

Universidade Federal Fluminense  
Instituto de Física

**Corrente de spins em nanoestruturas metálicas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção  
do título de Mestre em Física

Autor: **Filipe Souza Mendes Guimarães**

Orientador: **Dr. Roberto Bechara Muniz**

Niterói - Rio de Janeiro

2008

# Agradecimentos

*Se vi mais longe, foi porque me apoiei em ombros de gigantes*

Isaac Newton

Gostaria de agradecer inicialmente ao meu professor, orientador, e acima de tudo amigo, Roberto Bechara Muniz, que me ensinou grande parte do que sei hoje. Sem a sua orientação, este trabalho não se realizaria. Agradeço, também, ao meu co-orientador Antônio Tavares da Costa Jr. pelo apoio de fundamental importância nesta tese.

Às instituições CNPq e FAPERJ, por me darem suporte durante os anos em que desenvolvi este trabalho.

Aos professores da UFF que ajudaram em minha formação. Agradeço também, em especial, ao amigo de toda a vida Marcelo Fonte Boa, que me ensina desde que eu era pequeno e ao amigo Mauro Santos Ferreira, que me acompanha desde o ensino médio.

Aos meus amigos e minha família, por tornarem minha vida mais prazerosa. Especialmente, aos meus pais, Luiz Alberto e Glaucia, e ao meu irmão Thiago, pelo amor, carinho e companheirismo durante toda a minha vida, e que fizeram de mim o que sou hoje.

Finalmente, não tenho palavras pra agradecer o infindável apoio da minha amada esposa Marina Cathiane, que esteve ao meu lado desde o início deste trabalho e me ajudou de tantas maneiras.

# Resumo

A investigação dos mecanismos físicos que controlam a dinâmica de spins em filmes finos magnéticos e multicamadas é de grande importância para o desenvolvimento e aprimoramento de aplicações tecnológicas. Os fatores que contribuem para a relaxação de uma magnetização são particularmente importantes nos processos de gravação em meios magnéticos que envolvem reorientação da magnetização local. Um efeito de natureza dinâmica que foi descoberto recentemente em multicamadas magnéticas é o bombeamento de spins: quando a magnetização de uma camada magnética, embebida em uma matriz metálica não magnética, é colocada para precessionar, como é feito em um experimento típico de FMR, ela pode transferir momento angular para as camadas não magnéticas adjacentes. Há, portanto, uma corrente de spins que emana da camada magnética e propaga-se pela matriz não magnética. Isto contribui para a relaxação da magnetização precessionante, e pode dar origem à um acoplamento de natureza dinâmica entre duas unidades magnéticas imersas em uma mesma matriz. As abordagens teóricas existentes para o estudo deste mecanismo são fenomenológicas e empregam a aproximação adiabática no cálculo da corrente de spins. Neste trabalho, propomos uma abordagem quântica e dinâmica, baseada na teoria de resposta linear, para calcular diretamente a corrente de spins que é bombeada nesses sistemas. Definimos o operador corrente de spins a partir de uma equação de continuidade, utilizando uma descrição da estrutura eletrônica que é apropriada para tratar os sistemas metálicos. Mostramos que o valor esperado dessa corrente pode ser expresso em termos de susceptibilidades generalizadas transversas dinâmicas, que calculamos na aproximação de fases aleatórias. Para ilustrar a teoria desenvolvida, consideramos alguns sistemas simples, constituídos por uma unidade magnética adsorvida à ou embebida em cadeias unidimensionais. Comparamos os nossos resultados com as teorias existentes e discutimos algumas vantagens da nossa abordagem em relação às anteriores.

# Abstract

The physical mechanisms that control the spin dynamics in nanoscale systems such as magnetic thin films and multilayers are of great importance for the development and improvement of technological applications. Factors that contribute to magnetization relaxation are particularly important to magnetic media writing processes that involve reorientation of a local magnetization. One of those mechanisms is the spin pumping effect that has been recently proposed and observed in magnetic multilayers. The magnetization precession of a nanoscale ferromagnet in contact with a non-magnetic metallic media may transfer angular momentum to it. A spin current is then pumped into the non-magnetic conducting environment, profoundly affecting the ferromagnet magnetization dynamics. Spin pumping may also lead to a coupling of dynamic nature between magnetic units embedded in non-magnetic conducting matrices. Existing theories for the spin pumping effect are semi classic, and rely on the so called adiabatic approximation. In this thesis we develop a quantum and dynamic approach which allow us to calculate the spin current generated by the magnetization precession of a nanoscale ferromagnet in contact with a non-magnetic metallic media. We employ linear response theory to obtain an expression of the spin pumping current in terms of generalized transverse spin susceptibilities. To illustrate our theory and to explore the characteristics of the spin pumping currents we consider some very simple systems, consisting of a single moment attached to a non-magnetic linear chain. We compare our results with the existing theories, and discuss the advantages of our approach.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Elétrons em sólidos</b>	<b>6</b>
2.1	Elétrons em um potencial periódico . . . . .	6
2.2	Densidade de estados . . . . .	12
2.3	Modelo de Ligações Fortes . . . . .	13
2.4	Modelo de Hubbard . . . . .	17
2.5	Critério de Stoner . . . . .	20
2.6	Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	22
2.7	Funções de Green de uma partícula . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Dinâmica de spins</b>	<b>31</b>
3.1	Ressonância ferromagnética . . . . .	31
3.2	Teoria de resposta linear . . . . .	34
3.3	Teorema de flutuação-dissipação . . . . .	40
3.4	Excitações magnéticas . . . . .	42
3.5	Cálculo da susceptibilidade Hartree-Fock . . . . .	47
3.6	Exemplo: cadeia semi-infinita . . . . .	54
3.6.1	Propriedades estáticas . . . . .	54
3.6.2	Propriedades dinâmicas . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Corrente de Spins</b>	<b>66</b>
4.1	Teorias existentes . . . . .	66
4.2	Operador corrente de spins . . . . .	74

4.3	Resposta linear . . . . .	77
4.4	Resultados . . . . .	79
4.5	Comparação com as teorias existentes . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Resumo e Conclusões</b>	<b>93</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo de propagadores monoelétrônicos</b>	<b>96</b>
A.1	Cadeia semi-infinita . . . . .	96
A.2	Cadeia infinita . . . . .	100
A.2.1	Átomo magnético embebido . . . . .	100
A.2.2	Átomo magnético adsorvido à cadeia . . . . .	101
<b>B</b>	<b>Identidade entre funções de Green</b>	<b>103</b>

# Lista de Figuras

2.1	Potencial periódico típico (os círculos são as posições iônicas de equilíbrio; as curvas cheias são o potencial ao longo de um plano iônico; a curva pontilhada representa o potencial entre planos iônicos; a curva tracejada é o potencial de átomos isolados.) . . . . .	7
2.2	Bandas de energia (e a respectiva densidades de estados) do Vanádio (bcc) calculadas por primeiros princípios, para valores do vetor de onda $k$ ao longo de algumas direções de simetria da 1ª zona de Brillouin. . . . .	10
2.3	a) Representação esquemática de níveis atômicos não degenerados. b) Os níveis de energia para $N$ átomos em um potencial periódico, em função do inverso do espaçamento atômico médio. Quando os átomos estão bem separados (pequena sobreposição entre suas funções de onda) os níveis são quase degenerados, mas quando eles estão próximos (maior sobreposição), os níveis alargam e formam bandas. . . . .	14
2.4	a) Parte radial das funções de onda dos orbitais $3d$ e $4s$ em função da coordenada $r$ medida em unidades do raio de Bohr $a_0$ . b) A banda associada ao orbital $4s$ se assemelha à bandas de elétrons livres, enquanto as $3d$ são mais estreitas. . . . .	19
2.5	Transferência de elétrons com spin down para spin up . . . . .	21
2.6	a) Densidade de estados esquemática de um sistema não magnético. b) Densidade de estados de um sistema magnético após a separação de troca $\mp \frac{\Delta}{2}$ . c) Mudança no nível atômico necessária para manter o número de elétrons fixo localmente. . . . .	24

2.7	a) Dois átomos isolados. b) Dímero. c) Dímero mais um átomo isolado. d) Cadeia de 3 átomos. . . . .	28
2.8	Cadeia semi-infinita com um átomo adicional que será ligado à cadeia através de um potencial dado pela Eq. 2.105 (linha tracejada). . . . .	29
3.1	Movimento de precessão da magnetização em torno de um campo efetivo.	32
3.2	Diagrama de um experimento de FMR. . . . .	33
3.3	Sinal de FMR. a) Forma típica da potência média absorvida que corres- ponde a uma Lorentziana, com campo de ressonância $H = 1kOe$ e lar- gura de linha $\Delta H = 60Oe$ . b) Derivada da Lorentziana em relação ao campo $H$ . . . . .	33
3.4	Diagrama esquemático de uma excitação de Stoner em um ferromagneto forte. . . . .	48
3.5	Diagrama esquemático das excitações de Stoner (parte cinza) e da relação de dispersão das ondas de spin (linha tracejada) para um ferromagneto forte com <i>exchange splitting</i> de valor $\Delta$ . . . . .	48
3.6	Contorno das integrais das funções de Green: a) retardada no semi-plano complexo superior e b) avançada no semi-plano inferior. . . . .	53
3.7	Funções de Fermi-Dirac na integral 3.143. . . . .	54
3.8	a) Magnetização induzida em uma cadeia semi-infinita com $\epsilon_F = 0$ em escala linear. b) Módulo da magnetização induzida em escala log-log. Os pontos são os valores calculados numericamente e a reta vermelha é o ajuste de potência. . . . .	56
3.9	Magnetização induzida em uma cadeia semi-infinita para diferentes valo- res de $\epsilon_F$ ; a linha preta corresponde ao decaimento $x^{-1}$ . . . . .	57
3.10	Parte imaginária da susceptibilidade magnética transversa $\chi_{00}^{+-}(\omega)$ em função da energia $\epsilon = \hbar\omega$ para diferentes valores de campos estáticos aplicados; aumentando o valor do campo, a ressonância se desloca para uma região de maior densidade de modos de Stoner. . . . .	60
3.11	Largura de linha medida à meia altura do valor do máximo de $ Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\} $ em função da energia Zeeman $g\mu_B H$ . . . . .	61

3.12	Diferença $\Delta\omega$ entre a frequência onde $ Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\} $ é máximo e a frequência $\omega_0$ , em função da energia Zeeman $g\mu_B H = \hbar\omega_0$ . . . . .	62
3.13	Valor absoluto da parte imaginária de $\chi_{00}^{+-}(\omega)$ em função da energia $\epsilon = \hbar\omega$ para diferentes valores de integrais de transferências entre o átomo magnético e a cadeia metálica. . . . .	63
3.14	Valor absoluto da susceptibilidade magnética transversa $\chi_{i0}(\omega)$ em função da energia $\epsilon = \hbar\omega$ , para diferentes sítios $i$ ( $i = 0$ é o sítio da impureza magnética). . . . .	64
3.15	Máximo de $ \chi_{i0}(\omega) $ em função da distância ao sítio magnético, em escala log-log. . . . .	65
4.1	Filme ferromagnético (F) entre duas camadas de metais normais (N). Estes últimos são vistos como reservatórios em equilíbrio térmico comum. O elétron incidente com spin $s'$ e canal $m$ é espalhado (transmitido ou refletido) e emerge com spin $s$ e canal $n$ . As amplitudes de reflexão e transmissão $r$ e $t'$ governam a corrente de spins bombeada no contato da direita. . . . .	68
4.2	Diferentes regiões consideradas nos cálculos das correntes de spins para os seguintes sistemas compostos por uma: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita com uma única impureza substitucional magnética e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. . . . .	81
4.3	Módulo da corrente de spins em função da energia $\epsilon = \hbar\omega$ , para regiões correspondentes a distâncias distintas do átomo magnético precessionante, seguindo as mesmas convenções ilustradas nas figuras 4.2 (a), (b) e (c). . . . .	82

4.4 Altura do pico,  $|\langle I_S^+ \rangle|^{max}$ , calculada em função da distância, para os diversos sistemas ilustrados na Fig. 4.2: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ . . . . . 84

4.5 Largura de linha de  $|\langle I_S^+ \rangle|$  calculada em função da distância para os diversos sistemas ilustrados na Fig. 4.2: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0.0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ . . . . . 85

4.6 Corrente de spins  $|\langle I_S^+ \rangle|$  em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , calculada com um campo magnético estático de  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$ , para os volumes: a)  $V_1$  da cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b)  $V_1$  da cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c)  $V_0$  da cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0.0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ . . . . . 86

4.7 Valores absolutos da corrente de spins em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , calculados para diferentes valores de campos estáticos aplicados, considerando o sistema composto por uma cadeia infinita com uma única impureza magnética substitucional. As curvas tracejadas foram calculadas utilizando a Eq. 4.80 e as curvas cheias utilizando a expressão 4.67, considerando a região  $V_0$  da Fig. 4.2b. . . . . 90

4.8	Valores esperados da corrente de spins em função da energia $\epsilon = \hbar\omega$ , calculados para diferentes valores da interação coulombiana efetiva $U$ , considerando $\epsilon_F = 0$ , $n_0 = 1$ e $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$ . Os resultados foram obtidos para o sistema composto por uma cadeia infinita com uma impureza magnética substitucional, e as correntes de spins calculadas entre os sítios 100 – 101. . . . .	92
A.1	Cadeia unidimensional semi-infinita. A linha tracejada representa o potencial de ligação do átomo isolado 1 à cadeia. . . . .	96
A.2	Cadeia unidimensional semi-infinita com átomo magnético . . . . .	99
A.3	Cadeia unidimensional infinita com átomo magnético embebido. Conectamos uma cadeia semi-infinita com um átomo magnético na ponta à uma cadeia uniforme semi-infinita. . . . .	100
A.4	Cadeia infinita com átomo magnético adsorvido à cadeia semi-infinita. . .	101

# Capítulo 1

## Introdução

Recentemente, o desenvolvimento de uma nova área da Física está revolucionando a eletrônica convencional: a spintrônica (ou magnetoeletrônica), que explora, além da carga do portador, o seu grau de liberdade de spin.<sup>[1]</sup> Avanços nesta área foram impulsionados pela melhoria na engenharia de novos materiais em escala nanométrica, o que permitiu a descoberta de fenômenos muito interessantes, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Alguns exemplos recentes são: o acoplamento oscilatório entre camadas magnéticas separadas por metais não magnéticos <sup>[2]</sup>, tunelamento eletrônico dependente de spin<sup>[3]</sup>, transporte eletrônico com polarização de spins e a magnetoresistência gigante (GMR)<sup>[4]</sup>. Este último, descoberto em 1988, teve uma das mais rápidas aplicações tecnológicas da história da Física. No final da década de 90, já estavam sendo comercializados sensores magnéticos ultra sensíveis baseados neste efeito, e isto permitiu um aumento extraordinário na densidade de gravação e na capacidade de armazenamento de dados em discos rígidos magnéticos. O impacto desta descoberta foi tão grande que, em 2007, os Profs. Albert Fert e Peter Grünberg ganharam o prêmio Nobel de Física pela descoberta deste fenômeno.

A descoberta desses efeitos e os refinamentos conseguidos nos processos de manipulação e caracterização de materiais nanoestruturados reacenderam um interesse enorme no estudo de propriedades magnéticas de filmes finos magnéticos e de multicamadas. Estes sistemas podem ser utilizados para inúmeras aplicações na indústria magnética, principalmente em dispositivos de leitura e de gravação digital. Um exemplo são as estruturas

denominadas de válvulas de spin, que são constituídas por camadas metálicas magnéticas separadas por um material não magnético, e empregadas nos sensores magnéticos baseados no efeito GMR.

Além das propriedades estáticas, a investigação dos mecanismos físicos que controlam a dinâmica de spins nessas nanoestruturas é de grande importância, tanto para o desenvolvimento de novas aplicações, quanto para o aprimoramento das existentes. Por exemplo, os fatores que contribuem para a relaxação da magnetização de uma unidade magnética, quando ela é perturbada, são particularmente importantes nos processos de gravação em meios magnéticos que envolvem reorientação da magnetização local. A minimização do tempo de reorientação é um aspecto relevante para a fabricação de memórias magnéticas mais rápidas. Conseqüentemente, a identificação dos mecanismos que contribuem para o amortecimento das excitações magnéticas torna-se fundamental para que se possa descrever adequadamente e, eventualmente, controlar a evolução dinâmica da magnetização nesses sistemas.

Um método muito utilizado para investigação destes mecanismos de amortecimento em filmes ferromagnéticos consiste em estudar as larguras de linha observadas em experimentos de ressonância ferromagnética (FMR). Nesses experimentos, a magnetização da amostra é submetida a um campo magnético estático, e a um outro campo magnético oscilante (de micro-ondas), que é aplicado perpendicularmente ao campo estático. Quando a frequência da radiação aproxima-se da frequência natural de precessão (proporcional a intensidade do campo estático) ocorre a ressonância e a amostra absorve energia da radiação. Isto é caracterizado por uma linha de absorção, cuja largura nos dá informações sobre mecanismos microscópicos de relaxação das excitações de spins na amostra.

Um efeito de natureza dinâmica que foi descoberto recentemente em multicamadas magnéticas é o bombeamento de spins. Para ilustrá-lo, podemos considerar um sistema constituído por uma camada magnética embebida em uma matriz não magnética. Quando a magnetização dessa camada é colocada para precessionar, como é feito em um experimento típico de FMR, ela pode transferir momento angular para as camadas não magnéticas adjacentes. Há, portanto, um fluxo de momento angular, ou uma corrente de spins, que emana da camada magnética e propaga-se pela matriz não magnética. Isto contribui

para a relaxação da magnetização precessionante, e pode dar origem a um acoplamento de natureza dinâmica entre duas unidades magnéticas imersas em uma mesma matriz.

O estudo deste fenômeno começou em 1996, quando Berger<sup>[5]</sup> e Slonczewski<sup>[6]</sup> previram que uma corrente elétrica contínua, fluindo perpendicularmente às interfaces de uma estrutura do tipo válvula de spin, pode tornar-se spin-polarizada ao passar por uma camada magnética espessa e excitar, ou até mesmo reverter, a magnetização de uma outra camada magnética mais fina, praticamente desacoplada da primeira. Isto ocorre devido ao torque entre a corrente spin-polarizada que emerge da primeira camada magnética e o momento magnético da segunda camada. Tserkovnyak *et al.*<sup>[7]</sup>, em 2002, propuseram o fenômeno inverso: ao precessionar, a magnetização de uma camada magnética, em contato com um metal normal, bombeia uma corrente de spins para o meio não magnético. Como foi dito anteriormente, a emissão dessa corrente de spins contribui para o amortecimento da precessão da magnetização, e pode ser usada para transmitir informação sem envolver o transporte efetivo de cargas. Tserkovnyak *et al.* estenderam o formalismo de bombeamento paramétrico de cargas (feito por Büttiker<sup>[8]</sup> e Brouwer<sup>[9]</sup>) para calcular esta corrente de spins e a contribuição que ela dá ao amortecimento da precessão geradora. Eles utilizaram uma abordagem semi-clássica e a precessão da magnetização foi tratada na aproximação adiabática.

No ano seguinte, Šimánek e Heinrich<sup>[10]</sup> introduziram uma nova abordagem para este fenômeno utilizando a teoria de resposta linear, mais familiar à comunidade de magnetismo. Eles fizeram uma analogia do conceito de força de reação de radiação, conhecida em eletrodinâmica, com a dinâmica da magnetização de um ferromagneto. A precessão da magnetização  $\mathbf{m}(t)$  induz uma oscilação dependente do tempo na densidade de spin, que age de volta em  $\mathbf{m}(t)$  através de um campo de reação efetivo. Para calcular este campo, os autores utilizaram a teoria de resposta linear no que denominaram de RKKY dinâmico (desenvolvido anteriormente por Barnes<sup>[11]</sup>), uma abordagem similar à que empregaremos no capítulo 3 deste trabalho, porém tratada na aproximação adiabática. Utilizando a parte dissipativa do campo reativo, eles calcularam o aumento na constante de amortecimento gerado por este efeito e compararam seus resultados com a teoria de bombeamento de spins desenvolvida por Tserkovnyak *et al.*.

Posteriormente, Mills<sup>[12]</sup> apontou uma imprecisão nos cálculos da Ref. [10] e calculou o campo de reação e as susceptibilidades transversas para um filme de espessura finita embebido em metal paramagnético espesso. Šimánek refez então os seus cálculos e mostrou que, para um gás de elétrons tridimensional interagindo com uma monocamada ferromagnética infinita, seus resultados, na aproximação de campo médio, eram equivalentes ao de Tserkovnyak *et al.*. No capítulo 4, voltaremos a discutir estas duas teorias mais detalhadamente para comparar os nossos cálculos com os resultados que elas fornecem.

Nesta tese desenvolvemos uma teoria microscópica para descrever o fenômeno de bombeamento de spins em sistemas magnéticos metálicos. Ela está dividida da seguinte forma:

No capítulo 2, fazemos uma breve revisão de alguns conceitos básicos utilizados na teoria eletrônica de sólidos, e na descrição do magnetismo nos metais de transição.

No capítulo 3, discutimos algumas propriedades magnéticas dinâmicas de sistemas metálicos ferromagnéticos. Utilizamos a teoria de resposta linear para explorar alguns aspectos da técnica de ressonância ferromagnética, que é frequentemente empregada para medir a susceptibilidade magnética desses sistemas. Descrevemos detalhadamente o método utilizado para calcular a susceptibilidade magnética transversa de sistemas metálicos dentro da aproximação de fases aleatórias (RPA). Para ilustrar a teoria desenvolvida e algumas características de interesse, calculamos propriedades estáticas e dinâmicas de um sistema muito simples, composto por um único átomo magnético adsorvido na ponta de uma cadeia uniforme, semi-infinita, e não magnética.

Finalmente, no capítulo 4, abordamos o tema central dessa tese, que são as correntes de spin. Primeiramente, revisamos as teorias existentes de Tserkovnyak *et al.*<sup>[7]</sup> e de Šimánek e Heinrich<sup>[10]</sup>. Em seguida, desenvolvemos uma teoria microscópica para calcular a corrente de spins que emana de uma unidade magnética, cuja magnetização está precessionando, em contato com um sistema metálico não magnético. Consideramos que o campo magnético oscilatório que causa essa precessão é relativamente fraco, e aplicado transversalmente à direção de equilíbrio da magnetização. Desta forma, obtemos o valor esperado da corrente de spins em resposta linear. Para ilustrar a teoria e compará-la com as existentes, consideramos alguns sistemas simples. Isto nos permitiu efetuar os cálculos

numéricos necessários e estabelecer essas comparações com bastante precisão.

Nas conclusões, resumimos os principais resultados que obtivemos e as vantagens de nossa teoria. Descrevemos também possíveis extensões e melhorias do modelo adotado, para que ele possa descrever de forma adequada sistemas mais realistas.

No apêndice A, deduzimos expressões para as funções de Green mono-eletrônicas que foram utilizadas nos cálculos das susceptibilidades dos diversos sistemas investigados. No apêndice B, mostramos a equivalência entre as funções de Green mono-eletrônicas definidas no capítulo 3 desta tese e às que são usualmente definidas a partir do resolvente.

# Capítulo 2

## Elétrons em sólidos

Neste capítulo desenvolveremos a teoria básica geral do comportamento eletrônico em sólidos que servirá de base para o estudo dos capítulos seguintes. Discutiremos os modelos que serão utilizados na teoria desenvolvida nos capítulos 3 e 4.

### 2.1 Elétrons em um potencial periódico

Os elétrons em um sólido cristalino estão submetidos ao potencial dos íons que estão organizados em um arranjo periódico. Sólidos reais possuem impurezas e imperfeições, porém, vamos considerar apenas um cristal perfeito ideal (qualitativamente mostrado na Fig. 2.1). Nestas condições, o potencial efetivo desta rede cristalina apresenta simetria de translação:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = U(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{R}_i$  são os vetores que formam esta rede. Inicialmente iremos utilizar a aproximação de elétrons independentes, na qual a interação entre os elétrons é representada por um potencial médio. Sendo assim, o potencial  $U$  dado pela Eq. 2.1 pode ser considerado como o potencial efetivo total atuando sobre um elétron em um sólido perfeito. Veremos mais a frente que esta teoria não é suficiente para descrever o magnetismo dos materiais e, portanto, faremos um estudo mais cuidadoso e detalhado da interação eletrônica.

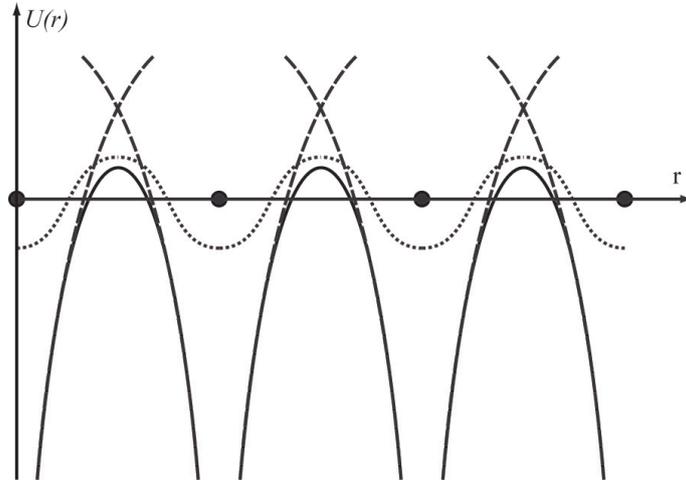


Figura 2.1: Potencial periódico típico (os círculos são as posições iônicas de equilíbrio; as curvas cheias são o potencial ao longo de um plano iônico; a curva pontilhada representa o potencial entre planos iônicos; a curva tracejada é o potencial de átomos isolados.)

A equação de Schrödinger que descreve os elétrons independentes em um sólido é:

$$\hat{H}\psi = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi = \epsilon \psi \quad , \quad (2.2)$$

com o potencial  $U(\mathbf{r})$  dado pela Eq. 2.1. Estes elétrons são conhecidos como *elétrons de Bloch* e possuem uma importante propriedade dada pelo Teorema de Bloch<sup>[13][14]</sup>: os autoestados  $\psi$  da Eq. 2.2 podem ser escolhidos de tal forma que, associados a cada autoestado há um vetor  $\mathbf{k}$  tal que  $\psi$  pode ser escrito como o produto de uma onda plana com este vetor de onda  $\mathbf{k}$  por uma função que tem a periodicidade do potencial:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.3)$$

onde:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.4)$$

Alternativamente, podemos dizer que ao transladar a função de onda de um vetor da rede direta,  $\mathbf{R}_i$ , a função de onda ganha uma fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ :

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

para todo  $\mathbf{R}_i$  da rede direta. Este resultado pode ser obtido diretamente da Eq. 2.3, utilizando a periodicidade explicitada na Eq. 2.4:

$$\begin{aligned}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}_i)} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad .\end{aligned}\quad (2.6)$$

O vetor de onda  $\mathbf{k}$  é um número quântico característico da simetria de translação do potencial periódico. Para um dado  $\mathbf{k}$  há  $n$  soluções independentes da Eq. 2.2 que podem ser obtidas substituindo as funções de onda da forma 2.3 na Eq. 2.2:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \epsilon_{n,\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad .\end{aligned}\quad (2.7)$$

Devido à periodicidade explicitada na Eq. 2.4, a Eq. 2.7 acima pode ser vista como uma equação de autovalores restrita à uma célula primitiva do cristal. Como temos um problema de autovalores em um volume finito, devemos encontrar uma família de soluções com autovalores discretos (que indexamos por  $n$ ).

Um sistema com  $N$  células primitivas na rede cristalina é descrito por funções de onda  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  com  $N$  vetores de onda  $\mathbf{k}$  restritos à uma célula unitária da rede recíproca (geralmente a Primeira Zona de Brillouin). Cada vetor de onda permitido ocupa um volume  $\frac{(2\pi)^3}{V}$  no espaço recíproco, onde  $V$  é o volume do sólido. Logo, no limite de um cristal muito grande, estes valores permitidos de  $\mathbf{k}$  se aproximam à um contínuo. Com esta descrição, a Eq. 2.2 fica:

$$\hat{H} \psi_{n,\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n,\mathbf{k}} \quad .\quad (2.8)$$

As funções de Bloch  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  formam um conjunto completo e ortogonal de auto-funções da equação de Schrödinger. Uma célula unitária da rede recíproca possui toda informação sobre o sistema, pois vetores fora desta região podem ser reescritos como:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K} \quad ,\quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{k}'$  é um vetor da célula unitária e  $\mathbf{K}$  é um vetor da rede recíproca. Substituindo na Eq. 2.5 teremos  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} = 1$  e obteremos novamente a Eq. 2.8. Desta forma, para funções

de onda com vetores  $\mathbf{k}$  que diferem um do outro de um vetor da rede recíproca, os níveis de energia e as autofunções devem ser idênticos: para um dado  $n$ , as autofunções e os autovalores são periódicos em  $\mathbf{k}$ :

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.10)$$

$$\epsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \epsilon_n(\mathbf{k}) \quad . \quad (2.11)$$

Esta descrição de níveis de energia dos elétrons em um potencial periódico em termos de uma família de funções  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ , cada uma com a periodicidade da rede recíproca, nos leva à *estrutura de bandas* de um sólido (um exemplo é mostrado na Fig. 2.2a). Para cada  $n$ , o conjunto de níveis eletrônicos representado por  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  é chamado de *banda de energia*. Como esta deve ser uma função contínua e periódica no espaço recíproco, ela possui um limite máximo e um limite mínimo, de forma que os valores de  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  se encontram nesta faixa de energia. Existem faixas de energia separando algumas bandas onde não há soluções da equação de Schrödinger para valores reais de  $\mathbf{k}$ . Estas faixas são chamadas de *gaps de energia* e os elétrons com energias nestas regiões não se propagam pela rede: a solução da Eq. 2.2 possui  $k$  imaginário nestas regiões e suas funções de onda dadas pela Eq. 2.3 possuem uma envoltória que decai exponencialmente com a distância.

A periodicidade na rede recíproca explicitada pela Eq. 2.10 nos permite fazer uma expansão de Fourier das funções de Bloch  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  (para  $\mathbf{r}$  fixo) em ondas planas com vetores de onda no recíproco da rede recíproca, ou seja, na rede direta. Portanto, podemos escrever:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i \phi_n(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} \quad . \quad (2.12)$$

Os coeficientes da soma dependem tanto do vetor de onda  $\mathbf{R}_i$  quanto de  $\mathbf{r}$ , já que para cada  $\mathbf{r}$  temos uma função periódica em  $\mathbf{k}$  diferente sendo expandida. Estes coeficientes são dados pela transformada inversa:

$$\phi_n(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.13)$$

Para mostrar a dependência clara desta função com os parâmetros  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}_i$ , substituímos

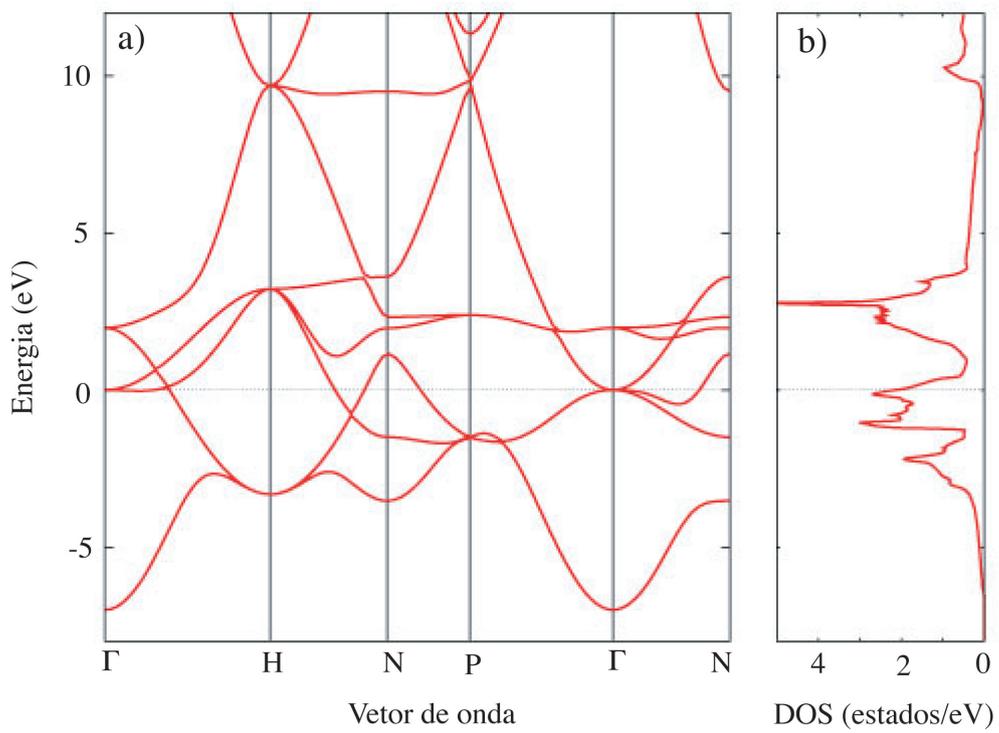


Figura 2.2: Bandas de energia (e a respectiva densidades de estados) do Vanádio (bcc) calculadas por primeiros princípios, para valores do vetor de onda  $k$  ao longo de algumas direções de simetria da 1ª zona de Brillouin.

a Eq. 2.3, de modo que:

$$\phi_n(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\cdot\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.14)$$

e utilizando a periodicidade de  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dada pela Eq. 2.4, escrevemos:

$$\phi_n(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\cdot\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (2.15)$$

O que nos mostra que estes coeficientes só dependem da diferença  $\mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ :

$$\phi_n(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (2.16)$$

Assim, a Eq. 2.12 pode ser reescrita como:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_i e^{i\mathbf{R}_i\cdot\mathbf{k}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (2.17)$$

Os coeficientes  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  são conhecidos como funções de Wannier<sup>[15]</sup>. As funções de Wannier centradas em diferentes sítios (ou com diferentes índices de banda) são ortogonais, e como o conjunto completo de funções de Bloch pode ser escrito como combinação linear das funções de Wannier, estas funções  $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ , para todo  $n$  e  $\mathbf{R}_i$ , também formam um conjunto completo. Elas são, portanto, uma base alternativa para uma descrição exata dos níveis de elétrons independentes em um potencial periódico.

Após obtermos a estrutura de banda de um sólido, devemos estudar como os elétrons são distribuídos nestas bandas. O preenchimento das bandas e as suas estruturas determinam se o material será isolante, metálico ou semicondutor. Em cada banda de energia é possível colocar  $2N$  elétrons (1 elétron com cada spin para cada vetor de onda  $k$  na 1ª Zona de Brillouin). À temperatura  $T = 0$ , serão preenchidos os níveis mais baixos e a energia que separa os níveis ocupados dos desocupados é chamada de *energia de Fermi*. Se um sistema possui apenas bandas completamente cheias e outras completamente vazias, haverá um gap de energia entre o nível ocupado de mais alta energia e o nível desocupado de mais baixa energia. Materiais com este gap de energia muito maior que  $k_B T$  (onde  $T$  é da ordem da temperatura ambiente) são isolantes. Se o gap for comparável a  $k_B T$ , o sólido é um semicondutor.

