

Instituto de Física Teórica
Universidade Estadual Paulista

TESE DE DOUTORAMENTO

IFT-T.02/09

Uma abordagem de potencial e massa efetiva e a descrição de espaço
de fase quântico para tratar sistemas de spins: Caracterizando o
tunelamento de spin e propriedades da molécula de Fe8

Evandro Cleber da Silva

Orientador

Prof. Dr. Diógenes Galetti

Março de 2009

Agradecimentos

- Aos meus pais por sempre me incentivarem a persistir na busca pelo conhecimento.
- À minha esposa Flávia, as minhas Anas (Carolina, Beatriz e Luiza) e ao panqueca que, apesar de atrapalharem minha concentração quase sempre, compreendem minha dedicação ao trabalho e ainda me proporcionam diversão e felicidade em minha vida.
- Ao amigo e companheiro Leandro pela sua paciência em aceitar o convívio com uma família louca e pelas conversas produtivas durante algumas madrugadas.
- Ao meu amigo Paulo por tentar (não pela sua capacidade e sim pela minha dificuldade de entender suas sugestões) me ajudar a melhorar a leitura desta tese.
- Ao meu amigo e orientador Diógenes Galetti por me guiar pelos caminhos que sozinho dificilmente eu conseguiria trilhar.
- À Capes por conceder-me uma bolsa de doutorado que resultou na produção dessa tese.

Resumo

Utilizamos as abordagens de potencial e massa efetiva e a de espaço de fase quântico para caracterizar propriedades da molécula magnética de Fe8. Na abordagem de potencial e massa efetiva obtemos a altura da barreira do estado fundamental, o hiato de energia devido ao tunelamento, a medida da temperatura de *crossover*, o campo magnético de pareamento de níveis e o de saturação. Na descrição de espaço de fase quântico, estudamos qualitativamente as correlações entre o par de variáveis envolvidas através das funções de Wigner e Husimi, calculamos o hiato de energia associado ao tunelamento e fornecemos uma medida via funcional de entropia para a correlação entre as variáveis momento angular e ângulo e sua respectiva interpretação.

Palavras Chaves:

Áreas do conhecimento: Física quântica; física atômica e molecular; mecânica quântica no espaço de fase discreto; função potencial e massa efetiva.

Abstract

We have used an angle-based description and the quantum discrete phase space formalism to characterize Fe8 cluster properties. Through the angle-based approach we have calculated the the ground state barrier height, the energy splitting of the two lowest levels, the crossover temperature, the matching and the saturation magnetic field intensities. With the quantum phase space approach we also have used the energy splitting in order to study the spin tunneling of the lowest energy levels, a qualitative and a quantitative way to show the correlations between the angle and angular momentum variables via the Wigner and Husimi functions.

Sumário

1	Introdução	1
2	A descrição da molécula magnética Fe8 via formalismo de potencial e massa efetiva	8
2.1	Formalismo	8
2.2	A molécula de Fe8	13
2.2.1	Análise da molécula de Fe8: o potencial e a massa efetiva na ausência de campo externo	17
2.2.2	Estudo da molécula de Fe8: potencial e massa efetiva com campo magnético paralelo ao eixo z	26
3	A descrição da molécula magnética de Fe8 via formalismo de espaço de fase quântico	36
3.1	Formalismo	37
3.2	A molécula de Fe8	42
3.2.1	O estado de ângulo localizado	45
3.2.2	A combinação simétrica	52
3.2.3	Funcionais de entropia	57
4	Conclusão	61
A	Procedimento para calcular a função potencial e a massa efetiva	67
B	O hamiltoniano e o liouvilliano mapeados no espaço de fase discreto	72
	Referências	79

