéticas de tunelamento (MTJ - Magnetic Tunneling Junction) deve-se basicamente às aplicações em cabeças de leitura magnetorresistivas, sensores de campo magnético, memória de acesso randômico não voláteis e muitas outras [5.33]. O efeito é baseado em um mecanismo de espalhamento dependente de spin proposto inicialmente por Cabrera e Falicov, fazendo com que a condutância tenha uma forte dependência com a polarização magnética nas MTJ's. Tipicamente o efeito de GMR em junções é da ordem de 25 – 30%, e aponta para uma larga razão das densidades de estados de elétrons majoritários (M) e minoritários (m) ao nível de Fermi (E_F)

$$\frac{N_M(E_F)}{N_m(E_F)} \approx 2.0 - 2.5 .$$

Usualmente em experimentos de magnetorresistência (MR), a resistência para o caso em que as magnetizações nos eletrodos são anti-paralelas(AP) é comparada ao caso em que as magnetizações são paralelas(P). A configuração básica do experimento é mostrada na Fig. 5.5, onde ilustramos a con-

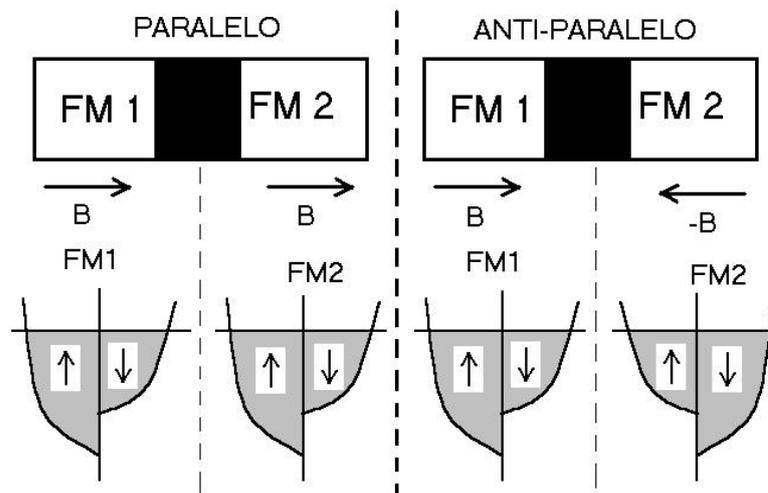


Figura 5.5: Esquema das Configurações do Campo Magnético \mathbf{B} aplicado para as junções magnéticas de tunelamento.

figuração dos campos magnéticos aplicados aos eletrodos ferromagnéticos. Na configuração paralela os campos estão igualmente orientados, e a estrutura de bandas nos dois eletrodos é idêntica, sendo que a banda de spin majoritário e minoritário é a mesma em ambos os eletrodos. Ao contrário, na configuração anti-paralela, os campos aplicados tem orientações opostas nos dois eletrodos, produzindo uma mudança na estrutura de bandas de um eletrodo para o outro. Com efeito, a banda de spin majoritário em um eletrodo, será a banda de spin minoritário no outro.

Para a análise que segue, uma junção de tunelamento magnética típica é mostrada na Fig. 5.6. FM_I e FM_{II} são dois eletrodos ferromagnéticos onde podemos considerar a magnetização fortemente orientada ao longo da direção z , providenciada pelo alinhamento dos elétrons da banda d devido ao campo magnético externamente aplicado. As regiões TR_I e TR_{II} são também ferromagnéticas, entretanto são regiões de transição onde é permitida a rotação da magnetização. Essa rotação é devida a descontinuidade de meios, de ferromagnético para isolante (IS), possibilitando a existência de mágnons de superfície nas interfaces. As regiões de transição possibilitam a rotação de spin de elétrons de condução. IS é a barreira isolante, onde os elétrons de condução não sofrem qualquer interação de ordem magnética, i.e., não há interação de spin dentro da barreira. Neste contexto, o

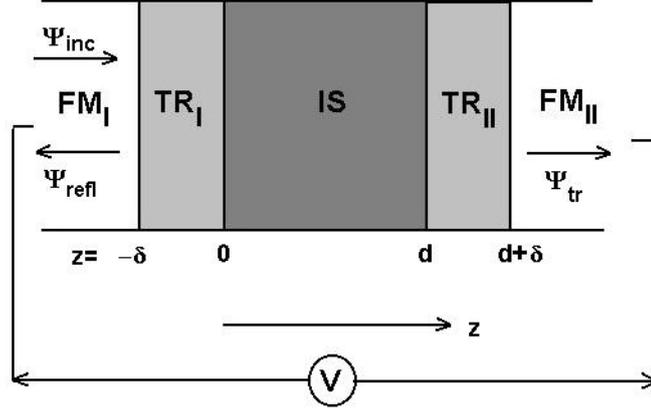


Figura 5.6: MTJ típica e suas regiões de transição ferromagnéticas TR_I e TR_{II} . FM_I e FM_{II} são eletrodos ferromagnéticos e IS é uma barreira isolante.

Hamiltoniano total é decomposto em 5 parcelas, conforme mostrado abaixo:

$$H_1 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \Delta_1 \sigma_z \quad (-\infty \leq z \leq -\delta) \quad (5.28)$$

$$H_2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - g \int d^3x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \vec{\sigma} \cdot \mathbf{S}_1(\mathbf{x}') \quad (-\delta \leq z \leq 0) \quad (5.29)$$

$$H_3 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0 \quad (0 \leq z \leq d) \quad (5.30)$$

$$H_4 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - g \int d^3x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \vec{\sigma} \cdot \mathbf{S}_2(\mathbf{x}') \quad (d \leq z \leq d + \delta) \quad (5.31)$$

$$H_5 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \Delta_2 \sigma_z \quad (d + \delta \leq z \leq +\infty) \quad (5.32)$$

sendo $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ as matrizes spin de Pauli. Δ_1 e Δ_2 se referem à interação do elétron de condução com a magnetização devida aos elétrons d em cada eletrodo ferromagnético. $J(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ é a integral de exchange entre as bandas de elétrons s e d e g é uma constante de acoplamento entre o campo eletrônico e os campos de mágnons \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 nas regiões de transição. δ é a largura efetiva das regiões de transição, i.e., é a profundidade da região de interface, onde é permitida a rotação da magnetização. V_0 é a altura efetiva da barreira e d sua largura. A quantização do campo de mágnons segue novamente a transformação de Holstein-Primakoff e tem-se como resultado

$$\mathbf{S} = \sqrt{2S/N} \sum_{\mathbf{q}} \left(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} b_{\mathbf{q}} \hat{e}_+ + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} b_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{e}_- \right) + \left(S - 1/N \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{x}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}'} \right) \hat{e}_z \quad (5.33)$$

sendo N o número de sítios na região de interface, S o valor de spin, $b_{\mathbf{q}}$ e $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ já definidos anteriormente como operadores de aniquilação e destruição de mágnons com vetor de onda \mathbf{q} , respectivamente, \hat{e}_+ (\hat{e}_-) a helicidade positiva (negativa) do mágnon. Negligenciando processos de segunda ordem $N \gg n_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}$ podemos escrever aproximadamente:

$$\mathbf{S} = \sqrt{2S/N} \sum_{\mathbf{q}} \left(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} b_{\mathbf{q}} \hat{e}_+ + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} b_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{e}_- \right) + S \hat{e}_z \quad (5.34)$$

O hamiltoniano magnético de mágnons, não perturbado, para as regiões de transição, é dado abaixo

$$H_{0M} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \quad (5.35)$$

Os hamiltonianos (5.28) e (5.32) tem soluções idênticas em forma, sendo diagonais na base de σ_z . Para a forma geral $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \Delta \sigma_z$ as soluções da equação de Schroedinger $H\Psi = E\Psi$ são:

$$\Psi_{\uparrow} = e^{\pm i k_{\uparrow} z} \chi_{\uparrow} \quad (5.36)$$

$$\Psi_{\downarrow} = e^{\pm i k_{\downarrow} z} \chi_{\downarrow} \quad (5.37)$$

sendo $k_{\uparrow} = \sqrt{2m(E + \Delta)}/\hbar$, $k_{\downarrow} = \sqrt{2m(E - \Delta)}/\hbar$, χ_{σ} os spinores de Pauli

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

e o sinal na exponencial deve ser escolhido adequadamente para um elétron com velocidade positiva ou negativa ao longo do eixo z .

Para os termos (5.29) e (5.31) também temos soluções idênticas, mas nesse caso a forma geral $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - g \int d^3 x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \vec{\sigma} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{x}')$ é não diagonal na representação de σ_z . Considerando as matrizes de Pauli na forma $\vec{\sigma} = (\sigma^+, \sigma^-, \sigma^z)$, sendo $\sigma^{\pm} = \sigma^x \pm i\sigma^y$, a ação de σ^{\pm} nos spinores de Pauli é bem conhecida, criando ou destruindo spin

$$\sigma^+ \chi_{\sigma} = \delta_{\sigma\downarrow} \chi_{\uparrow} \quad \text{e} \quad \sigma^- \chi_{\sigma} = \delta_{\sigma\uparrow} \chi_{\downarrow}$$

com $\delta_{\sigma\sigma'}$ a função delta de Kronecker. Reescrevendo o hamiltoniano nas regiões de transição em função do campo quantizado de mágnons temos

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - gS\Delta\sigma^z - g\sqrt{2S/N} \sum_{\mathbf{q}} \int d^3 x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \left(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}'} b_{\mathbf{q}} \sigma^- + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}'} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \sigma^+ \right)$$

Aqui faça-se a aproximação de que $\Delta = \int d^3 x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ é constante e $S^z = S\Delta$. Observando também que o produto dos vetores unitários circulares são $\hat{e}_+ \cdot \hat{e}_- = \hat{e}_- \cdot \hat{e}_+ = 1$, com os outros produtos identicamente nulos. Por esta razão o termo σ^+ do spin do elétron é combinado com o termo de criação de mágnons, significando que um mágnon com momentum angular negativo é criado enquanto o elétron vai do spin para baixo ao spin para cima, conservando o momento angular do sistema como um todo. Fazendo

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{q}) = \int d^3 x' J(\mathbf{x}, \mathbf{x}') e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}'}$$

tem-se o hamiltoniano em uma forma simplificada:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - gS^z \sigma^z - g\sqrt{2S/N} \sum_{\mathbf{q}} \left(f(\mathbf{x}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{q}} \sigma^- + f^*(\mathbf{x}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \sigma^+ \right) \quad (5.39)$$

Agora calculamos a função de onda do elétron através da teoria de perturbações, sendo a perturbação providenciada pelo campo de mágnons:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - gS^z \sigma^z \quad (5.40)$$

$$H_I = -g\sqrt{2S/N} \sum_{\mathbf{q}} \left(f(\mathbf{x}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{q}} \sigma^- + f^*(\mathbf{x}, \mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^{\dagger} \sigma^+ \right) \quad (5.41)$$

O hamiltoniano de interação (5.41) produz transição entre os estados de mágnons com diferentes números de mágnons no espaço de Fock. A solução completa é um produto tensorial dos estados de mágnons com a função de onda do elétron. Os auto-estados que fazem ambos o hamiltoniano de mágnons (5.35) e (5.40) diagonais são $\{|\mathbf{k}, \sigma \rangle \otimes |n_{\mathbf{q}} \rangle\} = \{|\mathbf{k}, \sigma; n_{\mathbf{q}} \rangle\}$. Entretanto estamos interessados apenas em obter as funções de onda de elétrons e os estados de números de mágnons serão omitidos, i.e., podemos realizar uma média através da matriz densidade de mágnons. A teoria de perturbações em primeira ordem fornece

$$|\Psi^+ \rangle = |\Psi_{\uparrow} \rangle + \frac{\langle \Psi_{\downarrow} | H_I | \Psi_{\uparrow} \rangle}{E_{\uparrow} - E_{\downarrow}} |\Psi_{\downarrow} \rangle$$

$$|\Psi^- \rangle = |\Psi_{\downarrow} \rangle + \frac{\langle \Psi_{\uparrow} | H_I | \Psi_{\downarrow} \rangle}{E_{\downarrow} - E_{\uparrow}} |\Psi_{\uparrow} \rangle$$

sendo $E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = -2gS^z = -2g\Delta S$. Explicitamente temos:

$$|\Psi^+ \rangle = |\Psi_{\uparrow} \rangle + \frac{f(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}}}}{\sqrt{2S\Delta N}} |\Psi_{\downarrow} \rangle \quad (5.42)$$

$$|\Psi^- \rangle = |\Psi_{\downarrow} \rangle - \frac{f^*(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}}+1}}{\sqrt{2S\Delta N}} |\Psi_{\uparrow} \rangle \quad (5.43)$$

As funções (5.42) e (5.43) devem ser renormalizadas e são soluções válidas para (5.29) e (5.31). Para baixas temperaturas $n_{\mathbf{q}} \rightarrow 0$ e temos aproximadamente:

$$|\Psi^+ \rangle = |\Psi_{\uparrow} \rangle \quad (5.44)$$

$$|\Psi^- \rangle = |\Psi_{\downarrow} \rangle - \frac{f^*(\mathbf{q})}{\sqrt{2S\Delta N}} |\Psi_{\uparrow} \rangle \quad (5.45)$$

o que significa que o estado de spin para cima ($|\Psi_{\uparrow} \rangle$) não interage com o campo de mágnons enquanto o estado de spin para baixo ($|\Psi_{\downarrow} \rangle$) interage com o campo de mágnons pelo processo de emissão. Notemos portanto uma certa assimetria quanto a temperatura é o zero absoluto. Para temperaturas mais altas um número apreciável de mágnons se faz presente e tanto a emissão quanto a absorção de mágnons é permitida e as funções de onda são reescritas como segue

$$|\Psi^+ \rangle = \sin \alpha |\Psi_{\uparrow} \rangle + \cos \alpha e^{-i\phi} |\Psi_{\downarrow} \rangle \quad (5.46)$$

$$|\Psi^- \rangle = \cos \alpha |\Psi_{\uparrow} \rangle - \sin \alpha e^{-i\phi} |\Psi_{\downarrow} \rangle \quad (5.47)$$

Este caso tem sido ainda objeto de estudos, e podemos representar uma magnetização efetiva através de um ângulo α . Finalmente, o hamiltoniano de barreira (5.30) não tem interações de spin, sendo diagonal na base de σ_z e a solução mais simples escrita na forma abaixo:

$$\Psi = (A\chi_{\uparrow} + B\chi_{\downarrow})e^{\gamma z} + (C\chi_{\uparrow} + D\chi_{\downarrow})e^{-\gamma z} \quad (5.48)$$

onde $\gamma = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, $V_0 > E$.