Em sistemas metálicos, as bandas de energia estão parcialmente preenchidas, ou seja, o nível de Fermi está localizado dentro de uma faixa de energia permitida de uma ou mais bandas. Para cada banda parcialmente preenchida, há uma superfície que separa os níveis ocupados dos vazios dada por  $\epsilon_n(\mathbf{k}) = \epsilon_F$ . O conjunto destas superfícies é chamado de *superfície de Fermi*. Pode-se dizer que quando é possível definir uma superfície de Fermi em um sólido, ele possui propriedades metálicas pois há excitações permitidas com energias infinitesimalmente acima do nível de Fermi. Isto quer dizer que, ao aplicarmos um campo externo sobre os elétrons, eles podem ser excitados passando para os níveis desocupados com energia infinitesimalmente maiores, por menor que seja o campo. Portanto, os sistemas metálicos possuem condutividade relativamente alta.

## 2.2 Densidade de estados

Uma grandeza muito útil para avaliar certas propriedades eletrônicas é a *densidade de estados* (DOS)  $\rho(\epsilon)$ . Ela representa o número de autoestados do sistema por unidade de energia, como mostrado na Fig. 2.2b. Em diversas circunstâncias, precisamos calcular, por exemplo, quantidades que dependem de somas sobre todos níveis eletrônicos da forma:

$$Q = 2 \sum_{n,\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) \quad , \quad (2.18)$$

onde o fator 2 se deve à soma sobre os spins (vamos considerar por simplicidade que  $Q_n(\mathbf{k})$  não depende do spin) e para cada  $n$  a soma é sobre os valores permitidos de  $\mathbf{k}$  (restritos à primeira zona de Brillouin).

Para grandes valores de  $N$  (sólidos macroscópicos), a soma em  $\mathbf{k}$  pode ser substituída por uma integral. Como o volume ocupado no espaço recíproco por cada  $\mathbf{k}$  permitido é  $\Delta k = \frac{V}{(2\pi)^3}$  (onde  $V$  é o volume do sólido), teremos:

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}) \quad . \quad (2.19)$$

Nos casos em que  $Q_n(\mathbf{k})$  só depende de  $\mathbf{k}$  através de  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ , podemos reescrever:

$$q = 2 \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} Q(\epsilon_n(\mathbf{k})) = \int d\epsilon \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) Q(\epsilon) \quad . \quad (2.20)$$

Definimos a densidade de estados como:

$$\rho(\epsilon) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) = \sum_n \rho_n(\epsilon) \quad , \quad (2.21)$$

onde  $\rho_n(\epsilon)$  é a densidade de estados associada à banda  $n$ , e é dada por:

$$\rho_n(\epsilon) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad . \quad (2.22)$$

Outra grandeza muito utilizada nos cálculos de propriedades eletrônicas é a densidade de estados local (LDOS), que é a soma das densidades de estados associadas às bandas  $n$ , multiplicadas pelas probabilidades de se encontrar um elétron naquela banda na posição  $\mathbf{r}$ :

$$\rho(\epsilon, \mathbf{r}) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.23)$$

Se integrarmos a densidade de estados local no volume total, obtemos:

$$\int d^3r \rho(\epsilon, \mathbf{r}) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \int d^3r |\psi_n(\mathbf{r})|^2 = \rho(\epsilon) \quad . \quad (2.24)$$

Note que  $\rho(\epsilon)$  funciona com um contador de estados: ao integrarmos  $\rho(\epsilon)$  em uma faixa de energia  $\delta\epsilon$ , o número de estados nesta faixa de energia  $n(\delta\epsilon) = \int_{\delta\epsilon} \rho(\epsilon') d\epsilon'$  tem contribuições cada vez que  $\epsilon' = \epsilon_n(\mathbf{k})$ , enquanto que os  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  fora desta faixa não contribuem para  $n(\delta\epsilon)$ .

## 2.3 Modelo de Ligações Fortes

Vamos imaginar que para formar um sólido, temos  $N$  átomos que estão inicialmente isolados e vão sendo aproximados até que os elétrons passam a sentir um potencial diferente do potencial atômico. Os  $N$  níveis antes discretos e degenerados vão sendo alargados à medida que a o potencial se diferencia mais do atômico e que as funções de onda atômicas começam a se sobreporem (Fig. 2.3). A interação coulombiana entre os elétrons e os íons vizinhos modificam os níveis de energia (antes atômicos) quebrando sua degenerescência, e eles passam a formar bandas de largura proporcional à sobreposição das funções de onda atômicas.

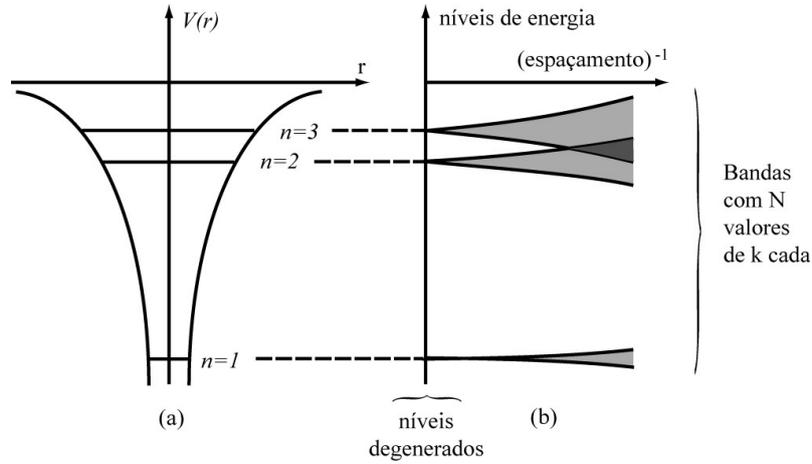


Figura 2.3: a) Representação esquemática de níveis atômicos não degenerados. b) Os níveis de energia para N átomos em um potencial periódico, em função do inverso do espaçamento atômico médio. Quando os átomos estão bem separados (pequena sobreposição entre suas funções de onda) os níveis são quase degenerados, mas quando eles estão próximos (maior sobreposição), os níveis alargam e formam bandas.

O modelo de ligações fortes é apropriado para descrever sistemas em que a sobreposição das funções de onda atômicas é relativamente pequena e o potencial sentido por um elétron difere pouco da descrição de átomos isolados, ou seja, um pouco do caráter atômico ainda é preservado.

Vamos considerar o hamiltoniano da Eq. 2.2:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} \quad , \quad (2.25)$$

onde o operador do potencial periódico  $\hat{U}$  (dado pela Eq. 2.1 na representação das posições) pode ser escrito como:

$$\hat{U} = \sum_i \hat{u}_i \quad . \quad (2.26)$$

Este é o potencial periódico do cristal expresso como uma soma de componentes  $\hat{u}_i$  devido à cada sítio  $i$ . Os operadores  $\hat{u}_i$  são locais, com elementos de matriz:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{u}_i | \mathbf{r}' \rangle \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (2.27)$$

As funções de onda atômicas  $|i\rangle$  satisfazem:

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{u}_i \right) |i\rangle = \bar{\epsilon}_i |i\rangle \quad . \quad (2.28)$$

Considerando apenas um orbital por cada sítio e desprezando a sobreposição (*overlap*) entre diferentes sítios, de forma que  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ , as  $N$  funções de onda atômicas formam uma base completa e ortogonal para o sistema. Nesta representação, podemos escrever:

$$\begin{aligned}\langle i|\hat{H}|j\rangle &= \langle i|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{u}_i + \sum_{i' \neq i} \hat{u}_{i'}\right)|j\rangle \\ &= \langle i|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{u}_i\right)|j\rangle + \langle i|\sum_{i' \neq i} \hat{u}_{i'}|j\rangle \\ &\equiv \bar{\epsilon}_i \delta_{ij} + t_{ij} \quad ,\end{aligned}\tag{2.29}$$

onde  $t_{ij}$  são conhecidos como integrais de transferência (*hopping*), e nos dão os elementos não-diagonais do hamiltoniano que permitem elétrons do sítio  $i$  saltar para o sítio  $j$ . Eles são definidos como:

$$\begin{aligned}t_{ij} &= \langle i|\sum_{i' \neq i} \hat{u}_{i'}|j\rangle = \int d^3r d^3r' \langle i|\mathbf{r}\rangle \left[ \sum_{i' \neq i} \langle \mathbf{r}|\hat{u}_{i'}|\mathbf{r}'\rangle \right] \langle \mathbf{r}'|j\rangle \\ &= \int d^3r \langle i|\mathbf{r}\rangle \left[ \sum_{i' \neq i} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) \right] \langle \mathbf{r}|j\rangle \\ &= \int d^3r \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[ \sum_{i' \neq i} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad ,\end{aligned}\tag{2.30}$$

onde utilizamos a Eq. 2.27. Pode-se mostrar que em sistemas com simetria de translação, as integrais de transferência só dependem da diferença  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ .

Se considerarmos  $i = j$  na Eq. 2.30, obteremos um termo diagonal de efeitos cristalinos que pode ser incluído renormalizando a energia de sítio:

$$\epsilon_i = \bar{\epsilon}_i + t_{ii} \quad .\tag{2.31}$$

Partindo do hamiltoniano dado pelo Eq. 2.25 e utilizando as Eqs. 2.29 e 2.31, temos que:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i,j} |i\rangle \langle i|\hat{H}|j\rangle \langle j| \\ &= \sum_i |i\rangle \epsilon_i \langle i| + \sum_{i \neq j} |i\rangle t_{ij} \langle j| \quad .\end{aligned}\tag{2.32}$$

Finalmente, podemos reescrevê-lo de uma forma mais compacta considerando que  $t_{ii} = \epsilon_i$ :

$$\hat{H} = \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| \quad .\tag{2.33}$$

Este é o hamiltoniano do modelo de ligações fortes, ou hamiltoniano *tight-binding*. Em geral, consideramos que a soma em  $i, j$  está restrita à um número relativamente pequeno de sítios vizinhos mais próximos, pois as integrais de transferência  $t_{ij}$  (dadas pela Eq. 2.30) diminuem rapidamente com a distância  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ , já que as funções de onda atômicas  $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  são bem localizadas. No formalismo de 2ª quantização, ele pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} t_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad . \quad (2.34)$$

O operador  $\hat{c}_i^\dagger$  ( $\hat{c}_j$ ) cria (aniquila) um elétron no sítio  $i$  ( $j$ ). Podemos diagonalizar este hamiltoniano fazendo a transformada inversa da Eq. 2.17 obtendo os operadores de criação e destruição nos estados de Bloch  $\hat{c}_\mathbf{k}^\dagger$  e  $\hat{c}_\mathbf{k}$ , que são os autoestados do hamiltoniano:

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.35)$$

$$\hat{c}_i^\dagger = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \hat{c}_\mathbf{k}^\dagger \quad . \quad (2.36)$$

Desta forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= N^{-1} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} t_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \hat{c}_\mathbf{k}^\dagger e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{\mathbf{k}'} \\ &= N^{-1} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} t_{ij} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_\mathbf{k}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \quad . \end{aligned} \quad (2.37)$$

Como há simetria de translação,  $t_{i,j}$  só depende da diferença das posições entre os sítios. Assim, podemos chamar  $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ , de forma que:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \sum_n e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} t_n \quad . \quad (2.38)$$

Logo:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[ N^{-1} \sum_j e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_j} \right] \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_\mathbf{k}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_\mathbf{k}^\dagger \hat{c}_\mathbf{k} \quad . \end{aligned} \quad (2.39)$$

A relação explicitada na Eq. 2.38 mostra que a largura de banda está diretamente relacionada com  $t_{ij}$ : quanto maior for a integral de transferência maior será a largura

de banda. Vemos, portanto, que bandas de energia associadas aos níveis atômicos com menor energia média (mais ligados aos átomos) são mais estreitas, pois as funções de onda correspondentes são mais localizadas.

A velocidade média de um elétron em um estado de Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}$  é dada por<sup>[13]</sup>:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad . \quad (2.40)$$

Para átomos isolados,  $\epsilon(\mathbf{k}) = \text{constante}$ , resultando em elétrons ligados aos átomos, como esperado. Entretanto, para qualquer  $t_{ij} \neq 0$ , a banda  $\epsilon(\mathbf{k})$  não será constante. Logo, os elétrons terão uma velocidade média diferente de zero e poderão se mover pelo cristal. Este movimento pode ser visto como um tunelamento entre os átomos: quanto menor a sobreposição, menor a probabilidade de tunelar e mais tempo o elétron permanece em um átomo. Este tempo é da ordem de  $\hbar/W$ , onde  $W$  é a largura da banda (quanto maior esta largura, maior a sobreposição das funções de onda e maior a velocidade média dos elétrons).

## 2.4 Modelo de Hubbard

Até o momento estudamos os elétrons nos sólidos sem considerar a interação entre eles. Porém, os sólidos conhecidos como ferromagnetos possuem uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campos magnéticos externos. A origem deste ferromagnetismo depende fundamentalmente da interação coulombiana entre os elétrons e é um fenômeno essencialmente quântico. Bohr e von Leeuwen mostraram que, classicamente, a magnetização de qualquer sistema em equilíbrio térmico é nula<sup>[13]</sup>. Devemos portanto abandonar a aproximação de elétrons independentes, usada até o momento na teoria de bandas eletrônicas, se quisermos descrever sólidos metálicos com ordenamento magnético.

Discutiremos agora o modelo obtido por Hubbard para elétrons em bandas estreitas<sup>[16]</sup>. As interações eletrônicas podem ser descritas através do hamiltoniano de interação entre dois corpos em 2ª quantização:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.41)$$

Incluimos, neste caso, um índice de spin  $\sigma$ . Para a interação coulombiana:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} . \quad (2.42)$$

Utilizando as expansões dos operadores de campo em termos dos estados atômicos que satisfazem a Eq. 2.28:

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{c}_{i\sigma} , \quad (2.43)$$

$$\hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') = \sum_i \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) \hat{c}_{i\sigma'}^\dagger . \quad (2.44)$$

O operador  $\hat{c}_{i\sigma}$  ( $\hat{c}_{i\sigma'}^\dagger$ ) destrói (cria) elétrons no sítio  $i$  com spin  $\sigma$  ( $\sigma'$ ). Obtemos então:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ \sigma,\sigma'}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \langle i, j | \frac{1}{r} | k, l \rangle \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{k\sigma} , \quad (2.45)$$

onde

$$\langle i, j | \frac{1}{r} | k, l \rangle = \int d^3r d^3r' \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l) . \quad (2.46)$$

Juntando com o hamiltoniano de uma partícula em 2ª quantização dado pela Eq. 2.34 (agora com índice de spin), obtemos:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} \\ &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ \sigma,\sigma'}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \langle i, j | \frac{1}{r} | k, l \rangle \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{k\sigma} . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Vamos agora fazer a aproximação sugerida por Hubbard: devido ao efeito de blindagem nos metais de transição, a interação coulombiana efetiva entre os elétrons é bem localizada. Desta forma, dentre os elementos de matriz 2.46, o termo dominante é  $\langle i, i | \frac{1}{r} | i, i \rangle$ , onde já consideramos a interação “vestida” pela blindagem. Os elementos de matriz  $\langle i, j | \frac{1}{r} | i, j \rangle$ , onde  $i \neq j$ , envolvem fatores da forma  $|\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 |\phi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j)|^2$ , ou seja, integrais de sobreposição de densidade de carga. Como a interação entre sítios distintos é muito pequena, este elemento de matriz é muito menor que o termo intra-sítio, ou seja,  $\langle i, i | \frac{1}{r} | i, i \rangle \gg \langle i, j | \frac{1}{r} | i, j \rangle$  para  $i \neq j$ .

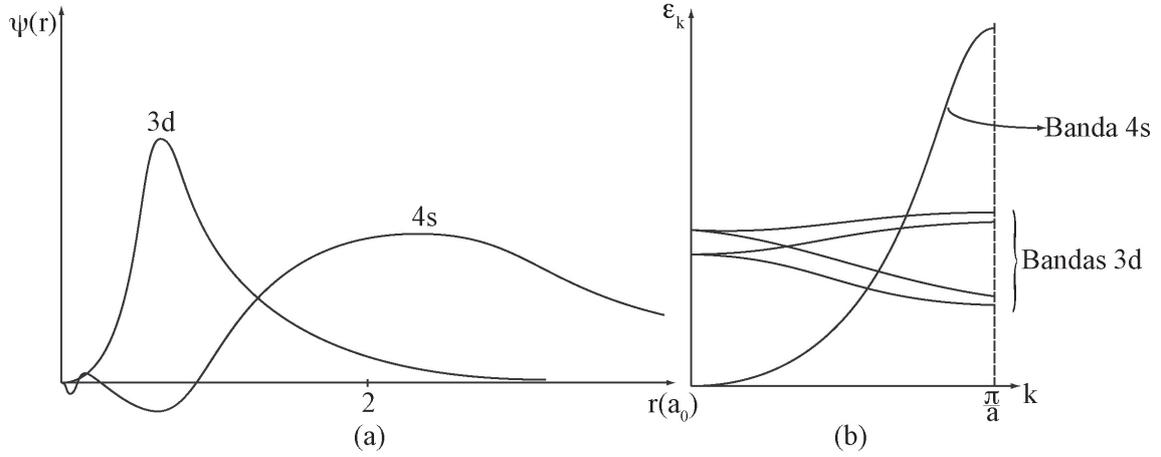


Figura 2.4: a) Parte radial das funções de onda dos orbitais 3d e 4s em função da coordenada  $r$  medida em unidades do raio de Bohr  $a_0$ . b) A banda associada ao orbital 4s se assemelha à bandas de elétrons livres, enquanto as 3d são mais estreitas.

Além disso, esta interação é muito mais importante nos orbitais localizados  $d$  do que nos orbitais  $s$ , relativamente mais estendidos (Fig. 2.4), pois os elementos de matriz intra-sítio em orbitais estendidos,  $\langle s, s | \frac{1}{r} | s, s \rangle$ , é muito menor do que nos orbitais localizados,  $\langle d, d | \frac{1}{r} | d, d \rangle$  (daí o nome *modelo de bandas estreitas*).

Desta forma, vamos desprezar os termos com funções localizadas em sítios distintos, e definimos:

$$U_i = \langle i, i | \frac{1}{r} | i, i \rangle \quad , \quad (2.48)$$

que será independente de  $i$  para sistemas homogêneos. O hamiltoniano da Eq. 2.47 se torna então:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ \sigma, \sigma'}} U_i \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'} \hat{c}_{i\sigma} \\ &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ \sigma, \sigma'}} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ \sigma}} U_i \hat{n}_{i\sigma} \quad , \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde utilizamos que  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$  é o operador número de ocupação, e as relações de

anticomutação dos operadores de criação e aniquilação de férmions:

$$\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{i\sigma'}^\dagger\} = \delta_{\sigma\sigma'} \quad , \quad (2.50)$$

$$\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{i\sigma'}\} = 0 \quad . \quad (2.51)$$

Sabendo que  $n_{i\sigma}^2 = n_{i\sigma}$ , podemos abrir a soma em spins da forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i U_i [\hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \hat{n}_{i\downarrow} \hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}] - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ \sigma}} U_i \hat{n}_{i\sigma} \\ &= \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i U_i [\hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \hat{n}_{i\downarrow} \hat{n}_{i\uparrow}] \quad . \end{aligned} \quad (2.52)$$

E, finalmente, podemos escrever:

$$\hat{H} = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \\ \sigma}} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \quad . \quad (2.53)$$

Este hamiltoniano proposto por Hubbard, apesar de simplificado, contém os ingredientes físicos necessários para descrever diversas propriedades de sistemas metálicos magnéticos.

## 2.5 Critério de Stoner

O fato de apenas alguns metais de transição apresentarem ordenamento magnético é intrigante. Uma explicação proposta por Stoner<sup>[17]</sup> foi elaborada a partir do estudo da estabilidade do estado fundamental não magnético de metais. Para investigar esta estabilidade, vamos partir de uma fase não-magnética onde  $n_\uparrow = n_\downarrow$  e analisaremos o custo de energia para inverter os spins de alguns elétrons. Se transferirmos elétrons com spins  $\downarrow$  para a banda de spins  $\uparrow$ , a energia cinética total aumentará. Entretanto, devido ao princípio de exclusão de Pauli, haverá um decréscimo da energia coulombiana nesta transferência, pois os elétrons de mesmo spin tendem a se afastar um dos outros. É a competição entre esses dois efeitos que determina a estabilidade do estado não-magnético.

Vamos calcular explicitamente a variação de energia devido à transferência de uma quantidade infinitesimal de elétrons com spin  $\downarrow$  para a banda de spin  $\uparrow$ , como ilustrado na Fig. 2.5.

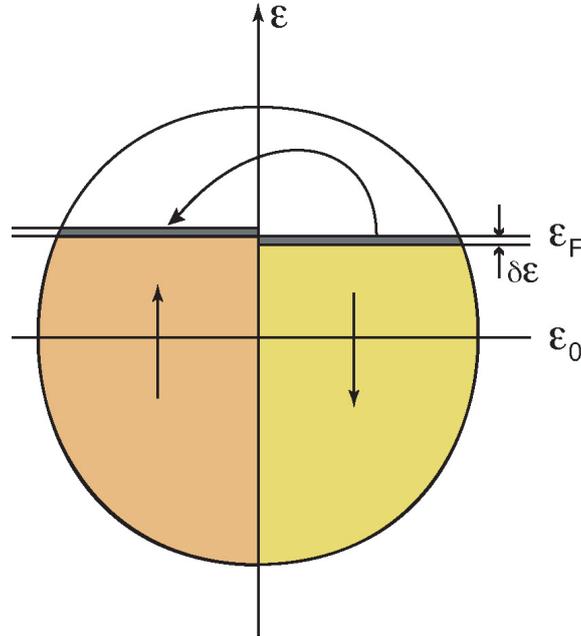


Figura 2.5: Transferência de elétrons com spin down para spin up

O número de elétrons promovidos  $\delta n$  na faixa de energia  $\delta\epsilon$  é dado por:

$$\delta n = \rho(\epsilon_F)\delta\epsilon \quad , \quad (2.54)$$

onde  $\rho(\epsilon_F)$  é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi para elétrons com um dado spin. O ganho de energia cinética nesta transferência é:

$$\Delta K \approx \delta n \cdot \delta\epsilon = \rho(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2 \quad . \quad (2.55)$$

No estado não-magnético  $n_\uparrow = n_\downarrow = n_0$ . Após aumentar o número de elétrons com spin  $\uparrow$  e diminuir o número de elétrons com spin  $\downarrow$ , a variação da energia coulombiana será:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_f - U_i \\ &= U(n_0 + \delta n)(n_0 - \delta n) - U n_0^2 = -U\delta^2 n = -U\rho^2(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2 \quad . \quad (2.56) \end{aligned}$$

Portanto, a variação da energia total devido à transferência é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_T &= \Delta K + \Delta U \\ &= \rho(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2 - U\rho^2(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2 \\ &= [1 - U\rho(\epsilon_F)]\rho(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2 \quad . \quad (2.57) \end{aligned}$$

Se

$$\Delta\epsilon_T < 0 \quad , \quad (2.58)$$

a transferência é energeticamente favorável, indicando que o estado não magnético é instável, ou seja, como  $\rho(\epsilon_F)$  e  $(\delta\epsilon)^2$  são ambos maior que zero, o estado não magnético é instável quando:

$$1 - U\rho(\epsilon_F) < 0 \quad \iff \quad U\rho(\epsilon_F) > 1 \quad . \quad (2.59)$$

Este é o critério de Stoner para a instabilidade de um estado não-magnético, ou seja, para a ocorrência de um estado fundamental magnético. Ele estabelece que a ocorrência de um estado fundamental magnético é energeticamente favorável quando o produto entre a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi e a interação elétron-elétron efetiva for maior que 1. Este critério não diz o tipo de ordenamento que ocorrerá, mas prevê que, nestes casos, o estado não-magnético é instável. Sendo assim, sistemas com alta interação efetiva elétron-elétron e/ou densidade de estados relativamente grande no nível de Fermi, são bons candidatos para possuir estado fundamental com ordenamento magnético. Qualitativamente, ele explica o porque, dentre os metais de transição da linha 3d, apenas o *Fe*, *Ni* e *Co* (que apresentam  $\rho(\epsilon_F)$  relativamente grandes) são ferromagnéticos enquanto o *Cu*, com densidade de estados no nível de Fermi bem menor, não é.

## 2.6 Aproximação de Hartree-Fock

De maneira geral, podemos reescrever o operador número como seu valor médio somado às flutuações, ou seja:

$$\hat{n}_{i\sigma} = \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle + \delta\hat{n}_{i\sigma} \quad . \quad (2.60)$$

Dessa forma, os operadores envolvidos no termo de interação do hamiltoniano de Hubbard dado pela Eq. 2.53 podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{i\sigma}\hat{n}_{i\bar{\sigma}} &= (\langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle + \delta\hat{n}_{i\sigma})(\langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle + \delta\hat{n}_{i\bar{\sigma}}) \\ &= \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle + \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle (\hat{n}_{i\bar{\sigma}} - \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle) + \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle (\hat{n}_{i\sigma} - \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle) + \delta\hat{n}_{i\sigma}\delta\hat{n}_{i\bar{\sigma}} \\ &= \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle \hat{n}_{i\sigma} - \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle + \delta\hat{n}_{i\sigma}\delta\hat{n}_{i\bar{\sigma}} \quad . \end{aligned} \quad (2.61)$$

Na aproximação de Hartree-Fock, desprezamos o último termo da Eq. 2.61, dado pelo produto das flutuações  $\delta n_{i\sigma}$ . Dessa forma, os elétrons com spin  $\sigma$  sentem apenas um campo médio que depende dos spins  $\bar{\sigma}$ . Substituindo na Eq. 2.53:

$$\hat{H} \sim \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i (\langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} + \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle \hat{n}_{i\sigma} - \langle \hat{n}_{i\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle) \quad (2.62)$$

O último termo acima é uma constante no hamiltoniano, que pode ser anulado por uma redefinição do referencial de energia; os dois termos que restam no segundo somatório são iguais. Portanto, na aproximação de Hartree-Fock, o hamiltoniano de Hubbard tem a forma:

$$\hat{H}^{HF} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U_i \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle \hat{n}_{i\sigma} \quad . \quad (2.63)$$

É importante notar que este hamiltoniano pode ser escrito como  $\hat{H} = \hat{H}_\uparrow + \hat{H}_\downarrow$ , ou seja, na aproximação Hartree-Fock, as dinâmicas dos spins  $\uparrow$  e  $\downarrow$  são descorrelacionadas.

Podemos escrever a ocupação média e o momento magnético médio (em unidades de  $\mu_B$ ) no sítio  $i$ :

$$n_i = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \quad e \quad (2.64)$$

$$m_i = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \quad , \quad (2.65)$$

de forma que:

$$\langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle = \frac{n_i - m_i}{2} \quad e \quad (2.66)$$

$$\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle = \frac{n_i + m_i}{2} \quad . \quad (2.67)$$

Assim, teremos:

$$\hat{H}_\sigma = \sum_{ij} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_i U_i \frac{n_i \mp m_i}{2} \hat{n}_{i\sigma} \quad (2.68)$$

onde o sinal negativo (positivo) se refere aos spins  $\uparrow$  ( $\downarrow$ ). Como  $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ , o termo de interação pode ser incluído na energia de sítio  $t_{ii} = \epsilon_i^0$ , que agora dependerá do spin  $\sigma$ , da forma:

$$\epsilon_{i\sigma} = \epsilon_i^0 + \frac{U_i n_i}{2} \mp \frac{U_i m_i}{2} \quad . \quad (2.69)$$

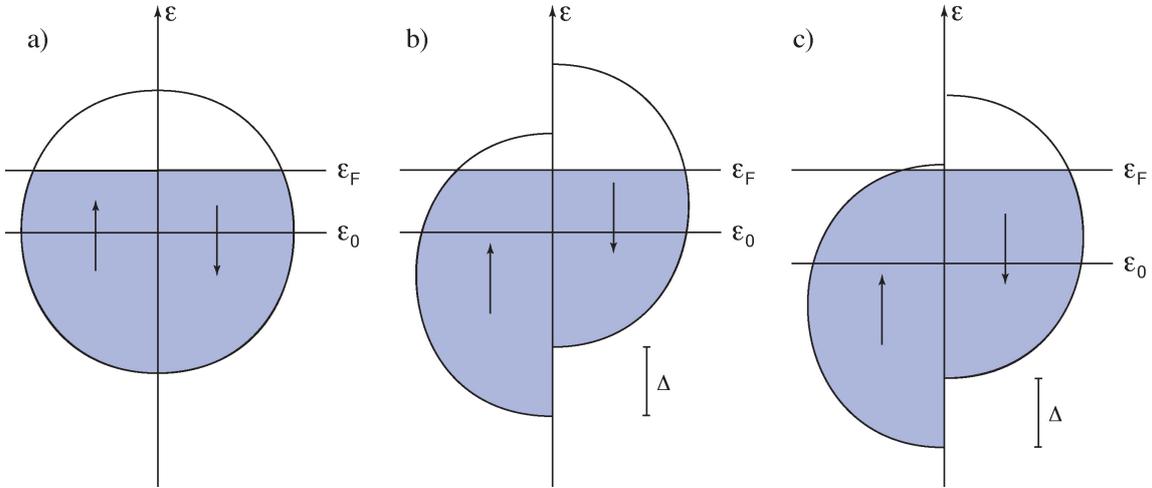


Figura 2.6: a) Densidade de estados esquemática de um sistema não magnético. b) Densidade de estados de um sistema magnético após a separação de troca  $\mp \frac{\Delta}{2}$ . c) Mudança no nível atômico necessária para manter o número de elétrons fixo localmente.

O termo que envolve a ocupação média  $n_i$  é novamente uma renormalização da energia, porém, vemos que as energias de sítio de spins distintos são deslocadas entre si. Esta energia está relacionada com a densidade de estados através das funções de Green, como veremos adiante. A separação relativa entre as densidades de estados de spins  $\uparrow$  e  $\downarrow$ ,  $\Delta_i = U_i m_i$ , é chamada de separação de troca (*exchange splitting*).

Esta aproximação nos permite obter um método autoconsistente para calcular a magnetização em um átomo magnético da seguinte forma: inicialmente assumimos que os valores da interação elétron-elétron efetiva intra-sítio  $U$  e o número de elétrons  $n_0$  neste átomo são conhecidos. Escolhemos um valor inicial  $m_0$  para a magnetização, de forma que  $\Delta_0 = U m_0$ . As densidades de estados para spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , antes degeneradas (Fig. 2.6a), agora são deslocadas de  $-\frac{\Delta}{2}$  e  $\frac{\Delta}{2}$ , respectivamente (Fig. 2.6b). Em seguida, variamos o nível atômico  $\epsilon_0$  (mantendo o nível de Fermi fixo) de forma que o número total de elétrons  $n_\uparrow + n_\downarrow$  (calculados pela integral das densidades de estados até o nível de Fermi) seja igual a  $n_0$  (Fig. 2.6c). Feito isso, recalculamos a magnetização  $m$  no sítio magnético, dada por  $n_\uparrow - n_\downarrow$ . Se  $m \neq m_0$  (dentro de uma certa tolerância), reiniciamos o processo com o valor de  $m_0 = m$  até que a convergência magnética seja atingida.

## 2.7 Funções de Green de uma partícula

As funções de Green são ferramentas muito úteis para a descrição das propriedades eletrônicas de vários sistemas.

Para qualquer equação não homogênea da forma:

$$\{z - h(\mathbf{r})\}\phi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.70)$$

onde  $h(\mathbf{r})$  é um operador hermitiano, podemos definir uma função de Green por:

$$\{z - h(\mathbf{r})\}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (2.71)$$

Se conhecemos a função de Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)$ , a equação original pode ser resolvida da seguinte forma: multiplicamos a Eq. 2.71 pela parte não homogênea da Eq. 2.70,  $f(\mathbf{r}')$ , e integramos em  $\mathbf{r}'$ :

$$\int d^3r' \{z - h(\mathbf{r})\}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)f(\mathbf{r}') = \int d^3r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')f(\mathbf{r}') \quad , \quad (2.72)$$

$$\{z - h(\mathbf{r})\} \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)f(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.73)$$

Desta forma, comparando com a Eq. 2.70, podemos identificar:

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)f(\mathbf{r}') \quad , \quad (2.74)$$

No caso de  $z = \{\lambda_n\}$ , onde  $\lambda_n$  são os autovalores de  $h(\mathbf{r})$ , a solução  $\phi(\mathbf{r})$  é dada pela equação de Lippmann-Schwinger<sup>[18]</sup>:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_0(\mathbf{r}) + \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)f(\mathbf{r}') \quad , \quad (2.75)$$

onde  $\phi_0(\mathbf{r})$  é a solução da equação homogênea  $\{z - h(\mathbf{r})\}\phi_0(\mathbf{r}) = 0$  associada à Eq. 2.70.

A equação de Schrodinger de uma partícula na representação das posições pode ser escrita na forma:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) + \hat{V}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad , \text{ ou} \quad (2.76)$$

$$\{\epsilon - \hat{H}\}\psi(\mathbf{r}) = \hat{V}\psi(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.77)$$

Para elétrons submetidos à um potencial periódico, o hamiltoniano  $\hat{H}$  já inclui o potencial da rede cristalina  $U(\mathbf{r})$ , para o qual temos os autoestados dados pelo teorema de Bloch, e  $\hat{V}$  é uma perturbação à este potencial.

As funções de Green de uma partícula são definidas neste caso por:

$$\{z - \hat{H}\}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (2.78)$$

ou ainda, para os operadores:

$$(z - \hat{H})\hat{G}(z) = \hat{1} \rightarrow \hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} \quad . \quad (2.79)$$

Outra forma de escrevê-la muito utilizada nestes cálculos é através da *representação espectral*, na qual introduzimos um conjunto completo, formado pelos autoestados  $\{\psi_n\}$  de  $\hat{H}$ :

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) &= \sum_n \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{z - \hat{H}} \\ &= \sum_n \frac{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}{z - \epsilon_n} \quad . \end{aligned} \quad (2.80)$$

Na representação das posições:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \epsilon_n} \quad . \quad (2.81)$$

Como os autovalores de  $\hat{H}$  são reais,  $\hat{G}$  é uma função analítica no plano complexo  $z$  com pólos nos autovalores  $z = \epsilon_n$ . Se o espectro de autovalores for contínuo, haverá um corte nesta região do eixo real. Os limites:

$$G^+(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\epsilon + i\eta) \quad \text{e} \quad (2.82)$$

$$G^-(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\epsilon - i\eta) \quad (2.83)$$

existem, mas são diferentes. A Eq. 2.82 define a função de Green retardada e a Eq. 2.83 define a função de Green avançada.

Utilizando a relação:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad , \quad (2.84)$$

onde  $P(\dots)$  representa o valor principal, podemos reescrever os termos diagonais das funções de Green retardada e avançada na representação espectral dada pela Eq. 2.81:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r})}{\epsilon \pm i\eta - \epsilon_n} \quad (2.85)$$

$$= P\left[\sum_n \frac{|\psi_n(\mathbf{r})|^2}{\epsilon - \epsilon_n}\right] \mp i\pi \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n)|\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.86)$$

Identificamos assim a densidade de estados local (Eq. 2.23 para as funções de Bloch) como:

$$\rho(\mathbf{r}, \epsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon)\} \quad . \quad (2.87)$$

As partes real e imaginária da função de Green não são independentes. Reescrevendo a Eq. 2.81, podemos obter:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z) = \int d\epsilon' \sum_n \delta(\epsilon' - \epsilon_n) \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r})}{z - \epsilon'} \quad (2.88)$$

$$= \int d\epsilon' \frac{\rho(\mathbf{r}, \epsilon')}{z - \epsilon'} \quad . \quad (2.89)$$

Novamente utilizando a Eq. 2.84, obtemos:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon) = P \left[ \int d\epsilon' \frac{\rho(\mathbf{r}, \epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} \right] \mp i\pi\rho(\mathbf{r}, \epsilon) \quad , \quad (2.90)$$

que, substituindo a Eq. 2.87, fornece:

$$\text{Re}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon)\} = \mp \frac{P}{\pi} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\{G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon')\}}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon' \right] \quad . \quad (2.91)$$

Essa é a relação de Kramers-Kronig, que nos permite calcular a parte real da função de Green sabendo a parte imaginária.

Podemos encontrar as funções de Green  $G$  de um sistema com hamiltoniano dado por  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  relacionando-a com o sistema isolado, onde  $\hat{H} = \hat{H}_0$ . As funções de Green associadas com  $\hat{H}_0$  e com  $\hat{H}$  serão:

$$\hat{g} = (z - \hat{H}_0)^{-1} \quad (2.92)$$

$$\hat{G} = (z - \hat{H}_0 - \hat{V})^{-1} \quad . \quad (2.93)$$

Podemos então reescrever da forma:

$$(z - \hat{H}_0 - \hat{V})\hat{G} = \hat{1} \quad (2.94)$$

$$(z - \hat{H}_0)\hat{G} = \hat{1} + \hat{V}\hat{G} \quad (2.95)$$

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g}\hat{V}\hat{G} \quad , \quad (2.96)$$

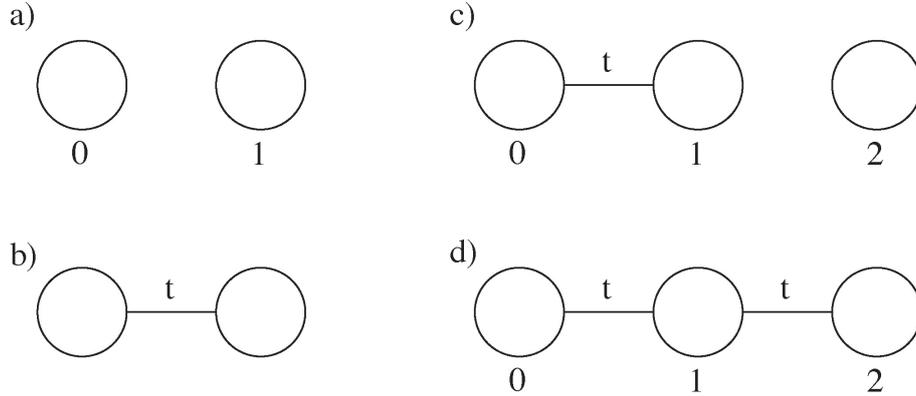


Figura 2.7: a) Dois átomos isolados. b) Dímero. c) Dímero mais um átomo isolado. d) Cadeia de 3 átomos.

Esta é a chamada equação de Dyson. Em termos das representações dos operadores, ela pode ser reescrita na forma:

$$\langle i|\hat{G}|j\rangle = \langle i|\hat{g}|j\rangle + \sum_{m,n} \langle i|\hat{g}|m\rangle \langle m|\hat{V}|n\rangle \langle n|\hat{G}|j\rangle \quad (2.97)$$

$$G_{ij} = g_{ij} + \sum_{m,n} g_{im} \hat{V}_{mn} G_{nj} \quad . \quad (2.98)$$

Esta equação pode ser utilizada como um método iterativo para o cálculo das funções de Green de uma partícula em sistemas de interesse. Consideremos, por exemplo, o caso de uma cadeia atômica homogênea. O método consiste em adicionar átomo por átomo formando a cadeia iterativamente, da seguinte forma: inicialmente consideramos que temos 2 átomos isolados, os quais chamaremos de 0 e 1, como ilustrado na Fig. 2.7a. As funções de Green dos átomos isolados são  $g_{00} = g_{11} = (z - \epsilon_0)^{-1}$ , onde  $\epsilon_0$  é a energia atômica. Para formar o dímero, no modelo de ligações fortes com interação apenas entre primeiros vizinhos (Fig. 2.7b), os dois átomos deverão ser conectados através de um potencial dado por:

$$\hat{V} = |0\rangle t_{01} \langle 1| + |1\rangle t_{10} \langle 0| \quad , \quad (2.99)$$

onde  $t$  é o hopping entre os átomos. Utilizando a equação de Dyson, podemos calcular todos os elementos da função de Green do dímero através de um sistema fechado de

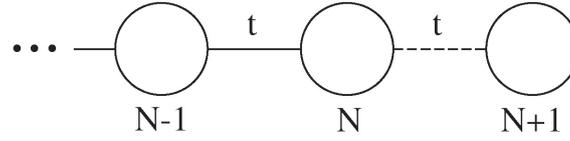


Figura 2.8: Cadeia semi-infinita com um átomo adicional que será ligado à cadeia através de um potencial dado pela Eq. 2.105 (linha tracejada).

equações:

$$G_{00} = g_{00} + g_{00}t_{01}G_{10} \quad , \quad (2.100)$$

$$G_{10} = g_{11}t_{10}G_{00} \quad , \quad (2.101)$$

$$G_{11} = g_{11} + g_{11}t_{10}G_{01} \quad , \quad (2.102)$$

$$G_{01} = g_{00}t_{01}G_{11} \quad . \quad (2.103)$$

Agora que conhecemos as funções de Green do dímero, podemos adicionar um terceiro átomo (Fig. 2.7c), cuja função de Green isolada é  $g_{22} = (z - \epsilon_0)^{-1}$ . A conexão do átomo 2 ao dímero é feita da mesma forma, através de um potencial similar à Eq. 2.99, porém envolvendo as integrais de transferência  $t_{12}$  e  $t_{21}$ . As funções de Green do sistema composto pelos três átomos (Fig. 2.7d) podem ser calculadas novamente usando a equação de Dyson.

De maneira geral, o método consiste em supor conhecida as funções de Green associadas à uma cadeia com  $N$  átomos e do átomo isolado. Utilizando a Eq. 2.98, podemos calcular as funções de Green para a cadeia com  $N + 1$  átomos.

Como exemplo deste método, vamos obter a função de Green de superfície  $S$  de uma cadeia homogênea semi-infinita onde a estrutura eletrônica é descrita pelo modelo de ligações fortes. Se o sistema é semi-infinito, a adição de um átomo na ponta da cadeia não deve alterar a função de Green de superfície, ou seja:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} g_{NN} = G_{N+1N+1} \quad . \quad (2.104)$$

Inicialmente temos o sistema mostrado na Fig. 2.8. Conectamos o átomo isolado  $N + 1$  à cadeia através do potencial:

$$\hat{V} = |N\rangle t_{NN+1} \langle N + 1| + |N + 1\rangle t_{N+1N} \langle N| \quad . \quad (2.105)$$

Obtemos, usando a Eq. 2.98:

$$G_{N+1N+1} = g_{N+1N+1} + g_{N+1N+1}t_{N+1N}G_{NN+1} \quad , e \quad (2.106)$$

$$G_{NN+1} = g_{NN}t_{NN+1}G_{N+1N+1} \quad , \quad (2.107)$$

onde  $g_{N+1N+1} = (z - \epsilon_0)^{-1}$  é a função de Green do átomo isolado  $N + 1$  e  $g_{NN}$  é a função de Green da ponta da cadeia semi-infinita. Impondo que  $G_{NN} = G_{N+1N+1} = S$ , obtemos a função de Green de superfície como solução da equação:

$$S = g_{N+1N+1} + g_{N+1N+1}t_{N+1N}St_{NN+1}S \quad . \quad (2.108)$$

Considerando  $t_{N+1N} = t_{NN+1} = t$ , temos:

$$S = \frac{(z - \epsilon_0) \pm \sqrt{(z - \epsilon_0)^2 - 4t^2}}{2t^2} \quad , \quad (2.109)$$

onde o sinal deve ser escolhido para que a densidade de estados  $\rho = -\frac{1}{\pi}Im\{S\}$  seja sempre positiva.

No apêndice A, usamos este método para obter as funções de Green associadas à diversos sistemas unidimensionais de interesse.

# Capítulo 3

## Dinâmica de spins

Neste capítulo, estudaremos algumas excitações magnéticas de sistemas metálicos ferromagnéticos. A nossa abordagem será baseada na teoria de resposta linear, que é apropriada para calcular a resposta de um sistema à campos relativamente fracos, geralmente dependentes do tempo e não homogêneos espacialmente. Utilizaremos essa teoria para calcular a susceptibilidade magnética transversa dinâmica e ilustraremos estes cálculos considerando um sistema relativamente simples composto por um átomo magnético na ponta de uma cadeia metálica não magnética semi-infinita. O desenvolvimento desta teoria e os cálculos apresentados nesse capítulo serão úteis para o estudo das correntes de spin, discutida e analisada no próximo capítulo.

### 3.1 Ressonância ferromagnética

Experimentos de ressonância ferromagnética (FMR) são muito úteis para investigar propriedades magnéticas, particularmente aquelas associadas às excitações de spin em ferromagnetos. A técnica de FMR é uma das mais utilizadas no estudo de nanoestruturas magnéticas.

Nas experiências de FMR, a amostra é submetida a um campo magnético estático  $\mathbf{H} = H_0 \hat{z}$  que define a direção de equilíbrio da magnetização. Um outro campo magnético oscilatório  $\mathbf{h}_\perp(t)$  (de radio frequência), com intensidade pequena em relação ao campo estático, é aplicado perpendicularmente, perturbando os momentos magnéticos da amostra,

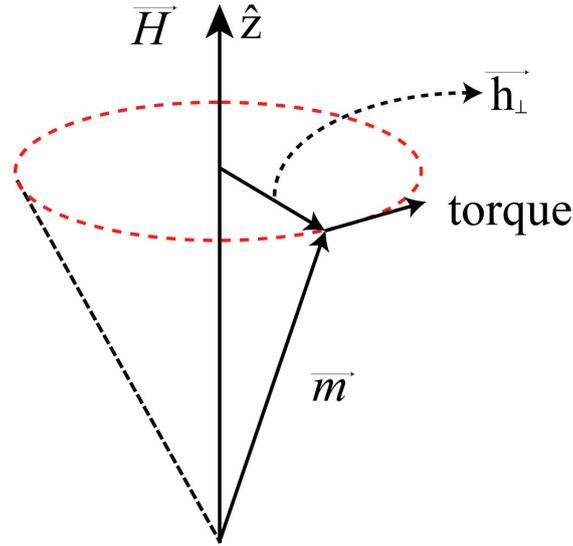


Figura 3.1: Movimento de precessão da magnetização em torno de um campo efetivo.

desviando-as de suas posições de equilíbrio (como ilustrado na Fig. 3.1). Estes momentos passam a precessionar em torno de um campo efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  e quando a frequência do campo oscilatório coincide com a frequência natural de precessão  $\omega_0 = g\mu_B H_{eff}/\hbar$ , ocorre uma absorção acentuada (ressonância).

Na configuração experimental, mostrada na Fig. 3.2, a amostra magnética é colocada dentro de uma cavidade ressonante, de modo que quando ela absorve a energia da radiação eletromagnética incidente, a reflexão na cavidade é alterada. Num experimento típico de FMR fixa-se a frequência da radiação de microondas na mesma frequência de ressonância da cavidade. O campo magnético estático é então variado de maneira que quando a frequência de precessão dos spins se iguala à frequência da radiação incidente, ocorre a ressonância. Um detector retifica a radiação refletida pela cavidade de microondas, medindo desta forma a absorção da amostra. A potência absorvida em nanoestruturas magnéticas é muito pequena, e são necessárias técnicas para amplificar o sinal.<sup>[19]</sup>

Mostraremos mais adiante que a potência absorvida por um sistema é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade (teorema de flutuação-dissipação). O que é medido nos experimentos de ressonância ferromagnética é a derivada da potência em relação ao campo, ou seja,  $\frac{dIm\{\chi\}}{dH}$ . Um sinal típico de FMR é mostrado na Fig. 3.3.

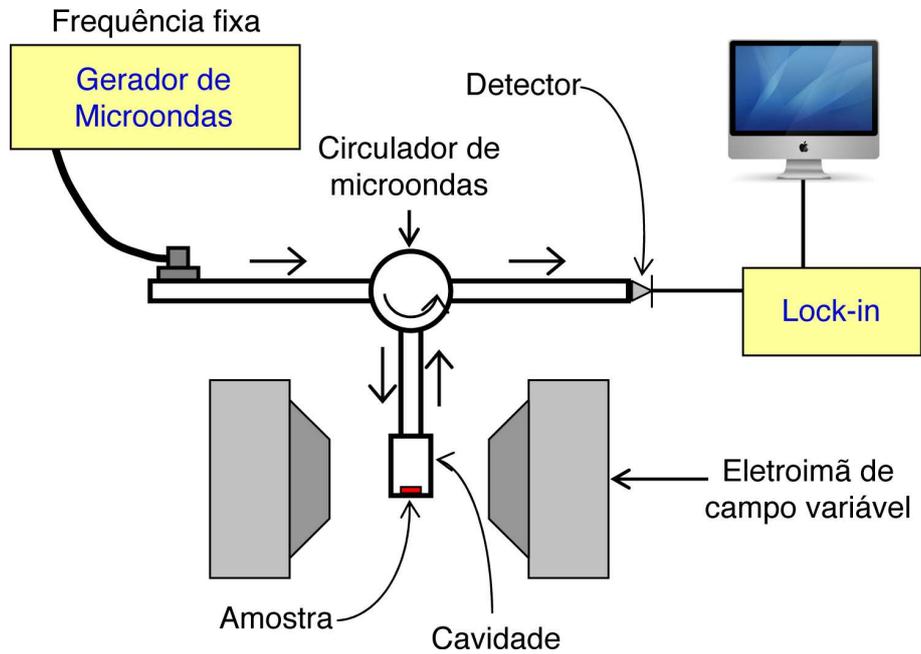


Figura 3.2: Diagrama de um experimento de FMR.

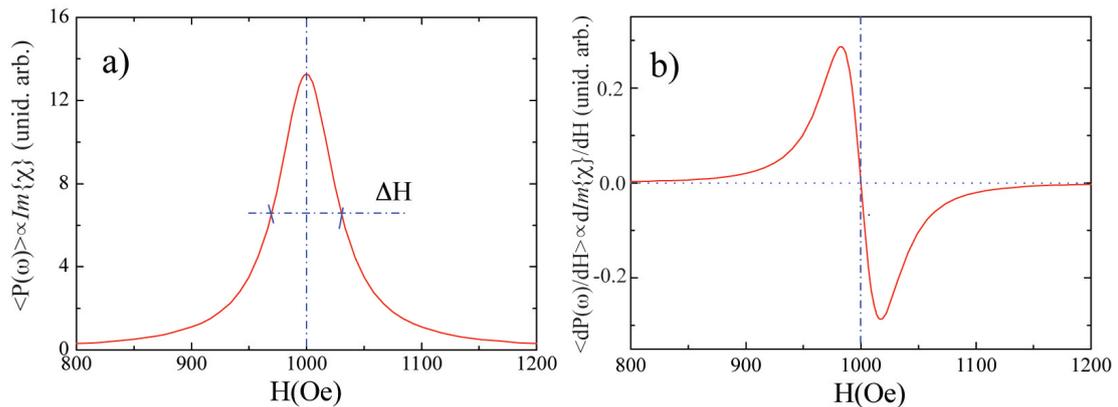


Figura 3.3: Sinal de FMR. a) Forma típica da potência média absorvida que corresponde a uma Lorentziana, com campo de ressonância  $H = 1kOe$  e largura de linha  $\Delta H = 60Oe$ . b) Derivada da Lorentziana em relação ao campo  $H$ .

Medidas de FMR fornecem os valores de duas grandezas relevantes: o campo de ressonância, que permite investigar os campos efetivos de anisotropia e demais interações; e a largura de linha, que fornece informações sobre os processos de relaxação da magnetização.

## 3.2 Teoria de resposta linear

A idéia central desta teoria é considerar que a perturbação causada no sistema por um campo externo seja suficientemente fraca. Desta forma, podemos tratar a alteração de qualquer observável do sistema, decorrente da interação com o campo externo, em teoria de perturbação de 1ª ordem. Em outras palavras, nestas condições, a variação do observável induzida pelo campo será proporcional ao próprio campo e o coeficiente de proporcionalidade mede a resposta linear do sistema ao campo aplicado. Em termos genéricos, vamos supor um campo escalar e real  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  dependente do tempo e que varia no espaço. Este campo se acopla a uma grandeza  $A$  do sistema. A perturbação causada pelo campo escalar é, portanto, do tipo:

$$\hat{H}_{int} = \int d^3r \hat{A}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (3.1)$$

onde  $\hat{A}(\mathbf{r})$  é o operador associado à grandeza  $A$ . Consideramos  $\hat{A}(\mathbf{r})$  hermitiano e  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  real, de modo que  $\hat{H}_{int}$  é hermitiano. Vamos supor que  $\varphi(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0$  quando  $t \rightarrow \mp\infty$  pois, caso contrário, por mais fraca que seja a perturbação, após um tempo suficientemente longo, a troca de energia será significativa e efeitos não lineares passarão a ser relevantes. Para garantir que esses limites sejam observados, é conveniente introduzir o fator  $e^{-\eta|t|}$  em  $\hat{H}_{int}$ , onde  $\eta$  é um número positivo. Este fator garante que a perturbação desapareça para  $t \rightarrow \mp\infty$ . Após realizados os cálculos das grandezas de interesse, tomamos o limite  $\eta \rightarrow 0^+$  (neste caso, dizemos que a perturbação é *ligada adiabaticamente*).

Se  $\hat{H}_0$  representa o hamiltoniano no sistema não perturbado, o hamiltoniano total, incluindo a perturbação, é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + e^{-\eta|t|} \hat{H}_{int} \quad . \quad (3.2)$$

Em  $t \rightarrow -\infty$ , o hamiltoniano é  $\hat{H} = \hat{H}_0$  e consideramos que o sistema encontra-se inicialmente em um autoestado  $|\phi_0\rangle$  de  $\hat{H}_0$ , ou seja,

$$\hat{H}_0|\phi_0\rangle = E_0|\phi_0\rangle \quad . \quad (3.3)$$

Em  $t = 0$ , o hamiltoniano será  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}$ , e os seus autoestados satisfazem a equação  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ .

A relação entre os autoestados de  $\hat{H}$  descritos nas representações de Heisenberg e de interação é

$$|\psi_H\rangle = |\psi_I(0)\rangle \quad . \quad (3.4)$$

Em  $t = 0$ ,  $|\psi_I(0)\rangle$  é dado pela evolução temporal de  $|\phi_0\rangle$  desde  $t \rightarrow -\infty$  até  $t = 0$ :

$$|\psi_I(0)\rangle = \hat{U}(0, -\infty)|\phi_0\rangle \quad . \quad (3.5)$$

Estamos interessados em calcular a variação de uma quantidade qualquer  $B$  do sistema, devido à perturbação  $\hat{H}_{int}$ . Considere o operador  $\hat{B}$  associado ao observável  $B$ . Em qualquer instante de tempo  $t$ , o valor esperado de  $\hat{B}$  é dado, na representação de interação, por

$$\langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \psi_I(t) | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_I(t) \rangle \quad . \quad (3.6)$$

Por outro lado, sabemos que nesta representação:

$$\hat{B}_I = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{B}_S e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \quad (3.7)$$

$$e \quad |\psi_I(t)\rangle = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi_S(t)\rangle \quad , \quad (3.8)$$

onde  $\hat{B}_S$  e  $|\psi_S(t)\rangle$  representam o operador  $\hat{B}$  e o autoestado  $|\psi(t)\rangle$  na representação de Schrödinger.

As equações de movimento correspondentes são dadas por

$$i\hbar \frac{d|\psi_I(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_{int}|\psi_I(t)\rangle \quad e \quad (3.9)$$

$$i\hbar \frac{d\hat{B}_I}{dt} = [\hat{B}_I, \hat{H}_0] \quad . \quad (3.10)$$

Integrando a Eq. 3.9 de  $-\infty$  a  $t$ , teremos que

$$|\psi_I(t)\rangle = |\phi_0\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_{int}(t') |\psi_I(t')\rangle \equiv |\phi_0\rangle + |\psi_1\rangle \quad . \quad (3.11)$$

Portanto, o valor esperado de  $\hat{B}(\mathbf{r}, t)$  é dado por

$$\langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \phi_0 | \hat{B}(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \hat{B}(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle \quad . \quad (3.12)$$

Desta forma, a variação em relação ao valor não perturbado é

$$\delta \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle \quad (3.13)$$

$$= \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle \quad . \quad (3.14)$$

Em 1ª ordem no termo de perturbação, desprezamos o último termo da Eq. 3.14 e utilizamos que

$$|\psi_1(t)\rangle \sim \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_{int}(t') |\phi_0\rangle \quad . \quad (3.15)$$

Sendo assim,

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle &\sim \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle \\ &\sim \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \hat{H}_{int}(t') - \hat{H}_{int}(t') \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle \phi_0 | [\hat{B}_I(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{int}(t')] | \phi_0 \rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Substituindo a Eq. 3.1 na Eq. 3.16, obtemos

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' \langle \phi_0 | [\hat{B}_I(\mathbf{r}, t), \hat{A}_I(\mathbf{r}', t')] | \phi_0 \rangle \varphi(\mathbf{r}', t') \\ &= \int d^3r' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle \phi_0 | [\hat{B}_I(\mathbf{r}, t), \hat{A}_I(\mathbf{r}', t')] | \phi_0 \rangle \right\} \varphi(\mathbf{r}', t') \quad , \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde

$$\Theta(t-t') = \begin{cases} 0 & \text{se } t < t' \\ 1 & \text{se } t > t' \end{cases} \quad .$$

Utilizando a Eq. 3.8, podemos escrever:

$$\hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \hat{A}_I(\mathbf{r}', t') = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{B}_S(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{A}_S(\mathbf{r}') e^{-\frac{i\hat{H}_0 t'}{\hbar}} \quad . \quad (3.18)$$

Como  $\phi_0$  é autoestado de  $\hat{H}_0$ , o valor esperado pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \hat{A}_I(\mathbf{r}', t') | \phi_0 \rangle &= \langle \phi_0 | e^{\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{B}_S(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{A}_S(\mathbf{r}') | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t-t') \hat{A}_S(\mathbf{r}') | \phi_0 \rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Podemos identificar  $\hat{B}_I(\mathbf{r}, t - t')$  como a representação de Heisenberg do operador  $\hat{B}(\mathbf{r})$  referente ao sistema não perturbado descrito por  $\hat{H}_0$ . Da mesma forma,  $\hat{A}_S(\mathbf{r}', 0) = \hat{A}_H(\mathbf{r}', 0)$ . Assim, a variação da grandeza B, em 1ª ordem no campo  $\varphi$ , é dada por:

$$\delta\langle\hat{B}(\mathbf{r}, t)\rangle = \int d^3r' \int dt' \chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \varphi(\mathbf{r}', t') \quad , \quad (3.20)$$

com  $\chi_{BA}$  dado por:

$$\chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle\phi_0|[\hat{B}_H(\mathbf{r}, t - t'), \hat{A}_H(\mathbf{r}', 0)]|\phi_0\rangle \quad . \quad (3.21)$$

A função resposta  $\chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$  é denominada *susceptibilidade* do sistema, ou função de Green dependente do tempo retardada. De uma forma mais compacta, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &\equiv \langle\langle\hat{B}(\mathbf{r}, t), \hat{A}(\mathbf{r}', 0)\rangle\rangle^R \\ &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle[\hat{B}(\mathbf{r}, t), \hat{A}(\mathbf{r}', 0)]\rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Por simplicidade omitimos o sub-índice  $H$  nos operadores que, a partir de agora, serão considerados na representação de Heisenberg do sistema não perturbado.

O conjunto de equações 3.20 - 3.22 são denominadas fórmulas de Kubo para a resposta linear, em homenagem a R. Kubo que formulou o problema de resposta linear nesta forma elegante e geral<sup>[20]</sup>.

É importante notar que, em teoria de resposta linear, a susceptibilidade diz respeito apenas ao sistema não perturbado. Tanto  $\hat{B}_H$  quanto  $\hat{A}_H$  são representações de Heisenberg referentes ao sistema não perturbado descrito por  $\hat{H}_0$ . O valor esperado, no caso, é tomado, também, sobre o estado fundamental ( $T = 0$ ) do sistema não perturbado. A generalização para  $T \neq 0$  é imediata: o valor esperado é substituído pela média térmica sobre autoestados do sistema não perturbado. Para um ensemble canônico, por exemplo:

$$\langle\phi_0|\cdots|\phi_0\rangle \rightarrow \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n|\cdots|n\rangle}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad . \quad (3.23)$$

Como veremos a seguir, isto será relevante para estabelecer o teorema de flutuação-dissipação.

A teoria de resposta linear é bastante geral e se aplica à resposta dielétrica (condutividade elétrica), susceptibilidade magnética, polarizabilidade elétrica, etc., dependendo

da natureza do campo externo  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  e com que grandeza ele se acopla no sistema em estudo.

Uma das técnicas para encontrar as funções de Green explicitada na Eq. 3.22 é a utilização da equação de movimento. Para obtê-la, derivamos a Eq. 3.22 em relação ao tempo, lembrando que na representação de Heisenberg apenas os operadores evoluem no tempo, ou seja,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{B}(t), \hat{A}(0) \rangle \rangle^R = \frac{d}{dt} \left\{ \Theta(t) \langle [\hat{B}(t), \hat{A}(0)] \rangle \right\} \quad (3.24)$$

$$= \frac{d\Theta(t)}{dt} \langle [\hat{B}(t), \hat{A}(0)] \rangle + \Theta(t) \langle \left[ \frac{d\hat{B}(t)}{dt}, \hat{A}(0) \right] \rangle \quad (3.25)$$

Utilizando que:

$$i\hbar \frac{d\hat{B}(t)}{dt} = [\hat{B}(t), \hat{H}] \quad , \quad (3.26)$$

$$e \quad \frac{d\Theta(t)}{dt} = \delta(t) \quad (3.27)$$

obtemos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{B}(t), \hat{A}(0) \rangle \rangle^R = \delta(t) \langle [\hat{B}(0), \hat{A}(0)] \rangle + \langle \langle [\hat{B}(t), \hat{H}], \hat{A}(0) \rangle \rangle^R \quad (3.28)$$

Efetuada a transformada de Fourier em relação ao tempo, teremos:

$$\hbar\omega \langle \langle \hat{B}, \hat{A} \rangle \rangle_\omega^R = \langle [\hat{B}, \hat{A}] \rangle + \langle \langle [\hat{B}, \hat{H}], \hat{A} \rangle \rangle_\omega^R \quad (3.29)$$

Portanto, ao diferenciar  $\langle \langle \hat{B}(t), \hat{A}(0) \rangle \rangle^R$  em relação ao tempo, surge uma nova função de Green de ordem mais alta  $\langle \langle [\hat{B}(t), \hat{H}], \hat{A}(0) \rangle \rangle^R$ . Esta função envolve a média termodinâmica de um produto de operadores, em geral contendo mais termos que a função original. Entretanto, em muitos casos de interesse, podemos desacoplar estas equações com certas aproximações que permitem obter as funções de Green desejadas através da resolução de um sistema fechado de equações.

Para exemplificar a teoria desenvolvida, vamos investigar a função resposta associada à experimentos de ressonância magnética onde o campo magnético transversal oscilatório atuando no sítio 0 pode ser escrito como:

$$\mathbf{h}_\perp(t) = h_0 [\cos(\omega t) \hat{\mathbf{x}} - \sin(\omega t) \hat{\mathbf{y}}] \quad (3.30)$$

O campo se acopla ao spin  $\mathbf{S}$  neste sítio atômico da forma:

$$g\mu_B \mathbf{h}_\perp(t) \cdot \mathbf{S} = g\mu_B h_0 [\cos(\omega t) S^x - \sin(\omega t) S^y] \quad (3.31)$$

$$= \frac{g\mu_B h_0}{2} (e^{i\omega t} S^+ + e^{-i\omega t} S^-) \quad (3.32)$$

Como as componentes  $x$  e  $y$  estão misturadas, é conveniente calcular a resposta da componente de spin  $S_i^+ = S_i^x + iS_i^y$  associada ao sítio  $i$  do sistema. Neste caso, a Eq. 3.20 passa a ser:

$$\delta \langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} \int dt' \{ e^{i\omega t'} \chi_{i0}^{++}(t-t') + e^{-i\omega t'} \chi_{i0}^{+-}(t-t') \} \quad (3.33)$$

onde:

$$\chi_{i0}^{++}(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_i^+(t), S_0^+(0)] \rangle \quad , e \quad (3.34)$$

$$\chi_{i0}^{+-}(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_i^+(t), S_0^-(0)] \rangle \quad . \quad (3.35)$$

A susceptibilidade  $\chi_{i0}^{++}(t)$  depende de médias da forma  $\langle [S_i^+(t), S_0^+(0)] \rangle$ . Como o hamiltoniano é invariante sobre rotações de spin em torno do eixo  $z$ , a componente de spin  $S_z$  se conserva no tempo. Podemos então escrever a média em termos dos autoestados do hamiltoniano (e de  $S_z$ ), de forma que o operador  $S_0^+$  irá levantar o spin do sítio 0 no *ket* e  $S_i^+$  irá abaixar o spin do sítio  $i$  no *bra*. Logo, esta média é nula, pois envolve produtos internos de estados ortogonais entre si. Assim,

$$\delta \langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} \int dt' e^{-i\omega t'} \chi_{i0}^{+-}(t-t') \quad . \quad (3.36)$$

Utilizando a transformada de Fourier:

$$\chi_{i0}^{+-}(\omega) = \int dt' e^{i\omega t'} \chi_{i0}^{+-}(t') \quad , \quad (3.37)$$

o valor esperado da componente de spin  $S_i^+$  pode ser reescrito como:

$$\delta \langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} e^{-i\omega t} \int dt' e^{i\omega(t-t')} \chi_{i0}^{+-}(t-t') \quad (3.38)$$

$$= \frac{g\mu_B h_0}{2} \chi_{i0}^{+-}(\omega) e^{-i\omega t} \quad . \quad (3.39)$$

Como a susceptibilidade é um número complexo, podemos escrevê-la da forma  $\chi_{i0}^{+-}(\omega) = |\chi_{i0}^{+-}(\omega)| e^{i\phi}$ . Desta forma,

$$\delta \langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} |\chi_{i0}^{+-}(\omega)| e^{i(\omega t + \phi)} \quad . \quad (3.40)$$

Portanto, o módulo de  $\chi_{i0}^{+-}(\omega)$ , nos dá a amplitude da precessão (com frequência  $\omega$ ) da componente  $S^+$  no sítio  $i$  devido à aplicação de um campo oscilatório no sítio 0, e sua fase dará a defasagem entre o campo e essa precessão. Veremos, em seguida, outro significado da susceptibilidade ao deduzir o teorema de flutuação-dissipação.

### 3.3 Teorema de flutuação-dissipação

O teorema de Flutuação-Dissipação relaciona a absorção ou dissipação de energia de um sistema perturbado por um campo externo com as flutuações (e correlações) no sistema não perturbado.

Vamos supor que um campo oscilatório  $\varphi$  é aplicado em um sistema originalmente em equilíbrio térmico com um reservatório à uma temperatura  $T$ . Por simplicidade, vamos supor que a perturbação é harmônica e apenas uma frequência é considerada:

$$\varphi(\vec{r}, t) = \varphi_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (3.41)$$

$$= \frac{1}{2} \varphi_0 [e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}] \quad (3.42)$$

A amplitude do campo é  $\varphi_0$  e ele se acopla com uma grandeza  $A$  do sistema. Em geral, esta perturbação provocará uma transferência de energia que pode ser, por exemplo, sob a forma de energia térmica para o sistema. A taxa de energia dissipada pelo campo para o sistema é proporcional a  $|\varphi_0|^2$ . Se a amplitude do campo é suficientemente pequena, a variação de qualquer observável  $B$  devido à ele pode ser calculada em teoria de perturbação e  $\delta B$  é dado pela Eq. 3.20 com  $\varphi(\vec{r}, t)$  dado pela Eq. 3.41.