Agora que temos as soluções gerais para os hamiltonianos (5.28) até (5.32), cada um deles representando uma das 5 regiões distintas, FM_I , TR_I , IS , TR_{II} e FM_{II} , necessitamos fazer as soluções Ψ e $d\Psi/dz$ contínuas nas interfaces. Isto será feito a seguir.

Obtenção dos coeficientes de tunelamento: a dependência com o spin

Para determinar os coeficientes de transmissão dependentes do spin para a estrutura *FM-IS-FM* o método das matrizes de transferência é o mais usual, considerando que na região *FM_I* a função de onda de elétron é composta por uma parte incidente e uma parte refletida $\Psi_1 = \Psi_{inc} + \Psi_{refl}$, obedecendo as formas (5.36) e (5.37):

$$\Psi_1 = (I_{\uparrow}e^{ik_{\uparrow}z} + R_{\uparrow}e^{-ik_{\uparrow}z})\chi_{\uparrow} + (I_{\downarrow}e^{ik_{\downarrow}z} + R_{\downarrow}e^{-ik_{\downarrow}z})\chi_{\downarrow} \quad (5.49)$$

I_{\uparrow} (I_{\downarrow}) representam as amplitudes de uma onda incidente com spin para cima (para baixo) e R_{\uparrow} (R_{\downarrow}), a amplitude das ondas refletidas com spin para cima (para baixo). A função de onda entre os dois ferromagnetos semi-infinitos é facilmente obtida e não será mostrada. A onda transmitida ao eletrodo *FM_{II}*, propagando para frente no eixo *z*-axis é escrita abaixo:

$$\Psi_t = T_{\uparrow}e^{ik'_{\uparrow}z}\chi_{\uparrow} + T_{\downarrow}e^{ik'_{\downarrow}z}\chi_{\downarrow} \quad (5.50)$$

sendo T_{\uparrow} e T_{\downarrow} as amplitudes de transmissão com spin para cima e spin para baixo, respectivamente. A equação de matriz de transferência é obtida fazendo a imposição de continuidade para as funções Ψ e suas derivadas primeiras $d\Psi/dz$ nas interfaces, e este procedimento resulta em

$$\begin{pmatrix} I_{\uparrow} \\ R_{\uparrow} \\ I_{\downarrow} \\ R_{\downarrow} \end{pmatrix} = M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 \begin{pmatrix} T_{\uparrow} \\ 0 \\ T_{\downarrow} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.51)$$

sendo as matrizes M_j , $j = 1, 2, \dots, 5$ definidas como segue:

$$M_1 = \begin{pmatrix} M_{1\uparrow}^{-1} & 0 \\ 0 & M_{1\downarrow}^{-1} \end{pmatrix} \quad (5.52)$$

sendo 0 uma matriz nula 2×2 e:

$$M_{1\uparrow} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{\uparrow}\delta} & e^{ik_{\uparrow}\delta} \\ ik_{\uparrow}e^{-ik_{\uparrow}\delta} & -ik_{\uparrow}e^{ik_{\uparrow}\delta} \end{pmatrix} \quad M_{1\downarrow} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{\downarrow}\delta} & e^{ik_{\downarrow}\delta} \\ ik_{\downarrow}e^{-ik_{\downarrow}\delta} & -ik_{\downarrow}e^{ik_{\downarrow}\delta} \end{pmatrix}$$

$$M_2 = \begin{pmatrix} b_1c_1A + b_2c_3B & b_1c_2A + b_2c_4B \\ b_3c_1A + b_4c_3B & b_3c_2A + b_4c_4B \end{pmatrix} \quad (5.53)$$

com

$$A = \begin{pmatrix} \cos(k_+\delta) & -(k_+)^{-1} \sin(k_+\delta) \\ k_+ \sin(k_+\delta) & \cos(k_+\delta) \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad B = \begin{pmatrix} \cos(k_-\delta) & -(k_-)^{-1} \sin(k_-\delta) \\ k_- \sin(k_-\delta) & \cos(k_-\delta) \end{pmatrix}$$

$$M_3 = \begin{pmatrix} C & 0 \\ 0 & C \end{pmatrix} \quad \text{sendo} \quad C = \begin{pmatrix} \cosh(\gamma d) & -\gamma^{-1} \sinh(\gamma d) \\ -\gamma \sinh(\gamma d) & \cosh(\gamma d) \end{pmatrix} \quad (5.54)$$

$$M_4 = \begin{pmatrix} b_1c_1A' + b_2c_3B' & b_1c_2A' + b_2c_4B' \\ b_3c_1A' + b_4c_3B' & b_3c_2A' + b_4c_4B' \end{pmatrix} \quad (5.55)$$

sendo

$$A = \begin{pmatrix} \cos(k'_+\delta) & -(k'_+)^{-1} \sin(k'_+\delta) \\ k'_+ \sin(k'_+\delta) & \cos(k'_+\delta) \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad B = \begin{pmatrix} \cos(k'_-\delta) & -(k'_-)^{-1} \sin(k'_-\delta) \\ k'_- \sin(k'_-\delta) & \cos(k'_-\delta) \end{pmatrix}$$

$$M_5 = \begin{pmatrix} M_{5\uparrow} & 0 \\ 0 & M_{5\downarrow} \end{pmatrix} \quad (5.56)$$

$$M_{5\uparrow} = \begin{pmatrix} e^{ik'_\uparrow(d+\delta)} & 0 \\ ik'_\uparrow e^{ik'_\uparrow(d+\delta)} & 0 \end{pmatrix} \quad M_{5\downarrow} = \begin{pmatrix} e^{ik'_\downarrow(d+\delta)} & 0 \\ ik'_\downarrow e^{ik'_\downarrow(d+\delta)} & 0 \end{pmatrix}$$

Os parâmetros b_i e c_i são coeficientes dependentes dos mágnons:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{N^+} & b_2 &= \frac{-f^*(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}+1}}}{N^-\sqrt{2N|\Delta|S}} \\ b_3 &= \frac{f(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}}}}{N^+\sqrt{2N|\Delta|S}} & b_4 &= \frac{1}{N^-} \end{aligned} \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned} c_1 &= N^+ \left(1 + \frac{|f(\mathbf{q})|^2\sqrt{n_{\mathbf{q}}(n_{\mathbf{q}+1})}}{2N|\Delta|S} \right)^{-1} & c_2 &= N^+ \left(\frac{\sqrt{2N|\Delta|S}}{f^*(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}+1}}} + \frac{f(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}}}}{\sqrt{2N|\Delta|S}} \right)^{-1} \\ c_3 &= N^- \left(\frac{f^*(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}+1}}}{\sqrt{2N|\Delta|S}} + \frac{\sqrt{2N|\Delta|S}}{f(\mathbf{q})\sqrt{n_{\mathbf{q}}}} \right)^{-1} & c_4 &= N^- \left(1 + \frac{|f(\mathbf{q})|^2\sqrt{n_{\mathbf{q}}(n_{\mathbf{q}+1})}}{2N|\Delta|S} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (5.58)$$

com $N^+ = \sqrt{1 + n_{\mathbf{q}}|f(\mathbf{q})|^2/(2N|\Delta|S)}$ e $N^- = \sqrt{1 + (n_{\mathbf{q}} + 1)|f(\mathbf{q})|^2/(2N|\Delta|S)}$.

A equação (5.51) permite-nos determinar T_\uparrow e T_\downarrow diretamente em termos das amplitudes incidentes I_\uparrow e I_\downarrow e dos elementos da matriz $M = [M_{ij}]$. É fácil mostrar que

$$T_\uparrow = \frac{M_{33}I_\uparrow - M_{13}I_\downarrow}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.59)$$

$$T_\downarrow = \frac{M_{11}I_\downarrow - M_{31}I_\uparrow}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.60)$$

mas agora nós iremos definir coeficientes mais apropriados considerando que a onda incidente é somente spin para cima ou somente spin para baixo o que significa que $I_\uparrow \neq 0$ e $I_\downarrow = 0$ no caso de incidência com spin para cima e $I_\uparrow = 0$ e $I_\downarrow \neq 0$ em caso contrário. Isto define novas amplitudes, conforme segue:

$$T_{\uparrow\uparrow} = \frac{T_\uparrow}{I_\uparrow} = \frac{M_{33}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.61)$$

$$T_{\uparrow\downarrow} = \frac{T_\downarrow}{I_\uparrow} = \frac{-M_{31}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.62)$$

$$T_{\downarrow\uparrow} = \frac{T_\uparrow}{I_\downarrow} = \frac{-M_{13}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.63)$$

$$T_{\downarrow\downarrow} = \frac{T_\downarrow}{I_\downarrow} = \frac{M_{11}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}} \quad (5.64)$$

O significado dos coeficientes (5.61) até (5.64) é dado da seguinte maneira: $T_{\uparrow\uparrow}$ é a amplitude de probabilidade para um elétron incidente com spin para cima ser transmitido através da barreira sem spin flip, enquanto que $T_{\uparrow\downarrow}$ é amplitude de probabilidade de um elétron com spin para cima seja transmitido para o lado direito rodando o spin. Analogamente segue a explicação para um elétron incidente com spin para baixo sendo as amplitudes dadas por $T_{\downarrow\uparrow}$ para girar o spin e $T_{\downarrow\downarrow}$ conservando o spin. As expressões exatas resultantes do que foi discutido acima são na verdade extremamente complicadas. Ao invés de mostrá-las nós iremos proceder fazendo a consideração de baixas temperaturas, onde $n_{\mathbf{q}} \rightarrow 0$ e simplificações são possíveis. Neste caso $b_3 = c_2 = c_3 = 0$, $b_1c_1 = b_4c_4 = 1$, $b_2c_4 = \alpha = -f^*(\mathbf{q})/\sqrt{2N|\Delta|S}$ e as matrizes M_2 e M_4 simplificam para as formas abaixo:

$$M_2 = \begin{pmatrix} A & \alpha B \\ 0 & B \end{pmatrix} \quad M_4 = \begin{pmatrix} A' & \alpha B' \\ 0 & B' \end{pmatrix} \quad (5.65)$$

Se consideramos mágnons de superfície apenas a dimensão δ deve ser pequena em comparação com a largura efetiva da barreira, e outra aproximação é possível, expandindo as matrizes A , A' , B , B' em $k\delta \rightarrow 0$. Como resultado final de $M = M_1 M_2 M_3 M_4 M_5$ temos:

$$M = \begin{pmatrix} M_{1\uparrow}^{-1} C M_{5\uparrow} & 2\alpha M_{1\uparrow}^{-1} C M_{5\downarrow} \\ 0 & M_{1\downarrow}^{-1} C M_{5\downarrow} \end{pmatrix} + \delta \begin{pmatrix} M_A C + C M_{A'} & \alpha(M_A + M_{B'})C + 2\alpha C M_{B'} \\ 0 & M_B C M_{B'} \end{pmatrix} + O(\delta^2) \quad (5.66)$$

sendo M_A , $M_{A'}$, M_B e $M_{B'}$ as matrizes residuais de A , A' , B e B' , respectivamente, devido à aproximação $k\delta \rightarrow 0$, e escritas explicitamente abaixo:

$$M_A = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ (k_+)^2 & 0 \end{pmatrix} \quad M_B = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ (k_-)^2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M_{A'} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ (k'_+)^2 & 0 \end{pmatrix} \quad M_{B'} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ (k'_-)^2 & 0 \end{pmatrix}$$

Tomando os primeiros termos, i.e., negligenciando o termo em δ nos deixa com:

$$M_{11} = \frac{1}{2} e^{ik'_\uparrow} \left[\left(1 + \frac{k'_\uparrow}{k_\uparrow} \right) \cosh(\gamma d) + i \left(\frac{\gamma}{k_\uparrow} - \frac{k'_\uparrow}{\gamma} \right) \sinh(\gamma d) \right]$$

$$M_{13} = \alpha e^{ik'_\downarrow} \left[\left(1 + \frac{k'_\downarrow}{k_\uparrow} \right) \cosh(\gamma d) + i \left(\frac{\gamma}{k_\uparrow} - \frac{k'_\downarrow}{\gamma} \right) \sinh(\gamma d) \right]$$

$$M_{31} = 0$$

$$M_{33} = \frac{1}{2} e^{ik'_\downarrow} \left[\left(1 + \frac{k'_\downarrow}{k_\downarrow} \right) \cosh(\gamma d) + i \left(\frac{\gamma}{k_\downarrow} - \frac{k'_\downarrow}{\gamma} \right) \sinh(\gamma d) \right]$$