A interação com o campo, dada pela Eq. 3.1, reduz-se a:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{\varphi_0}{2} (\hat{A}_{\vec{k}} e^{-i\omega t} + \hat{A}_{-\vec{k}} e^{i\omega t}) \quad (3.43)$$

onde

$$\hat{A}_{\vec{k}} = \int d^3r \hat{A}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.44)$$

O primeiro termo de  $\hat{H}_{int}$  induz excitações no sistema com uma taxa de transição do estado  $i \rightarrow f$  dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$\omega_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \frac{|\varphi_0|^2}{4} |\langle i | \hat{A}_{\vec{k}} | f \rangle|^2 \quad (3.45)$$

Da mesma forma, o 2º termo produz transições à uma taxa:

$$\omega_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \frac{|\varphi_0|^2}{4} |\langle i | \hat{A}_{-\vec{k}} | f \rangle|^2 \quad . \quad (3.46)$$

Em cada transição de  $i \rightarrow f$  o sistema absorve uma quantidade de energia  $\delta E = E_f - E_i$  do campo aplicado. Sendo assim, a taxa de energia absorvida pelo sistema é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\varphi_0|^2}{4} \sum_f (E_f - E_i) \{ |\langle i | \hat{A}_{\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &+ |\langle i | \hat{A}_{-\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \} \quad . \end{aligned} \quad (3.47)$$

Substituindo o valor da diferença de energia dado pelas funções  $\delta$ :

$$\frac{dE}{dt} = 2\pi\omega \frac{|\varphi_0|^2}{4} \sum_f \{ |\langle i | \hat{A}_{\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) - |\langle i | \hat{A}_{-\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \} \quad . \quad (3.48)$$

Se inicialmente o sistema está no estado  $i$  com probabilidade  $P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$  (onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ), a taxa total de energia absorvida pelo sistema é obtida calculando a média termodinâmica:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle &= \frac{2\pi\omega}{Z} \frac{|\varphi_0|^2}{4} \sum_f \sum_i e^{-\beta E_i} \{ |\langle i | \hat{A}_{\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &- |\langle i | \hat{A}_{-\vec{k}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \} \quad . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Seguindo os passos da Ref. [21], podemos escrever as funções de correlação da forma:

$$J_{AB}(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} \delta(\omega + \omega_{mn}) \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n | \hat{B} | m \rangle \quad , \quad (3.50)$$

$$J_{BA}(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} \delta(\omega - \omega_{mn}) \langle m | \hat{B} | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle \quad , \quad (3.51)$$

onde  $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ . Identificando  $\hat{A} \equiv \hat{A}_{\vec{k}}$ ,  $\hat{B} \equiv \hat{A}_{-\vec{k}}$ ,  $m \equiv i$  e  $n \equiv f$  e comparando com a Eq. 3.49, obtemos:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \frac{\pi}{2\hbar} |\varphi_0|^2 \omega \{ J_{\hat{A}_{-\vec{k}} \hat{A}_{\vec{k}}}(\omega) - J_{\hat{A}_{\vec{k}} \hat{A}_{-\vec{k}}}(\omega) \} \quad . \quad (3.52)$$

Das Eqs. 3.50 e 3.51, podemos obter que:

$$J_{BA}(\omega) = e^{-\beta \hbar \omega} J_{AB}(\omega) \quad , \quad (3.53)$$

de forma que:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = -\frac{\pi}{2\hbar} |\varphi_0|^2 \omega J_{\hat{A}_{\vec{k}} \hat{A}_{-\vec{k}}}(\omega) \{1 - e^{-\beta\hbar\omega}\} \quad . \quad (3.54)$$

Utilizando a relação entre a função de Green e a função de correlação obtida por Zubarev:

$$Im\{\chi_{AB}(\omega)\} = -\frac{1}{2\hbar} J_{AB}(\omega) \{1 - e^{-\beta\hbar\omega}\} \quad , \quad (3.55)$$

obtemos finalmente:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \pi\omega |\varphi_0|^2 Im\{\chi_{\hat{A}_{\vec{k}} \hat{A}_{-\vec{k}}}(\omega)\} \quad . \quad (3.56)$$

Ou seja, a taxa de absorção (ou dissipação) de energia pelo sistema, em 1ª ordem, é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade.

Já havíamos chamado a atenção para o fato de que a média térmica que aparece na susceptibilidade linear diz respeito ao sistema não perturbado. Quando excitamos um sistema com um campo externo que induz flutuações em uma grandeza  $A$ , a dissipação resultante está relacionada com a média térmica das flutuações espontâneas quando o sistema está em equilíbrio térmico na ausência do campo perturbador. Em 1ª ordem, isto é, para campos fracos, a energia perdida pela aplicação do campo é determinada essencialmente pelas flutuações espontâneas do sistema.

### 3.4 Excitações magnéticas

Estamos interessados em estudar as excitações magnéticas em sistemas metálicos (metais de transição), mais especificamente o espectro de excitações de spin nesses sistemas.

Para descrever a estrutura eletrônica dos metais de transição utilizaremos o modelo de Hubbard, cujo hamiltoniano é dado pela Eq. 2.53:

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \equiv \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} \quad , \quad (3.57)$$

onde  $\hat{H}_{int}$  representa o termo de interação coulombiana. A susceptibilidade dinâmica transversa é dada por:

$$\chi_{ij}^{\pm-}(t) = \langle\langle S_i^+(t); S_j^-(0) \rangle\rangle = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_i^+(t), S_j^-(0)] \rangle \quad , \quad (3.58)$$

Os operadores  $S_i^+$  e  $S_j^-$  para spin  $\frac{1}{2}$  podem ser escritos em termos dos operadores de criação e destruição da forma:

$$S_i^+ = \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \quad (3.59)$$

$$S_j^- = \hat{c}_{j\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \quad . \quad (3.60)$$

Para encontrar a função de Green dada pela Eq. 3.58, utilizaremos a equação de movimento 3.28. O comutador envolvido no segundo termo do lado direito desta equação dá origem a um produto de quatro operadores com índices distintos. Para obter um sistema de equações fechado para a susceptibilidade magnética transversa, é necessário definir uma susceptibilidade generalizada:

$$\chi_{ijkl}^{+-}(t) = \langle\langle S_{ij}^+(t); S_{kl}^-(0) \rangle\rangle \quad , \quad (3.61)$$

onde:

$$S_{ij}^+(t) = \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{j\downarrow}(t) \quad , \text{ e} \quad (3.62)$$

$$S_{kl}^-(0) = \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger(0) \hat{c}_{l\uparrow}(0) \quad . \quad (3.63)$$

A susceptibilidade original, dada pela Eq. 3.58, pode ser calculada então por  $\chi_{ij}^{+-}(t) \equiv \chi_{iijj}^{+-}(t)$ .

A equação de movimento 3.25 para esta função de Green generalizada é:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) = \delta(t) \langle\langle [S_{ij}^+(t), S_{kl}^-(0)] \rangle\rangle + \langle\langle [S_{ij}^+(t), \hat{H}], S_{kl}^-(0) \rangle\rangle \quad . \quad (3.64)$$

Para o primeiro termo do lado direito, teremos:

$$\begin{aligned} \delta(t) \langle\langle [S_{ij}^+(t), S_{kl}^-(0)] \rangle\rangle &= \delta(t) \langle\langle [S_{ij}^+(0), S_{kl}^-(0)] \rangle\rangle \\ &= (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{l\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{il}) \quad . \end{aligned} \quad (3.65)$$

O comutador do segundo termo nos dá:

$$[S_{ij}^+, \hat{H}] = \sum_n (t_{jn} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{n\downarrow} - t_{ni} \hat{c}_{n\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow}) + (U_j \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} - U_i \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}) \quad . \quad (3.66)$$

Voltando na Eq. 3.64:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) &= \delta(t) \langle\langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{l\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle\rangle + \\ &+ \sum_n \langle\langle \{t_{jn} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{n\downarrow}(t) - t_{ni} \hat{c}_{n\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{j\downarrow}(t)\}; S_{kl}^- \rangle\rangle + \\ &+ \langle\langle \{U_j \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{j\uparrow}(t) \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{j\downarrow}(t) - U_i \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t) \hat{c}_{j\downarrow}(t) \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger(t) \hat{c}_{i\downarrow}(t)\}; S_{kl}^- \rangle\rangle \quad . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Para resolver essa equação, vamos utilizar a aproximação de fases aleatórias (*Random Phase Approximation - RPA*)<sup>[22]</sup>, que consiste em aproximar os produtos de quatro operadores que aparecem na Eq. 3.67 por:

$$\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l \rightarrow \langle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l - \langle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_l \rangle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_j + \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j - \langle \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_l \quad . \quad (3.68)$$

Tendo em vista que valores esperados do tipo  $\langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \rangle = 0$ , teremos que:

$$\hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \rightarrow \langle \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \rangle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} - \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \rangle \hat{c}_{j\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \quad , e \quad (3.69)$$

$$\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \rightarrow \langle \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \rangle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} - \langle \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \rangle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \quad . \quad (3.70)$$

Substituindo na Eq. 3.67, podemos escrever:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) &= \delta(t) \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{l\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle + \sum_{mn} (\delta_{im} t_{jn} - \delta_{jn} t_{mi}) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \\ &+ \sum_{mn} \delta_{im} \delta_{jn} (U_j \langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i \langle n_{i\downarrow} \rangle) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \\ &+ \sum_{mn} \delta_{mn} U_m (\delta_{im} \langle \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \rangle - \delta_{jm} \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \rangle) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \quad . \end{aligned} \quad (3.71)$$

É conveniente definir as seguintes matrizes:

$$D_{ijkl} \equiv \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{l\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle \quad , \quad (3.72)$$

$$K_{ijkl} \equiv \delta_{ik} t_{jl} - \delta_{jl} t_{ki} \quad , \quad (3.73)$$

$$J'_{ijkl} \equiv \delta_{ik} \delta_{jl} (U_j \langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i \langle n_{i\downarrow} \rangle) \quad , \quad (3.74)$$

$$J_{ijkl} \equiv \delta_{kl} U_k (\delta_{ik} \langle \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \rangle - \delta_{jk} \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \rangle) \quad , \quad (3.75)$$

de forma que:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}^{+-}(t) = \delta(t) \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J}) \hat{\chi}^{+-}(t) \quad . \quad (3.76)$$

Utilizando as transformadas de Fourier:

$$\hat{\chi}^{+-}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad (3.77)$$

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \quad , \quad (3.78)$$

teremos finalmente:

$$\hbar\omega \hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J}) \hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad . \quad (3.79)$$

Vamos agora relacionar esta equação da susceptibilidade obtida na aproximação RPA com a susceptibilidade calculada na aproximação de Hartree-Fock. Para isto, consideramos a Eq. 3.64, porém, o hamiltoniano agora é dado pela Eq. 2.63. Desta forma, apenas o comutador com o termo  $H_{int}$  será diferente do calculado acima. Teremos então:

$$\begin{aligned} [S_{ij}^+(t), \hat{H}_{int}^{HF}] &= \sum_n U_n [\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow}, \langle n_{n\uparrow} \rangle n_{n\downarrow} + \langle n_{n\downarrow} \rangle n_{n\uparrow}] \\ &= \sum_{mn} \delta_{mi} \delta_{nj} (U_j \langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i \langle n_{i\downarrow} \rangle) \hat{c}_{m\uparrow}^\dagger \hat{c}_{n\downarrow} \quad . \end{aligned} \quad (3.80)$$

Este termo corresponde à  $\sum_{mn} \hat{J}'_{ijmn} S_{mn}^+$ , como pode ser visto pela Eq. 3.74. A equação de movimento para a susceptibilidade generalizada, calculada na aproximação de Hartree-Fock é escrita, em termos matriciais, por

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}^0(t) = \delta(t) \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}') \hat{\chi}^0(t) \quad , \quad (3.81)$$

onde  $\chi^0$  representa a susceptibilidade calculada na aproximação de Hartree-Fock. Utilizando novamente as transformadas de Fourier dadas pelas Eqs. 3.77 e 3.78, obtemos:

$$\hbar\omega \hat{\chi}^0(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}') \hat{\chi}^0(\omega) \quad . \quad (3.82)$$

Assim, temos as seguintes equações de movimento nas aproximações RPA e Hartree-Fock, respectivamente:

$$\hbar\omega \hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J}) \hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad , \text{ e} \quad (3.83)$$

$$\hbar\omega \hat{\chi}^0(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}') \hat{\chi}^0(\omega) \quad . \quad (3.84)$$

Da Eq. 3.83, podemos obter:

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) - (\hbar\omega - \hat{K} - \hat{J}')^{-1} \hat{J} \hat{\chi}^{+-}(\omega) = (\hbar\omega - \hat{K} - \hat{J}')^{-1} \hat{D} \quad , \quad (3.85)$$

e, da Eq. 3.84, encontramos:

$$\hat{\chi}^0(\omega) = (\hbar\omega - \hat{K} - \hat{J}')^{-1} \hat{D} \quad . \quad (3.86)$$

Portanto:

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{\chi}^0(\omega) + \hat{\chi}^0(\omega) \hat{P} \hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad . \quad (3.87)$$

onde:

$$\hat{D}\hat{P} = \hat{J} \quad , \text{ou} \quad (3.88)$$

$$P_{ijkl} \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{l\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle = -U_k \delta_{kl} \langle \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{j\uparrow} \delta_{jk} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \delta_{ik} \rangle \quad . \quad (3.89)$$

Comparando ambos os lados da equação acima, concluímos que:

$$P_{ijkl} = -U_k \delta_{kl} \delta_{jl} \delta_{ik} \quad . \quad (3.90)$$

Sendo assim, obtemos:

$$\chi_{ijkl}^{+-}(\omega) = \chi_{ijkl}^0(\omega) - \sum_m \chi_{ijmm}^0(\omega) U_m \chi_{mmkl}^{+-}(\omega) \quad , \quad (3.91)$$

Finalmente, a susceptibilidade  $\chi_{ij}^{+-} \equiv \chi_{ijij}^{+-}(\omega)$ , dada pela Eq. 3.58, é dada por:

$$\chi_{ij}^{+-}(\omega) = \chi_{ij}^0(\omega) - \sum_m \chi_{im}^0(\omega) U_m \chi_{mj}^{+-}(\omega) \quad . \quad (3.92)$$

Na forma matricial:

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{\chi}^0(\omega) - \hat{\chi}^0(\omega) \hat{U} \hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad , \quad (3.93)$$

onde  $\hat{U}_{mn} = U_m \delta_{mn}$ . Assim, obtemos a susceptibilidade calculada na aproximação RPA em termos da susceptibilidade calculada na aproximação de Hartree-Fock:

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) = [\hat{1} + \hat{\chi}^0(\omega) \hat{U}]^{-1} \hat{\chi}^0(\omega) \quad . \quad (3.94)$$

Para exemplificar a teoria, vamos considerar um sistema simples composto por apenas um átomo magnético embebido em uma cadeia metálica não magnética. Vamos supor que o átomo magnético ocupe o sítio  $i = 0$ . O campo magnético externo acopla-se ao momento magnético deste átomo e estamos interessados nas excitações envolvendo a precessão dos spins devido à esta perturbação. Neste caso, a Eq. 3.92 se reduz a:

$$\chi_{00}^{+-}(\omega) = \chi_{00}^0(\omega) - \chi_{00}^0(\omega) U_0 \chi_{00}^{+-}(\omega) \quad . \quad (3.95)$$

Obtemos, então:

$$\chi_{00}^{+-}(\omega) = \frac{\chi_{00}^0(\omega)}{1 + U_0 \chi_{00}^0(\omega)} \quad . \quad (3.96)$$

Como discutimos anteriormente, as excitações de spin estão relacionadas com a parte imaginária de  $\chi_{00}^{+-}$ , que é dada por:

$$Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\} = \frac{Im\{\chi_{00}^0(\omega)\}}{[1 + U_0 Re\{\chi_{00}^0(\omega)\}]^2 + [U_0 Im\{\chi_{00}^0(\omega)\}]^2} \quad . \quad (3.97)$$

Estas excitações correspondem à criação de um par elétron-buraco no sítio 0 em um tempo inicial  $t = 0$  (representado por  $S_0^-(0) = \hat{c}_{0\downarrow}^\dagger \hat{c}_{0\uparrow}$ ). Este estado evolui no tempo e a amplitude de probabilidade de encontrá-lo no mesmo sítio em um instante de tempo  $t > 0$  pode ser obtida da função de Green  $\chi_{00}^{+-}(\omega)$ .

Dois tipos de excitações são evidenciados pela Eq. 3.97. Elas ocorrem em regiões de energia onde  $Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\} \neq 0$ . O primeiro tipo corresponde à excitações de uma partícula onde  $Im\{\chi_{00}^0(\omega)\} \neq 0$ . Na aproximação de Hartree-Fock, utilizada para calcular  $\chi^0(\omega)$ , os elétrons com spins  $\uparrow$  e  $\downarrow$  são independentes. Portanto, as excitações associadas à esta susceptibilidade, denominadas de excitações ou modos de Stoner, não envolvem correlações entre partículas com spin opostos (uma representação esquemática dessas excitações é ilustrada na Fig. 3.4).

O outro tipo de excitação é revelado na região onde  $Im\{\chi_{00}^0(\omega)\} = 0$ , quando o termo  $[1 + U_0 Re\{\chi_{00}^0(\omega)\}]$  também se anula. Estas são excitações coletivas que envolvem explicitamente a interação coulombiana efetiva entre os elétrons, que é responsável pela correlação entre as dinâmicas de spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . Para um ferromagneto homogêneo infinito, estas excitações coletivas representam as ondas de spin. No diagrama mostrado na Fig. 3.5, ilustramos esquematicamente as excitações magnéticas de uma partícula (modos de Stoner) e a relação de dispersão das ondas de spin em função do vetor de onda  $k$ . É possível mostrar que, para as ondas de spin,  $\lim_{k \rightarrow 0} \hbar\omega_k = Dk^2$ , onde D é chamada de *constante de rigidez* das ondas de spin.

### 3.5 Cálculo da susceptibilidade Hartree-Fock

Para encontrar a susceptibilidade  $\chi_{ijkl}^0(\omega)$ , vamos expressá-las em termos das funções de Green de uma partícula. Partindo da Eq. 3.61, temos:

$$\chi_{ijkl}^0(t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_{ij}^+(t), S_{kl}^-(0)] \rangle \quad , \quad (3.98)$$

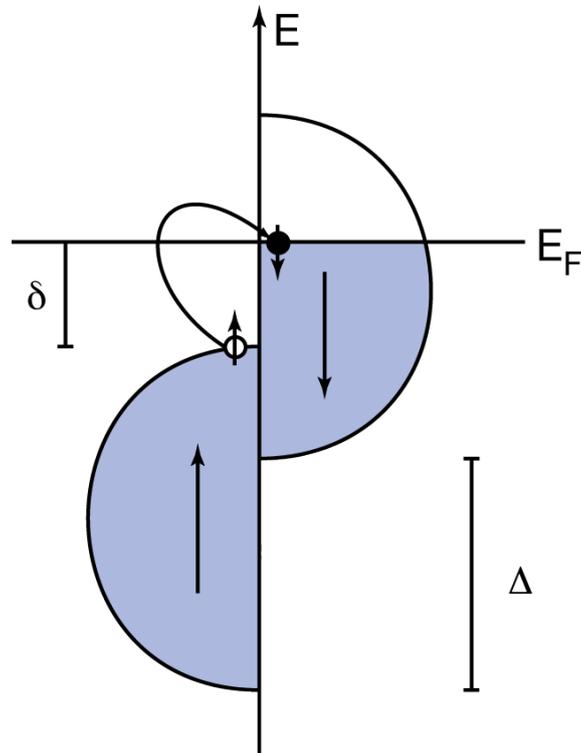


Figura 3.4: Diagrama esquemático de uma excitação de Stoner em um ferromagneto forte.

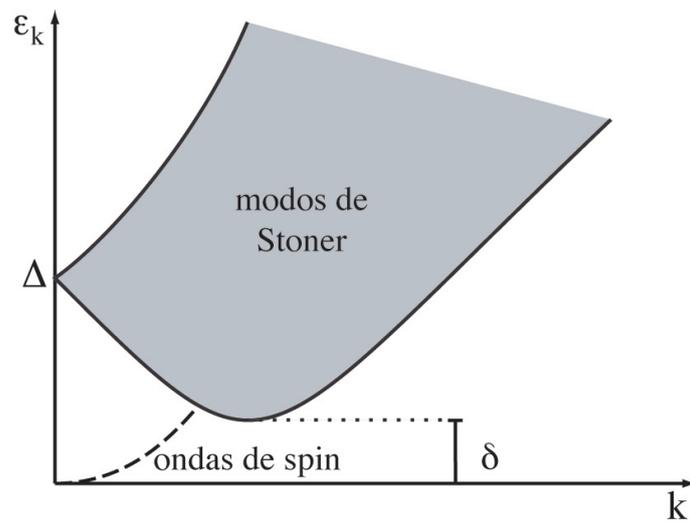


Figura 3.5: Diagrama esquemático das excitações de Stoner (parte cinza) e da relação de dispersão das ondas de spin (linha tracejada) para um ferromagneto forte com *exchange splitting* de valor  $\Delta$ .

onde a média dos comutadores é calculada na aproximação de Hartree-Fock, ou seja, sem correlação entre os spins majoritários ( $\uparrow$ ) e minoritários ( $\downarrow$ ). Logo:

$$\chi_{ijkl}^0(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\hat{c}_{l\uparrow}\rangle\langle\hat{c}_{j\downarrow}(t)\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\rangle - \langle\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t)\rangle\langle\hat{c}_{l\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\rangle] \quad . \quad (3.99)$$

Além disso, pela definição do anticomutador, temos:

$$\hat{c}_{j\downarrow}(t)\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger = \{\hat{c}_{j\downarrow}(t), \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\} - \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t) \quad . \quad (3.100)$$

Então, a Eq. 3.99 nos dá:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(t) &= -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\hat{c}_{l\uparrow}\rangle\langle\{\hat{c}_{j\downarrow}(t), \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\}\rangle - \langle\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\hat{c}_{l\uparrow}\rangle\langle\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t)\rangle - \langle\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t)\rangle\langle\hat{c}_{l\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\rangle] \\ &= -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\hat{c}_{l\uparrow}\rangle\langle\{\hat{c}_{j\downarrow}(t), \hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\}\rangle - \langle\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t)\rangle\langle\{\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t), \hat{c}_{l\uparrow}\}\rangle] \quad . \quad (3.101) \end{aligned}$$

Podemos definir as funções de Green de uma partícula<sup>[21]</sup> como:

$$G_{mn}^\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle\{\hat{c}_{m\sigma}(t), \hat{c}_{n\sigma}^\dagger\}\rangle \quad , \quad (3.102)$$

que são as mesmas funções definidas no capítulo 2, como demonstrado no apêndice B.

Obtemos assim:

$$\chi_{ijkl}^0(t) = \langle\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger(t)\hat{c}_{l\uparrow}\rangle G_{jk}^\downarrow(t) + \hbar^2\langle\hat{c}_{k\downarrow}^\dagger\hat{c}_{j\downarrow}(t)\rangle G_{il}^{\uparrow*}(t) \quad . \quad (3.103)$$

As funções de correlação acima também podem ser expressas em termos das funções de Green de uma partícula. Podemos reescrever a Eq. 3.102 na forma:

$$G_{il}^\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\{J_{il}^\sigma(t) + \bar{J}_{li}^\sigma(t)\} \quad , \quad (3.104)$$

onde as funções de correlação são:

$$J_{il}^\sigma(t) = \langle\hat{c}_{i\sigma}(t)\hat{c}_{l\sigma}^\dagger\rangle \quad , \quad \mathbf{e} \quad (3.105)$$

$$\bar{J}_{li}^\sigma(t) = \langle\hat{c}_{l\sigma}^\dagger\hat{c}_{i\sigma}(t)\rangle \quad . \quad (3.106)$$

A função degrau pode ser escrita em representação integral como:

$$\Theta(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left( \frac{-1}{2\pi i} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\eta} d\omega \quad , \quad (3.107)$$

e as transformadas de Fourier das funções de correlação são dadas por:

$$J_{il}^{\sigma}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{J}_{il}^{\sigma}(\omega) d\omega \quad , e \quad (3.108)$$

$$\bar{J}_{li}^{\sigma}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega) d\omega \quad . \quad (3.109)$$

Utilizando a Eq. 3.53, é possível mostrar que:

$$\tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} \tilde{J}_{il}^{\sigma}(\omega) \quad . \quad (3.110)$$

Assim, a Eq. 3.104 pode ser reescrita como:

$$G_{il}^{\sigma}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega_2) \frac{e^{\beta\hbar\omega_2} + 1}{\omega - \omega_2 + i\eta} d\omega \quad (3.111)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) d\omega \quad . \quad (3.112)$$

Desta forma, obtemos a transformada de Fourier da função de Green de 1 partícula:

$$\tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega_2) \frac{e^{\beta\hbar\omega_2} + 1}{\omega - \omega_2 + i\eta} \quad . \quad (3.113)$$

Realizando os mesmos cálculos com a função de Green avançada  $G_{il}^{-\sigma}$ , definida por:

$$G_{il}^{-\sigma}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(-t) \{ J_{il}^{\sigma}(t) + \bar{J}_{li}^{\sigma}(t) \} \quad , \quad (3.114)$$

encontraremos:

$$\tilde{G}_{il}^{-\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega_2) \frac{e^{\beta\hbar\omega_2} + 1}{\omega - \omega_2 - i\eta} \quad . \quad (3.115)$$

A diferença entre a função de Green retardada e a avançada é:

$$\tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{il}^{-\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega_2) [e^{\beta\hbar\omega_2} + 1] \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[ \frac{1}{\omega - \omega_2 + i\eta} - \frac{1}{\omega - \omega_2 - i\eta} \right] \quad . \quad (3.116)$$

Utilizando a relação:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad , \quad (3.117)$$

obtemos:

$$\tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{il}^{-\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega_2) [e^{\beta\hbar\omega_2} + 1] [-2\pi i\delta(\omega - \omega_2)] \quad (3.118)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega) [e^{\beta\hbar\omega} + 1] \quad . \quad (3.119)$$

Este é o chamado *Teorema do Salto*, que nos dá a descontinuidade da função de Green no eixo real.

Finalmente, reescrevemos para a função de correlação:

$$\tilde{J}_{li}^{\sigma}(\omega) = i\hbar \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} [\tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{il}^{-\sigma}(\omega)] \quad (3.120)$$

$$= i\hbar f(\omega) [\tilde{G}_{il}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{il}^{-\sigma}(\omega)] \quad , \quad (3.121)$$

onde  $f(\omega)$  é a distribuição de Fermi-Dirac. Substituindo na transformada de Fourier 3.109:

$$\langle \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma}(t) \rangle = \bar{J}_{kj}^{\sigma}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{J}_{kj}^{\sigma}(\omega) d\omega \quad (3.122)$$

$$= \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} f(\omega) [\tilde{G}_{jk}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{jk}^{-\sigma}(\omega)] d\omega \quad . \quad (3.123)$$

Trocando  $k \rightarrow i$  e  $j \rightarrow l$ , teremos:

$$\langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l\sigma}(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} f(\omega) [\tilde{G}_{li}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{li}^{-\sigma}(\omega)] d\omega \quad . \quad (3.124)$$

Sabendo que:

$$\hat{c}_{l\sigma}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{c}_{l\sigma} e^{-i\hat{H}t} \quad , \quad (3.125)$$

e utilizando a propriedade ciclica da média:

$$\langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{l\sigma}(t) \rangle = \langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} e^{i\hat{H}t} \hat{c}_{l\sigma} e^{-i\hat{H}t} \rangle = \langle e^{-i\hat{H}t} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} e^{i\hat{H}t} \hat{c}_{l\sigma} \rangle \quad (3.126)$$

$$= \langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}(-t) \hat{c}_{l\sigma} \rangle \quad . \quad (3.127)$$

Assim, trocando  $-t \rightarrow t$  na Eq. 3.124:

$$\langle \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{l\sigma} \rangle = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} f(\omega) [\tilde{G}_{li}^{\sigma}(\omega) - \tilde{G}_{li}^{-\sigma}(\omega)] d\omega \quad . \quad (3.128)$$

Substituindo na expressão 3.103 para a susceptibilidade, e utilizando a relação  $G_{il}^{\uparrow*}(t) = G_{li}^{-\uparrow}(-t)$ :

$$\chi_{ijkl}^0(t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} f(\omega) [\tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega) - \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega)] G_{jk}^{\downarrow}(t) \quad (3.129)$$

$$+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega) [\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega) - \tilde{G}_{jk}^{-\downarrow}(\omega)] G_{li}^{-\uparrow}(-t) \quad . \quad (3.130)$$

Fazendo a transformada de Fourier da susceptibilidade:

$$\chi_{ijkl}^0(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{ijkl}^0(t) \quad (3.131)$$

$$= \frac{i\hbar}{2\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [\tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega') - \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega')] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega+\omega')t} G_{jk}^{\downarrow}(t) \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega') - \tilde{G}_{jk}^{-\downarrow}(\omega')] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega')t} G_{li}^{-\uparrow}(-t) \right\} \quad (3.132)$$

Podemos identificar as seguintes transformadas:

$$\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega + \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega+\omega')t} G_{jk}^{\downarrow}(t) \quad , e \quad (3.133)$$

$$\tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega'-\omega)t} G_{li}^{-\uparrow}(t) \stackrel{t \rightarrow -t}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega')t} G_{li}^{-\uparrow}(-t) \quad . \quad (3.134)$$

Dessa forma, obtemos finalmente o resultado:

$$\chi_{ijkl}^0(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') \left\{ [\tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega') - \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega')] \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) \right. \\ \left. + [\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega') - \tilde{G}_{jk}^{-\downarrow}(\omega')] \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) \right\} \quad . \quad (3.135)$$

O cálculo numérico da integral na Eq. 3.135 é bastante complicado, pois as funções de Green  $G_{ij}^{\sigma}(\omega)$  apresentam polos sobre o eixo real. Entretanto, utilizando algumas propriedades das funções de Green envolvidas nessa equação, podemos manipulá-la tornando-a mais simples de ser efetuada numericamente.

Como a função de Green retardada é analítica no semi-plano complexo superior e a função de Green avançada é analítica no semi-plano complexo inferior, vamos rearrumar os termos da Eq. 3.135 da seguinte forma:

$$\chi_{ijkl}^0(\omega) = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') \left\{ \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) - \tilde{G}_{jk}^{-\downarrow}(\omega') \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) \right. \\ \left. + [\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega') \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) - \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega)] \right\} \quad . \quad (3.136)$$

À temperatura  $T = 0$ , a função de distribuição de Fermi-Dirac é uma função degrau:

$$f(\omega) = \begin{cases} 1 & \omega < \omega_F \\ 0 & \omega > \omega_F \end{cases} \quad . \quad (3.137)$$

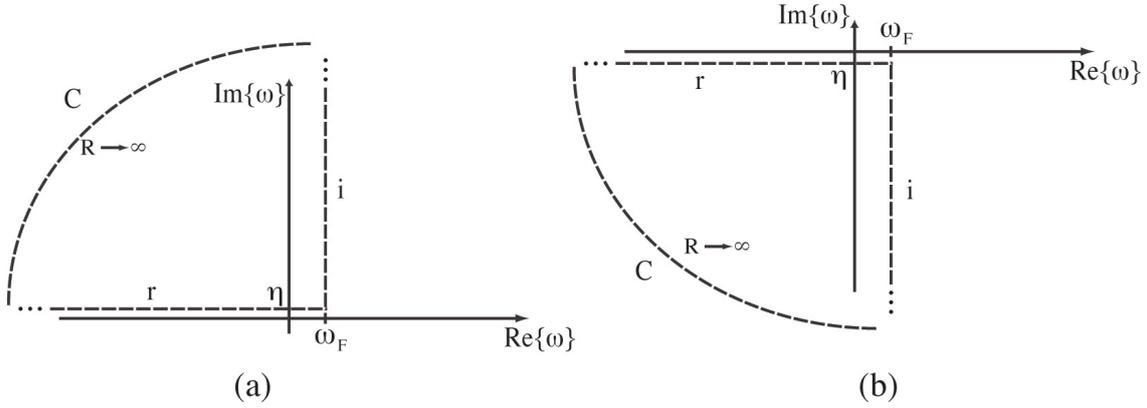


Figura 3.6: Contorno das integrais das funções de Green: a) retardada no semi-plano complexo superior e b) avançada no semi-plano inferior.

Assim, o primeiro termo da Eq. 3.136 é dado por:

$$I_1 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\omega_F} d\omega' \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) \quad . \quad (3.138)$$

Estendendo esta integral para uma integral de contorno no plano complexo, podemos fechar o caminho com uma reta em  $\omega' = \omega_F$  e um semi-círculo com raio  $R \rightarrow \infty$ , de acordo com a Fig. 3.6. Como não há pólos no semi-plano superior, a integral no circuito fechado é nula. Além disso, o integrando tende a 0 no semi-círculo de raio infinito. Portanto, teremos:

$$I_1 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega_F + iy) \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega_F + iy + \omega) \quad . \quad (3.139)$$

O segundo termo da Eq. 3.136 também pode ser reescrito de maneira análoga, fechando o contorno agora no semi-plano inferior, onde as funções de Green avançadas são analíticas (vide Fig. 3.6b). Obtemos assim:

$$I_2 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega_F - iy) \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega_F - iy - \omega) \quad . \quad (3.140)$$

Como  $\tilde{G}_{mn}^{-\sigma}(z) = \tilde{G}_{nm}^{*\sigma}(z^*)$ :

$$I_2 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} dy [\tilde{G}_{kj}^{\downarrow}(\omega_F + iy) \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega_F + iy - \omega)]^* \quad . \quad (3.141)$$

O terceiro termo não pode ser feito desta forma, pois envolve funções avançadas e retardadas:

$$I_3 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [\tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega') \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega' - \omega) - \tilde{G}_{li}^{\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega)] \quad . \quad (3.142)$$

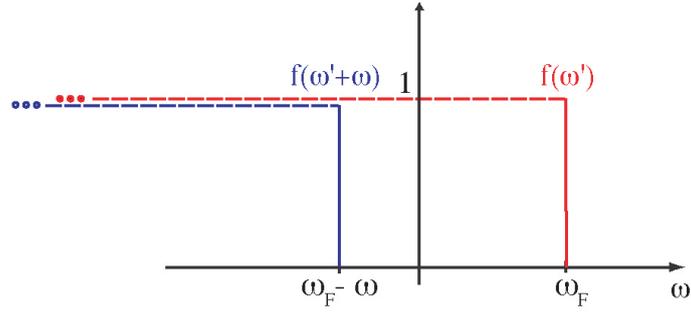


Figura 3.7: Funções de Fermi-Dirac na integral 3.143.

Entretanto, ele pode ser simplificado fazendo-se uma mudança de variáveis  $\omega'' = \omega' - \omega$  no primeiro termo. Teremos então:

$$I_3 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' [f(\omega' + \omega) - f(\omega')] \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) \quad . \quad (3.143)$$

À  $T = 0$ , as funções de Fermi-Dirac restringem os limites de integração na Eq. 3.143 (como mostrado na Fig. 3.7) e, portanto:

$$I_3 = -\frac{i\hbar}{2\pi} \int_{\omega_F - \omega}^{\omega_F} d\omega' \tilde{G}_{li}^{-\uparrow}(\omega') \tilde{G}_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) \quad . \quad (3.144)$$

Apesar de uma forma aparentemente simples, como as funções de Green possuem pólos no eixo real, esta integral deve ser efetuada numericamente com cuidado.

## 3.6 Exemplo: cadeia semi-infinita

Para exemplificar a teoria desenvolvida neste capítulo, vamos considerar novamente um sistema muito simples constituído por um átomo magnético situado na ponta de uma cadeia metálica uniforme semi-infinita não magnética.