As amplitudes de transmissão podem ser agora calculados através das fórmulas (5.61) a (5.64). O resultado para as probabilidades de transmissão são mostrados abaixo:

$$|T_{\uparrow\uparrow}|^2 = \frac{4}{\left(1 + \frac{k'_\uparrow}{k_\uparrow} \right)^2 + \left(\frac{(k_\uparrow^2 + \gamma^2)(k'_\uparrow{}^2 + \gamma^2)}{k_\uparrow^2 \gamma^2} \right) \sinh^2(\gamma d)} \quad (5.67)$$

$$|T_{\uparrow\downarrow}|^2 = 0 \quad (5.68)$$

$$|T_{\downarrow\uparrow}|^2 = \frac{|f(\mathbf{q})|^2 |T_{\uparrow\uparrow}|^2 |T_{\downarrow\downarrow}|^2}{2N|\Delta|S} \left(\left(1 + \frac{k'_\downarrow}{k_\uparrow} \right)^2 + \left(\frac{(k_\uparrow^2 + \gamma^2)(k'_\downarrow{}^2 + \gamma^2)}{k_\uparrow^2 \gamma^2} \right) \sinh^2(\gamma d) \right) \quad (5.69)$$

$$|T_{\downarrow\downarrow}|^2 = \frac{4}{\left(1 + \frac{k'_\downarrow}{k_\downarrow} \right)^2 + \left(\frac{(k_\downarrow^2 + \gamma^2)(k'_\downarrow{}^2 + \gamma^2)}{k_\downarrow^2 \gamma^2} \right) \sinh^2(\gamma d)} \quad (5.70)$$

As equações acima estão em absoluta concordância com o que é esperado intuitivamente. Em baixas temperaturas, somente emissão de mágnons é possível, e por esta razão $|T_{\uparrow\downarrow}|^2 = 0$ é requerido. A probabilidade de tunelamento direto, sem girar o spin, é aquela obtida para uma partícula de spin 0 em uma barreira assimétrica enquanto que para o tunelamento assistido por mágnons, esta é proporcional

a uma função dependendo do acoplamento dos mágnons com elétrons $|f(\mathbf{q})|^2/2N|\Delta|S$. Considerando-se os termos de ordem maior em δ a probabilidade de transmissão com spin-flip será aumentada. Para voltagens baixas, podemos aproximar as expressões acima com $\gamma d \gg 1$ fornecendo:

$$|T_{\uparrow\uparrow}|^2 = \frac{16k_{\uparrow}^2\gamma^2}{(k_{\uparrow}^2 + \gamma^2)(k_{\uparrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d), \quad (5.71)$$

$$|T_{\uparrow\downarrow}|^2 = 0, \quad (5.72)$$

$$|T_{\downarrow\uparrow}|^2 = \frac{64|f(\mathbf{q})|^2}{2N|\Delta|S} \frac{k_{\downarrow}^2\gamma^2}{(k_{\downarrow}^2 + \gamma^2)(k_{\downarrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d), \quad (5.73)$$

$$|T_{\downarrow\downarrow}|^2 = \frac{16k_{\downarrow}^2\gamma^2}{(k_{\downarrow}^2 + \gamma^2)(k_{\downarrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d). \quad (5.74)$$

Facilmente podemos notar que os coeficientes de transmissão acima são produtos do coeficiente de tunelamento para uma partícula de spin zero, com uma função de acoplamento. Os termos corretivos podem ser encontrados resolvendo a matriz M diretamente sem nenhum tipo de aproximação. Podemos intuitivamente construir os coeficientes de transmissão para temperaturas mais altas, em primeira aproximação, onde o número de mágnons não é zero e a absorção pode ocorrer:

$$|T_{\uparrow\uparrow}|^2 = \frac{16k_{\uparrow}^2\gamma^2}{(k_{\uparrow}^2 + \gamma^2)(k_{\uparrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d), \quad (5.75)$$

$$|T_{\uparrow\downarrow}|^2 = \frac{4|f(\mathbf{q})|^2 n_{\mathbf{q}}}{2N|\Delta|S} \frac{16k_{\uparrow}^2\gamma^2}{(k_{\uparrow}^2 + \gamma^2)(k_{\uparrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d), \quad (5.76)$$

$$|T_{\downarrow\uparrow}|^2 = \frac{4|f(\mathbf{q})|^2 (n_{\mathbf{q}} + 1)}{2N|\Delta|S} \frac{16k_{\downarrow}^2\gamma^2}{(k_{\downarrow}^2 + \gamma^2)(k_{\downarrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d), \quad (5.77)$$

$$|T_{\downarrow\downarrow}|^2 = \frac{16k_{\downarrow}^2\gamma^2}{(k_{\downarrow}^2 + \gamma^2)(k_{\downarrow}'^2 + \gamma^2)} \exp(-2\gamma d). \quad (5.78)$$

De fato, com o aumento de temperatura, algumas correções aos coeficientes são necessárias, mas o resultado acima pode explicar as propriedades principais de transporte para uma junção de tunelamento magnética com boa precisão, e aqui justificamos os coeficientes de transmissão já utilizados anteriormente neste trabalho. Nós devemos lembrar que $f(\mathbf{q})$ é também função de \mathbf{k} e \mathbf{k}' , pesada pela integral de troca $J(x, x')$, a omissão é apenas por questão de conveniência. Outro modo de entender as fórmulas acima obtidas é escrever diagramas de Feynman para os processos mas estes não serão mostrados aqui. O elétron interage com o campo de mágnons e com a barreira. Em ordem zero em δ , o elétron interage com mágnons de superfície antes de ser transmitido ou é transmitido diretamente. A interação entre elétrons e o campo de mágnons é representado por uma função de acoplamento, enquanto que para o processo de transmissão direta este acoplamento é unitário. Nos processos envolvendo mágnons o momento total do sistema elétron-mágnon deve ser conservado. A interação com a barreira é sempre a mesma que para uma partícula de spin zero, sendo o acoplamento exatamente igual ao coeficiente de transmissão com o momentum incidente e transmitido apropriados. Outra importante observação tem que ser feita agora: somente a componente z do momentum total do elétron incidente e transmitido deve ser considerado. Devido à quantização do momentum transversal, a energia total do elétron deve ser pesada por alguma constante η fazendo $E_z = \eta E$.

Propriedades de Transporte da MTJ: O efeito da temperatura

Agora que demonstramos a obtenção dos coeficientes de transmissão dependentes de spin para uma MTJ típica, as principais características do transporte, como a condutância serão obtidas tomando em conta o efeito da temperatura. A corrente total que passa através da junção é simplesmente

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int d\epsilon \sum_{\sigma\sigma'} \left(T_{\sigma\sigma'}(\epsilon) N_{\sigma}^L(\epsilon - V) N_{\sigma'}^R(\epsilon) f_L(\epsilon - V) [1 - f_R(\epsilon)] - T_{\sigma'\sigma}(\epsilon) N_{\sigma}^L(\epsilon - V) N_{\sigma'}^R(\epsilon) f_R(\epsilon) [1 - f_L(\epsilon - V)] \right), \quad (5.79)$$

sendo $\epsilon = E - E_F$, E_F a energia de Fermi, $N_{\sigma}^{\alpha}(\epsilon)$ as densidades de estados de elétrons com spin σ , $\alpha = (R, L)$ denotam o eletrodo, e $f(\epsilon) = (\exp[\frac{\epsilon}{k_B T}] + 1)^{-1}$ é a distribuição de Fermi-Dirac, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. Novamente utilizaremos $R = G^{-1}$, onde $G = dI/dV$. A magnetorresistência é simplesmente dada por $\frac{\Delta R}{R} = (R_{AP} - R_P)/R_{AP}$.

No regime de baixas voltagens, utilizamos a mesma expansão das densidades de estados em séries de Taylor próximo ao nível de Fermi, como anteriormente neste Capítulo, e tomamos os parâmetros (??) em consideração, sendo mostrados novamente abaixo

$$\begin{aligned} r &\equiv \left(\frac{N_M}{N_m} \right)_F, \\ \lambda &\equiv \left(\frac{dN_M/dE}{dN_m/dE} \right)_F, \\ \beta &\equiv \left(\frac{1}{N_m} \frac{dN_m}{dE} \right)_F, \end{aligned}$$

onde todas as quantidades calculadas ao nível de Fermi. A corrente total (5.79) pode ser decomposta em um termo conservando spin, que é a corrente direta, e outro envolvendo espalhamento por mágnons. A corrente direta, se pudermos aproximar as probabilidades de tunelamento em ambos os sentidos como sendo idênticas, é dada aproximadamente por

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^V d\epsilon \left(T_{\uparrow\uparrow}(\epsilon) N_{\uparrow}^L(\epsilon - V) N_{\uparrow}^R(\epsilon) + T_{\downarrow\downarrow}(\epsilon) N_{\downarrow}^L(\epsilon - V) N_{\downarrow}^R(\epsilon) \right). \quad (5.80)$$

O coeficiente de transmissão é escrito como em (5.75) e (5.78). Podemos substituir $k_{\sigma} = \sqrt{2me(\epsilon - \Delta_{\sigma})/\hbar^2}$ e $\gamma = \sqrt{2me(V_0 - \epsilon)/\hbar^2}$ simplificando para o caso $V_0 \gg \Delta_{\sigma}$:

$$\begin{aligned} T_{\uparrow\uparrow} &= \frac{16(\Delta_{\uparrow} + \eta\epsilon)}{V_0(1 + \frac{\Delta_{\uparrow} + \Delta'_{\uparrow}}{V_0})} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \exp\left[\frac{\eta\epsilon d}{\sqrt{V_0}}\right], \\ T_{\downarrow\downarrow} &= \frac{16(\Delta_{\downarrow} + \eta\epsilon)}{V_0(1 + \frac{\Delta_{\downarrow} + \Delta'_{\downarrow}}{V_0})} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \exp\left[\frac{\eta\epsilon d}{\sqrt{V_0}}\right], \end{aligned}$$

com a largura d em Angstroms e energias em eV . Conforme discutido anteriormente se $T_{\uparrow\uparrow} = T_{\downarrow\downarrow}$, então podemos calcular o parâmetro r através do valor experimental de $\Delta R/R$ a voltagem nula

$$r = \frac{1}{1 - \frac{\Delta R}{R}|_{V=0}} + \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\Delta R}{R}|_{V=0}\right)^2} - 1}, \quad (5.81)$$

não dependendo dos parâmetros da barreira. Tal expressão precisa ser modificada ligeiramente se $T_{\uparrow\uparrow} \neq T_{\downarrow\downarrow}$ para a expressão mostrada abaixo:

$$r \approx \frac{1 + \Delta_{\downarrow}/\Delta_{\uparrow}}{2(1 - \frac{\Delta R}{R}|_{V=0})} + \sqrt{\frac{(1 + \Delta_{\downarrow}/\Delta_{\uparrow})^2}{(1 - \frac{\Delta R}{R}|_{V=0})^2} - \frac{\Delta_{\downarrow}}{\Delta_{\uparrow}}}. \quad (5.82)$$

Consideremos entretando que $\Delta_{\downarrow}/\Delta_{\uparrow} \approx 1$ e o resultado final para a condutância direta em $T = 0^\circ$ K serão as expressões (??) e (??) para a configuração paralela e anti-paralela, respectivamente.