### 3.6.1 Propriedades estáticas

A presença do átomo magnético induz o aparecimento de momentos magnéticos nos sítios da cadeia semi-infinita. O momento magnético em um sítio arbitrário  $i$  é dado pela diferença entre o número de elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  neste sítio:

$$m_i = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \quad . \quad (3.145)$$

Para calcular o número médio de elétrons no sítio  $i$ , integramos a densidade de estados local, dada pela Eq. 2.87. À  $T=0$  teremos:

$$\begin{aligned} n_{i\sigma} &= \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_i^\sigma(\epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \text{Im}\{G_{ii}^\sigma(\epsilon + i\eta)\} d\epsilon \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G_{ii}^\sigma(\epsilon + i\eta) d\epsilon \right\} , \end{aligned} \quad (3.146)$$

onde  $G_{ii}^\sigma(\epsilon + i\eta)$  é a função de Green retardada no sítio  $i$ .

Podemos, também, simplificar o cálculo numérico desta integral extentendo-a para o plano complexo, usando o contorno representado na Fig. 3.6a. Como  $G_{ii}^\sigma(z)$  é analítica no semiplano complexo superior, a integral ao longo do caminho fechado será nula ( $I_r + I_i + I_C = 0$ ). Ao longo do semi-círculo  $C$ , no limite em que  $R \rightarrow \infty$ , a função de Green  $G_{ii}^\sigma(z) \sim 1/z$ , onde  $z = Re^{i\Theta}$ , com  $R \rightarrow \infty$ . Sendo assim:

$$I_C = \int_C \frac{1}{z} dz = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} i d\Theta = \frac{i\pi}{2} . \quad (3.147)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} n_{i\sigma} &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ -\frac{i\pi}{2} - \int_{\eta}^{\infty} G_{ii}^\sigma(\epsilon_F + iy) idy \right\} \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{\eta}^{\infty} \text{Re}\{G_{ii}^\sigma(\epsilon_F + iy)\} dy . \end{aligned} \quad (3.148)$$

Utilizamos este método para calcular a magnetização induzida em cada sítio da cadeia semi-infinita. As funções de Green envolvidas na Eq. 3.148 foram calculadas como descrito no apêndice A. Nos nossos cálculos, consideramos as energias atômicas  $\epsilon_i = 0$  para todos os sítios não magnéticos da cadeia; escolhemos a energia de Fermi  $\epsilon_F = 0$ , e as integrais de transferência  $t_{ij} = 1 \quad \forall i, j$ , o que define nossa unidade de energia. O estado fundamental magnético é obtido numericamente, de forma autoconsistente, como descrito no capítulo 2. Consideramos  $U_0 = 10$  e a ocupação do sítio 0,  $n_0 = 1$ . Os resultados são mostrados na Fig. 3.8. Os momentos magnéticos induzidos apresentam um comportamento oscilatório com uma amplitude que decai com a distância à origem  $x$  da forma  $x^{-1}$ .

Variando o valor da energia de Fermi  $\epsilon_F$ , verificamos que o período de oscilação muda substancialmente, conforme mostrado na Fig. 3.9. Para  $\epsilon_F$  próximo ao fundo da

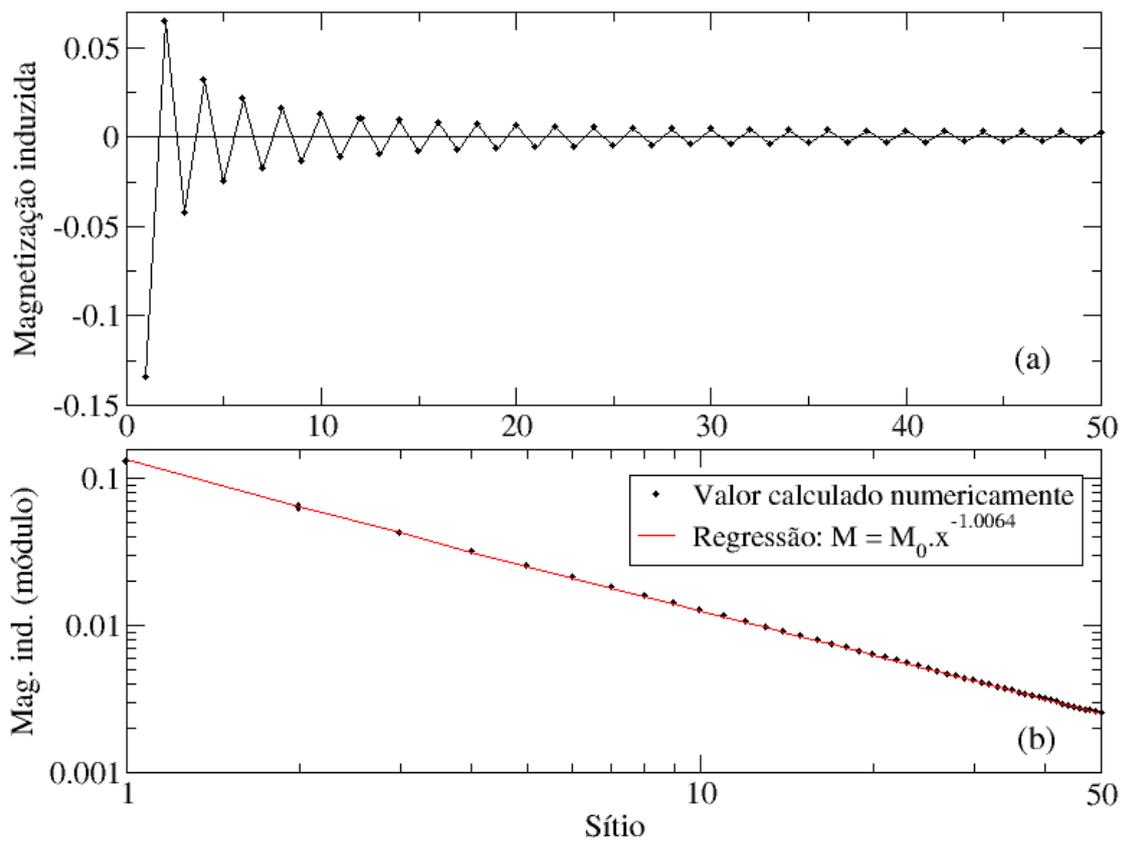


Figura 3.8: a) Magnetização induzida em uma cadeia semi-infinita com  $\epsilon_F = 0$  em escala linear. b) Módulo da magnetização induzida em escala log-log. Os pontos são os valores calculados numericamente e a reta vermelha é o ajuste de potência.

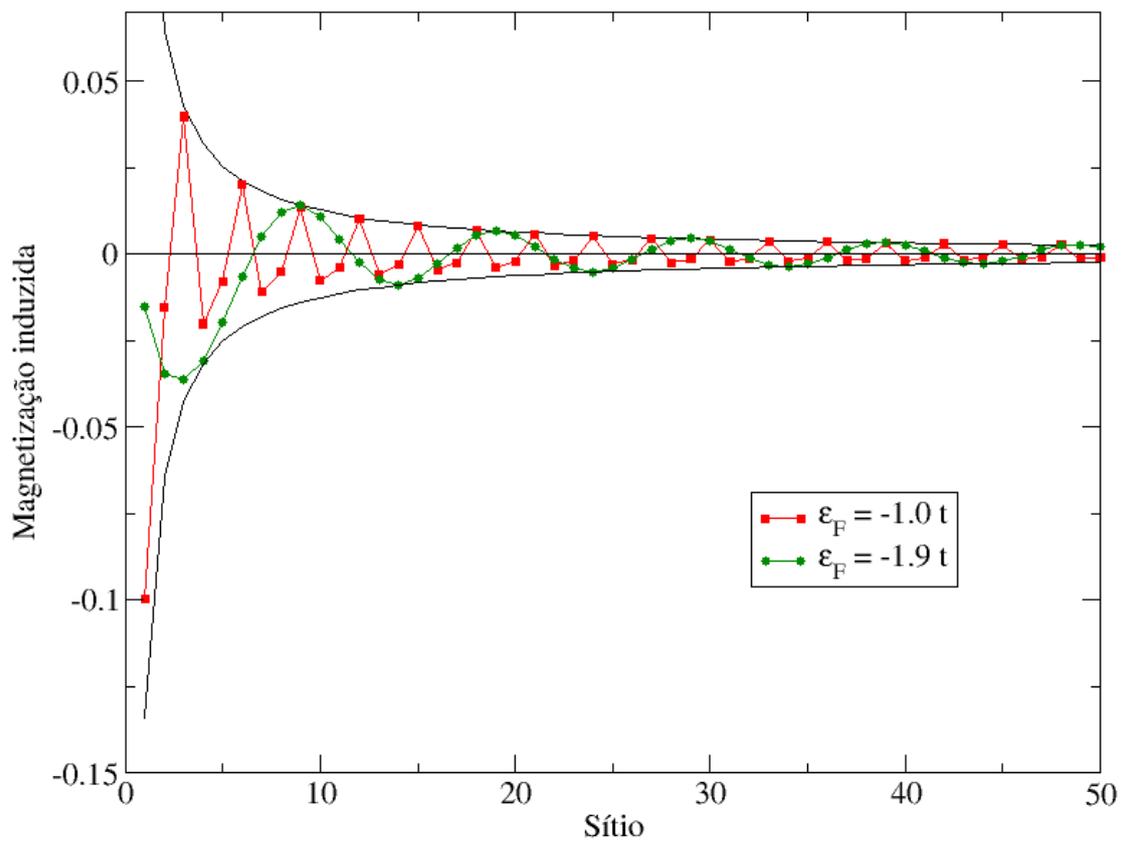


Figura 3.9: Magnetização induzida em uma cadeia semi-infinita para diferentes valores de  $\epsilon_F$ ; a linha preta corresponde ao decaimento  $x^{-1}$ .

banda, encontramos um período relativamente longo. Esses resultados estão de acordo com as previsões feitas por Kittel, que estudou o comportamento do momento magnético induzido em um gás de elétrons causado por uma impureza magnética. Kittel abordou o problema calculando a susceptibilidade longitudinal  $\chi_{i0}^{zz}$ , que mede a alteração de  $S^z$  no sítio  $i$  causada pela perturbação no sítio  $j = 0$ . Para sítios  $i$  distantes da origem, ele mostrou que o comportamento do momento induzido decai com a distância da forma  $x^{-d}$  (onde  $d$  é a dimensão do sistema), de maneira oscilatória, com o comprimento de onda da oscilação dado por  $\frac{\pi}{k_F}$ .<sup>[23][24]</sup>

Este comportamento é o responsável pelo acoplamento oscilatório entre unidades magnéticas conhecido como RKKY (Ruderman-Kittel<sup>[25]</sup>-Kasuya<sup>[26]</sup>-Yosida<sup>[27]</sup>), onde os elétrons de condução do metal são os mediadores da interação de longa distância entre momentos magnéticos localizados.

### 3.6.2 Propriedades dinâmicas

Nesta seção estudaremos a dinâmica de spin do mesmo sistema composto por um átomo magnético situado na ponta de uma cadeia metálica semi-infinita não magnética. Um campo magnético estático  $\mathbf{H}$  é aplicado, e ele define a direção  $\hat{z}$  de equilíbrio da magnetização do sistema. Um outro campo magnético, relativamente pequeno e oscilatório, de frequência  $\omega$ , também é aplicado, porém, transversalmente à direção  $\hat{z}$ .

Utilizando o formalismo desenvolvido nas seções 3.4 e 3.5, calculamos a susceptibilidade magnética transversa  $\chi_{ij}^{+-}(\omega)$  deste sistema. O campo estático  $\mathbf{H} = H_0\hat{z}$  introduz um termo de interação Zeeman adicional ao hamiltoniano dado pela Eq. 3.57:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} + \hat{H}_Z \quad (3.149)$$

onde  $\hat{H}_Z = g\mu_B H_0 \sum_l \hat{S}_l^z$  e  $\hat{S}_l^z = -\frac{1}{2}(\hat{n}_{l\uparrow} - \hat{n}_{l\downarrow})$ . Na presença deste termo, é possível mostrar que a Eq. 3.92 continua válida. Entretanto,  $\hat{\chi}^{+-}(\omega)$  e  $\hat{\chi}^0(\omega)$  passam a satisfazer as equações:

$$\hbar(\omega - \omega_0)\hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J})\hat{\chi}^{+-}(\omega) \quad , e \quad (3.150)$$

$$\hbar(\omega - \omega_0)\hat{\chi}^0(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}')\hat{\chi}^0(\omega) \quad (3.151)$$

onde  $\hbar\omega_0 = g\mu_B H_0$  é a energia Zeeman. É importante salientar que isto não significa que o efeito da interação Zeeman seja simplesmente o de uma translação rígida de  $\omega_0$  da função  $\chi(\omega)$ . Note que tanto  $\hat{D}$  quanto  $\hat{J}'$  e  $\hat{J}$  também dependem de  $\omega_0$ , já que os valores esperados das Eqs. 3.72, 3.74 e 3.75, calculados no estado fundamental, dependem do campo estático aplicado.

Para estudar o efeito do campo magnético estático na susceptibilidade transversa dinâmica  $\hat{\chi}^{+-}$ , variamos a intensidade do campo  $H_0$  aplicado ao sistema. Analisamos, então, a parte imaginária da susceptibilidade, que está relacionada com as excitações do sistema, como foi mostrado na seção 3.3. A Fig. 3.10 mostra que, ao aumentarmos o campo magnético, a largura de linha da susceptibilidade também aumenta. Além disso, notamos que há uma diferença  $\Delta\omega$  entre a frequência em que se encontra o valor máximo da susceptibilidade e a frequência de ressonância  $\omega_0$ . Esta diferença também aumenta com o aumento do campo estático. Se estivéssemos usando uma sonda que observasse o valor esperado do desvio de spin total  $\langle S_{(T)}^+ \rangle = \sum_i \langle S_i^+ \rangle$ , obteríamos um pico muito estreito no valor exato de  $\omega_0$ . Isto ocorre porque, na ausência de interações dipolares e de spin-órbita, o hamiltoniano comuta com  $S_{(T)}^+$ .<sup>[28]</sup> Entretanto, no nosso caso, estamos calculando o valor esperado  $\langle S_0^+ \rangle$  do desvio de spin apenas no sítio 0, e  $S_0^+$  não é uma constante de movimento. O aumento da largura de linha e de  $\Delta\omega$  podem ser vistos como consequência do fato de que o átomo magnético está conectado à uma cadeia semi-infinita metálica. A excitação magnética gerada pelo campo externo decai em excitações de Stoner na cadeia metálica, onde não há correlação entre elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ . Este decaimento diminui o tempo de vida da precessão do momento magnético do átomo. Para energias relativamente baixas, a densidade de modos de Stoner cresce linearmente com a energia. Portanto, com o aumento da frequência de ressonância, a densidade de modos de Stoner torna-se maior e, conseqüentemente, a largura de linha também aumenta.

Os campos considerados na Fig. 3.10 são muito grandes comparados com os campos obtidos em laboratórios. Entretanto, comparado com energias eletrônicas típicas ( $\Delta \sim 2eV$ ), eles são relativamente pequenos. Nestes casos, as larguras de linha e  $\Delta\omega$  escalam linearmente com  $H_0$  (vide Figs. 3.11 e 3.12).<sup>[29]</sup> Portanto, neste regime, podemos obter todas as informações necessárias para, posteriormente, extrapolar os nossos resultados

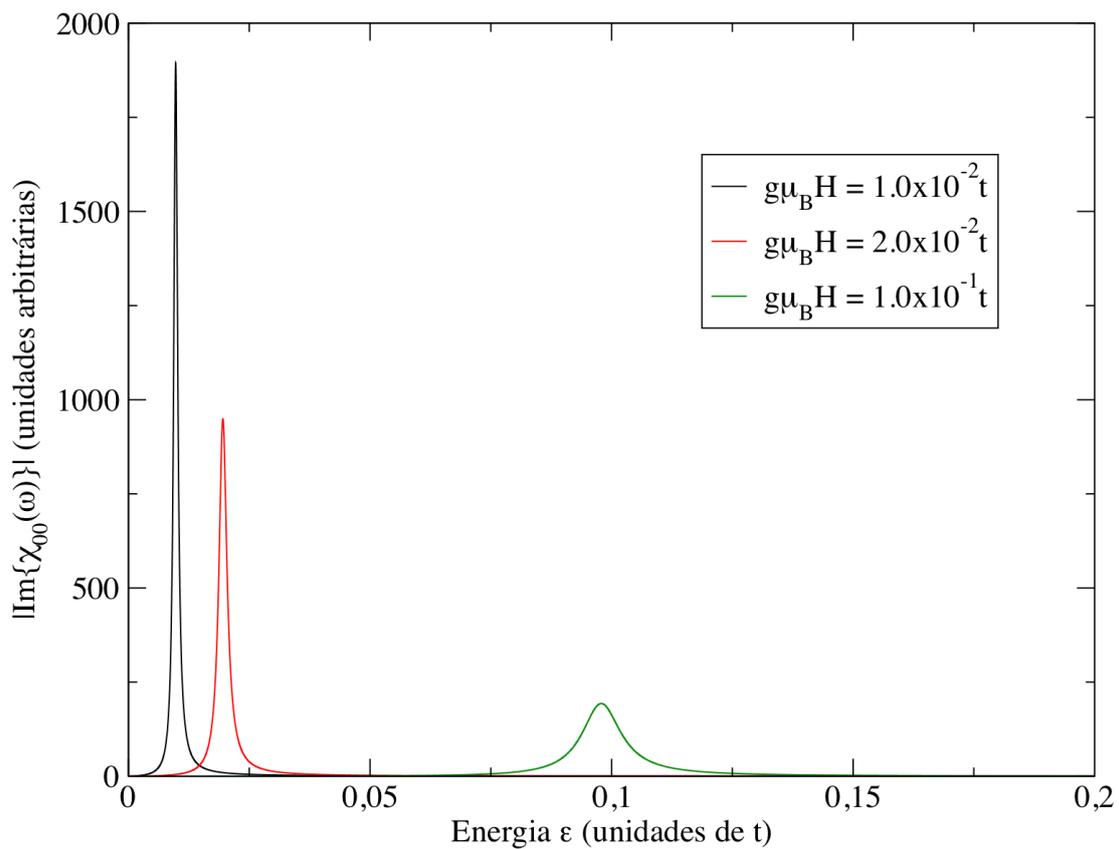


Figura 3.10: Parte imaginária da susceptibilidade magnética transversal  $\chi_{00}^{+-}(\omega)$  em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$  para diferentes valores de campos estáticos aplicados; aumentando o valor do campo, a ressonância se desloca para uma região de maior densidade de modos de Stoner.

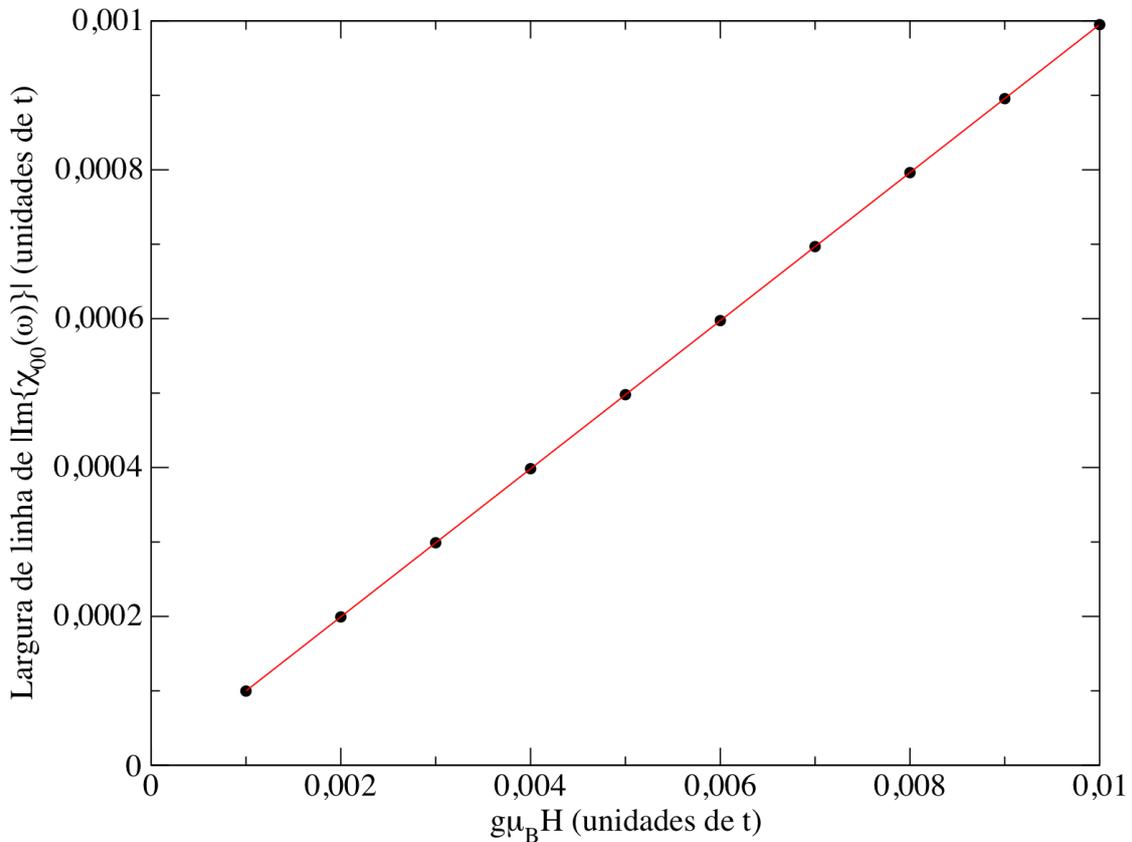


Figura 3.11: Largura de linha medida à meia altura do valor do máximo de  $|Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\}|$  em função da energia Zeeman  $g\mu_B H$ .

para valores de campos acessíveis experimentalmente.

Uma maneira de alterar a probabilidade de decaimento em modos de Stoner é variar a ligação  $t_{01}$  entre a unidade magnética e a cadeia metálica semi-infinita. Deste modo, podemos estudar a influência da presença da cadeia não magnética no processo de relaxação da precessão da magnetização atômica. Os resultados mostrados na Fig. 3.13 foram calculados variando  $t_{01}$  para um campo magnético fixo tal que  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$ ; eles evidenciam que quanto menor for a ligação do átomo magnético com a cadeia, menor será largura de linha. Com a diminuição de  $t_{01}$ , a probabilidade de decaimento em modos de Stoner é menor e, portanto, maior será o tempo de vida da excitação. Para o átomo magnético isolado, obteríamos um pico centrado na frequência natural  $\omega_0$ , pois estaríamos medindo  $\langle S_{(T)}^+ \rangle$  do sistema composto apenas pelo átomo isolado.

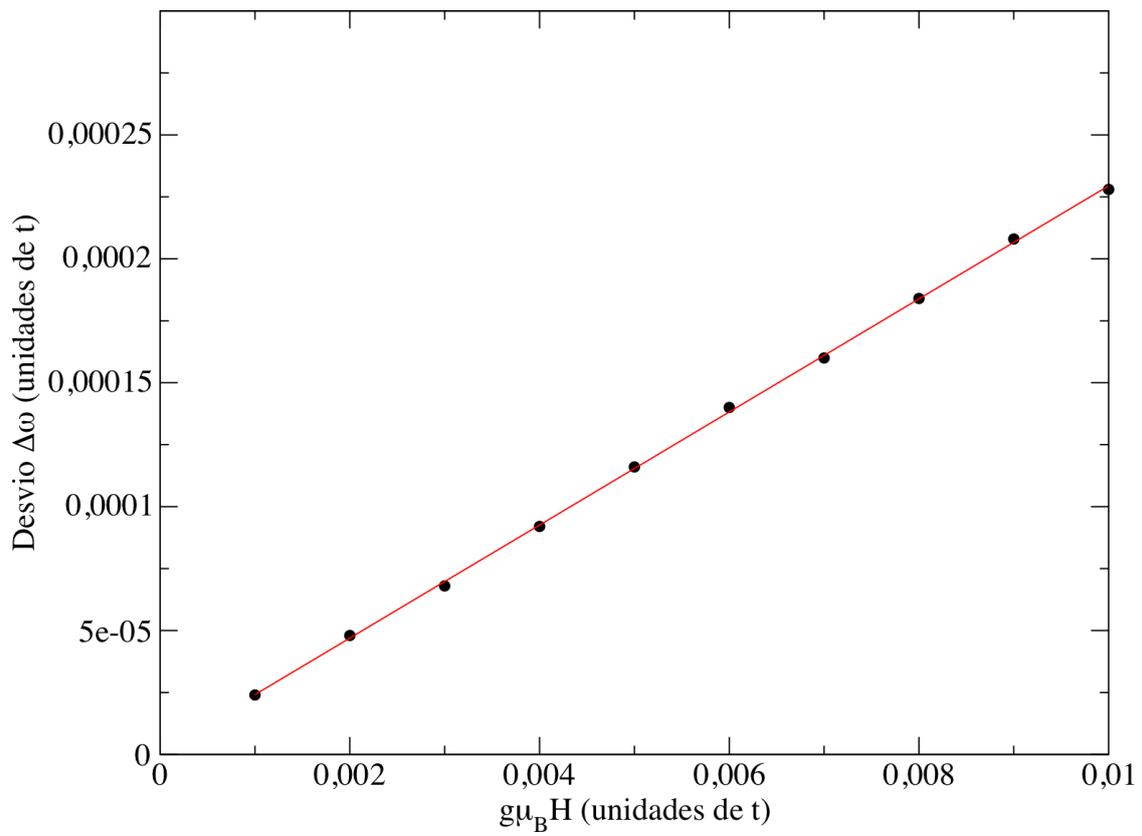


Figura 3.12: Diferença  $\Delta\omega$  entre a frequência onde  $|Im\{\chi_{00}^{+-}(\omega)\}|$  é máximo e a frequência  $\omega_0$ , em função da energia Zeeman  $g\mu_B H = \hbar\omega_0$ .

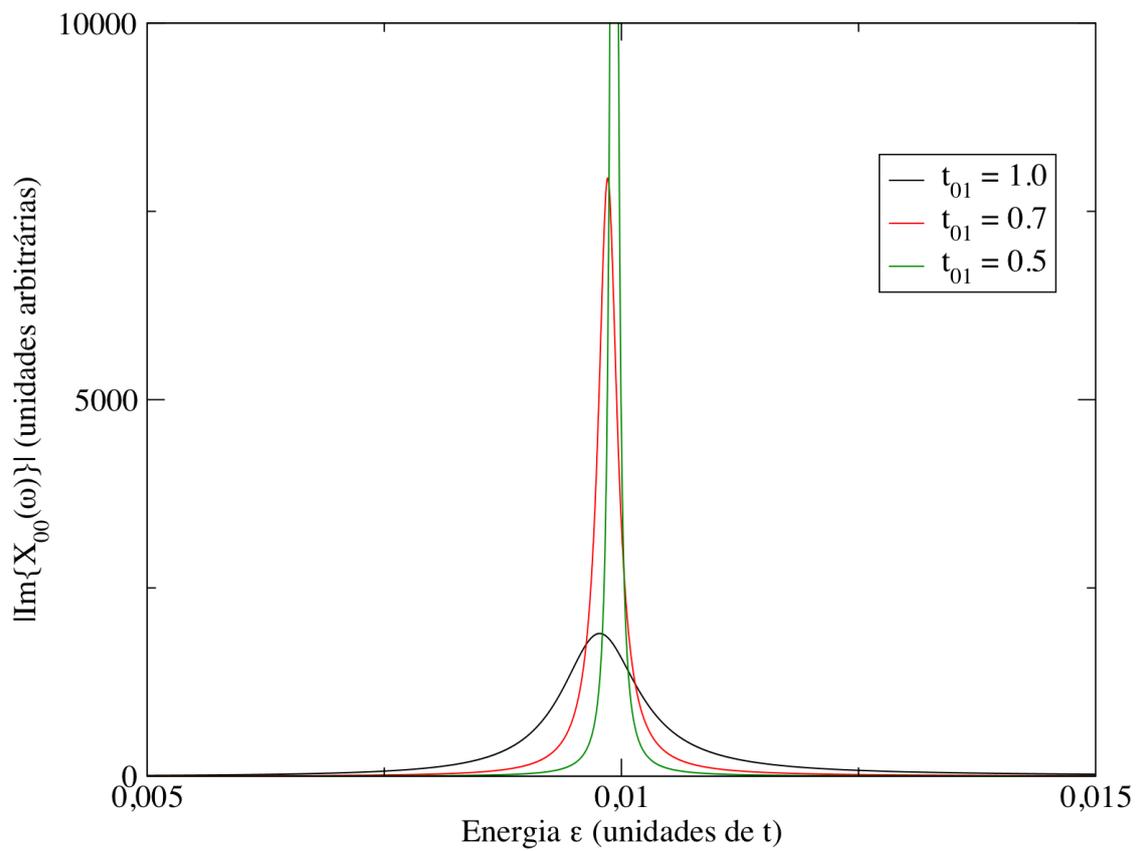


Figura 3.13: Valor absoluto da parte imaginária de  $\chi_{00}^{+-}(\omega)$  em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$  para diferentes valores de integrais de transferências entre o átomo magnético e a cadeia metálica.

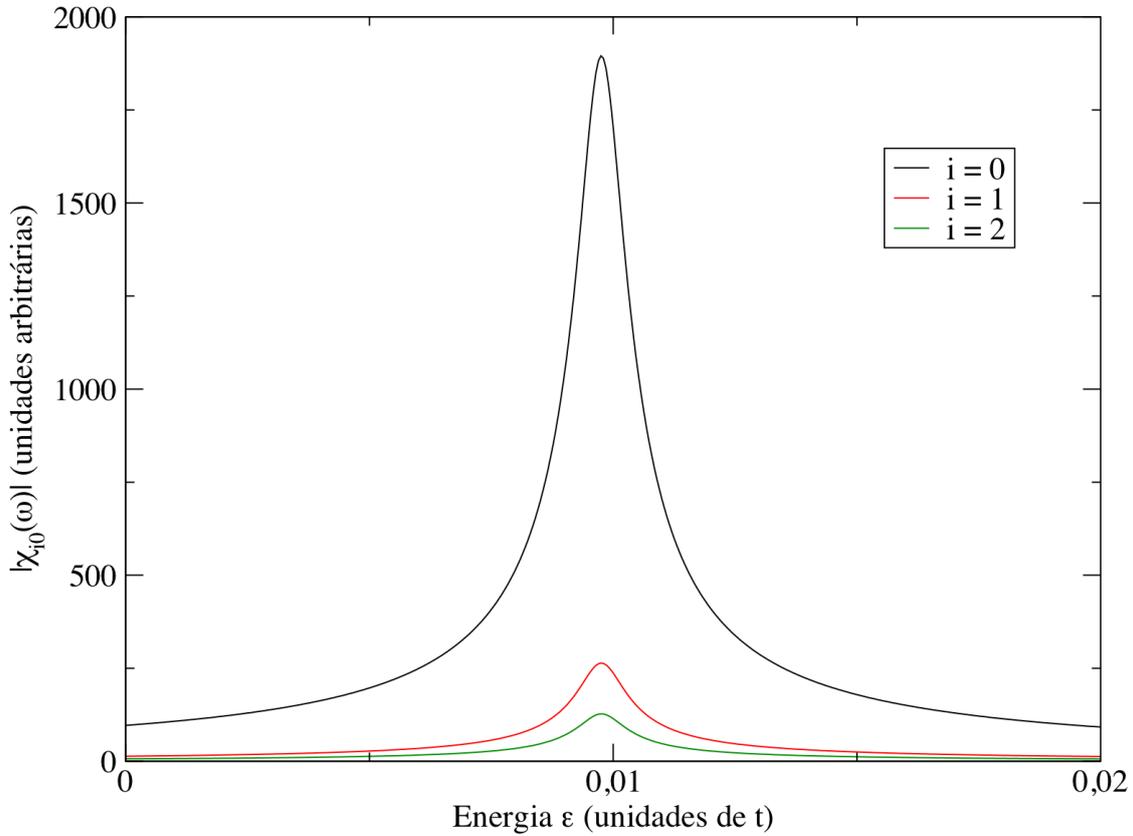


Figura 3.14: Valor absoluto da susceptibilidade magnética transversa  $\chi_{i0}(\omega)$  em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , para diferentes sítios  $i$  ( $i = 0$  é o sítio da impureza magnética).

O valor absoluto da função resposta  $\chi_{i0}$  nos dá a amplitude de precessão do momento magnético no sítio  $i$  devido à aplicação do campo oscilatório no sítio 0. A Fig. 3.14 mostra os resultados dos nossos cálculos para o módulo da susceptibilidade magnética transversa  $\chi_{i0}(\omega)$  em função de  $\epsilon = \hbar\omega$  para alguns valores de  $i$ , considerando  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$ . Podemos ver que as amplitudes de precessão da magnetização tem um máximo próximo à frequência natural de precessão  $\omega_0$ . Pela Fig. 3.15 podemos notar que a intensidade máxima da susceptibilidade,  $|\chi_{i0}(\omega)|^{max}$ , decai à medida que nos afastamos do sítio magnético da forma  $x^{-1}$ , onde  $x$  é a distância ao átomo magnético. Este é um resultado esperado, já que os momentos magnéticos induzidos também decaem com a distância ao átomo magnético.

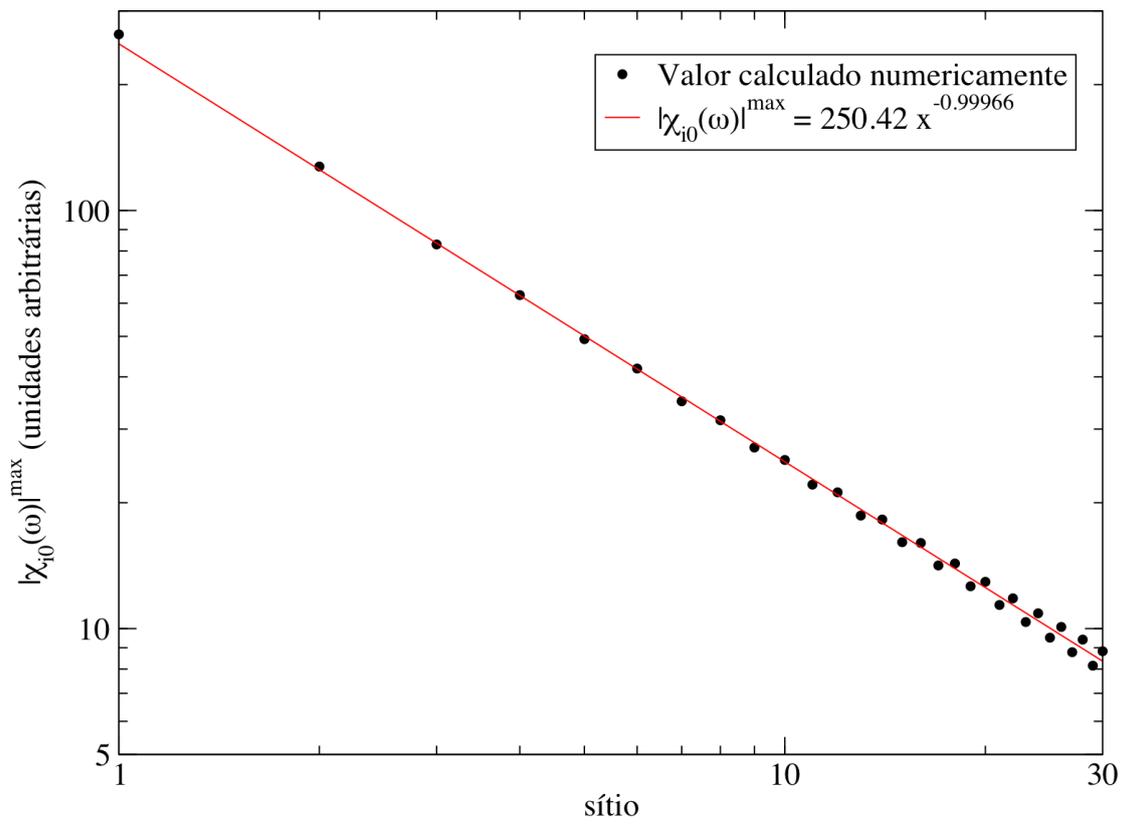


Figura 3.15: Máximo de  $|\chi_{i0}(\omega)|$  em função da distância ao sítio magnético, em escala log-log.

# Capítulo 4

## Corrente de Spins

Neste capítulo, desenvolvemos uma teoria para calcular a corrente de spins gerada pela precessão da magnetização de uma unidade magnética, embebida em um sistema metálico não magnético. Inicialmente, faremos uma breve revisão das teorias existentes propostas por Tserkovnyak *et al.*<sup>[7]</sup> e por Šimánek e Heinrich<sup>[10]</sup>. Em seguida, apresentaremos a nossa teoria, que é baseada no modelo de ligações fortes para descrever a estrutura eletrônica do sistema metálico. Obtemos uma expressão para o operador corrente de spins com base neste modelo e utilizamos a teoria de resposta linear, desenvolvida no capítulo anterior, para calcular a resposta do sistema à aplicação de um campo magnético que excita a magnetização do sistema. O que temos em mente são experiências típicas de ressonância ferromagnética, onde um campo magnético relativamente fraco e dependente do tempo é aplicado perpendicularmente à direção de equilíbrio da magnetização, fazendo-a precessionar. Nosso objetivo é calcular diretamente a corrente de spins que emana da unidade magnética precessionante. Alguns sistemas unidimensionais compostos por uma unidade magnética ligada às cadeias metálicas não magnéticas serão discutidos, e nossos resultados comparados com as teorias existentes.

### 4.1 Teorias existentes

Tserkovnyak *et al.*<sup>[7]</sup> formularam a teoria dessa corrente de spins como um processo de bombeamento, onde elétrons do metal normal são espalhados pela camada magnética,

cuja magnetização precessiona. A precessão da magnetização faz com que a matriz de espalhamento dependa do tempo, e assim ocorra uma transmissão de momento angular da camada ferromagnética para os elétrons espalhados, causando um aumento no amortecimento na dinâmica da magnetização precessionante.

A teoria do bombeamento de spins é uma generalização da teoria de Büttiker<sup>[8]</sup>, que descreveu o bombeamento de cargas em um condutor gerado por um potencial químico oscilatório. Essa teoria foi estendida por Brouwer<sup>[9]</sup> para mostrar que uma corrente de pode ser bombeada através de um ponto quântico variando-se periodicamente dois parâmetros independentes. De acordo com Brouwer, a carga bombeada em um contato  $m$  devido à variação de um parâmetro  $X$  que modula a matriz de espalhamento  $\hat{S}$  é dada por

$$\delta\hat{Q}(m) = -e \frac{\partial\hat{n}(m)}{\partial X} \delta X \quad , \quad (4.1)$$

onde a derivada do número de partículas  $n$  em relação ao parâmetro  $X$ ,

$$\frac{\partial\hat{n}(m)}{\partial X} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{\alpha \in m \\ \beta}} \text{Im} \frac{\partial\hat{S}_{\alpha\beta}}{\partial X} \hat{S}_{\alpha\beta}^* \quad , \quad (4.2)$$

é chamada de *matriz de emissividade* nos contatos  $m = L/R$  à esquerda/direita do filme magnético (F), mostrado na Fig. 4.1.

Sendo assim, a corrente de cargas bombeada em uma interface pode ser escrita como:

$$\hat{I}^{pump}(t) = -e \frac{\partial\hat{n}(m)}{\partial X} \frac{dX(t)}{dt} \quad , \quad (4.3)$$

Tserkovnyak *et al.* generalizaram a abordagem de Büttiker e Brouwer e mostraram que a corrente expressa na Eq. 4.3 pode ser escrita em termos de uma matriz  $2 \times 2$  no espaço de spin correspondente à  $s = \frac{1}{2}$ . Esta corrente incorpora tanto o fluxo de cargas quanto o de spin. Utilizando a propriedade de que qualquer matriz  $2 \times 2$  pode ser expandida em termos das matrizes de Pauli  $\hat{\sigma}$  e da matriz identidade  $\hat{1}$ , a corrente total bombeada  $\hat{I}^{pump} \equiv \hat{I}$  foi escrita como:

$$\hat{I} = \frac{I_C}{2} \hat{1} - \hat{\sigma} \cdot \mathbf{I}_S \left( \frac{e}{\hbar} \right) \quad . \quad (4.4)$$

Identificando o parâmetro  $X(t)$  como o ângulo azimutal da magnetização precessionante  $\mathbf{m}(t)$ , e calculando a matriz de espalhamento em termos dos coeficientes de reflexão

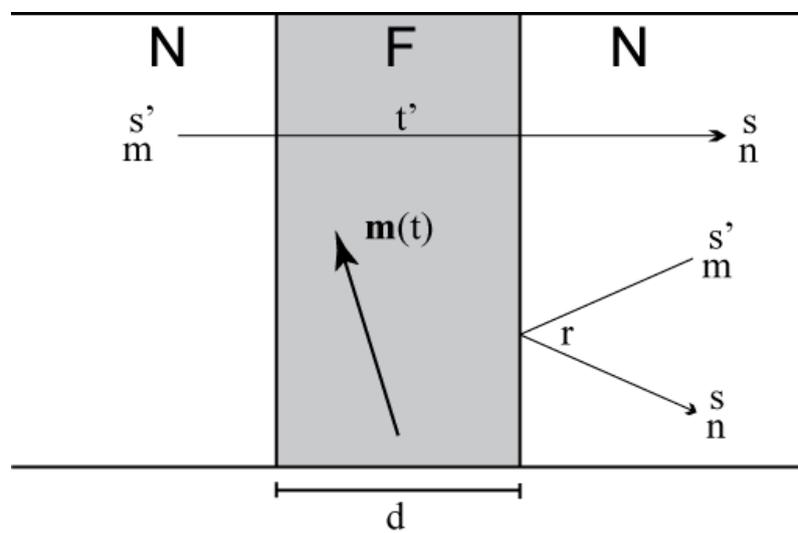


Figura 4.1: Filme ferromagnético (F) entre duas camadas de metais normais (N). Estes últimos são vistos como reservatórios em equilíbrio térmico comum. O elétron incidente com spin  $s'$  e canal  $m$  é espalhado (transmitido ou refletido) e emerge com spin  $s$  e canal  $n$ . As amplitudes de reflexão e transmissão  $r$  e  $t'$  governam a corrente de spins bombeada no contato da direita.

e transmissão, Tserkovnyak *et al.* obtiveram que a corrente de spins bombeada para o metal não magnético em uma interface é dada por:

$$\mathbf{I}_S^{pump} = \frac{\hbar}{4\pi} \left( A_i \frac{d\mathbf{m}}{dt} - A_r \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right) , \quad (4.5)$$

onde  $\mathbf{m}$  é um vetor unitário na direção da magnetização e:

$$A_r = \frac{1}{2} \sum_{mn} \{ |r_{mn}^\uparrow - r_{mn}^\downarrow|^2 + |t_{mn}^\uparrow - t_{mn}^\downarrow|^2 \} , \quad (4.6)$$

$$A_i = \text{Im} \sum_{mn} \{ r_{mn}^\uparrow (r_{mn}^\downarrow)^* + t_{mn}^\uparrow (t_{mn}^\downarrow)^* \} . \quad (4.7)$$

Aqui,  $r_{mn}^\uparrow$  ( $r_{mn}^\downarrow$ ) e  $t_{mn}^\uparrow$  ( $t_{mn}^\downarrow$ ) são, respectivamente, o coeficiente de reflexão e transmissão para os elétrons espalhados pela camada magnética com spin majoritário (minoritário);  $m, n$  indicam os modos transversos (canais) na energia de Fermi no metal não magnético. O parâmetro  $A = A_r + iA_i$  foi denominado pelos autores de *condutância do bombeamento de spins*<sup>[30]</sup>.

A direção da magnetização  $\mathbf{m}$  na Eq. 4.5 é governada pela equação fenomenológica de Landau-Lifshitz-Gilbert<sup>[31]</sup> (LLG):

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H} + \alpha \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} . \quad (4.8)$$

O primeiro termo do lado direito dessa equação representa o torque causado pelo campo magnético  $\mathbf{H}$  que atua na magnetização, e o segundo termo descreve o amortecimento da sua precessão;  $\gamma$  é o fator giromagnético, e  $\alpha$  é a constante de amortecimento ( $\alpha > 0$ ).

A contribuição para a taxa de variação da magnetização devido ao efeito do bombeamento de spins nas interfaces  $N/F/N$  é obtido considerando-se que:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}}{dt} = -\mathbf{I}_S^{pump} , \quad (4.9)$$

onde  $\mathbf{S}$  é o spin total do filme ferromagnético, que está relacionado com a sua magnetização  $\mathbf{M}(t)$  por:

$$\mathbf{M}(t) = M_0 \mathbf{m}(t) = g\mu_B \mathbf{S} , \quad (4.10)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \frac{g\mu_B}{M_0} \frac{d\mathbf{S}}{dt} = -\frac{g\mu_B}{\hbar M_0} \mathbf{I}_S^{pump} \\ &= \frac{g\mu_B}{M_0} \frac{1}{4\pi} \left( A_r \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} - A_i \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right) . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Acrescentando esta contribuição na Eq. 4.8, podemos obter:

$$\left(1 + \frac{g\mu_B A_i}{M_0 4\pi}\right) \frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H} + \alpha \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \frac{g\mu_B A_r}{M_0 4\pi} \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \quad . \quad (4.12)$$

Desta forma, vemos que o primeiro termo da equação 4.11, proporcional a  $\mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt}$ , nos dá um acréscimo à constante de amortecimento  $\alpha$ , enquanto o segundo termo renormaliza tanto a constante de amortecimento total, quanto o fator giromagnético. A Eq. 4.12 pode ser reescrita da forma:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma' \mathbf{m} \times \mathbf{H} + \alpha' \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \quad , \quad (4.13)$$

onde os novos valores para o fator giromagnético  $\gamma'$  e para a constante de amortecimento  $\alpha'$ , já considerando o efeito do bombeamento de spins, são dados por:

$$\gamma' = \frac{4\pi M_0}{4\pi M_0 + g\mu_B A_i} \gamma \quad , e \quad (4.14)$$

$$\alpha' = \frac{g\mu_B A_r}{4\pi M_0 + g\mu_B A_i} \quad . \quad (4.15)$$

Para um sistema com duas interfaces, uma à esquerda ( $L$ ) e outra à direita ( $R$ ) (como ilustrado na figura 4.1), devemos considerar a corrente de spins bombeada para ambos os lados. As expressões 4.14 e 4.15 tornam-se então:

$$\gamma' = \frac{4\pi M_0}{4\pi M_0 + g\mu_B (A_i^{(L)} + A_i^{(R)})} \gamma \quad , e \quad (4.16)$$

$$\alpha' = \frac{g\mu_B (A_r^{(L)} + A_r^{(R)})}{4\pi M_0 + g\mu_B (A_i^{(L)} + A_i^{(R)})} \quad , \quad (4.17)$$

onde  $A^{(L)}$  e  $A^{(R)}$  representam as condutâncias do bombeamento de spins através das interfaces esquerda e direita, respectivamente.

O conjunto de equações 4.3 - 4.17 resume a teoria do bombeamento de spins, desenvolvida por Tserkovnyak *et al.*.

Posteriormente, Šimánek e Heinrich<sup>[10]</sup> utilizaram uma abordagem distinta para estudar o bombeamento de spins causado pela precessão da magnetização de uma camada ferromagnética embebida em um metal normal. Eles consideraram o seguinte hamiltoniano para descrever os elétrons de condução do sistema:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - J \sum_i^{cam.mag.} \int d^3r \mathbf{S}^{(i)}(t) \cdot \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad , \quad (4.18)$$

onde  $\hat{H}_0$  representa o hamiltoniano dos elétrons de condução  $s$  na ausência de interação com os spins dos elétrons  $d$  da camada magnética (neste caso, um gás de elétrons livres tridimensional). O segundo termo da Eq. 4.18 representa a interação de troca  $s$ - $d$ , entre os elétrons de condução e os spins  $\mathbf{S}^{(i)}$  da camada magnética;  $J$  é a constante de acoplamento  $s$ - $d$ ,  $\mathbf{S}^{(i)}(t)$  é o spin localizado na posição  $\mathbf{r}_i$  e  $\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$  é o operador densidade de spins para os elétrons de condução na posição  $\mathbf{r}$ .

Para obter o campo efetivo que atua na magnetização devido à polarização de spins do meio não magnético, vamos seguir os passos de Mills<sup>[12]</sup>. Supomos que os spins localizados estão precessionando coerentemente em um modo uniforme (não necessariamente circular), e tratamos estes spins como objetos clássicos. Dessa forma, podemos substituir  $\mathbf{S}^{(i)}(t) = \mathbf{S}(t), \forall i$ . Além disso, temos que o somatório no filme magnético pode ser escrito como  $\sum_i \hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}_i) = \hat{\mathbf{s}}_T$ , onde  $\hat{\mathbf{s}}_T$  é o operador correspondente ao spin total dos elétrons de condução no filme magnético.

Ficamos então com:

$$\hat{H}_{int} = -J\mathbf{S}(t) \cdot \hat{\mathbf{s}}_T \quad . \quad (4.19)$$

Introduzindo o operador  $\hat{\mathbf{H}}_{eff} = \frac{J}{Ng\mu_B}\hat{\mathbf{s}}_T$  (com  $N$  sendo o número total de momentos localizados na camada magnética), e a direção da magnetização, dada por  $\mathbf{m}(t) = \frac{Ng\mu_B}{M_0}\mathbf{S}(t)$ , obtemos:

$$\hat{H}_{int} = -\mathbf{M}(t) \cdot \hat{\mathbf{H}}_{eff} \quad , \quad (4.20)$$

onde  $\mathbf{M}(t)$  é a magnetização total da camada magnética.  $\hat{\mathbf{H}}_{eff}$  é um operador cujo valor esperado é o campo efetivo gerado pelos elétrons de condução nos momentos magnéticos localizados. Este operador possui um valor esperado dependente do tempo com componentes no plano  $xy$  não-nulas quando os momentos são excitados em precessão. A expressão de LLG, dada pela Eq. 4.8, fica então da forma:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times (\mathbf{H} + \langle \mathbf{H}_{eff} \rangle) + \alpha\mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \quad , \quad (4.21)$$

Se considerarmos que as amplitudes de precessão de  $\mathbf{S}(t)$  são pequenas, podemos obter as componentes transversas de  $\langle \mathbf{H}_{eff} \rangle$  utilizando a teoria de resposta linear. O campo de reação devido à interação 4.20 é dado então por:

$$\langle H_{eff}^\mu(t) \rangle = -\frac{J^2}{Ng\mu_B} \sum_\nu \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_T^{\mu\nu}(t-t') S^\nu(t') \quad , \quad (4.22)$$

onde:

$$\chi_T^{\mu\nu}(t-t') = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t-t')\langle[\hat{s}_T^\mu(t-t'), \hat{s}_T^\nu(0)]\rangle \quad . \quad (4.23)$$

Assim como fizemos anteriormente, é conveniente expressar os resultados em termos das componentes  $\langle H_{eff}^\pm(t) \rangle = \langle H_{eff}^x(t) \rangle \pm i\langle H_{eff}^y(t) \rangle$ . Sabendo que

$$S^x \hat{s}_T^x + S^y \hat{s}_T^y = \frac{S^+ \hat{s}_T^- + S^- \hat{s}_T^+}{2} \quad , \quad (4.24)$$

teremos:

$$\langle H_{eff}^\pm(t) \rangle = -\frac{J^2}{2Ng\mu_B} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_T^{\pm\mp}(t') S^\pm(t-t') \quad . \quad (4.25)$$

Na Eq. 4.25 fizemos a mudança de variáveis  $t-t' \rightarrow t'' \rightarrow t'$ , e usamos o fato das funções resposta  $\chi_T^{++}(t)$  e  $\chi_T^{--}(t)$  serem nulas.

A teoria desenvolvido por Šimánek e Heinrich até aqui é muito similar à de resposta linear empregada no capítulo anterior. Entretanto, neste ponto, assim como na teoria do bombeamento de spins de Tserkovnyak *et al.*, eles também fazem uso da aproximação adiabática. Ela pressupõe que os elétrons dentro do metal normal estão sempre em equilíbrio com a magnetização precessionante na interface  $N/F$ . Para ilustrar a validade dessa aproximação, é instrutivo comparar o tempo médio ( $\tau$ ) de permanência de um elétron  $d$  em um átomo do metal de transição ferromagnético com o período de precessão da magnetização. Numa experiência típica de FMR, onde o campo de microondas é da ordem de  $10GHz$ , o período de precessão é de  $10^{-10}s$ . Por outro lado, a largura de banda  $d$  típica de um metal de transição é  $W_d \sim 5eV$ ; isto corresponde a  $\tau \sim \frac{\hbar}{W_d} \sim 10^{-16}s$ , que é muito menor que o período de precessão da magnetização. Isto significa que o elétron percorre cerca de 1 milhão de sítios enquanto a magnetização dá apenas uma volta em torno do eixo  $\hat{z}$ , o que justifica a aproximação de se considerar a precessão da magnetização como quase estática para efeitos eletrônicos.

Fazendo uma expansão temporal:

$$S^\pm(t-t') = S^\pm(t) - t' \frac{dS^\pm(t)}{dt} + \dots \quad , \quad (4.26)$$

e retendo termos até primeira ordem, teremos:

$$\langle H_{eff}^\pm(t) \rangle = -\frac{J^2 S^\pm(t)}{2Ng\mu_B} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_T^{\pm\mp}(t') - i \frac{J^2}{2Ng\mu_B} \frac{dS^\pm(t)}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} dt' it' \chi_T^{\pm\mp}(t') \quad . \quad (4.27)$$

Expressando este resultado em termos da transformada de Fourier da susceptibilidade:

$$\chi_T^{\pm\mp}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi_T^{\pm\mp}(t) e^{i\omega t} \quad , \quad (4.28)$$

podemos escrever  $\langle H_{eff}^+(t) \rangle$  como:

$$\langle H_{eff}^+(t) \rangle = -\frac{J^2 S^+(t)}{2Ng\mu_B} \chi_T^{+-}(\omega) \Big|_{\omega=0} - i \frac{J^2}{2Ng\mu_B} \frac{dS^+(t)}{dt} \frac{d\chi_T^{+-}(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=0} . \quad (4.29)$$

Lembrando que a direção da magnetização é dada por  $\mathbf{m}(t) = \frac{Ng\mu_B}{M_0} \mathbf{S}(t)$ , vemos que o primeiro termo da Eq. 4.29, proporcional à magnetização, não contribui na Eq. 4.21. O segundo termo, entretanto, é proporcional à  $\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt}$ , e faz o papel do amortecimento da magnetização devido aos elétrons de condução.

Sabendo que  $[\chi^{+-}(\omega)]^* = \chi^{-+}(-\omega)$ , podemos dizer que, se:

$$\frac{d\chi_T^{+-}}{d\omega} \Big|_{\omega=0} = \Lambda_1 + i\Lambda_2 \quad , \quad (4.30)$$

então:

$$\frac{d\chi_T^{-+}}{d\omega} \Big|_{\omega=0} = -\Lambda_1 + i\Lambda_2 \quad . \quad (4.31)$$

As componentes cartesianas de  $\langle \mathbf{H}_{eff}(t) \rangle$  podem então ser escritas como:

$$\langle H_{eff}^x(t) \rangle = \frac{J^2 M_0}{2N^2 g^2 \mu_B^2} \left[ \Lambda_2 \frac{dm^x(t)}{dt} + \Lambda_1 \frac{dm^y(t)}{dt} \right] \quad , e \quad (4.32)$$

$$\langle H_{eff}^y(t) \rangle = \frac{J^2 M_0}{2N^2 g^2 \mu_B^2} \left[ \Lambda_2 \frac{dm^y(t)}{dt} - \Lambda_1 \frac{dm^x(t)}{dt} \right] \quad . \quad (4.33)$$

Utilizando as equações acima, podemos reescrever o termo da Eq. 4.8 referente ao torque do campo efetivo como:

$$-\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}(t) = \frac{J^2 M_0}{2N^2 \hbar g \mu_B} \left( \Lambda_1 \frac{d\mathbf{m}}{dt} + \Lambda_2 \mathbf{m} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \right) \quad . \quad (4.34)$$

Da mesma forma que na teoria do bombeamento de spins, o primeiro termo renormaliza tanto o fator giromagnético quanto a constante de amortecimento, enquanto o segundo termo nos dá o acréscimo na constante de amortecimento. Neste caso:

$$\alpha' = \frac{J^2 M_0}{2N^2 \hbar g \mu_B} \Lambda_2 \quad (4.35)$$

Šimánek mostrou que seu resultado para o acréscimo na constante de amortecimento  $\alpha$  devido à corrente de spin, dado pela Eq. 4.35, é idêntico ao do modelo de bombeamento de spins de Tserkovnyak *et al.*, explicitado na Eq. 4.15, para um sistema composto por apenas uma camada magnética embebida em um gás de elétrons livres.<sup>[32]</sup>

A similaridade entre as equações 4.5 e 4.34 não é acidental. Na teoria de Tserkovnyak *et al.*, a corrente de spins é calculada diretamente, enquanto que na teoria de Šimánek e Heinrich, o que é calculado é o torque exercido na magnetização  $\mathbf{m}$  pelo campo efetivo. Entretanto, como apontado por Tserkovnyak *et al.*<sup>[33]</sup>, a contribuição para a taxa de variação da magnetização com o tempo devido ao torque produzido pelo campo efetivo é proporcional à corrente de spins bombeada. Combinando as Eqs. 4.21 e Eq. 4.11, obtemos que:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \langle \mathbf{H}_{eff} \rangle = -\frac{g\mu_B}{\hbar M_0} \mathbf{I}_S^{pump} . \quad (4.36)$$

## 4.2 Operador corrente de spins

Vamos agora desenvolver a nossa teoria para a corrente de spins emitida por uma magnetização precessionante embebida em um metal normal. Consideramos a situação típica de uma experiência de FMR, mostrada na figura 3.1, onde um campo magnético estático efetivo  $\mathbf{H} = H_0\hat{z}$  define a direção de equilíbrio da magnetização  $\mathbf{m}$ . A perturbação causada por um campo magnético transverso, relativamente fraco e dependente do tempo, faz com que  $\mathbf{m}$  precesse em torno da direção  $\hat{z}$ . O sistema eletrônico não perturbado é descrito pelo hamiltoniano 3.149:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} + \hat{H}_Z , \quad (4.37)$$

onde:

$$\hat{H}_0 = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} , \quad (4.38)$$

representa a energia cinética eletrônica,

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{j\sigma} U_j \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} , \quad (4.39)$$

descreve a interação coulombiana efetiva entre os elétrons, e

$$\hat{H}_Z = g\mu_B H_0 \sum_l \hat{S}_l^z \quad , \quad (4.40)$$

é a interação Zeeman com o campo magnético estático aplicado na direção  $\hat{z}$ .

A taxa de variação da densidade de spins  $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$  satisfaz a equação de continuidade:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \boldsymbol{\tau} \quad , \quad (4.41)$$

onde  $\mathbf{J}_S$  é a densidade de corrente de spins e:

$$\boldsymbol{\tau} = -g\mu_B \mathbf{S} \times \mathbf{H} \quad (4.42)$$

é o torque causado pelo campo estático.

Utilizando a equação de movimento do operador  $\mathbf{S}$  na representação de Heisenberg:

$$i\hbar \frac{d\mathbf{S}}{dt} = [\mathbf{S}, \hat{H}] \quad , \quad (4.43)$$

obtemos:

$$-i[\mathbf{S}, \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}] + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = 0 \quad , \quad (4.44)$$

pois

$$-i[\mathbf{S}, \hat{H}_Z] = \boldsymbol{\tau} \quad . \quad (4.45)$$

Integrando a Eq. 4.44 em um volume  $V$ , encontramos:

$$-i \int_V [\mathbf{S}, \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}] d\tau + \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_S d\tau = 0 \quad . \quad (4.46)$$

Definimos a corrente de spins como o fluxo da densidade de corrente que atravessa uma superfície fechada  $S$  que delimita o volume  $V$ :

$$\mathbf{I}_S \equiv \oint_S \mathbf{J}_S \cdot d\mathbf{A} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_S d\tau \quad . \quad (4.47)$$

Consideramos o caso discreto em que:

$$\int_V \mathbf{S} d\tau = \sum_{i \in V} \mathbf{S}_i \quad , \quad (4.48)$$

onde  $i$  representa sítios atômicos dentro do volume  $V$  e  $\mathbf{S}_i$  é o operador de spin no sítio  $i$ . Desta forma, as componentes do operador corrente de spins podem ser calculadas como:

$$\hat{I}_S^\mu = i \sum_{i \in V} [\hat{S}_i^\mu, \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}] \quad , \quad (4.49)$$

onde  $\mu = x, y, z$  representam as componentes cartesianas dos operadores  $\hat{I}_S^\mu$  e  $\hat{H}_0$  e  $\hat{H}_{int}$  são dados pelas Eqs. 4.38 e 4.39, respectivamente.

Primeiramente, vamos mostrar que as componentes do operador de spin  $\hat{S}_i^\mu$  comutam com o hamiltoniano de interação. Sabendo que  $\hat{S}_i^- = \hat{S}^x - i\hat{S}^y = \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}$ , temos:

$$[\hat{S}_i^-, \hat{H}_{int}] = \frac{1}{2} \sum_{j\sigma} U_j [\hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}] \quad . \quad (4.50)$$

Calculando o comutador acima:

$$\begin{aligned} [\hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}] &= \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \delta_{ij} \delta_{\sigma\uparrow} - \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma} \delta_{ij} \delta_{\sigma\uparrow} \\ &+ \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{j\sigma} \delta_{ij} \delta_{\sigma\downarrow} - \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \delta_{ij} \delta_{\sigma\downarrow} \quad . \end{aligned} \quad (4.51)$$

Substituindo no somatório:

$$[\hat{S}_i^-, \hat{H}_{int}] = \frac{1}{2} U_i (\hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} + \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow} - \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow}) = 0 \quad . \quad (4.52)$$

No cálculo do comutador de  $\hat{S}^+ = \hat{S}^x + i\hat{S}^y = \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}$  com  $\hat{H}_{int}$  basta trocar  $\uparrow \Leftrightarrow \downarrow$  nas equações acima e verificar que ele também é nulo. Como podemos escrever  $\hat{S}^x = \frac{1}{2}(\hat{S}^+ + \hat{S}^-)$  e  $\hat{S}^y = \frac{1}{2}(\hat{S}^+ - \hat{S}^-)$ , vemos que estes operadores também comutam com  $\hat{H}_{int}$ . Finalmente, verifica-se que o operador  $\hat{S}_i^z = -\frac{1}{2}(\hat{n}_{i\uparrow} - \hat{n}_{i\downarrow}) = -\frac{1}{2}(\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow})$  também comuta com  $\hat{H}_{int}$ , pois  $[\hat{n}_{i\sigma}, \hat{n}_{j\sigma'}] = 0$ .

Sendo assim:

$$\hat{I}_S^\mu = i \sum_{i \in V} [\hat{S}_i^\mu, \hat{H}_0] \quad , \quad (4.53)$$

com  $\hat{H}_0$  dado pela Eq. 4.38.

Utilizando o operador de spin no espaço de Fock dado por:

$$\hat{S}_i^\mu = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^\mu \hat{c}_{i\beta} \quad , \quad (4.54)$$

onde  $\sigma_{\alpha\beta}^{\mu}$  são as matrizes de Pauli, podemos calcular o comutador da Eq. 4.53 e, assim, obter a seguinte expressão para o operador corrente de spin:

$$\hat{I}_S^{\mu} = \frac{i}{2} \sum_{i \in V} \sum_{\substack{j \\ \alpha\beta}} (t_{ij} \hat{c}_{i\alpha}^{\dagger} \sigma_{\alpha\beta}^{\mu} \hat{c}_{j\beta} - t_{ji} \hat{c}_{j\alpha}^{\dagger} \sigma_{\alpha\beta}^{\mu} \hat{c}_{i\beta}) \quad . \quad (4.55)$$

Note que, na Eq. 4.55, apenas os termos correspondentes à  $j \notin V$  contribuirão para a corrente, pois os termos referentes à  $j \in V$  se cancelam. Pode-se facilmente ver que os operadores  $\hat{I}_S^{\mu}$ , para  $\mu = x, y, z$ , são hermitianos.

Vamos particularizar os nossos cálculos para as correntes de spins associadas às componentes  $\hat{S}^x$  e  $\hat{S}^y$ . Neste caso, é conveniente considerar a corrente  $\hat{I}_S^+$ , associada ao operador  $\hat{S}^+$ . As correntes  $\hat{I}_S^x$  e  $\hat{I}_S^y$  podem ser obtidas, respectivamente, a partir das partes real e imaginária de  $\hat{I}_S^+$ . O módulo de  $\hat{I}_S^+$  é dado por:

$$|\hat{I}_S^+| = \sqrt{|\hat{I}_S^x|^2 + |\hat{I}_S^y|^2} \quad . \quad (4.56)$$

Consideramos que  $\hat{S}^{\mu} = \frac{1}{2} \sigma^{\mu}$  e

$$\sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (4.57)$$

Utilizando as Eqs. 4.55 e 4.57, podemos finalmente escrever:

$$\begin{aligned} \hat{I}_S^+ &= i \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} (t_{ij} \hat{c}_{i\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{j\downarrow} - t_{ji} \hat{c}_{j\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{i\downarrow}) \\ &= i \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} (t_{ij} \hat{S}_{ij}^+ - t_{ji} \hat{S}_{ji}^+) \quad . \end{aligned} \quad (4.58)$$

Para um sistema de elétrons itinerantes, descritos pelo hamiltoniano de ligações fortes dado pela Eq. 4.37, esta é a expressão apropriada para o operador de corrente de spins que sai do volume  $V$ , associado à componente  $\hat{S}^+$ .

### 4.3 Resposta linear

Para calcular a perturbação causada pelo campo magnético transversal dependente do tempo utilizaremos a teoria de resposta linear. Consideramos que este campo é relativamente fraco, tem polarização circular com uma única frequência  $\omega$  e, por simplicidade,

supomos que ele atua somente no sítio 0. A generalização para um número maior de sítios é trivial. Sendo assim:

$$\mathbf{h}_\perp(t) = h_0[\cos(\omega t)\hat{\mathbf{x}} - \sin(\omega t)\hat{\mathbf{y}}] \quad . \quad (4.59)$$

Este campo aplicado irá se acoplar ao momento magnético de spin do átomo 0, fazendo-o precessionar. O termo de interação é dado por:

$$\begin{aligned} g\mu_B \mathbf{h}_\perp(t) \cdot \mathbf{S}_0 &= g\mu_B h_0[\cos(\omega t)S_0^x - \sin(\omega t)S_0^y] \\ &= \frac{g\mu_B h_0}{2}(e^{i\omega t}S_0^+ + e^{-i\omega t}S_0^-) \quad . \end{aligned} \quad (4.60)$$

Desejamos calcular a variação da corrente de spins causada por este campo. Utilizando as equações 3.20 e 3.21 da teoria de resposta linear desenvolvida no capítulo 3, obtemos:

$$\delta\langle I_S^\mu \rangle(t) = -i\left(\frac{g\mu_B h_0}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt' \Theta(t-t') \langle \phi_0 | e^{i\omega t'} [I_S^\mu(t), S_0^+(t')] + e^{-i\omega t'} [I_S^\mu(t), S_0^-(t')] | \phi_0 \rangle \quad . \quad (4.61)$$

Como no estado não perturbado a corrente de spins é nula:

$$\delta\langle I_S^\mu \rangle(t) = \langle I_S^\mu \rangle(t) \quad . \quad (4.62)$$

Portanto, substituindo a Eq. 4.58 na Eq. 4.61 teremos:

$$\begin{aligned} \langle I_S^+ \rangle(t) &= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{g\mu_B h_0}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt' \Theta(t-t') \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} \{ e^{i\omega t'} \langle t_{ij} [S_{ij}^+(t), S_{00}^+(t')] - \\ &- t_{ji} [S_{ji}^+(t), S_{00}^+(t')] \rangle + e^{-i\omega t'} \langle t_{ij} [S_{ij}^+(t), S_{00}^-(t')] - t_{ji} [S_{ji}^+(t), S_{00}^-(t')] \rangle \} \quad , \end{aligned} \quad (4.63)$$

onde  $S_{00}^+ = \hat{c}_{0\uparrow}^\dagger \hat{c}_{0\downarrow}$ . Como discutimos anteriormente, os valores esperados dos dois primeiros comutadores no lado direito da Eq. 4.63 são nulos e, portanto, não contribuem para a corrente de spins. Podemos, então, reescrever a equação acima da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle I_S^+ \rangle(t) &= \frac{ig\mu_B h_0}{2} \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \times \\ &\times \frac{-i}{\hbar} \Theta(t-t') \{ t_{ij} \langle [S_{ij}^+(t), S_{00}^-(t')] \rangle - t_{ji} \langle [S_{ji}^+(t), S_{00}^-(t')] \rangle \} \quad . \end{aligned} \quad (4.64)$$

Utilizando a definição da susceptibilidade generalizada dada pela Eq. 3.61, obtemos:

$$\langle I_S^+ \rangle(t) = \frac{ig\mu_B h_0}{2} \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \{t_{ij} \chi_{ij00}^{+-}(t-t') - t_{ji} \chi_{ji00}^{+-}(t-t')\} . \quad (4.65)$$

Fazendo a transformada inversa de Fourier das susceptibilidades:

$$\chi_{ijkl}^{+-}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \chi_{ijkl}^{+-}(t-t') , \quad (4.66)$$

ficamos, finalmente, com:

$$\langle I_S^+ \rangle(t) = \frac{ig\mu_B h_0}{2} \sum_{\substack{i \in V \\ j \notin V}} e^{-i\omega t} \{t_{ij} \chi_{ij00}^{+-}(\omega) - t_{ji} \chi_{ji00}^{+-}(\omega)\} . \quad (4.67)$$

Esta equação nos permite calcular a corrente de spins gerada pela precessão da magnetização de uma unidade magnética embebida em um sistema metálico não magnético. Ela é uma expressão bastante geral, que envolve as susceptibilidades generalizadas discutidas no capítulo 3. Estas, por sua vez, estão expressas em termos de propagadores monoelétrônicos calculados no espaço real, o que nos permite investigar sistemas que não apresentam simetria de translação, tais como aglomerados embebidos em ou adsorvidos à substratos metálicos.