Avaliando agora o tunelamento assistido por mágnons, podemos explicar a anomalia de *zero bias* e o efeito da temperatura. Os coeficientes de tunelamento indireto são dados por:

$$T_{\uparrow\downarrow} = \rho(\omega, \epsilon) \frac{n(\omega)}{N|\Delta|S} \frac{16(\Delta_{\uparrow} + \eta\epsilon)}{V_0(1 + \frac{\Delta_{\uparrow} + \Delta'_{\downarrow}}{V_0})} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \exp[\frac{\eta\epsilon d}{\sqrt{V_0}}],$$

$$T_{\downarrow\uparrow} = \rho(\omega, \epsilon) \frac{n(\omega) + 1}{N|\Delta|S} \frac{16(\Delta_{\downarrow} + \eta\epsilon)}{V_0(1 + \frac{\Delta_{\downarrow} + \Delta'_{\uparrow}}{V_0})} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \exp[\frac{\eta\epsilon d}{\sqrt{V_0}}],$$

sendo $\rho(\omega, \epsilon) = 2|f(\omega, \epsilon)|^2 g(\omega)$ a densidade de estados de mágnons, $g(\omega)$ vem da Jacobiana da transformação na integral da variável \mathbf{q} para a variável ω , $n(\omega) = (\exp[\frac{\omega}{k_B T}] - 1)^{-1}$ é o número de mágnons, dado pela distribuição de Bose-Einstein, incluindo aí efeito de temperatura. As correntes de emissão e absorção de mágnons são escritas como segue:

$$I_{em} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int d\epsilon \int d\omega \left(T_{\downarrow\uparrow}(\epsilon) N_{\downarrow}^L(\epsilon - V + \omega) N_{\uparrow}^R(\epsilon) f_L(\epsilon - V + \omega) [1 - f_R(\epsilon)] - \right.$$

$$\left. - T_{\uparrow\downarrow}(\epsilon) N_{\uparrow}^L(\epsilon - V + \omega) N_{\downarrow}^R(\epsilon) f_R(\epsilon + V - \omega) [1 - f_L(\epsilon)] \right), \quad (5.83)$$

$$I_{abs} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int d\epsilon \int d\omega \left(T_{\uparrow\downarrow}(\epsilon) N_{\uparrow}^L(\epsilon - V + \omega) N_{\downarrow}^R(\epsilon) f_L(\epsilon - V + \omega) [1 - f_R(\epsilon)] - \right.$$

$$\left. - T_{\downarrow\uparrow}(\epsilon) N_{\downarrow}^L(\epsilon - V + \omega) N_{\uparrow}^R(\epsilon) f_R(\epsilon + V - \omega) [1 - f_L(\epsilon)] \right). \quad (5.84)$$

É bastante simples obter a condutância se considerarmos a distribuição de Fermi-Dirac ainda em forma de degrau, considerando a densidade de estados e coeficientes de tunelamento constantes no intervalo de integração, tomando a derivada da expressão com respeito a V . Considerando a densidade de estados de mágnons na forma $\rho(\omega) = a\omega^n \exp[-b(\omega - \omega_0)^m]$ nós obtemos em forma aproximada

$$G_{em} = \frac{32\pi e^2 a \Delta_{\downarrow}}{N|\Delta|S V_0} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \left(N_{\downarrow}^L(0) N_{\uparrow}^R(0) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta'_{\downarrow}}{\Delta_{\downarrow}} N_{\uparrow}^L(0) N_{\downarrow}^R(0) \right) \int_{\omega_c}^{V+k_B T} d\omega \omega^n \exp[-b(\omega - \omega_0)^m] \left(1 + \frac{1}{\exp[\frac{\omega}{k_B T}] - 1} \right), \quad (5.85)$$

$$G_{abs} = \frac{32\pi e^2 a \Delta_{\uparrow}}{N|\Delta|S V_0} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \left(N_{\downarrow}^L(0) N_{\uparrow}^R(0) + \right.$$

$$\left. + \frac{\Delta'_{\uparrow}}{\Delta_{\uparrow}} N_{\uparrow}^L(0) N_{\downarrow}^R(0) \right) \int_{\omega_c}^{V+k_B T} d\omega \omega^n \exp[-b(\omega - \omega_0)^m] \frac{1}{\exp[\frac{\omega}{k_B T}] - 1}. \quad (5.86)$$

Desse modo, a condutância total é dada pela soma $G = G_d + G_{em} + G_{abs}$ e a resistência diferencial é prontamente obtida ($R = G^{-1}$). Considerando por simplicidade que $n = 1$ e $m = 2$ na densidade

de estados de mágnons, e esse procedimento naturalmente inclui um corte no espectro de mágnons. Fazendo as definições abaixo

$$\Lambda_1(V) = \int_{\omega_c}^{V+k_B T} d\omega \omega \exp[-b(\omega - \omega_0)^2]$$

$$\Lambda_2(V) = \int_{\omega_c}^{V+k_B T} d\omega \omega \exp[-b(\omega - \omega_0)^2] \frac{1}{\exp[\frac{\omega}{k_B T}] - 1}$$

obtem-se

$$\Lambda_1(V) = \frac{1}{2b} \left(e^{-b(\omega_0 - \omega_c)^2} - e^{-b(V+k_B T - \omega_0)^2} \right) + \sqrt{\pi b} \omega_0 \text{Erf}[\sqrt{b}(V + k_B T - \omega_0)] + \text{Erf}[\sqrt{b}(\omega_0 - \omega_c)] \quad (5.87)$$

e

$$\Lambda_2(V) = \frac{k_B T \sqrt{b\pi}}{2b} \exp\left[\frac{1}{4b(k_B T)^2} - \frac{\omega_0}{k_B T}\right] \times$$

$$\times \left(\text{Erf}\left[\frac{1 + 2\sqrt{b}k_B T(V + k_B T - \omega_0)}{2\sqrt{b}k_B T}\right] - \text{Erf}\left[\frac{1 + 2\sqrt{b}k_B T(\omega_c - \omega_0)}{2\sqrt{b}k_B T}\right] \right) \quad (5.88)$$

onde $\text{Erf}(x)$ é a função erro, definida como segue:

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp[-t^2/2] dt$$

$\Lambda_2(V)$ é zero para $T = 0^\circ\text{K}$. Os produtos das densidades de estados são dados abaixo

$$W_P^1 \approx |N_m^F|^2 \left(\frac{\Delta_\downarrow}{\Delta_\uparrow} + \frac{\Delta'_\downarrow}{\Delta_\uparrow} \right) r \quad (5.89)$$

$$W_P^2 \approx |N_m^F|^2 \left(1 + \frac{\Delta_\downarrow + \Delta'_\uparrow + \Delta'_\downarrow}{\Delta_\uparrow} \right) r \quad (5.90)$$

$$W_{AP}^1 \approx |N_m^F|^2 \left(\frac{\Delta_\downarrow}{\Delta_\uparrow} + \frac{\Delta'_\downarrow}{\Delta_\uparrow} r^2 \right) \quad (5.91)$$

$$W_{AP}^2 \approx |N_m^F|^2 \left(1 + \frac{\Delta_\downarrow}{\Delta_\uparrow} + \frac{\Delta'_\uparrow + \Delta'_\downarrow}{\Delta_\uparrow} r^2 \right) \quad (5.92)$$

e então o resultado desejado é encontrado finalmente

$$G_{em}^P + G_{abs}^P = \frac{32\pi e a \Delta_\uparrow}{N|\Delta|SV_0} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \left(W_P^1 \Lambda_1(V) + W_P^2 \Lambda_2(V) \right) \quad (5.93)$$

$$G_{em}^{AP} + G_{abs}^{AP} = \frac{32\pi e a \Delta_\uparrow}{N|\Delta|SV_0} \exp[-1.024d\sqrt{V_0}] \left(W_{AP}^1 \Lambda_1(V) + W_{AP}^2 \Lambda_2(V) \right) \quad (5.94)$$

Na Fig. 5.7 nós mostramos a resistência obtida com as fórmulas acima para $T = 4.2^\circ\text{K}$ e para $T = 300^\circ\text{K}$. Os dados experimentais são para uma junção $Co/Al_2O_3/Co_{80}Fe_{20}$, conforme a Ref. [5.31]. Os seguintes parâmetros foram utilizados: $d = 1.0 \text{ nm}$, $V_0 = 3.0 \text{ eV}$, $N_m^F = 1.0$ em unidades normalizadas, $r = 2.21$, $\lambda = 0.1$, $\beta = 2.85$, e $\eta = 0.1$. O parâmetro $\frac{2a\Delta_\uparrow}{N|\Delta|S}$ atua como sendo a razão T^J/T^d na análise das seções anteriores, que tomamos como parâmetro de ajuste e nós utilizamos aqui $\frac{2a\Delta_\uparrow}{N|\Delta|S} = 1/35$. Os parâmetros da densidade de estados de mágnons são: $\omega_0 = 16\text{meV}$, $\omega_c = 4\text{meV}$ e $b = 500 \text{ eV}^{-2}$. A densidade de estados de mágnons não é da forma $\sqrt{\omega}$ como se poderia esperar para mágnons de superfície, entretanto, a densidade espectral dependente em ω elimina a divergência em

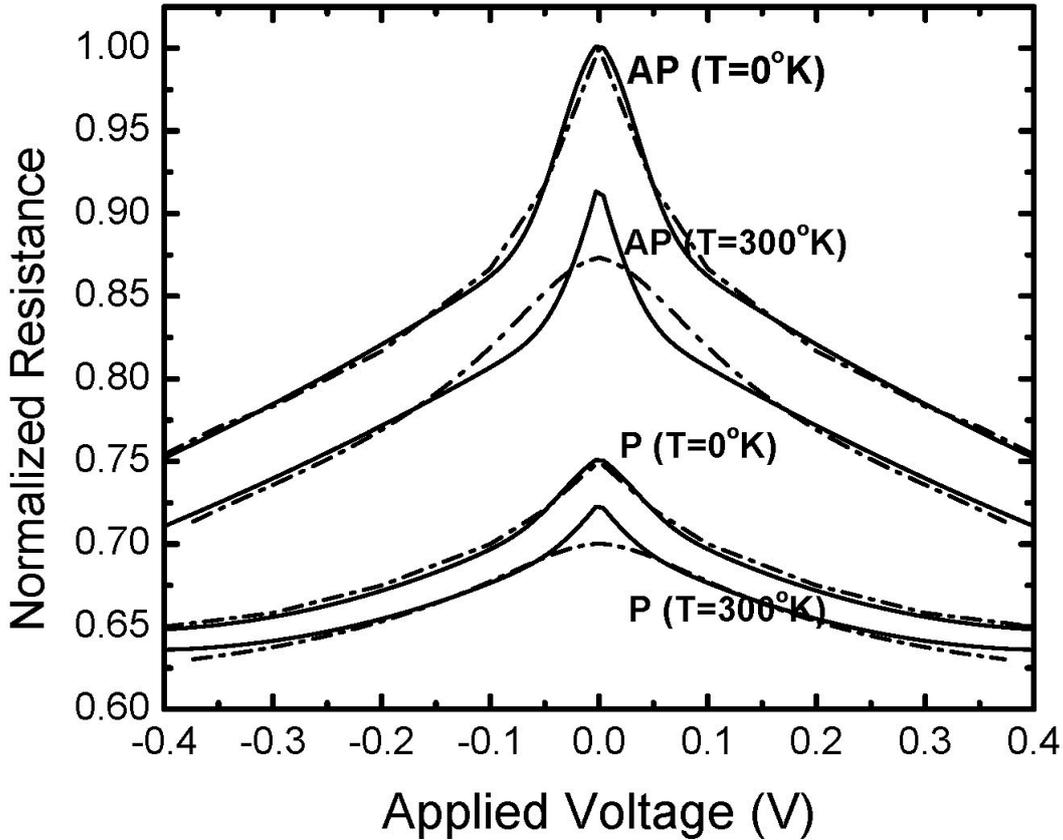


Figura 5.7: Resistência como função da voltagem e da temperatura para as configurações P e AP: resultados experimentais são as linhas pontilhadas retiradas das Refs. [5.31] e os cálculos teóricos (linha cheia) foram calculados com o seguinte conjunto de parâmetros: $d = 1.0 \text{ nm}$, $V_0 = 3.0 \text{ eV}$, $N_m^F = 1.0$ em unidades normalizadas, $r = 2.21$, $\lambda = 0.1$, $\beta = 2.85$, e $\eta = 0.1$, $\frac{2a\Delta_{\uparrow}}{N|\Delta|S} = 1/35$, $\omega_0 = 16\text{meV}$, $\omega_c = 4\text{meV}$ e $b = 500 \text{ eV}^{-2}$. Resistência é dada em unidades arbitrárias normalizada com relação ao pico.

$\omega = 0$ e poderíamos ter escolhido $\omega_c = 0$ para o corte inferior. O valor de ω_0 utilizado, que representa o pico, está em acordo com o valor experimental da Ref. [5.32]. As funções W^i são definidas como $W_P^1 = W_P^2/2 = 1.5|N_m^F|^2 r$ e $W_{AP}^1 = W_{AP}^2/2 = |N_m^F|^2(1.2 + 1.7r^2)$. A corrente direta para $T = 300^\circ \text{K}$ foi considerada idêntica àquela para $T = 0^\circ \text{K}$, apenas com um offset de voltagem equivalente ao potencial térmico ($V \approx V + k_B T$), o que significa que negligenciamos os efeitos de temperatura nas distribuições de Fermi-Dirac, como já mencionado anteriormente e os efeitos térmicos entraram sobretudo através dos processos com mágnons. É importante notar que a MR decresce com o aumento da temperatura ($\Delta R/R = 25\%$ a $T = 0^\circ \text{K}$ e $\Delta R/R = 20\%$ a $T = 300^\circ \text{K}$), conforme esperado, devido ao fato que, para o alinhamento AP a resistência decresce mais rapidamente que para o alinhamento P. Isto é uma consequência dos processos inelásticos envolvendo mágnons, que dependem do produto das bandas de spin majoritárias $N_M^F N_M^F$ para a configuração AP e do produto $N_m^F N_M^F$ para a configuração P. O comportamento global está bem explicado e a anomalia de *zero bias* tende a desaparecer com o acréscimo da temperatura. Isto seria muito mais evidente se tivéssemos incluído o efeito térmico na

função de Fermi-Dirac, conforme foi mostrado em [5.31].

5.2.3 Efeito de GMR em Nanocontatos

O estudo de nanocontatos ferromagnéticos está bem relatado na literatura corrente [5.19]-[5.29]. Nesta seção queremos apresentar um breve resumo acerca dos valores experimentais que tem sido observados atualmente referente à magnetorresistência de nanocontatos, bem como falar da forma construtiva de nanocontatos feitos mecanicamente e da configuração experimental utilizada. Para uma revisão recente acerca das técnicas e resultados mencionamos a referência [5.28]. A magnetorresistência balística exibe um escalonamento universal em contatos atômicos ou nanométricos. Considerando-se os dados experimentais para a condutância, encontra-se que, normalizando o valor da magnetocondutância com relação ao seu valor máximo, escalonando a condutância com relação à condutividade do material de volume, e fazendo o gráfico de MR em função da condutância escalonada, os dados seguem uma curva única que independe dos materiais que constituem o nanocontato [5.27]. Os resultados experimentais de Garcia concordam com a teoria que leva em conta espalhamento dependente de spin através de uma parede de domínio magnética. Valores grandes de magnetorresistência balística (BMR - do inglês, ballistic magnetoresistance) tem sido observados em nanocontatos ferromagneto-metal e semi-metais-óxidos. Muitos nanocontatos exibem a condutância quantizada, indicando que os nanocontatos menores consistem de apenas poucos átomos. O efeito magnetorresistivo em nanocontatos excede a GMR e a TMR a temperatura ambiente e tem aplicações potenciais em memórias não voláteis e cabeças de leitura de discos rígidos. García *et al.* tem observado valores de BMR acima de 300% e nanocontatos construídos mecanicamente, de vários metais ferromagnéticos e acima 700% em nanocontatos de Ni-Ni eletrodepositado [5.22]. Verluis et al. observaram valores de BMR de 540% em nanocontatos mecanicamente construídos de ferromagneto meio-metálico Fe_3O_4 , e mais recentemente valores de 3000% tem sido observados em nanocontatos Ni-Ni eletrodepositado. Apesar dos valores de pico da MR serem muito similares em todos os sistemas acima citados, o regime em que o máximo é atingido é muito diferente. Em nanocontatos mecanicamente formados entre metais, a máxima MR é encontrada para o quantum de condutância $G_0 = e^2/h$ (ou $R_0 = 12.9k\Omega$), sugerindo que o mecanismo dominante de transporte na nanoconstrução é balístico enquanto que para o nanocontato Fe_3O_4 o máximo é encontrado em altas resistências acima de $100k\Omega$ sugerindo que o tunelamento está envolvido.

A Ref. [5.27], de Garcia *et al.* apresenta observações de MR em vários tipos de nanocontatos como $CrO_2 - CrO_2$ e heterojunções $CrO_2 - Ni$. CrO_2 é um ferromagneto meio-metálico. Combinando todos os dados existentes na literatura mostrou-se que o valor de $\Delta G/G$ versus G (onde G é a condutância) colapsa em uma curva única, após escalamento apropriado da condutância. Portanto o mesmo mecanismo, i.e., transporte balístico através do nanocontato parece ser responsável pela BMR em diversos regimes de condutância, dos metais normais (Ni, Co, Fe) aos semi-metais (CrO_2), até um isolante (Fe_3O_4). Isto implica em uma universalidade do mecanismo de BMR indicando que o efeito pode ser observado em uma classe muito ampla de sistemas ferromagnéticos. Na Fig. 5.8 mostra-se o esquema experimental, com um nanocontato formado mecanicamente.

Nanocontatos podem ser formados mecanicamente utilizando um microposicionador para fazer o contato entre dois eletrodos de Ni com $2mm$ de diâmetro e extremidades adequadamente arredondadas e polidas. Para rigidez mecânica e minimizar efeitos térmicos e magnetoestrictivos, os eletrodos de Ni são colocados em um orifício perfurado através de um bloco de Teflon. A estabilidade mecânica deste sistema é um ponto crítico para os experimentais. Quanto ao problema da temperatura, o efeito de quantização da condutância pode ser observado à temperatura ambiente, de acordo com a literatura corrente [5.19]. Campos magnéticos acima de 150 Oe são aplicados separadamente aos eletrodos de

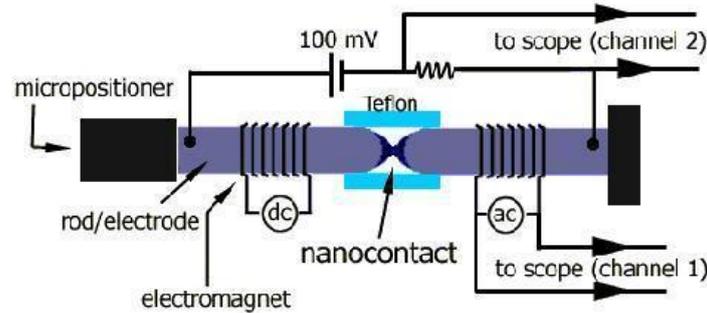


Figura 5.8: Esquema do aparato experimental.

Ni e governados por correntes AC ou DC. O campo magnético AC e a resistência são monitorados simultaneamente através de um osciloscópio digital com todas as medidas tomadas a temperatura ambiente e no ar. Experimentos em amostras magnéticas e não magnéticas são realizadas através do aparato da Fig. 5.8.

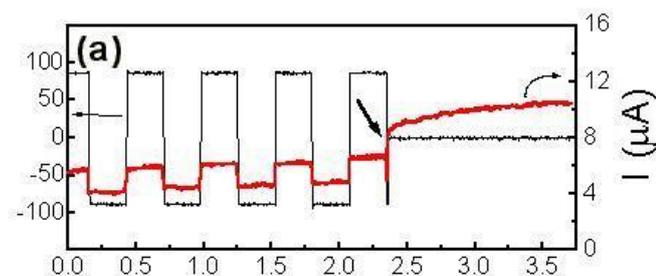


Figura 5.9: Dados típicos de magnetocondutância para um nanocontato $CrO_2 - CrO_2$ retirados da Ref. [78]. O desligamento do campo AC é indicado pela flecha.

Os dados de magnetocondutância típicos gravados em um osciloscópio digital são mostrados na Fig. 5.9. A linha fina indica o campo magnético aplicado a um dos eletrodos de Niquel. A linha grossa mostra a corrente através do nanocontato a uma voltagem de 100mV. Como podemos perceber, como um dos campos magnéticos é DC e o outro é AC, quando ambos estão em fase, ou seja, são paralelos, a corrente é maior, indicando que a resistência configuração paralela é menor (maior condutância), ao passo que quando os campos estão defasados de 180° , ou seja, na configuração anti-paralela, a corrente é menor indicando maior resistência (menor condutância). Observa-se que quando o campo AC é desligado o fenômeno desaparece, indicando que o espalhamento dependente do spin está presente.

Na Fig. 5.10 a MR normalizada como função da condutância do nanocontato normalizada pela resistividade do material é mostrada. Tal figura foi retirada do trabalho de Garcia, apenas para ilustrar o escalamento das propriedades de MR, ou seja, independente do material, todos seguem uma curva idêntica de MR em função da condutância, desde que adequadamente escalados. O pico da MR acontece quando apenas um canal contribui no transporte, ou seja, no quantum de condutância.

A análise do fenômeno de MR em um nanocontato através do formalismo de Landauer, para o transporte balístico foi realizada em [5.29]. Considere R_1 e R_2 são dois reservatórios ferromagnéticos

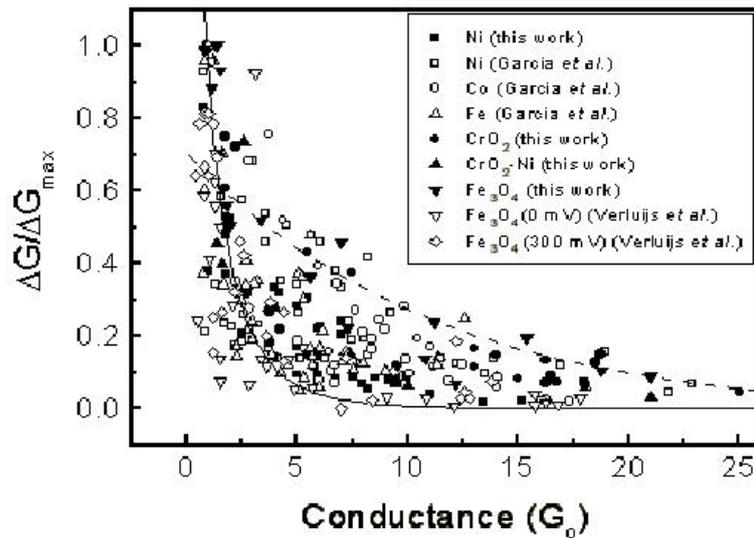


Figura 5.10: MR em função da condutância do nanocontato, normalizada pela resistividade do material, em relação à resistividade do Ni. O máximo valor de MR acontece em $G_0 = e^2/h$.

(eletrodos) entre os quais um nanofio é colocado (pode ser construído por tração de um *bulk* cilíndrico ferromagnético). Campos magnéticos externos são aplicados a cada eletrodo ao longo da direção z (que nós escolhemos para ser a mesma da orientação do nanofio modificam a estrutura de bandas dos reservatórios e determinam a distribuição de spin ao longo do nanofio impondo condições de contorno nas extremidades do nanofio, que interagem com os reservatórios R_1 e R_2 . O sistema constituído pelos dois reservatórios e o nanofio estará em uma configuração paralela (P) se o campo magnético aplicado tem o mesmo sentido em ambos os eletrodos e estará em uma configuração anti-paralela (AP) se o campo magnético aplicado a R_2 tem sentido oposto em relação ao do campo aplicado a R_1 . No esquema P as bandas de spin majoritárias e minoritárias são as mesmas em ambos os reservatórios. Em contrapartida, para o alinhamento AP a banda de spin majoritária em R_1 será a minoritária em R_2 . Por simplicidade consideramos que os elétrons d não participam da condução sendo responsáveis, principalmente, pelo hamiltoniano magnético do tipo Heisenberg-Ising para uma cadeia de spins com N sítios, conforme segue:

$$H_M = -J \sum_{i=1}^{N-1} S_i^z S_{i+1}^z - g \sum_{i=1}^N H_i^z S_i^z - h \sum_{i=1}^N (S_i^+ + S_i^-) \quad (5.95)$$

onde J é a energia de troca entre sítios vizinhos e g uma constante de acoplamento relativa ao campo magnético efetivo H_i^z e o spin local no nanofio. O campo magnético efetivo é proveniente da interação entre o nanofio e os reservatórios e pode ser muito maior em magnitude do que o campo aplicado externamente aos reservatórios. O campo externo é responsável pela magnetização dos eletrodos. Em termos clássicos, pode-se pensar em um campo externo H^z aplicado aos reservatórios orientando os domínios magnéticos do volume, sendo a magnetização resultante dada por $M^z = \chi H^z$, com χ da ordem de centenas ou milhares em eletrodos ferromagnéticos. Uma vez que a magnetização está estabelecida, o nanofio interage principalmente com a magnetização. O caso mais simples é considera que $H_i = 0$ exceto nos extremos do nanofio, com $|H_1| = |H_N| = M$ impondo as condições de contorno para o hamiltoniano magnético. O hamiltoniano (5.95) permite desse modo o cálculo da distribuição

de spin ao longo do nanofio, na ausência dos elétrons de condução.

Percebe-se facilmente que este hamiltoniano é não-diagonal na base de S^z devido ao termo h . Este termo não diagonal representa tanto o acoplamento entre as componentes transversais do spin, um campo magnético efetivo transversal proveniente do acoplamento spin-órbita para os orbitais d ou ainda um campo magnético transversal externamente aplicado (microondas por exemplo) que pode ser confinado à região do nanofio. A configuração P favorece o alinhamento de todos os spins enquanto que no esquema AP a existência de paredes de domínio é permitida ao longo do nanofio. Consideremos agora o hamiltoniano de elétrons de condução

$$H_e = \int d^3\mathbf{x} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \gamma \vec{H} \cdot \vec{\sigma} + V(z) \right) \Psi(\mathbf{x}) \quad (5.96)$$

sendo $\Psi(\mathbf{x})$ o campo fermiônico (destrói um elétron no ponto \mathbf{x}), $\mathbf{p}^2/2m$ o termo de energia cinética, $\gamma \vec{H} \cdot \vec{\sigma}$ o termo de Zeeman (o qual pode ser desprezado, em geral) e $V(z)$ a energia potencial devido ao potencial de rede superposto a uma voltagem aplicada. A interação entre spin eletrônico e a magnetização local é simplesmente a troca entre elétrons d e elétrons de condução

$$H_I = -\Delta \sum_i \int d^3\mathbf{x} \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \Psi(\mathbf{x}) \quad (5.97)$$

onde Δ é a energia de troca entre elétrons tipo s e d localizados, $\vec{\sigma}$ são as matrizes spin de Pauli e $\delta(\cdot)$ a função delta de Dirac. Expandimos agora $\Psi(\mathbf{x})$ em orbitais atômicos, considerando em cada átomo do nanofio apenas dois orbitais do tipo s , um para spin para cima (\uparrow) e outro para spin para baixo (\downarrow), como segue

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{x}) \xi_\sigma$$

sendo ξ_σ os spinores de Pauli e $\phi_{i\sigma}$ os orbitais atômicos do i -ésimo sítio com spin σ , e o resultado final é

$$H_e = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (5.98)$$

$$H_I = -\Delta \sum_{ijn} \zeta_{ijn} \left\{ c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} S_n^+ + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} S_n^- + \left(c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \right) S_n^z \right\} \quad (5.99)$$

sendo ϵ_i a energia intra-sítio, t_{ij} o parâmetro de hopping, $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) o operador de criação (aniquilação) de um elétron de condução com spin σ no i -ésimo sítio, ζ_{ijn} uma função determinada por orbitais atômicos e a superposição dos orbitais localizados em diferentes sítios. O modelo apresentado é simplesmente o modelo de Anderson para o transporte por hopping levando em conta o spin eletrônico em uma rede ferromagnética. Observando o hamiltoniano total, que é composto por (5.95), (5.98) e (5.99) pode-se facilmente concluir que a dinâmica do sistema é muito complicada devido à influência mútua entre magnetização e elétrons de condução, que são constantemente injetados no nanofio pelo potencial acelerador da voltagem aplicada externamente aos eletrodos. Os elétrons de condução carregam spin e interagem com a magnetização local. O hopping direto de um elétron com spin σ faz com que a carga líquida no i -ésimo sítio mude com o tempo, dando origem a um campo magnético efetivo dependente do tempo ao longo da direção z enquanto o hopping com spin-flip dá origem a um campo magnético transversal também dependente do tempo. Dessa maneira o hamiltoniano magnético (5.95) pode ser pensado como um hamiltoniano efetivo incluindo os campos magnéticos médios no tempo devido aos elétrons de condução e sua interação com os spins locais. Em um grande número de materiais e estruturas são os elétrons de condução mesmos os responsáveis pela interação de troca da forma

(5.95), sendo a troca entre sítios diferentes dada por uma integral de troca indireta providenciada pelos elétrons de condução. O parâmetro de troca J nesses casos é uma função periódica como no modelo RKKY [5.17].