## 4.4 Resultados

Para ilustrar a teoria desenvolvida, consideramos três sistemas físicos distintos e bastante simples, respectivamente compostos por:

- um átomo magnético adsorvido na ponta de uma cadeia semi-infinita uniforme não magnética;
- um átomo magnético embebido substitucionalmente em uma cadeia infinita uniforme não magnética;
- um átomo magnético adsorvido à um sítio de uma cadeia infinita uniforme não-magnética.

As susceptibilidades generalizadas envolvidas na Eq. 4.67 foram calculadas na aproximação de fases aleatórias, utilizando as Eqs. 3.91 e 3.136, conforme discutido no capítulo 3. Consideramos o átomo magnético localizado no sítio  $i = 0$  (ou  $i = A$  no caso adsorvido). As energias atômicas  $\epsilon_i$  associadas aos sítios não magnéticos foram tomadas como sendo a nossa origem de energias, ou seja,  $\epsilon_i = 0 \quad \forall i \neq 0$  (ou  $A$  no caso adsorvido). Calculamos o estado fundamental do sistema magnético, e os propagadores monoelétrônicos associados a ele, de forma autoconsistente da seguinte maneira: consideramos um valor fixo de  $U = 10t$  no sítio magnético apenas e  $U_i = 0 \quad \forall i \neq 0$  (ou  $A$ ); a energia atômica  $\epsilon_0$  (ou  $\epsilon_A$ ) associada ao átomo magnético foi obtida de modo a garantir a neutralidade de carga local neste sítio, considerando um valor fixo para energia de Fermi ( $\epsilon_F$ ) determinado pela ocupação do substrato não magnético. Inicialmente escolhemos  $\epsilon_F = 0$ , o número de elétrons no átomo magnético  $n_0 = 1$ , e a intensidade do campo estático tal que a energia Zeeman associada é  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$ .

A equação 4.67 nos permite calcular os valores esperados das correntes de spins que atravessam diferentes regiões do sistema. É interessante analisar o comportamento dessa corrente a medida em que ela penetra no meio não magnético considerando contornos que, paulatinamente, vão englobando cada vez mais sítios. Algumas regiões consideradas são mostradas na figura 4.2, e os resultados correspondentes para a corrente de spins são mostrados na figura 4.3. Em todos os casos podemos ver claramente que a corrente de spins possui um pico próximo à frequência de ressonância. Verificamos que o desvio entre a posição do pico e a frequência de ressonância, assim como a largura de linha da corrente de spin, escalam linearmente com a intensidade do campo magnético estático aplicado (para valores relativamente baixos de campo), de maneira similar ao que foi encontrado nos cálculos das susceptibilidades dinâmicas transversas discutidos no capítulo 3 e ilustrado nas figuras 3.11 e 3.12.

Calculamos também o valor máximo da corrente de spins  $|\langle I_S^+ \rangle|^{max}$  em função da distância ao átomo magnético. De acordo com a notação adotada, conforme ilustrado na figura 4.2, a corrente que atravessa um contorno  $i$  corresponde à corrente que passa pelo sítio  $i$  (e, também, por  $-i$  no caso da cadeia infinita). Nossos resultados estão ilustrados na figura 4.4. Podemos ver que a altura do pico varia de forma oscilatória com  $i$ , tendendo a

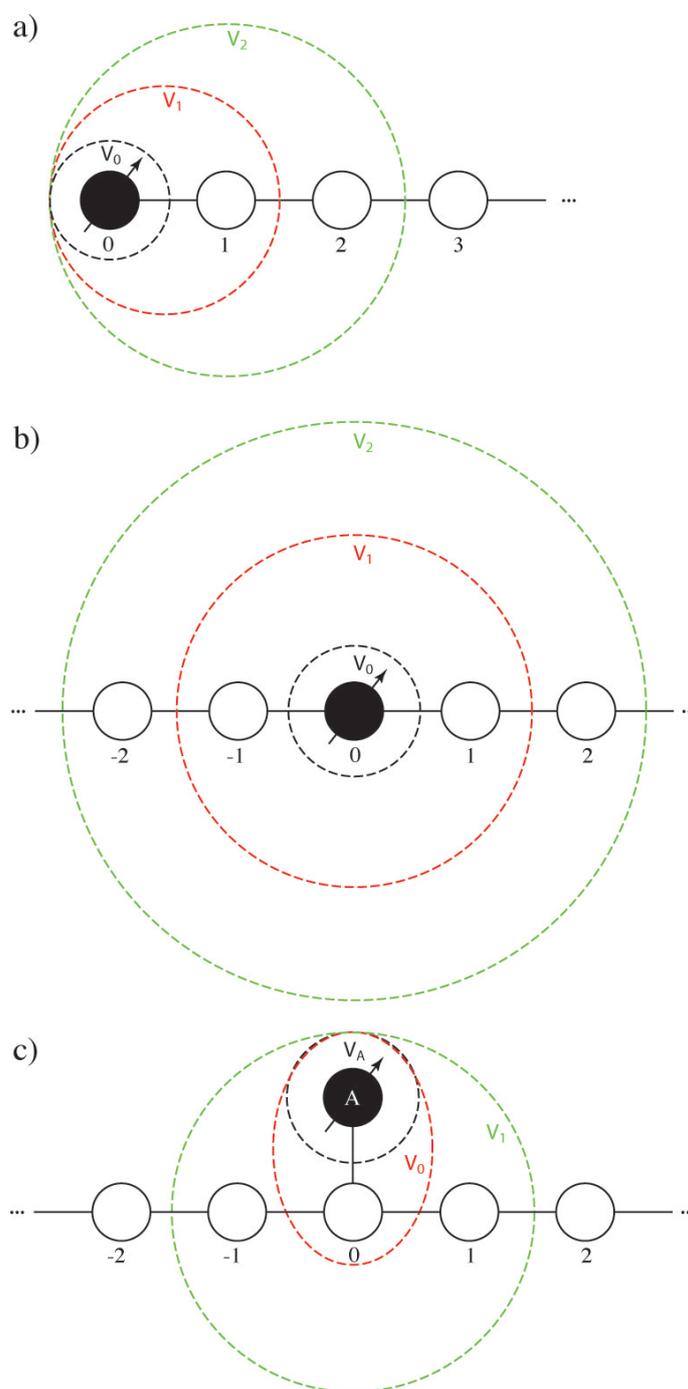


Figura 4.2: Diferentes regiões consideradas nos cálculos das correntes de spins para os seguintes sistemas compostos por uma: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita com uma única impureza substitucional magnética e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido.

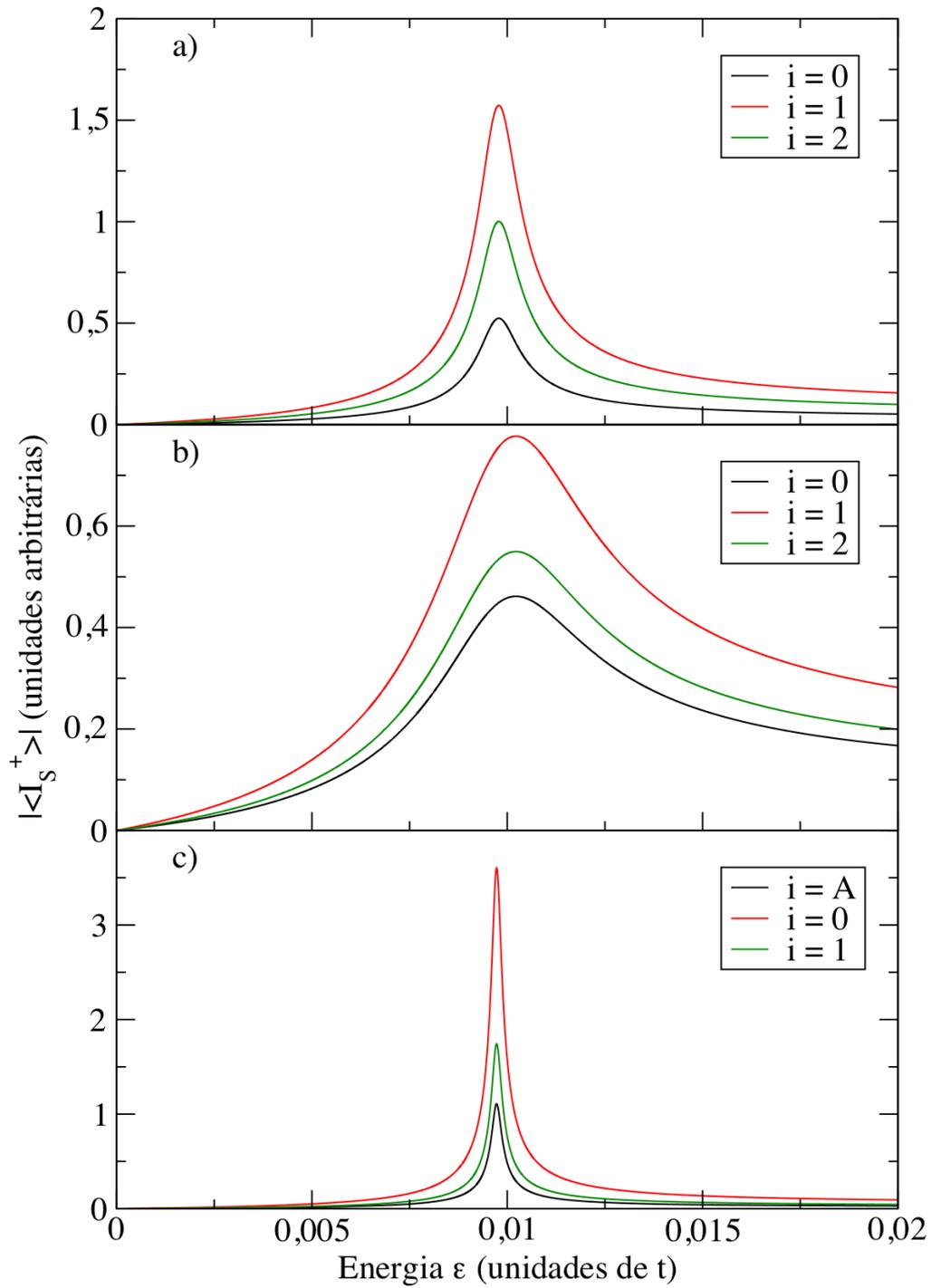


Figura 4.3: Módulo da corrente de spins em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , para regiões correspondentes a distâncias distintas do átomo magnético precessionante, seguindo as mesmas convenções ilustradas nas figuras 4.2 (a), (b) e (c).

um valor finito a medida em que nos afastamos do sítio magnético. A origem física destas oscilações são interferências quânticas causadas pelo espalhamento eletrônico na unidade magnética.

Notamos que o período de oscilação e o valor médio de  $|\langle I_S^+ \rangle|^{max}$  dependem da energia de Fermi. Ao variá-la, a autoconsistência magnética é refeita, e os valores da magnetização e da energia atômica associada ao átomo magnético situado no sítio 0 se alteram. Estes parâmetros não são livres, e a relação entre eles e a corrente de spins não é trivial. Entretanto, podemos ver que, nos três sistemas, ao variarmos a energia de Fermi, os períodos das oscilações mudam de forma semelhante ao que discutimos quando investigamos as oscilações na densidade de spin induzida no metal não magnético, representadas na figura 3.9.

Analisando o comportamento das larguras de linha mostradas na Fig. 4.5, podemos ver que o tempo de vida da excitação praticamente não varia com  $i$ . Isto é razoável dentro do nosso modelo, pois sem a inclusão da interação spin-órbita, não temos um mecanismo explícito de dissipação para essa corrente.

Como ilustrado na Fig. 4.6, notamos que a redução do valor do nível de Fermi para um valor próximo ao fundo da banda ( $\epsilon_F = -1.9t$ ) faz com que a posição do máximo da corrente de spins aumente, apesar do campo magnético estático permanecer constante. Não temos ainda uma explicação simples para este comportamento. Entretanto, como a densidade de modos de Stoner aumenta com a frequência, a probabilidade de decaimento nesses modos torna-se maior e, conseqüentemente, a largura de linha também aumenta, como pode ser observado na Fig. 4.5.

## 4.5 Comparação com as teorias existentes

Para estabelecer uma comparação entre a nossa abordagem e a teoria de bombeamento de spins desenvolvida por Tserkovnyak *et al.*, vamos considerar um sistema específico muito simples, composto por uma cadeia infinita uniforme com um único átomo magnético substitucional localizado no sítio 0, como mostrado na Fig. 4.2b. Para calcular a corrente de spins  $I_S^{pump}$ , dada pela Eq. 4.5, introduzimos um campo magnético dependente

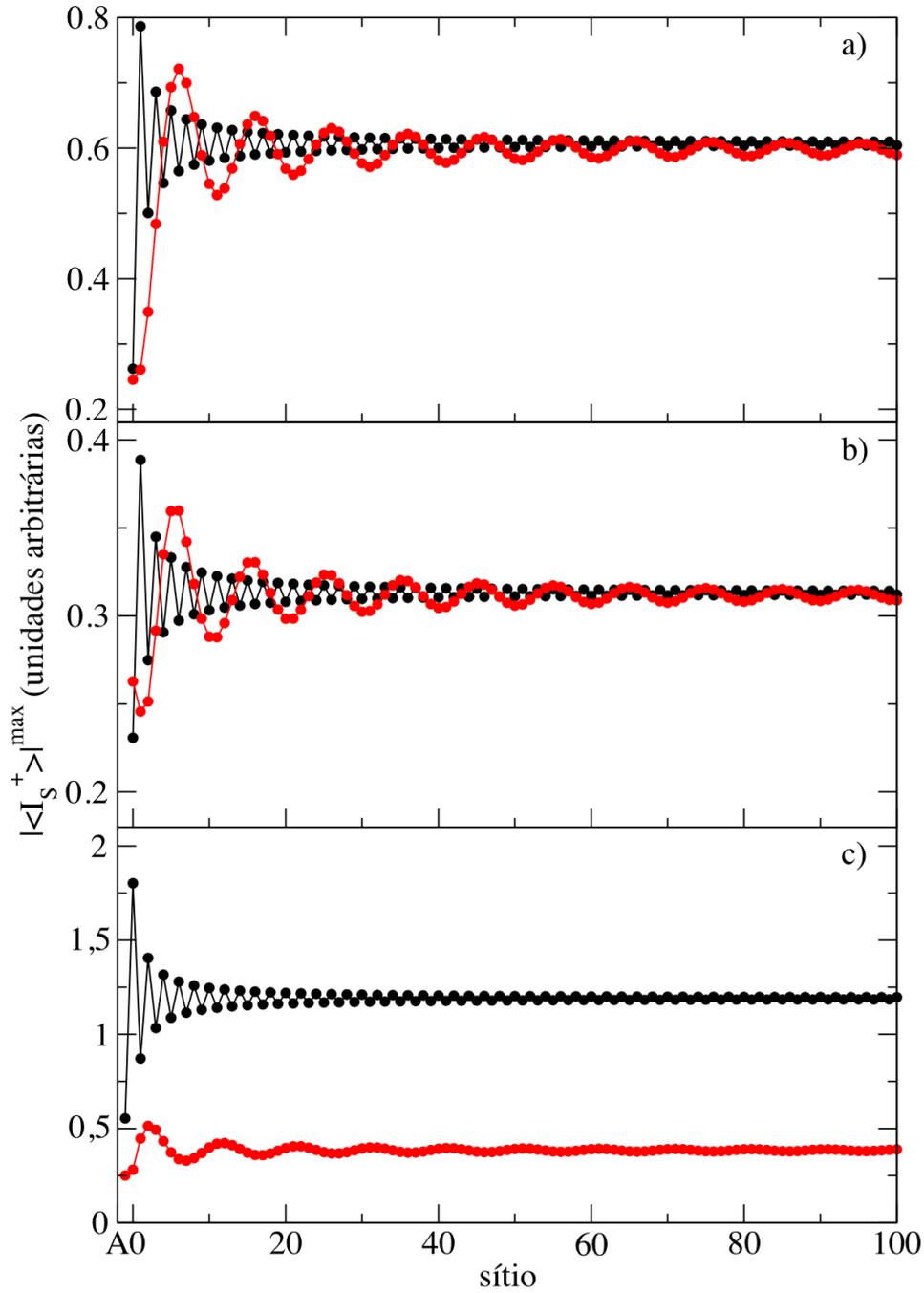


Figura 4.4: Altura do pico,  $|\langle I_S^+ \rangle|^{\max}$ , calculada em função da distância, para os diversos sistemas ilustrados na Fig. 4.2: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ .

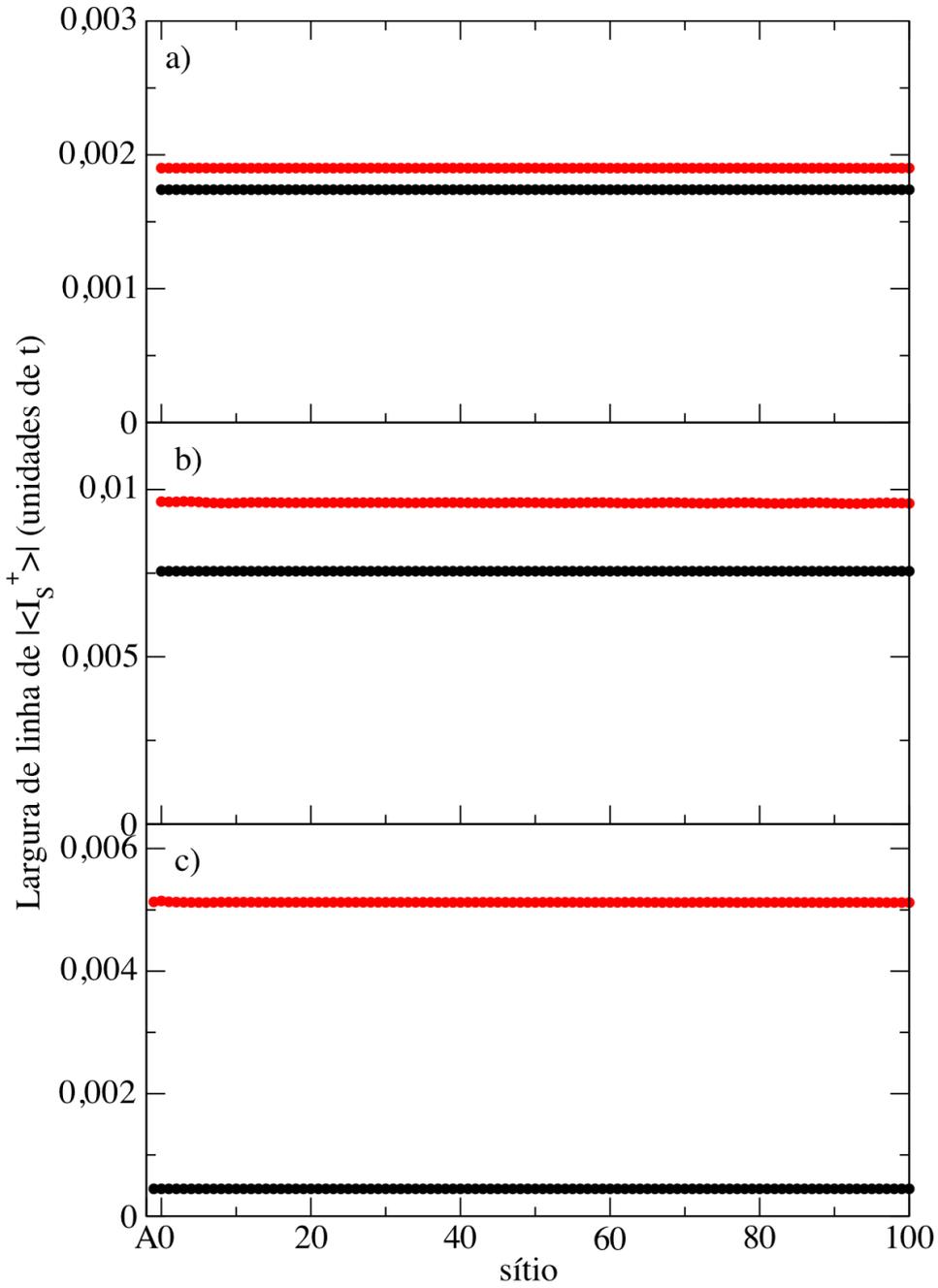


Figura 4.5: Largura de linha de  $|\langle I_S^+ \rangle|$  calculada em função da distância para os diversos sistemas ilustrados na Fig. 4.2: a) cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c) cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0.0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ .

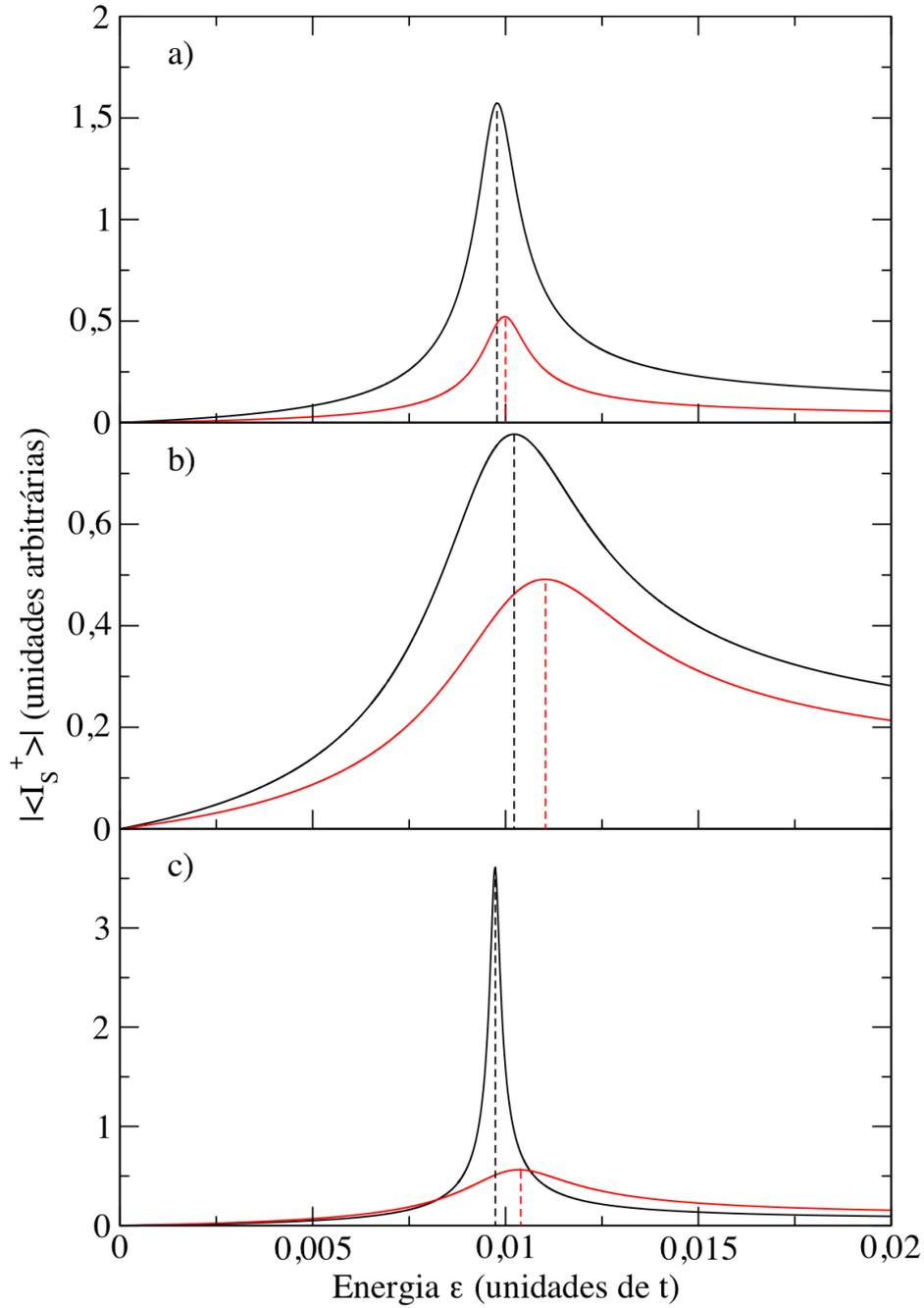


Figura 4.6: Corrente de spins  $|\langle I_S^+ \rangle|$  em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , calculada com um campo magnético estático de  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}$ , para os volumes: a)  $V_1$  da cadeia semi-infinita uniforme com um átomo magnético na ponta; b)  $V_1$  da cadeia infinita uniforme com um átomo magnético embebido; e c)  $V_0$  da cadeia infinita uniforme com um átomo magnético adsorvido. As curvas em preto foram calculadas com  $\epsilon_F = 0.0$  e as curvas em vermelho com  $\epsilon_F = -1.9t$ .

do tempo dado por:

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= H_x(t)\hat{\mathbf{x}} + H_y(t)\hat{\mathbf{y}} + H_z\hat{\mathbf{z}} \\ &= h_0[\cos(\omega t)\hat{\mathbf{x}} + \sin(\omega t)\hat{\mathbf{y}}] + H_0\hat{\mathbf{z}} \quad .\end{aligned}\quad (4.68)$$

Note que a polarização circular do campo transverso foi escolhida de modo que  $\vec{\omega} = \omega\hat{\mathbf{z}}$ . Esta escolha difere da adotada anteriormente nas Eqs. 3.30 e 4.59, onde  $\vec{\omega}$  tem sentido oposto devido à convenção que adotamos para a transformada de Fourier.

Calculamos então a direção da magnetização  $\mathbf{m}(t)$  que satisfaz a Eq. 4.13, considerando apenas o efeito do bombeamento de spins ( $\alpha = 0$ ) e com o campo magnético dado pela Eq. 4.68. Desta forma, as componentes de  $\mathbf{m}(t)$  satisfazem o seguinte sistema de equações:

$$\dot{m}^x = -\gamma'[m^y H_0 - m^z H_y(t)] - \alpha' m^z \dot{m}^y \quad (4.69)$$

$$\dot{m}^y = -\gamma'[m^z H_x(t) - m^x H_0] + \alpha' m^z \dot{m}^x \quad (4.70)$$

$$0 = -\gamma'[m^x H_y(t) - m^y H_x(t)] + \alpha'[m^x \dot{m}^y - m^y \dot{m}^x] \quad (4.71)$$

com  $\gamma'$  e  $\alpha'$  calculados pelas Eqs. 4.16 e 4.17. Das duas primeiras equações, podemos obter:

$$\ddot{m}^+ + \frac{1}{\tau}\dot{m}^+ + \bar{\omega}_0^2 m^+ = \frac{F(t)}{M} \quad , \quad (4.72)$$

onde  $m^+ = m_x + im_y$ , e os parâmetros  $\tau$ ,  $\bar{\omega}_0$  e  $\frac{F(t)}{M}$  são dados por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\alpha' m^z \gamma' H_0}{1 + \alpha'^2 m^{z2}} \quad (4.73)$$

$$\bar{\omega}_0^2 = \frac{\gamma'^2 H_0^2}{1 + \alpha'^2 m^{z2}} \quad (4.74)$$

$$\frac{F(t)}{M} = \gamma' m^z h_0 \left( \frac{\gamma' H + \omega + i\alpha' m^z \omega}{1 + \alpha'^2 m^{z2}} \right) e^{-i\omega t} \quad (4.75)$$

$$= \gamma' m^z h_0 (a_r + ia_i) e^{-i\omega t} \quad (4.76)$$

Resolvendo estas equações com  $m^+(t) = m_0^+ e^{-i\omega t}$ , obtemos:

$$m^+(t) = \gamma' m^z h_0 \frac{a_r + ia_i}{(\bar{\omega}_0^2 - \omega^2) - i\frac{\omega}{\tau}} e^{-i\omega t} \quad . \quad (4.77)$$

As componentes  $m^x(t)$  e  $m^y(t)$  podem ser obtidas, respectivamente, pelas partes real e imaginária de  $m^+(t)$ , e não é difícil mostrar que elas satisfazem a Eq. 4.71.

De maneira geral, podemos escrever as componentes  $x$  e  $y$  da corrente de spins, dada pela Eq. 4.5, como:

$$I_S^x = \frac{\hbar}{4\pi} \left[ A_r \left( m^y \frac{dm^z}{dt} - m^z \frac{dm^y}{dt} \right) - A_i \frac{dm^x}{dt} \right] , e \quad (4.78)$$

$$I_S^y = \frac{\hbar}{4\pi} \left[ A_r \left( m^z \frac{dm^x}{dt} - m^x \frac{dm^z}{dt} \right) - A_i \frac{dm^y}{dt} \right] , \quad (4.79)$$

onde  $A_r = A_r^{(L)} + A_r^{(R)}$  e  $A_i = A_i^{(L)} + A_i^{(R)}$  pois estamos considerando a corrente de spins total, bombeada para a esquerda e para a direita. Portanto, a componente  $I_S^+ = I_S^x + iI_S^y$ , para  $\dot{m}^z = 0$ , é dada por:

$$\begin{aligned} I_S^+ &= i \frac{\hbar}{4\pi} (m^z A_r + i A_i) \frac{dm^+}{dt} \\ &= \hbar \gamma' h_0 \frac{m^z}{4\pi} (m^z A_r + i A_i) \frac{a_r + i a_i}{(\bar{\omega}_0^2 - \omega^2) - i \frac{\omega}{\tau}} \omega e^{-i\omega t} . \end{aligned} \quad (4.80)$$

Para o sistema unidimensional que estamos considerando, há apenas um modo transversal, ou seja,  $r_{mn} = r \delta_{mn} \delta_{n0}$  e  $t_{mn} = t \delta_{mn} \delta_{n0}$ . Portanto, os valores de  $A_r$  e  $A_i$ , dados pelas Eqs. 4.6 e 4.7, podem ser determinados pelos coeficientes de reflexão e transmissão dependentes de spin  $r^\sigma$  e  $t^\sigma$ , respectivamente. Para um sistema unidimensional, estes coeficientes são <sup>[34]</sup>:

$$r^\sigma = \frac{V^\sigma G_{00}^0}{1 - V^\sigma G_{00}^0} , e \quad (4.81)$$

$$t^\sigma = \frac{1}{1 - V^\sigma G_{00}^0} , \quad (4.82)$$

onde  $G_{00}^0$  é a função de Green da cadeia infinita uniforme e  $V^\sigma = \mp (\frac{\Delta + \hbar \omega_0}{2})$  são os potenciais que os elétrons com spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$  experimentam, respectivamente, no sítio magnético 0.

Para o sistema constituído por um átomo magnético embebido em uma cadeia infinita ilustrado na Fig. 4.2b, calculamos  $r^\sigma$  e  $t^\sigma$  com auxílio das Eqs. 4.81 e 4.82, considerando  $\epsilon_F = 0$ ,  $U = 10t$  e  $n_0 = 1$ . Utilizando a Eq. 4.80, com  $A_r$  e  $A_i$  dados pelas Eqs. 4.6 e 4.7 (para o sistema considerado  $A^{(L)} = A^{(R)}$ ),  $\gamma'$  e  $\alpha'$  determinados pelas Eqs. 4.16 e 4.17, e  $\gamma H = \omega_0$ , obtemos as correntes de spins ilustradas por linhas tracejadas na Fig. 4.7. Como os efeitos decorrentes das interferências quânticas estão ausentes na teoria semi-clássica, a comparação deste resultado com os obtidos pela expressão 4.67

deve ser feita numa região relativamente longe da unidade magnética, onde eles podem ser considerados desprezíveis. Sendo assim, calculamos a corrente de spins entre os sítios 100 e 101, utilizando a expressão 4.67, para o mesmo sistema e os mesmos parâmetros. Os resultados estão apresentados com linhas cheias na Fig. 4.7. O acordo entre as amplitudes, larguras de linhas e comportamento das curvas entre as duas abordagens, para este caso específico, é excelente.

É interessante notar que a constante de amortecimento obtida com estes parâmetros foi  $\alpha \approx 0.22$ . Este valor é alto comparado com constantes de amortecimento observadas em sistemas tridimensionais, onde  $\alpha \sim 10^{-2}$ . Porém, para filmes finos magnéticos, o valor desta constante passa a ser da ordem de  $\alpha \sim 10^{-1}$ , o que é compatível com o valor encontrado.<sup>[30]</sup>

Apesar das duas abordagens fornecerem resultados muito parecidos, há algumas diferenças importantes entre elas que devem ser ressaltadas. A mais evidente é a dependência oscilatória do valor máximo da corrente bombeada em função da distância à unidade magnética, que é obtida com a nossa abordagem quântica, mas não com a semi-clássica de Tserkovnyak *et al.*. Outra, é o uso da aproximação adiabática, que é feito tanto por Tserkovnyak *et al.* quanto por Šimánek e Heinrich, e que é evitado nos nossos cálculos. É pertinente observar também que, na teoria desenvolvida por Šimánek e Heinrich, a interação entre os elétrons de condução  $s$  e os elétrons  $d$  localizados na unidade magnética é descrita por um modelo do tipo  $s$ - $d$ , representado pela Eq. 4.19. Em geral, a constante de acoplamento  $J$  deste modelo não é determinada *a priori* de forma simples e, sendo assim, usualmente ela é tratada como um parâmetro livre a ser ajustado de modo a melhor descrever os resultados experimentais. Por outro lado, em nossa abordagem, a interação eletrônica efetiva é descrita pelo modelo de Hubbard, e todos os parâmetros envolvidos podem ser determinados pelas propriedades do estado fundamental do sistema magnético. Conseqüentemente, ao calcular as suas propriedades dinâmicas, não temos qualquer parâmetro livre em nossa teoria. Outro detalhe é que, em nossa abordagem, os elétrons responsáveis pelo magnetismo são tratados como itinerantes (como devem ser em diversos casos de interesse, onde as unidades magnéticas são compostas por metais de transição).