O hamiltoniano total do sistema é $H = H_M + H_e + H_I$, entretanto o modelo acima é muito difícil de resolver de maneira analítica mesmo considerando $S = 1/2$ para o spin local, devido as interações entre elétrons localizados e de condução. Neste ponto nós iremos simplificar o modelo mencionado, considerando uma aproximação de *tight-binding* com parâmetro de hopping constante t . Fazemos também com que o spin-flip para elétrons de condução seja possível somente intra-sítio, considerando para isso $\zeta_{ijn} = 1$ para $i = j = n$ e sendo nulo caso contrário:

$$H_e = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + t \sum_{i,\sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) \quad (5.100)$$

$$H_I = -\Delta \sum_i \left\{ c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} S_i^+ + c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} S_i^- + \left(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right) S_i^z \right\} \quad (5.101)$$

De maneira auto-consistente podemos considerar campos efetivos atuando na magnetização local devido a influência de elétrons de condução enquanto que uma magnetização local efetiva age sobre os elétrons de condução. De fato, podemos decompor a base total $\{|\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N; n\sigma \rangle\}$ em uma base que diagonaliza o hamiltoniano magnético $\{|\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N \rangle\}$ e uma base para elétrons de condução $\{|n\sigma \rangle\}$ e a dimensionalidade e complexidade do problema se reduz. Se condições de contorno podem ser consideradas tais que fortemente determinam a magnetização local e que apenas um elétron por vez passa pelo fio a cada vez devido à forte repulsão de Coulomb tem-se:

$$H_M = -J \sum_{i=1}^{N-1} S_i^z S_{i+1}^z - g \sum_i (H_i^z + \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle / 2) S_i^z - \sum_{i=1}^N \left[(h + \Delta/2 \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle) S_i^+ + (h + \Delta/2 \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle) S_i^- \right] \quad (5.102)$$

$$H_0 = \sum_{i\sigma} (\varepsilon_i - \sigma \Delta \langle S_i^z \rangle / 2) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (5.103)$$

$$H_1 = t \sum_{i,\sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} \right) - \frac{\Delta}{2} \sum_i \left\{ c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} \langle S_i^+ \rangle + c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \langle S_i^- \rangle \right\} \quad (5.104)$$

$\langle . \rangle$ denotando a média com respeito à matriz densidade $\rho = \exp[-\beta H]/Z$ sendo Z a função de partição, $\beta = 1/k_B T$ e T a temperatura absoluta.

As médias dos operadores de elétrons tende a zero para voltagens próximas de zero e o problema simplifica para $T \rightarrow 0$ quando somente estados fundamentais são populados.

Na próxima Secção utilizaremos as expressões (5.102) até (5.104) para obter as propriedades de transporte principais de um nanofio no contexto da teoria de Landauer:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_i T_i$$

onde G é a condutância e T_i as probabilidades de transmissão do i -ésimo canal de condução.

Condutância e efeito de MR no contexto do formalismo de Landauer

Para a análise da condutância através do formalismo de Landauer precisamos inicialmente calcular a matriz de transição S , obtida por meio de uma equação de Dyson:

$$S = H_1 + H_1 G_0 S ,$$

onde $G_0 = 1/(\epsilon - \epsilon_0 + i\eta)$ é a função de Green de partícula livre, com $\eta \rightarrow 0$. As energias ϵ_0 são auto-valores de H_0 , H_1 é representado pela expressão (5.104) e os coeficientes de transmissão são $T_{ij} = |S_{ij}|^2 n_i n_j$ (n_i e n_j são as densidades de estados). A condutância de um eletrodo para outro é dada pela probabilidade de um elétron inicialmente no reservatório R_1 ser levado ao R_2 após o espalhamento no nanofio. Em outras palavras, o estado inicial do elétron de condução é $|1\sigma\rangle$ e nós esperamos que o estado final seja $|N\sigma'\rangle$. Dessa forma precisamos calcular a probabilidade de transição $|\langle N\sigma'|S|1\sigma\rangle|^2$ para obter a condutância, como segue:

$$G = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\sigma,\sigma'} |\langle N\sigma'|S|1\sigma\rangle|^2 n_\sigma n'_\sigma ,$$

sendo a expressão acima a fórmula de Landauer de dois terminais com $T_{\sigma,\sigma'} = |\langle N\sigma'|S|1\sigma\rangle|^2 n_\sigma^1 n_\sigma^2$. O termo n_σ^p é a densidade de estados para spin σ no reservatório p . Consideramos que a transmissão do reservatório para o nanofio é unitária. Para um nanofio constituído de N átomos o coeficiente de transmissão direta (sem spin-flip) é:

$$T_{\sigma,\sigma} = |t|^{2N-2} \left| \prod_{n=2}^{N-1} \frac{1}{\epsilon_\sigma - \epsilon_{n\sigma} + i\eta} \right|^2 n_\sigma^1 n_\sigma^2 , \quad (5.105)$$

enquanto que a transmissão com inversão de spin será

$$T_{-\sigma,\sigma} = |t|^{2N-2} |\Delta|^2 \left| \sum_{m=1}^N \prod_{n=2}^m \frac{1}{\epsilon_\sigma - \epsilon_{n\sigma} + i\eta} \left\langle \frac{1}{2} S_m^+ \right\rangle \prod_{q=m}^{N-1} \frac{1}{\epsilon_\sigma - \epsilon_{q,-\sigma} + i\eta} \right|^2 n_\sigma^1 n_{-\sigma}^2 . \quad (5.106)$$

O valor de $\epsilon_{n\sigma}$ depende da configuração. De (5.103) podemos concluir que a média do spin local influencia a energia local dos elétrons de condução, sendo o spin local dependente da configuração (o spin local é determinado pelas condições de contorno). Ainda, consideramos a banda de spin minoritário em R_1 dada por $n_\downarrow = n$ e a razão entre a banda majoritária e minoritária $n_\uparrow^1/n_\downarrow^1 = r$ constante para pequenas voltagens. Apresentamos abaixo as fórmulas gerais para a condutância em ambos os esquemas P e AP :

$$G_P = \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^{2N-2} n^2 \left[(r^2 + 1) A_P(\epsilon_\sigma) + 2r |\Delta|^2 B_P(\epsilon_\sigma) \right] \quad (5.107)$$

$$G_{AP} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^{2N-2} n^2 \left[(2r) A_{AP}(\epsilon_\sigma) + (r^2 + 1) |\Delta|^2 B_{AP}(\epsilon_\sigma) \right] \quad (5.108)$$

sendo as funções A_c e B_c definidas abaixo

$$A_c(\epsilon_\sigma) = \left| \prod_{n=2}^{N-1} \frac{1}{\sigma\Delta(1 - 2\langle S_n^z \rangle_c / 4 + i\eta)} \right|^2 \quad (5.109)$$

$$B_c(\epsilon_\sigma) = \frac{1}{4} \left| \sum_{m=1}^N \prod_{n=2}^m \frac{1}{\sigma\Delta(1 - 2\langle S_n^z \rangle_c / 4 + i\eta)} \langle S_m^+ \rangle_c \prod_{q=m}^{N-1} \frac{1}{\sigma\Delta(1 + 2\langle S_n^z \rangle_c / 4 + i\eta)} \right|^2 \quad (5.110)$$

c denotando a configuração, $c = P(AP)$ para paralela(anti-paralela). Nas definições acima as energias intra-sítio são $\epsilon_{n\sigma} = \epsilon_n - \sigma\Delta \langle S_n^z(c) \rangle / 2$ e a média dos operadores como S_n^z e S_m^+ são funções da configuração. As funções A_c e B_c se referem às transições virtuais que não conservam energia, entre estados intermediários entre os estados inicial e final.

Com (5.107)-(5.110) em mãos podemos obter o comportamento da condutância e da MR fazendo algumas considerações simples. Para medir a MR adotamos a definição utilizada por Garcia *et al.*,

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}}, \quad (5.111)$$

sendo G_P a condutância quando os campos magnéticos aplicados a R_1 e R_2 são paralelos, G_{AP} a condutância para o alinhamento anti-paralelo. Há dois casos admitindo uma análise bastante simples:

- 1- o nanofio longo, com $N \rightarrow \infty$, dimensão $2L$ e parâmetro de rede $a = 2L/N$. A magnetização é determinada por (5.102) e possibilita a existência de paredes de domínio de Bloch da forma $S_z = \frac{1}{2} \tanh(z/\lambda)$ no esquema AP , sendo λ a largura efetiva da parede;
- 2- o nanocontato realizado com $N = 2$ apenas. Neste caso a magnetização é facilmente obtível através de (5.102).

Para o primeiro caso, um nanofio de dimensão $2L$ e grande número de átomos N , temos as seguintes expressões:

$$B_P \approx 0,$$

$$A_{AP} \approx \left| \prod_{n=2}^{N-1} \frac{1}{\sigma\Delta(1 - \tanh(z_n/\lambda))/4 + i\eta} \right|^2,$$

$$B_{AP} \approx \frac{\kappa A_{AP}}{4|\Delta|^2 a^2} \left| \int_{-L}^L \operatorname{sech}\left(\frac{z}{\lambda}\right) dz \right|^2,$$

onde $a = 2L/N$ é a constante de rede, λ é a largura da parede de domínio formada no esquema AP e κ é um fator constante. Fazendo uso das expressões acima, a condutância nas configurações P e AP é mostrada abaixo:

$$G_P \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} (r^2 + 1) T_P \quad (5.112)$$

e

$$G_{AP} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} T_{AP} \left[(2r) + (r^2 + 1) |\Delta|^2 \frac{B_{AP}}{A_{AP}} \right], \quad (5.113)$$

com coeficiente de transmissão T_c definido como $T_c = |t|^{2N-2} n^2 A_c$, $c = (P, AP)$. A MR é escrita da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{r^2 + 1}{2r} \frac{T_P}{T_{AP}} \left(1 - \frac{r^2 + 1}{2r} |\Delta|^2 \frac{B_{AP}}{A_{AP}} \right) - 1 \quad (5.114)$$

Definindo a relação $T_P/T_{AP} = \gamma \geq 1$ e avaliando expressão para B_{AP} encontramos

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{r^2 + 1}{2r} \gamma \left(1 - \frac{r^2 + 1}{2r} \kappa \frac{4\lambda^2}{a^2} \left| \operatorname{ArcTan} \left[\operatorname{Tanh} \left(\frac{L}{2\lambda} \right) \right] \right|^2 \right) - 1. \quad (5.115)$$

Considerando a situação física, onde a MR é, em geral, positiva, aproximamos o parâmetro κ pela expressão abaixo:

$$\kappa \approx \frac{2r}{r^2 + 1} \left(1 - \frac{2r}{r^2 + 1} \right) \frac{13a^2}{\pi^2 L^2}$$

e a MR é portanto dada por

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{r^2 + 1}{2r} \gamma \left[1 - \left(1 - \frac{2r}{r^2 + 1} \right) \frac{52\lambda^2}{\pi^2 L^2} \left| \text{ArcTan} \left[\text{Tanh} \left(\frac{L}{2\lambda} \right) \right] \right|^2 \right] - 1. \quad (5.116)$$

Das expressões acima para a MR podemos concluir o seguinte:

- i) a MR obtida através de (5.116) é sempre positiva, mesmo para $r \approx 1$. Nesta situação os reservatórios são não-magnéticos e $r \rightarrow 1$, então temos $\Delta G/G \approx \gamma - 1$, que é um valor negligenciável pois $\gamma \approx 1$ para reservatórios não magnéticos. Portanto, para obtenção de valores de magnetorresistência consideráveis é necessário que os reservatórios apresentem grande polarização de spin, isto é, $r > 1$;
- ii) a largura da parede de domínio λ tem valor máximo da ordem de L . Entretanto uma importante condição para obtenção de valores apreciáveis de MR é que $\lambda \ll L$, o que significa que λ não pode ser maior do que umas poucas constantes de rede. Quando $\lambda \rightarrow L$ a magnitude da MR torna-se desprezível, e outra vez é da ordem de $\gamma - 1$.

Para obter valores significativos de MR é necessário que $L \gg \lambda$, correspondendo portanto ao regime balístico de transporte discutido nas Refs. [5.21]. Quando $\lambda \approx L$ o elétron de condução pode seguir adiabaticamente a magnetização local, sendo o efeito de MR negligenciável. Também os reservatórios devem ser magnéticos, permitindo alta polarização das bandas de spin, o que corresponde a $r \gg 1$. O fator γ relaciona a transmissão direta na configuração paralela com a transmissão direta da configuração anti-paralela e sempre é maior que a unidade. Considerando que $\lambda \ll L$ na expressão (5.116) nós obtemos

$$\frac{\Delta G}{G} \approx \frac{r^2 + 1}{2r} \gamma \left[1 - \left(1 - \frac{2r}{r^2 + 1} \right) \frac{\pi\lambda^2}{L^2} \right] - 1, \quad (5.117)$$

e podemos claramente ver que na expressão acima quanto menor a largura da parede de domínio λ , maior é o valor da MR.

O outro limite a ser discutido é quando $N = 2$, caracterizando um nanocontato simples. A solução de (5.102) é determinada através da teoria de perturbação, sendo que o resultado final está escrito abaixo:

$$|P\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu\nu}{2\mu+4}\right)^2}} \left(|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\mu\nu}{2\mu+4} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right), \quad (5.118)$$

$$|AP\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu\nu}{2\mu-4}\right)^2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle + \frac{\mu\nu}{2\mu-4} (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \right), \quad (5.119)$$

com

$$\mu = \frac{4gM}{\hbar J} \quad \text{e} \quad \nu = \frac{\hbar}{M}. \quad (5.120)$$

O auto-estado $|P\rangle$ ($|AP\rangle$) representa a magnetização no nanocontato para o estado fundamental na configuração P (AP). O parâmetro μ é a razão entre a interação do nanocontato com os eletrodos (gM) e a interação de troca entre os sítios vizinhos ($\hbar J$), enquanto ν é a razão entre o campo magnético transversal efetivo \hbar e o módulo da magnetização efetiva dos eletrodos M . A média do operador S^+ é dependente do esquema de alinhamento,

$$\langle S^+ \rangle_c = \frac{x_c}{1 + x_c^2} \quad (5.121)$$

com

$$x_P = \frac{\mu\nu}{2\mu + 4} \quad (5.122)$$

e

$$x_{AP} = \frac{\mu\nu}{2\mu - 4}. \quad (5.123)$$

Para o nanocontato, $N = 2$, nós temos $A_P = A_{AP} = 1$ e a separação de energia de elétrons de condução com spin para cima e spin para baixo da ordem de Δ . Então, nós encontraremos:

$$G_P \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^2 n^2 (r^2 + 1 + 2r|\Delta|^2 B_P), \quad (5.124)$$

$$G_{AP} \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^2 n^2 (2r + (r^2 + 1)|\Delta|^2 B_{AP}), \quad (5.125)$$

sendo B_P e B_{AP} dados por

$$B_P = \frac{1}{4} |\langle S^+ \rangle_P|^2 \left| \frac{2i\eta - \Delta/2}{i\eta(-\Delta/2 + i\eta)} \right|^2 \quad (5.126)$$

e

$$B_{AP} = \frac{1}{4} |\langle S^+ \rangle_{AP}|^2 \left| \frac{2}{-\Delta/2 + i\eta} \right|^2. \quad (5.127)$$

De fato, o parâmetro $\eta = \hbar/\tau$ está relacionado ao tempo de decaimento τ e podemos considerar que $\eta \approx \Delta$ para obter:

$$G_P \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^2 n^2 \left(r^2 + 1 + \frac{17}{10} r \frac{x_P^2}{(1+x_P^2)^2} \right), \quad (5.128)$$

$$G_{AP} \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t|^2 n^2 \left(2r + \frac{4}{5} (r^2 + 1) \frac{x_{AP}^2}{(1+x_{AP}^2)^2} \right), \quad (5.129)$$

Para a MR temos o seguinte:

$$\frac{\Delta G}{G}(N=2) = \frac{r^2 + 1 + \frac{17}{10} r \frac{x_P^2}{(1+x_P^2)^2}}{2r + \frac{4}{5} (r^2 + 1) \frac{x_{AP}^2}{(1+x_{AP}^2)^2}} - 1. \quad (5.130)$$

A razão entre as densidades de estados, r , é relacionada com a polarização de spin $\Gamma = (r-1)/(r+1)$. Uma polarização de 81% corresponde a $r = 10$ (Cobalto por exemplo). Utilizando as expressões acima, nosso modelo teórico utiliza poucos parâmetros livres, r , μ e ν , para determinar o valor de MR, sendo o parâmetro de hopping t responsável apenas pela escala da condutância. Adotando, como exemplo prático, $r = 10$, $\mu = 4$ e $\nu = 0.33$ obtemos $\Delta G/G \approx 260\%$, que é um valor compatível com os dados experimentais de Garcia ($\sim 225\%$) para um contato Co-Co. De fato, a interação entre átomos constituintes do nanocontato e o reservatório tem origem em um acoplamento de troca entre os átomos do nanocontato e átomos vizinhos localizados nos reservatórios, por isso podemos considerar que gM e $\hbar J$ são da mesma ordem de magnitude ($gM \sim \hbar J \longleftrightarrow \mu \sim 4$). O parâmetro ν relaciona o campo magnético transversal efetivo (providenciado por acoplamento spin-órbita e interação de troca transversais) e módulo da magnetização longitudinal M , sendo o último forte o bastante para forçar condições de contorno de spin ao nanocontato. Então podemos considerar que $\nu < 1$ (escolhemos $\nu = 0.33$). Obviamente ν depende do formato dos orbitais, e por isso do material que constitui o nanocontato. Com algumas aproximações, a expressão (5.130) corresponde ao caso de MR balística discutido na Ref. [5.21]. Os parâmetros r , μ e ν são dependentes do material do nanocontato e então nós podemos explicar os dados experimentais mostrados em [5.21] variando aqueles parâmetros adequadamente.

Para um contato nanométrico, entretanto, a energia de separação entre os canais de spin pode ser maior do que a voltagem externa aplicada (em metais a energia de troca pode ser da ordem de 0.2–0.3 eV e o regime de baixas voltagens corresponde a $|V| < 0.1$ V) e é possível que a banda de spin minoritário esteja fechada no processo de condução. Neste caso o nanocontato comporta-se como se $r \rightarrow \infty$ e $n \rightarrow 0$, sendo o produto rn um valor finito, mesmo que a polarização de spin dos reservatórios Γ tenha um valor moderado (podemos considerar que r refira-se apenas à região do contato, não aos reservatórios). A condutância do nanocontato em ambas as configurações se reduz a

$$G_P \approx \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t_0|^2, \quad (5.131)$$

$$G_{AP} \approx \frac{4}{5} \frac{e^2}{2\pi\hbar} |t_0|^2 \frac{x_{AP}^2}{(1+x_{AP}^2)^2}, \quad (5.132)$$

com $|t_0|^2 = r^2 n^2 |t|^2$. A MR simplifica-se, resultando em:

$$\frac{\Delta G}{G}(N=2) = \frac{5}{4} \frac{(1+x_{AP}^2)^2}{x_{AP}^2} - 1. \quad (5.133)$$

Observando a expressão acima podemos concluir que se o processo de spin-flip não é permitido o valor de MR diverge, ou seja, tende a infinito. De fato temos $MR \gg 1$ mas permanecendo um valor finito devido ao princípio de incerteza de Heisenberg, que sempre permite processos de spin-flip. Utilizando (5.133), $\mu = 4$ e $\nu = 0.2$ encontramos $\Delta G/G = 3280\%$. O parâmetro ν mede a interação efetiva entre as componentes transversais de spin, permitindo o spin-flip, e quando este vai para zero, a MR vai para infinito como consequência do fechamento do canal de spin-flip na configuração AP, no caso em que $r \rightarrow \infty$. Em experimentos muito recentes valores de MR na faixa de 3000–4000% tem sido observadas em contatos de Ni e nossos resultados concordam com aqueles obtidos em [5.30]. Entretanto o modelo teórico aqui construído é baseado num Hamiltoniano de spin de Heisenberg-Ising e no transporte de Anderson, enquanto a teoria descrita na Ref. [5.30] baseia-se na equação de Schroedinger na presença do potencial de parede de domínio do tipo Bloch, que é um modelo quase-clássico. A maior vantagem de utilizar nosso modelo é que permite o estudo de flutuações quânticas da condutância. Aqui consideramos os valores médios dos operadores S^z e S^+ para explicar as médias das propriedades de transporte. Entretanto, como dito anteriormente, o elétron de condução interagindo com a magnetização local pode excitar paredes quânticas ou fazê-las se mover, modificando as propriedades de transporte do canal de condução para outro elétron. A interação entre a magnetização e elétrons de condução produzindo flutuações quânticas da MR e da condutância pode ser estudada através do nosso modelo. A dinâmica temporal de um nanofio é a possível responsável pelas flutuações quânticas em estruturas ferromagnéticas.

5.3 Correntes de Spin, Torque de Transferência de Spin e Efeito Hall de Spin

A Invariância Local $SU(2)$ é uma simetria fundamental da teoria de Pauli-Schroedinger para um spinor de Pauli, onde \mathbf{E} e \mathbf{B} aparecem como campos de gauge não-abelianos. A aplicação do teorema de Noether, cujos passos detalhados vamos omitir, para uma transformação de gauge infinitesimal da

forma $\delta\psi = -i(\vec{\sigma} \cdot \vec{\Lambda}/2)\psi$ resulta na seguinte corrente conservada

$$\vec{\mathbf{J}}_0 = \psi^\dagger \vec{\sigma} \psi , \quad (5.134)$$

$$\vec{\mathbf{J}}_i = \frac{-i}{2m} [\psi^\dagger \vec{\sigma} \partial_i \psi - (\partial_i \psi^\dagger) \vec{\sigma} \psi] + \frac{g}{m} \psi^\dagger \mathbf{W}_i \psi = \quad (5.135)$$

$$= \vec{\mathbf{J}}_i^S + \frac{g}{m} \psi^\dagger \mathbf{W}_i \psi , \quad (5.136)$$

sendo a definição

$$\vec{\mathbf{J}}_i^S \equiv \frac{-i}{2m} [\psi^\dagger \vec{\sigma} \partial_i \psi - (\partial_i \psi^\dagger) \vec{\sigma} \psi] . \quad (5.137)$$

Uma Referência onde se encontram os resultados desta Seção é [5.34]. A equação de conservação covariante

$$D_\mu \mathbf{J}^\mu = 0 ,$$

pode ser expressa em termos de derivadas ordinárias:

$$\frac{\partial \vec{\mathbf{J}}_0}{\partial t} + \partial_i \vec{\mathbf{J}}_i^S = 2g \vec{\mathbf{J}}_0 \times \vec{\mathbf{B}} - \frac{g}{2m} \nabla \times (\psi^\dagger \vec{\mathbf{E}} \psi) - \quad (5.138)$$

$$-i \frac{g}{2m} \psi^\dagger [\vec{\mathbf{E}} \times (\vec{\nabla} - \vec{\nabla})] \times \vec{\sigma} \psi . \quad (5.139)$$

A equação acima é a equação de spin-torque e inclui os termos de spin-torque, efeito Hall de spin, etc... Na ausência de campos eletromagnéticos o lado esquerdo representa a continuidade das correntes de spin:

$$\frac{\partial \vec{\mathbf{J}}_0}{\partial t} + \partial_i \vec{\mathbf{J}}_i^S = 0$$

O primeiro termo do lado direito é o conhecido termo de torque

$$\vec{\Gamma}_B = 2g \vec{\mathbf{J}}_0 \times \vec{\mathbf{B}}$$

O segundo termo

$$\frac{g}{2m} \nabla \times (\psi^\dagger \vec{\mathbf{E}} \psi) = \frac{g}{2m} \left[\nabla(\rho_e) \times \mathbf{E} - \rho_e \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right]$$

representa um torque devido a flutuações locais da densidade de carga + um termo que depende da variação temporal do campo magnético. O terceiro termo merece atenção pois corresponde ao efeito Hall de spin.

$$\vec{\Gamma}_H = -i \frac{g}{2m} \psi^\dagger [\vec{\mathbf{E}} \times (\vec{\nabla} - \vec{\nabla})] \times \vec{\sigma} \psi \propto (\vec{\mathbf{E}} \times \mathbf{j}) \times \vec{\sigma} .$$

Para fins de comparação vamos considerar primeiro o efeito Hall Convencional, ilustrado na Figura 5.3:

A densidade corrente na direção y é dada por

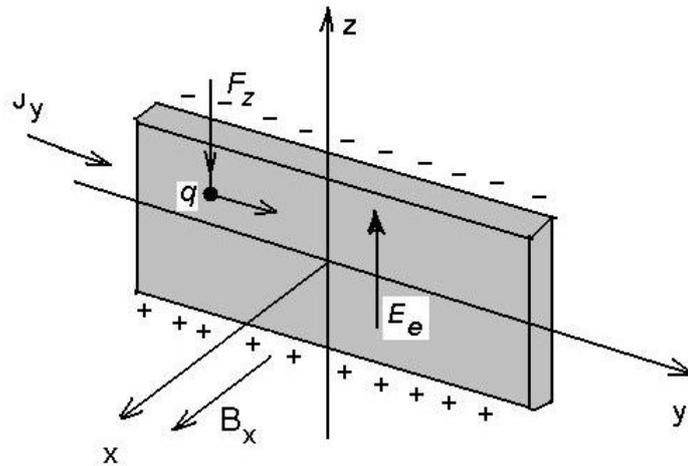
$$J_y = nqv_y ,$$

sendo a força magnética orientada ao longo do eixo z dado por

$$F_z = -qv_y B_x \sim \mathbf{j} \times \mathbf{B} = nq\mathbf{v} \times \mathbf{B} ,$$

que resulta em um campo elétrico efetivo da forma:

$$E_z = -v_y B_x .$$



A tendência do sistema de cargas é: $+q \downarrow$ e $-q \uparrow$. Devido ao acúmulo surge um campo E_e em oposição a E_z . Dessa forma uma diferença de potencial pode ser medida entre as duas superfícies:

$$V = \pm v_y B_x d .$$

O efeito Hall permite inferir a densidade de portadores de carga, uma vez que podemos conhecer a densidade de corrente J_y e o campo magnético aplicado. Define-se o coeficiente Hall da seguinte maneira:

$$R_H = \frac{E_z}{J_y B_x} = -\frac{1}{nq} .$$

Agora vamos considerar o efeito análogo para o spin, denominado Efeito Hall de spin, ilustrado na Figura 5.11. Da definição de corrente de spin:

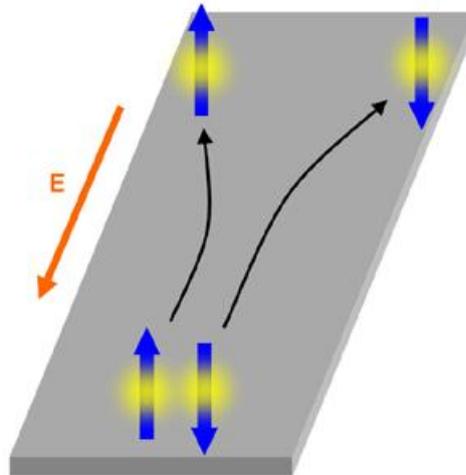


Figura 5.11: Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Science Express 1105514 (2004)

$$\mathbf{J}_i = \vec{\mathbf{J}}_i^S + \frac{g}{m} \psi^\dagger \mathbf{W}_i \psi = \vec{\mathbf{J}}_i^S + \frac{g}{2m} \varepsilon_{ijk} E_j \psi^\dagger \psi \hat{\mathbf{a}}_k$$

temos uma corrente de spin na forma:

$$J_y^z(E) = -\frac{g}{2m} \psi^\dagger \psi E_x .$$

Uma corrente de spin polarizada interage com o campo elétrico \mathbf{E} :

$$\vec{\Gamma}_H = -i \frac{g}{2m} \psi^\dagger [\vec{\mathbf{E}} \times (\vec{\nabla} - \vec{\nabla})] \times \vec{\sigma} \psi \sim (\vec{\mathbf{E}} \times \mathbf{j}) \times \vec{\sigma} .$$

onde

$$\mathbf{j} = - (i/2m) [\psi^\dagger \nabla \psi - (\nabla \psi^\dagger) \psi] \sim \rho_e \mathbf{v}$$

Spins diferentes sofrem torques em direções diferentes. A interação entre o campo elétrico e a corrente elétrica produz acúmulo de spin nas bordas do material.

$$\frac{\partial \vec{\sigma}}{\partial t} = -g \vec{\sigma} \times (\mathbf{v} \times \mathbf{E})$$

Uma corrente polarizada em spin apresenta mais elétrons de spin up do que de spin down. Pelo efeito Hall de spin os dois spins separam-se indo acumular-se nas interfaces. Como a diferença de spin corresponde também à uma diferença de cargas devido ao fato de que os elétrons carregam cargas também, induz-se uma diferença de potencial devido ao efeito Hall de spin. A referência [5.35] discute o efeito, e a Figura 5.12 mostra um esquema do aparato experimental utilizado.

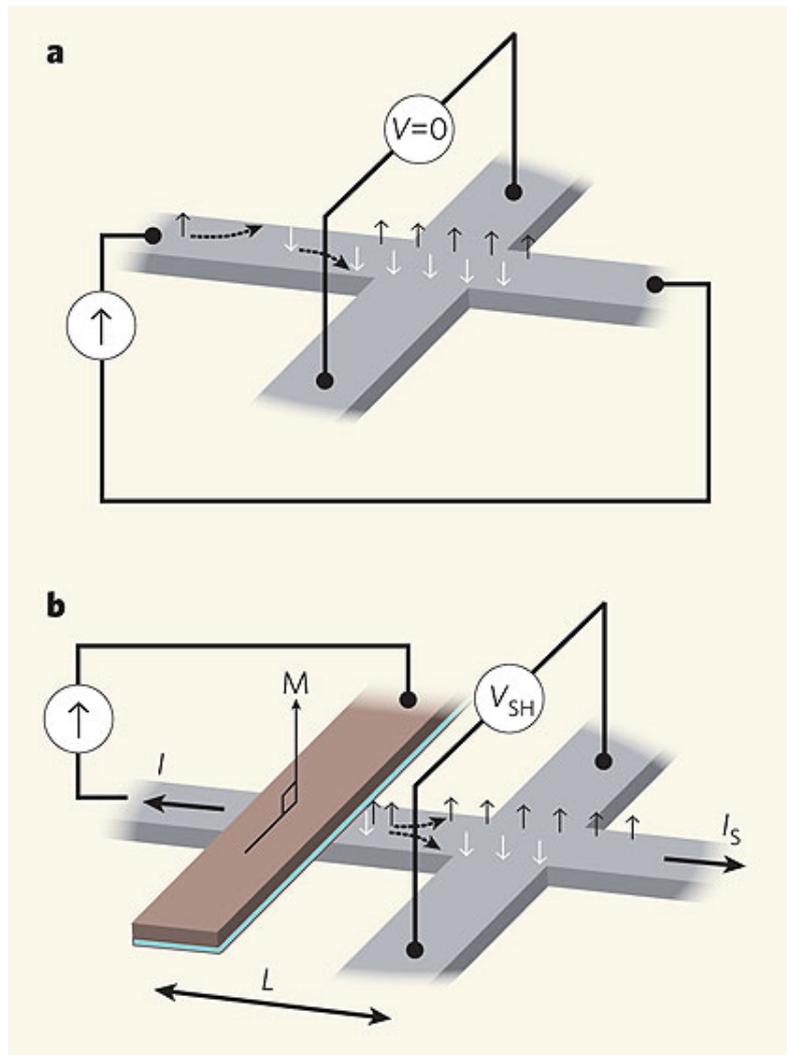


Figura 5.12: A.D. Kent, Nature **442**, 13 July 2006, pp. 143. $V_{SH} \sim 10\text{nV}$.

Na figura 5.13 mostra-se uma medida do efeito Hall de spin feito na Ref. [5.36], na qual utiliza o

efeito Kerr para a medição. Observa-se acúmulo de spins contrários nas interfaces opostas do material, confirmando o efeito Hall de spin.

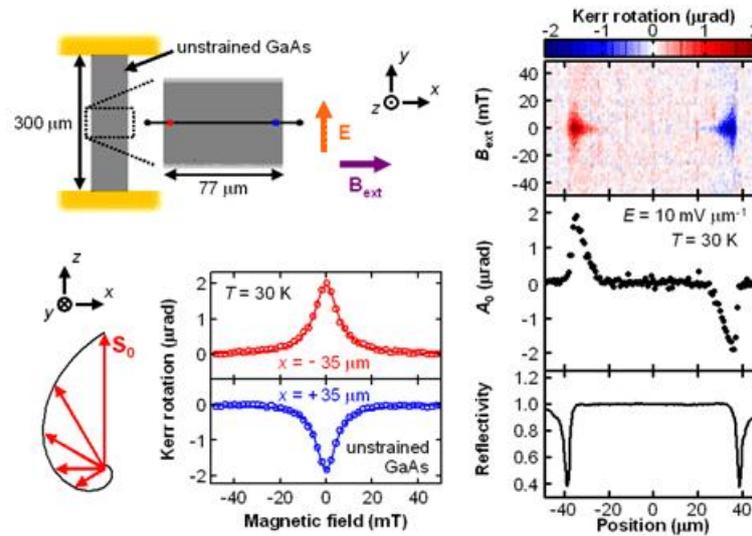


Figura 5.13: Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Science Express* 1105514 (2004)

Uma discussão de correntes de spin e injeção de spin para produzir torques e mudança de magnetização através de correntes de spin polarizada é apresentada na Ref. [5.17].

5.4 Referências deste Capítulo

- [5.1] S.A. Wolf *et al*, *Science* **294** (2001), 1488.
- [5.2] I. Zutic, J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004), 323.
- [5.3] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**(1997), 3744; C.A. Dartora and G.G. Cabrera, *J. Appl. Phys.***95**(2004), 6058 and references therein; C.A. Dartora and G.G. Cabrera, *Phys. Rev. B***72**(2005), 064456. S. Petit, C. Baraduc, C. Thirion, U. Ebels, Y. Liu, M. Li, P. Wang and B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007), 077203.
- [5.4] L. Berger, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 9353. J. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **159** (1996), L1.
- [5.5] S. Murakami, N. Nagaosa and S.-C Zhang, *Science* **301**(2003),1348; *Phys. Rev. B***69** (2004), 235206; Z. F. Jiang, R.D. Li, S.-C Zhang and W. M. Liu, *ibid* **72** (2005), 045201; J. Sinova *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 126603; S. Q. Shen, M. Ma, X.C. Xie and F.C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 256603.
- [5.6] S.E. Barnes and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.***98** (2007), 246601; J.E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **42**(1990), 4774; F. Meier and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **90**(2003),167204; F. Schutz, M. Kollar and P. Kopietz, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), 017205; Q.-F Sun, H. Guo and J. Wang, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 054409.
- [5.7] David K. Ferry and Carlo Jacoboni, *Quantum Transport in Semiconductors*, Physics of Solids and Liquids, Plenum Press, New York (1992).

- [5.8] Yoseph Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press (1997).
- [5.9] Ferry and Goodnick, *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press (1997).
- [5.10] Supriyo Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press (1995).
- [5.11] R. Landauer and M. Buttiker, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2049; Y. Imry and R. Landauer, Rev. of Modern Phys. **71** (1999) S306-S312.
- [5.12] M. Buttiker, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1761-1764; Ver ainda M. Buttiker, Phys. Rev. B **33** (1986) 3020 e M. Buttiker, J. Phys. Cond. Matter. **5** (1993), 9361.
- [5.13] G. G. Cabrera and L. M. Falicov, Phys. Status Solidi B **61**(1974), 539;
- [5.14] Julliere, Phys. Lett. A **54**(1975), 225.
- [5.15] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, P. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 2472.
- [5.16] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B **39** (1989), 4828.
- [5.17] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials*, 3rd Edition, Springer Series, 2006.
- [5.18] D.L. Mills and J.A.C. Bland, *Nanomagnetism: Ultrathin films, Multilayers and Nanostructures*, Elsevier (2006).
- [5.19] M. Muñoz, N. Garcia and Y-W Zhao, Appl. Phys. Lett. **76** (2000), 2586.
- [5.20] M. Muñoz, N. Garcia and Y-W Zhao, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 2923.
- [5.21] G. Tatara, Y-W Zhao, M. Muñoz and N. Garcia, J. Mag. Magn. Mat. **223** (2001),169. G. Tatara and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **78** , 3773 (1997); G. Tatara, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2969 (2000).
- [5.22] M. Muñoz, N. Garcia and Y-W Zhao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2923 (1999); G. Tatara, Y-W Zhao, M. Muñoz and N. Garcia, *ibid.* **83**, 2030 (1999); N. Garcia, M. Muñoz, G.G. Qian, H. Rohrer, L. G. Saveliev, and Y-W Zhao, Appl. Phys. Lett. **79**, 4550 (2001).
- [5.23] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).
- [5.24] H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **84**, 1003 (2000).
- [5.25] A. Bagrets, N. Papanikolaou, and I. Mertig, Phys. Rev. B **70**, 064410 (2004).
- [5.26] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [5.27] S.H. Chung, M. Munoz, N. Garcia, W. F. Egelhoff, R. D. Gomez, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 287203.
- [5.28] J.M. van Ruitenbeek, *Mesoscopic Electron Transport*, Kluwer Academic Publishers, Holanda (1997).

- [5.29] C.A. Dartora and G.G. Cabrera, Phys. Rev. B **72**(2005), 064456; C.A. Dartora and G.G. Cabrera, Physics Letters A **334**(2005), 46-54; C.A. Dartora, G.G. Cabrera and Gustavo A. Viana, Physica E **39** (2007),155-158.
- [5.30] L.R. Tagirov, B.P. Vodopyanov and K.B. Efetov, Phys. Rev. B **65** (2002), 214419; L.R. Tagirov, B.P. Vodopyanov and B.M. Garipov, J. Mag. Magn. Mat. **258-259** (2003), 61-66.
- [5.31] X. H. Xiang, T. Zhu, J. Du, G. Landry and J. Q. Xiao, Phys. Rev. B **66**, 174407 (2002); J. J. Akerman, I. V. Roushchin, J. M. Slaughter, R. W. Dave and I. K. Schuller, Europhys. Lett. **63**, 104 (2003); S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley and S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **79**, 3744 (1997).
- [5.32] Y. Ando, J. Murai, H. Kubota and T. Miyazaki, J. Appl. Phys. **87**, 5209 (2000).
- [5.33] C.A. Dartora and G.G. Cabrera, “Ferromagnetic tunneling junctions at low voltages: Elastic versus inelastic scattering at $T = 0^{\circ}\text{K}$ ”, J. Appl. Phys. **95** (2004), 6058-6064;
- [5.34] C.A. Dartora and G.G. Cabrera, Phys. Rev. B **78** (2008), 012403 e referências contidas nesta.
- [5.35] A.D. Kent, Nature **442**, 13 July 2006, 143.
- [5.36] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Science Express 1105514 (2004)