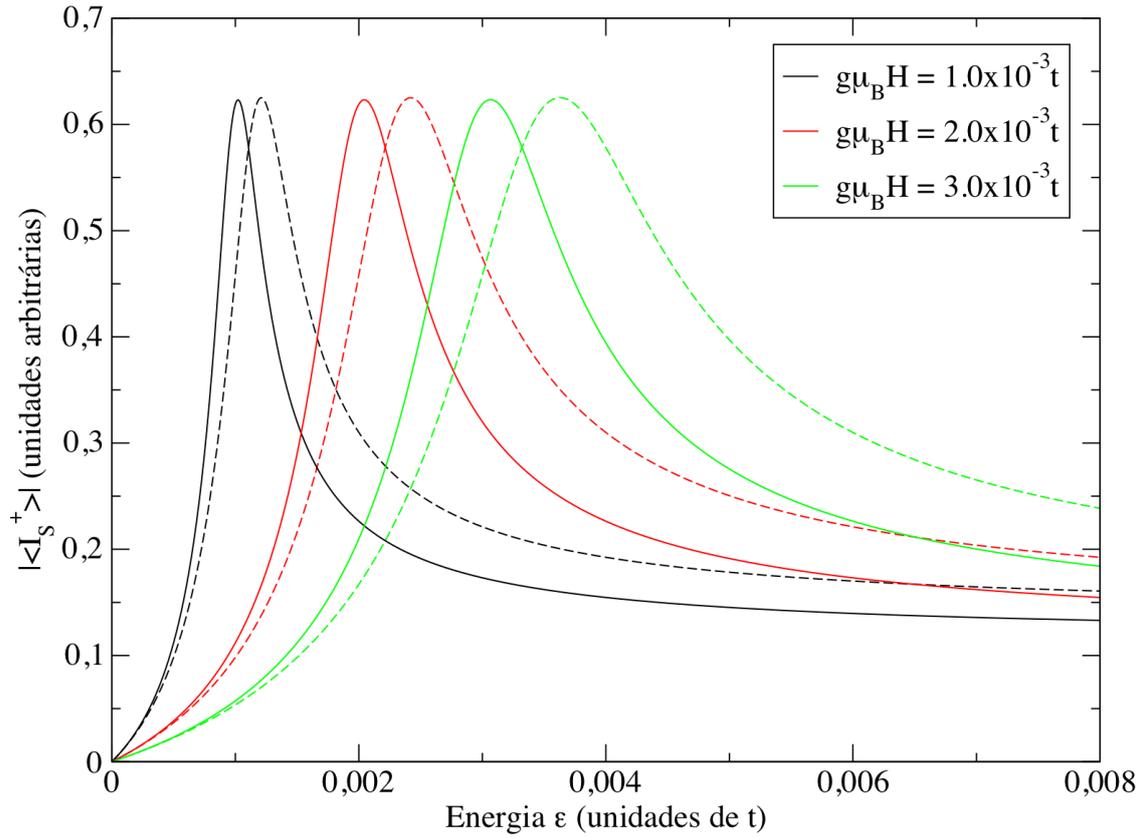


Figura 4.7: Valores absolutos da corrente de spins em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , calculados para diferentes valores de campos estáticos aplicados, considerando o sistema composto por uma cadeia infinita com uma única impureza magnética substitucional. As curvas tracejadas foram calculadas utilizando a Eq. 4.80 e as curvas cheias utilizando a expressão 4.67, considerando a região  $V_0$  da Fig. 4.2b.

A interação eletrônica é, em última análise, a principal responsável pela transmissão do momento angular da unidade magnética para o metal normal e, conseqüentemente, pelo bombeamento de spins causado pela precessão da magnetização. É instrutivo, portanto, analisar o comportamento da corrente de spins em função do valor de  $U$  no material magnético. No presente estágio, estamos considerando sistemas muito simples sem maiores preocupações em reproduzir combinações de elementos específicos. Variamos então, livremente, o valor de  $U$  para ter uma idéia das tendências apresentadas. Para cada valor de  $U$  escolhido, a magnetização e a separação de troca associadas ao estado fundamental são recalculadas autoconsistentemente. Os resultados obtidos para  $\epsilon_F = 0$ ,  $n_0 = 1$  e  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$  são mostrados na Fig. 4.8. Note que, a medida que aumentamos o valor de  $U$ , a largura de linha da corrente bombeada diminui consideravelmente, como esperado. Isto reflete o fato de que o sítio magnético torna-se efetivamente mais isolado do metal normal.

Finalmente, salientamos que a nossa abordagem permite calcular, sem maiores problemas, as correntes de spins bombeadas em sistemas mais complexos, constituídos por duas ou mais unidades magnéticas, acopladas entre si através do metal não magnético. Isto seria muito difícil de descrever com a abordagem desenvolvida por Tserkovnyak *et al.* Os cálculos para esta classe de sistemas já estão sendo realizados, mas não fazem parte do escopo desta tese.

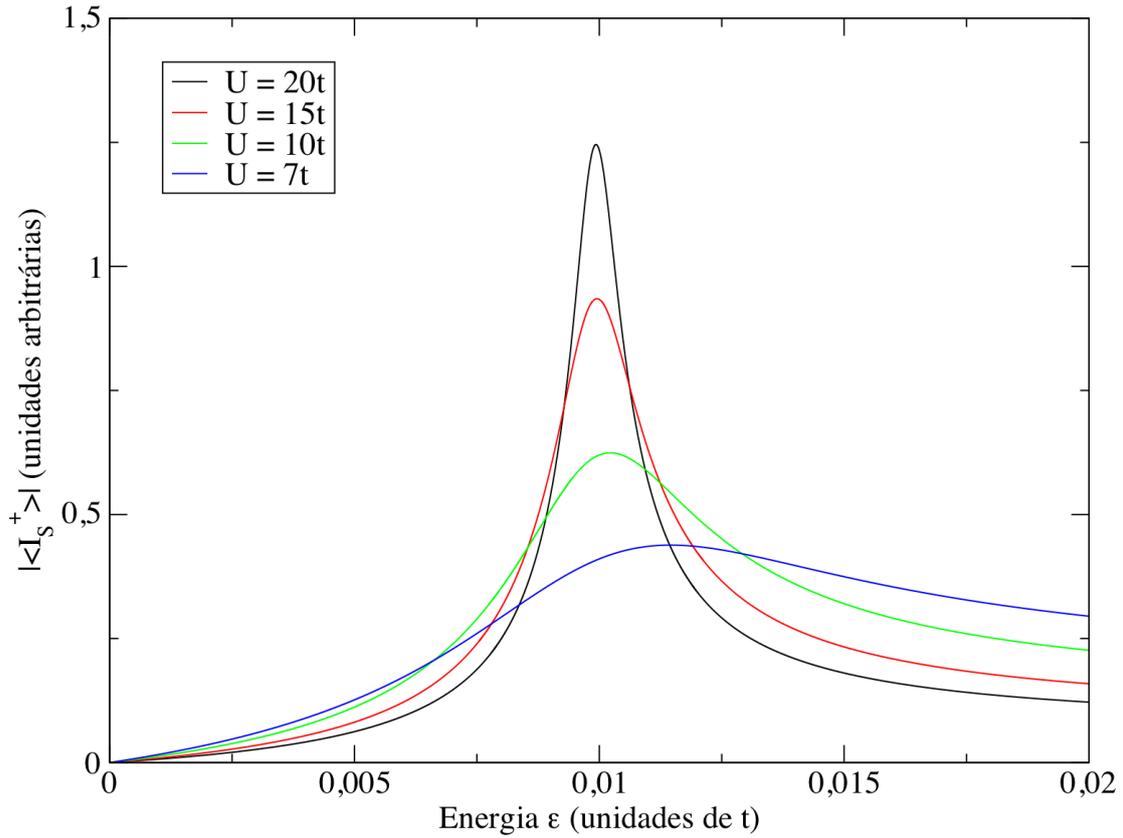


Figura 4.8: Valores esperados da corrente de spins em função da energia  $\epsilon = \hbar\omega$ , calculados para diferentes valores da interação coulombiana efetiva  $U$ , considerando  $\epsilon_F = 0$ ,  $n_0 = 1$  e  $\hbar\omega_0 = 1 \times 10^{-2}t$ . Os resultados foram obtidos para o sistema composto por uma cadeia infinita com uma impureza magnética substitucional, e as correntes de spins calculadas entre os sítios 100 – 101.

# Capítulo 5

## Resumo e Conclusões

Neste trabalho de tese, abordamos um aspecto importante no processo de relaxação magnética em nanoestruturas metálicas, que é o bombeamento de correntes de spins. Desenvolvemos uma teoria para calcular a corrente de spins que é bombeada pela precessão de um momento magnético que encontra-se acoplado à um meio metálico não magnético, e comparamos nossos resultados com os obtidos por outras teorias.

Na primeira parte da tese, revisamos alguns conceitos básicos da teoria de elétrons em sólidos, que serviram de base para as investigações realizadas ao longo da mesma. Discutimos brevemente o modelo de ligações fortes (que é apropriado para a descrição de estruturas eletrônicas de sistemas metálicos), o modelo de Hubbard para a interação eletrônica em bandas estreitas, e o critério de Stoner para a instabilidade de um estado não magnético. Apresentamos, também, uma pequena introdução sobre um método, baseado na equação de Dyson, que é muito útil para calcular as funções de Green monoelétrônicas em sistemas nanoestruturados. Estes tópicos são relevantes para a formulação da nossa teoria e para a investigação de alguns sistemas físicos de interesse.

Na segunda parte estudamos excitações magnéticas em sistemas metálicos ferromagnéticos. Inicialmente descrevemos, de forma sucinta, um experimento típico de ressonância ferromagnética, que é uma das técnicas mais utilizadas para investigar as propriedades dinâmicas destes sistemas. Nela, uma amostra é submetida à um campo estático que define a direção de equilíbrio da magnetização, e à um campo magnético oscilatório, relativamente fraco, transversal à esta direção de equilíbrio. Tratamos a alteração do valor

esperado de um observável do sistema, devido à interação com o campo oscilatório, em teoria de resposta linear, e definimos uma susceptibilidade (função resposta), que estabelece a relação entre o campo aplicado e a variação desse valor esperado. Utilizando o teorema de flutuação-dissipação, salientamos uma propriedade importante desta susceptibilidade, que relaciona a sua parte imaginária com a taxa de absorção (ou dissipação) de energia do sistema. Com base na teoria de resposta linear, calculamos então a susceptibilidade magnética transversa e dinâmica de sistemas metálicos. Esta função resposta contém muitas informações relevantes sobre as excitações magnéticas nestes sistemas. Para calculá-la, utilizamos o modelo de Hubbard e a aproximação de fases aleatórias (RPA). Relacionamos a susceptibilidade obtida em RPA com a susceptibilidade (não interagente) calculada na aproximação de Hartree-Fock, que é expressa em termos dos propagadores monoelétrônicos correspondentes. Ilustramos a teoria desenvolvida com cálculos de propriedades estáticas e dinâmicas de um sistema simples, constituído por um átomo magnético situado na ponta de uma cadeia uniforme semi-infinita não magnética.

Finalmente, estudamos o fenômeno do bombeamento de spins. Iniciamos com uma revisão das teorias formuladas por Tserkovnyak *et al.*<sup>[7]</sup> e por Šimánek e Heinrich<sup>[10]</sup> para descrevê-lo. Em seguida, desenvolvemos uma teoria quântica para calcular diretamente a corrente de spins bombeada pela precessão de uma unidade magnética acoplada à um meio metálico não magnético. Ela é baseada na teoria de resposta linear e expressa a corrente de spins em termos de susceptibilidades generalizadas que são calculadas na aproximação RPA. Ilustramos nossa teoria considerando três sistemas distintos, compostos por um único momento magnético embebido em (ou adsorvido à) cadeias unidimensionais, e comparamos nossos cálculos com as teorias disponíveis na literatura.

Em contraste com as abordagens semi-clássicas existentes, a nossa teoria prevê uma dependência oscilatória da corrente de spins com a distância à magnetização precessionante. Mostramos que a amplitude máxima da corrente bombeada decai de forma oscilatória, tendendo, assintoticamente, para um valor finito, não nulo, que depende da combinação dos elementos magnético e não magnético que compõem o sistema (ou seja, dos valores da energia de Fermi, de  $U$  e da ocupação eletrônica da impureza). Essas oscilações são decorrentes de interferências quânticas provocadas pelo espalhamento eletrônico

na impureza magnética. A largura de linha da corrente, por outro lado, praticamente não se altera ao variarmos essa distância, mas ela também depende dos elementos que constituem o sistema.

A teoria desenvolvida nesta tese abre perspectivas muito promissoras para o estudo do bombeamento de spins em sistemas compostos por duas ou mais unidades magnéticas, acopladas entre si através do meio metálico não magnético. A investigação das correntes de spins nesses sistemas torna-se muito complicada com as abordagens disponíveis na literatura, principalmente quando há interesse em descrever situações onde modos de precessão não uniformes das magnetizações envolvidas são excitados, como nos experimentos descritos nas Refs. [35], [36] e [37].

A extensão do nosso trabalho para sistemas mais complexos, compostos por mais de uma unidade magnética, é relativamente simples, e trabalhos nessa direção já estão em curso. Uma das grandes vantagens de nossa abordagem é que o acoplamento entre as impurezas magnéticas, as excitações de spins e as correntes bombeadas são tratadas da mesma forma, dentro de um mesmo arcabouço teórico.

Prendemos, ainda, generalizar nossa teoria para modelos mais realistas (multi-orbital e de dimensões maiores), bem como incluir mecanismos de dissipação, tais como os decorrentes da interação spin-órbita, que são muito importantes em alguns sistemas de interesse.

# Apêndice A

## Cálculo de propagadores monoelétrônicos

A função de Green associada à um hamiltoniano de uma partícula é dada pela equação 2.79. Vamos obter os elementos de matriz  $m, n$  do propagador de cadeias unidimensionais com uma unidade magnética em termos da função de Green de superfície  $S^{[38]}$  (dada pela equação 2.109) e da função de Green atômica do átomo magnético. Para isto, utilizaremos o método iterativo descrito no capítulo 1.

### A.1 Cadeia semi-infinita

Inicialmente vamos calcular os propagadores de uma cadeia semi-infinita (figura A.1) em termos de  $S$ . Ao adicionar um átomo na ponta desta, a equação de Dyson 2.98 para o

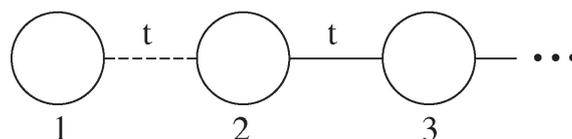


Figura A.1: Cadeia unidimensional semi-infinita. A linha tracejada representa o potencial de ligação do átomo isolado 1 à cadeia.

elemento  $\{m, 1\}$  nos dá:

$$G_{m,1} = g_{m,2}t_{2,1}G_{1,1} \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde  $G$  representa as funções de Green do sistema acoplado e  $g$  do sistema desacoplado. Note que  $G_{1,1}$  é a função de Green de superfície, assim como  $g_{2,2}$ . Para este sistema, de maneira geral, podemos dizer que:

$$g_{m,2} = G_{m-1,1} \quad , \quad (\text{A.2})$$

Portanto:

$$G_{m,1} = G_{m-1,1}t_{2,1}G_{1,1} \quad . \quad (\text{A.3})$$

Agora, reescrevendo a equação de Dyson para o elemento  $G_{m-1,1}$  e seguindo os mesmos passos, obtemos:

$$G_{m-1,1} = G_{m-2,1}t_{2,1}G_{1,1} \quad . \quad (\text{A.4})$$

Substituindo em A.3:

$$G_{m,1} = G_{m-2,1}t_{2,1}G_{1,1}t_{2,1}G_{1,1} = G_{m-2,1}(t_{2,1}G_{1,1})^2 \quad . \quad (\text{A.5})$$

Realizando esta renormalização  $m - 1$  vezes:

$$G_{m,1} = G_{1,1}(t_{2,1}G_{1,1})^{m-1} = S(t_{2,1}S)^{m-1} \quad . \quad (\text{A.6})$$

Vamos agora calcular o elemento  $G_{1,m}$  do propagador. Pela equação de Dyson:

$$G_{1,m} = g_{1,1}t_{1,2}G_{2,m} \quad (\text{A.7})$$

$$G_{2,m} = g_{2,m} + g_{2,2}t_{2,1}G_{1,m} \quad (\text{A.8})$$

$$\Rightarrow G_{1,m} = (g_{1,1}^{-1} - t_{1,2}g_{2,2}t_{2,1})^{-1}t_{1,2}g_{2,m} = G_{1,1}t_{1,2}g_{2,m} \quad . \quad (\text{A.9})$$

Analogamente à A.2, temos que:

$$g_{2,m} = G_{1,m-1} \quad . \quad (\text{A.10})$$

Portanto:

$$G_{1,m} = G_{1,1}t_{1,2}G_{1,m-1} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Após  $m - 1$  renormalizações, obtemos:

$$G_{1,m} = (G_{1,1}t_{1,2})^{m-1}G_{1,1} = (St_{1,2})^{m-1}S \quad . \quad (\text{A.12})$$

Para calcular um elemento geral  $G_{m,n}$  da função de Green, vamos primeiro considerar que  $m \leq n$ . Escrevendo a equação de Dyson para este elemento:

$$G_{m,n} = g_{m,n} + g_{m,2}t_{2,1}G_{1,n} \quad . \quad (\text{A.13})$$

Sabendo que  $g_{m,n} = G_{m-1,n-1}$ , podemos escrever:

$$G_{m,n} = G_{m-1,n-1} + G_{m-1,1}t_{2,1}G_{1,n} \quad . \quad (\text{A.14})$$

Podemos calcular o termo  $G_{m-1,n-1}$  da mesma forma. Como  $m \leq n$ , realizamos  $m - 1$  renormalizações dadas pela equação A.14, obtendo:

$$G_{m,n} = G_{1,n-m+1} + \sum_{j=1}^{m-1} G_{m-j,1}t_{2,1}G_{1,n-j+1} \quad . \quad (\text{A.15})$$

Os propagadores acima são dados por A.6 e A.12. Obtemos assim:

$$\begin{aligned} G_{m,n} &= (St_{1,2})^{n-m}S + \sum_{j=1}^{m-1} S(t_{2,1}S)^{m-j-1}t_{2,1}(St_{1,2})^{n-j}S \\ &= (St_{1,2})^{n-m}S + \sum_{j=1}^{m-1} (St_{2,1})^{m-j}(St_{1,2})^{n-j}S \\ &= \left[1 + \sum_{j=1}^{m-1} (St_{2,1})^{m-j}(St_{1,2})^{m-j}\right](St_{1,2})^{n-m}S \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Se  $m \geq n$ , os cálculos são análogos, e obteremos, após  $n$  renormalizações:

$$\begin{aligned} G_{m,n} &= G_{m-n+1,1} + \sum_{j=1}^{n-1} G_{m-j,1}t_{2,1}G_{1,n-j+1} \\ &= S(t_{2,1}S)^{m-n} + \sum_{j=1}^{n-1} S(t_{2,1}S)^{m-j-1}t_{2,1}(St_{1,2})^{n-j}S \\ &= S(t_{2,1}S)^{m-n} \left[1 + \sum_{j=1}^{n-1} (t_{2,1}S)^{n-j}(t_{1,2}S)^{n-j}\right] \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Particularizando para o elemento  $\{m, m\}$ , as equações A.16 e A.17 fornecem:

$$G_{m,m} = S + \sum_{j=1}^{m-1} S(t_{2,1}S)^{m-j}(t_{1,2}S)^{m-j} \quad . \quad (\text{A.18})$$

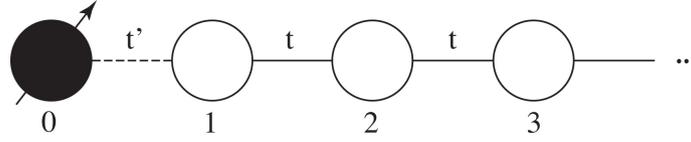


Figura A.2: Cadeia unidimensional semi-infinita com átomo magnético

Reescrevendo os resultados obtidos:

$$G_{m,1} = S(t_{2,1}S)^{m-1} \quad , \quad (\text{A.19})$$

$$G_{1,m} = (St_{1,2})^{m-1}S \quad , \quad (\text{A.20})$$

$$G_{m,n} = [1 + \sum_{j=1}^{m-1} (St_{2,1})^{m-j}(St_{1,2})^{m-j}](St_{1,2})^{n-m}S \quad , m \leq n \quad , \quad (\text{A.21})$$

$$G_{m,n} = S(t_{2,1}S)^{m-n}[1 + \sum_{j=1}^{n-1} (t_{2,1}S)^{n-j}(t_{1,2}S)^{n-j}] \quad , m \geq n \quad , \quad (\text{A.22})$$

$$G_{m,m} = S + \sum_{j=1}^{m-1} S(t_{2,1}S)^{m-j}(t_{1,2}S)^{m-j} \quad . \quad (\text{A.23})$$

Vamos agora adicionar um átomo magnético na ponta da cadeia semi-infinita com um hopping  $T$ , como na figura A.2. Escrevendo as equações de Dyson para este sistema, obtemos:

$$G_{0,0}^\sigma = [(g_{0,0}^\sigma)^{-1} - t_{0,1}g_{1,1}t_{1,0}]^{-1} \quad , \quad (\text{A.24})$$

$$G_{m,0}^\sigma = g_{m,1}t_{1,0}G_{0,0}^\sigma \quad , \quad (\text{A.25})$$

$$G_{0,m}^\sigma = G_{0,0}^\sigma t_{0,1}g_{1,m} \quad , \quad (\text{A.26})$$

$$G_{m,m}^\sigma = g_{m,m} + g_{m,1}t_{1,0}G_{0,m}^\sigma \quad , \quad (\text{A.27})$$

onde  $g_{0,0}^\sigma = (z - \epsilon_0^\sigma)^{-1}$  é a função de Green do átomo magnético isolado e  $\epsilon_0^\sigma$  são as energias dos elétrons com spin  $\sigma$  do átomo magnético. As componentes  $g_{m,1}$ ,  $g_{1,m}$  e  $g_{m,m}$  são as funções de Green da cadeia uniforme semi-infinita já calculadas anteriormente em A.19, A.20 e A.23. Assim, para a cadeia com o átomo magnético na ponta, teremos:

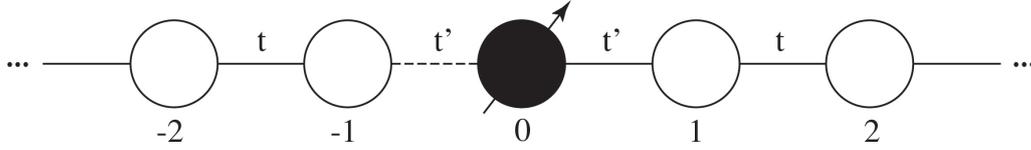


Figura A.3: Cadeia unidimensional infinita com átomo magnético embebido. Conectamos uma cadeia semi-infinita com um átomo magnético na ponta à uma cadeia uniforme semi-infinita.

$$G_{0,0}^{\sigma} = [(z - \epsilon_0^{\sigma}) - t_{0,1} S t_{1,0}]^{-1} , \quad (\text{A.28})$$

$$G_{m,0}^{\sigma} = S(t_{2,1} S)^{m-1} t_{1,0} G_{0,0}^{\sigma} , \quad (\text{A.29})$$

$$G_{0,m}^{\sigma} = G_{0,0}^{\sigma} t_{0,1} (S t_{1,2})^{m-1} S , \quad (\text{A.30})$$

$$G_{m,m}^{\sigma} = S + \sum_{j=1}^{m-1} S(t_{2,1} S)^{m-j} (t_{1,2} S)^{m-j} + S(t_{2,1} S)^{m-1} t_{1,0} G_{0,0}^{\sigma} t_{0,1} (S t_{1,2})^{m-1} S . \quad (\text{A.31})$$

O propagador A.31 é utilizado para calcular a magnetização induzida em 3.148, enquanto os propagadores A.29 e A.30 são utilizados para calcular as susceptibilidades na aproximação de Hartree-Fock (pelas integrais 3.139, 3.141 e 3.144).

## A.2 Cadeia infinita

### A.2.1 Átomo magnético embebido

Vamos agora escrever estes mesmos propagadores  $G_{m,0}$  e  $G_{0,m}$  (com  $m > 0$ ) para um sistema constituído de um átomo magnético embebido em uma cadeia infinita metálica não-magnética. Para isso, vamos considerar a cadeia uniforme semi-infinita com um átomo magnético na ponta e conectá-la a outra cadeia uniforme semi-infinita como mostra a figura A.3. Pela equação de Dyson, encontramos:

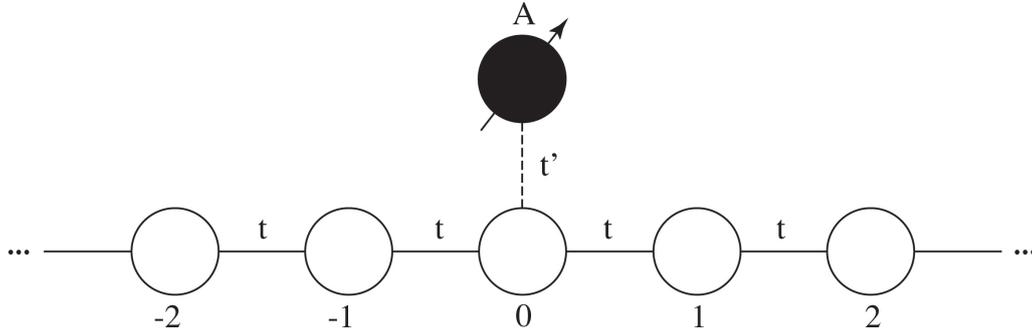


Figura A.4: Cadeia infinita com átomo magnético adsorvido à cadeia semi-infinita.

$$G_{0,0}^{\sigma B} = [(G_{0,0}^{\sigma})^{-1} - t_{0,\bar{1}} S t_{\bar{1},0}]^{-1} , \quad (\text{A.32})$$

$$G_{m,0}^{\sigma B} = (S t_{2,1})^{m-1} S t_{1,0} G_{0,0}^{\sigma B} , \quad (\text{A.33})$$

$$G_{0,m}^{\sigma B} = G_{0,0}^{\sigma B} t_{0,1} S (t_{1,2} S)^{m-1} , \quad (\text{A.34})$$

$$(\text{A.35})$$

onde  $G_{0,0}^{\sigma}$  na equação A.32 é dado por A.28.

## A.2.2 Átomo magnético adsorvido à cadeia

Para o sistema da figura A.4, vamos ligar uma cadeia infinita uniforme à um átomo magnético  $A$  em um sítio que denominamos 0. Como conhecemos os propagadores de uma cadeia infinita uniforme (bastando conectar duas cadeias semi-infinitas), os propagadores do sistema ligado serão:

$$G_{A,A}^{\sigma} = [(g_{A,A}^{\sigma})^{-1} - t_{A,0} g_{0,0}^B t_{0,A}]^{-1} , \quad (\text{A.36})$$

$$G_{0,A}^{\sigma} = g_{0,0}^B t_{0,A} G_{A,A}^{\sigma} = [g_{A,A}^{-1} t_{0,A}^{-1} (g_{0,0}^B)^{-1} - t_{A,0}]^{-1} , \quad (\text{A.37})$$

$$G_{A,0} = G_{A,A}^{\sigma} t_{A,0} g_{0,0}^B = [(g_{0,0}^B)^{-1} t_{A,0}^{-1} g_{A,A}^{-1} - t_{0,A}]^{-1} , \quad (\text{A.38})$$

onde  $g_{0,0}^B$  se refere ao sistema infinito uniforme (*bulk*) e:

$$g_{A,A} = (z - \epsilon_0^{\sigma})^{-1} , \quad (\text{A.39})$$

$$g_{0,0}^B = (S^{-1} - t_{1,2} S t_{2,1})^{-1} . \quad (\text{A.40})$$

Além destes propagadores, são necessários também as seguintes funções de Green para o cálculo da corrente de spin:

$$G_{m,A}^{\sigma} = g_{m,0}^B t_{0,A} G_{A,A}^{\sigma} \quad , \quad (\text{A.41})$$

$$G_{A,m}^{\sigma} = G_{A,A}^{\sigma} t_{A,0} g_{0,m}^B \quad , \quad (\text{A.42})$$

para  $m > 0$  e onde  $g_{0,m}^B$  e  $g_{m,0}^B$  são propagadores da cadeia uniforme infinita dados por:

$$g_{m,0}^B = (St_{2,1})^{m-1} St_{2,1} g_{0,0}^B \quad , \quad (\text{A.43})$$

$$g_{0,m}^B = g_{0,0}^B t_{1,2} S(t_{1,2} S)^{m-1} \quad , \quad (\text{A.44})$$

onde o propagador  $g_{0,0}^b$  é calculado pela equação A.40.

# Apêndice B

## Identidade entre funções de Green

Vamos demonstrar que as funções de Green definidas na referência [21], que utilizamos no capítulo 2, dadas pela equação 3.102:

$$G_{mn}^{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle\{\hat{c}_{m\sigma}(t), \hat{c}_{n\sigma}^{\dagger}\}\rangle \quad , \quad (\text{B.1})$$

são as mesmas que definimos no capítulo 1 (equação 2.81).

Considerando  $T=0$ , B.1 pode ser escrita como:

$$G_{mn}^{\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle 0|e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}\hat{c}_{m\sigma}e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}\hat{c}_{n\sigma}^{\dagger} + \hat{c}_{n\sigma}^{\dagger}e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}\hat{c}_{m\sigma}e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}|0\rangle \quad . \quad (\text{B.2})$$

Podemos definir a energia de forma que  $\hat{H}_0|0\rangle = 0$ . Ao aplicar os operadores de aniquilação na posição  $r_m$  e de criação na posição  $r_n$  ao estado fundamental, obtemos:

$$\hat{c}_{m\sigma}|0\rangle = 0 \quad , e \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{c}_{n\sigma}^{\dagger}|0\rangle = |n\sigma\rangle \quad . \quad (\text{B.4})$$

Além disso, utilizando a representação integral da função degrau:

$$\Theta(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left( -\frac{1}{2\pi i} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\epsilon' t}}{\epsilon' + i\eta} d\epsilon' \quad , \quad (\text{B.5})$$

teremos:

$$G_{mn}^{\sigma}(t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\epsilon' t}}{\epsilon' + i\eta} \langle m\sigma|e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}|n\sigma\rangle d\epsilon' \quad . \quad (\text{B.6})$$

Fazendo a transformada inversa de Fourier (definida em 3.77):

$$G_{mn}^{\sigma}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i\epsilon t}{\hbar}} G_{mn}^{\sigma}(t) dt \quad (\text{B.7})$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\frac{i(\epsilon-\epsilon')t}{\hbar}}}{\epsilon' + i\eta} \langle m\sigma | e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} | n\sigma \rangle d\epsilon' \quad . \quad (\text{B.8})$$

Adicionando uma identidade escrita em termos de autoestados  $\{|\alpha\rangle\}$  de  $\hat{H}_0$  e utilizando a função delta:

$$\delta\left(\frac{\epsilon - \epsilon' - \epsilon_{\alpha}}{\hbar}\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i(\epsilon - \epsilon' - \epsilon_{\alpha})t}{\hbar}} dt = \hbar \delta(\epsilon - \epsilon' - \epsilon_{\alpha}) \quad , \quad (\text{B.9})$$

obtemos que:

$$\begin{aligned} G_{mn}^{\sigma}(\epsilon) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i(\epsilon - \epsilon' - \epsilon_{\alpha})t}{\hbar}} \frac{\langle m\sigma | \alpha \rangle \langle \alpha | n\sigma \rangle}{\epsilon' + i\eta} d\epsilon' \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\langle m\sigma | \alpha \rangle \langle \alpha | n\sigma \rangle}{\epsilon + i\eta - \epsilon_{\alpha}} \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}^{\sigma}(\mathbf{r}_m) \psi_{\alpha}^{*\sigma}(\mathbf{r}_n)}{\epsilon + i\eta - \epsilon_{\alpha}} \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Esta é a representação espectral da função de Green  $G_{mn}^{\sigma}(\epsilon)$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Physical Review Letters* **57**, 2442+ (1986).
- [3] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273+ (1995).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, N. F. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472+ (1988).
- [5] L. Berger, *Physical Review B* **54**, 9353+ (1996).
- [6] J. C. Slonczewski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 (1996).
- [7] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. Bauer, *Physical Review Letters* **88**, 117601+ (2002).
- [8] M. Büttiker, H. Thomas, and A. Prêtre, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **94**, 133 (1994).
- [9] P. W. Brouwer, *Physical Review B* **58**, R10135+ (1998).
- [10] E. Šimánek and B. Heinrich, *Physical Review B* **67**, 144418+ (2003).
- [11] S. E. Barnes, *Journal of Physics F: Metal Physics* **4**, 1535 (1974).
- [12] D. L. Mills, *Physical Review B* **68**, 014419+ (2003).

- [13] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning, Toronto, 1976).
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, seventh ed. (John Wiley and Sons, New York, Chichester, 1996).
- [15] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, Inc., New York, 1976).
- [16] J. Hubbard, Proceedings of the Royal Society of London Series A **276**, 238 (1963).
- [17] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering From Condensed Matter* (Oxford University Press, Oxford, 1984).
- [18] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 2nd ed. (John Wiley, New York, 1970).
- [19] R. L. Rodríguez-Suarez, Ph.D. thesis, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2006.
- [20] R. Kubo, Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570 (1957).
- [21] D. N. Zubarev, Soviet Physics Uspekhi **3**, 320 (1960).
- [22] D. Pines and P. Nozieres, *Theory of Quantum Liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [23] C. Kittel, in *Solid State Physics*, Vol. 22 of *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1968), pp. 1+.
- [24] Y. Yafet, Physical Review B **36**, 3948+ (1987).
- [25] M. A. Ruderman and C. Kittel, Physical Review **96**, 99+ (1954).
- [26] T. Kasuya, Progress of Theoretical Physics **16**, 45+ (1956).
- [27] K. Yosida, Physical Review **106**, 893+ (1957).
- [28] R. B. Muniz and D. L. Mills, Physical Review B **68**, 224414+ (2003).
- [29] D. L. Mills and P. Lederer, Physical Review **160**, 590+ (1967).

- [30] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. Bauer, *Physical Review B* **66**, 224403+ (2002).
- [31] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Statistical Physics, Part 2*, Vol. 9 of *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, Oxford, U.K.; New York, U.S.A., 1980).
- [32] E. Šimánek, *Physical Review B* **68**, 224403+ (2003).
- [33] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Bauer, and B. I. Halperin, *Reviews of Modern Physics* **77**, 1375 (2005).
- [34] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Vol. 7 of *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Heidelberg, 2006).
- [35] K. Lenz, T. Tolinski, J. Lindner, E. Kosubek, and K. Baberschke, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **69**, 144422 (2004).
- [36] G. Woltersdorf, O. Mosendz, B. Heinrich, and C. H. Back, *Physical Review Letters* **99**, 246603 (2007).
- [37] B. Kardasz, O. Mosendz, B. Heinrich, Z. Liu, and M. Freeman, *Journal of Applied Physics* **103**, 07C509 (2008).
- [38] M. S. Ferreira, Ph.D. thesis, University of London, London, 1997.