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas o tunelamento quântico em sistemas de spins vem atraindo grande interesse [1]-[32]. Este fenômeno físico, que está associado em grande parte dos casos ao tunelamento de um grau de liberdade coletivo relacionado à direção do momento angular de um sistema, pode ser interpretado como a passagem da função de onda daquele sistema através de uma barreira que separa dois mínimos de uma função potencial – associada à orientação espacial do sistema em estudo. Os valores dos números quânticos associados às variáveis de interesse destes sistemas nos chamam a atenção porque eles estão em um domínio que possibilita estudar/esclarecer conceitos fundamentais na fronteira entre a física quântica e a clássica [29]-[32], o que os torna objeto de grande interesse. Além do interesse relacionado aos conceitos fundamentais da física quântica, o estudo da dinâmica de magnetização desses objetos pode sugerir também novas aplicações de interesse tecnológico [33, 34, 35].

Inicialmente, o tunelamento de spins foi tratado teoricamente através de diversas abordagens como, por exemplo, o uso de uma adaptação do método WKB para observar o fenômeno de tunelamento no limite semiclássico considerando grandes valores para o momento angular [1, 2]; através do uso de integrais de Feynman usando uma representação de estados coerentes de $su(2)$ [3] ou o formalismo de integrais de Feynman no espaço de fase [4, 5]; utilizando estados coerentes de $su(2)$ de forma a estabelecer uma correspondência entre o espectro de energia obtido a partir da diagonalização da hamiltoniana do sistema de spins com os níveis de energia de uma partícula movendo-se em um potencial efetivo [6]; e ainda através de uma proposta que estuda o hiato de energia de dubletos de níveis de energia associados

a funções de onda que são construídas a partir de expressões similares à equações diferenciais obtidas a partir de relações de recorrência associadas aos elementos de matriz da hamiltoniana de partida [7, 8]. Contudo, possíveis ampliações/aplicações dos conceitos envolvidos nas abordagens propostas [1]-[6] esbarravam na dificuldade de testar aquelas teorias em um sistema físico realístico devido a ausência destes.

Nos anos mais recentes, a química molecular produziu um grande impacto no campo do magnetismo devido à possibilidade de produção de novos aglomerados magnéticos que são úteis tanto para testar ideias e fundamentos, como o tunelamento de spin, quanto para propiciar novas soluções de interesse tecnológico [33, 34, 35]. Do ponto de vista experimental, dentre as diversas vantagens dessas novas moléculas magnéticas destaca-se o fato de elas serem produzidas sempre com a mesma estrutura cristalina, forma, tamanho e orientação. É isto que permite aos experimentais estabelecer medidas muito precisas de parâmetros fundamentais que caracterizam esses aglomerados como o spin da molécula, sua anisotropia magnética e as interações intra e inter-aglomerados, ao contrário do que acontece, por exemplo, com as partículas ferromagnéticas nas quais não há um controle significativo em sua produção, o que dificulta o estudo de suas propriedades estruturais. Consequentemente, essas moléculas são objeto de grande interesse sob vários pontos de vista, como os previamente mencionados.

A primeira dessas novas moléculas magnéticas produzida, que possuía um comportamento semelhante ao das nanopartículas magnéticas, o acetado de manganês Mn12-Ac [9], figura 1.1, foi objeto de uma série de trabalhos[10, 13, 21, 22, 23, 34] relativos ao estudo do processo de tunelamento de spin a temperaturas suficientemente baixas [10], sendo que tais temperaturas são necessárias para que as contribuições quânticas sejam significativas quando comparadas com as de origem térmica. Desta forma, várias propriedades desta molécula foram determinadas e sua descrição quântica pode ser elaborada.

Devido à sua grande anisotropia magnética uniaxial a primeira proposta de uma hamiltoniana fenomenológica capaz de descrevê-la foi

$$\mathbf{H} = -D\mathbf{J}_z^2,$$

onde $\frac{D}{k_B} = -0,7$ Kelvin (K) é a anisotropia magnética e k_B é a constante de Boltzmann. Contudo, a hamiltoniana, nesta primeira aproximação, não possui termos responsáveis por transições entre os níveis de energia. Logo, esta hamiltoniana não

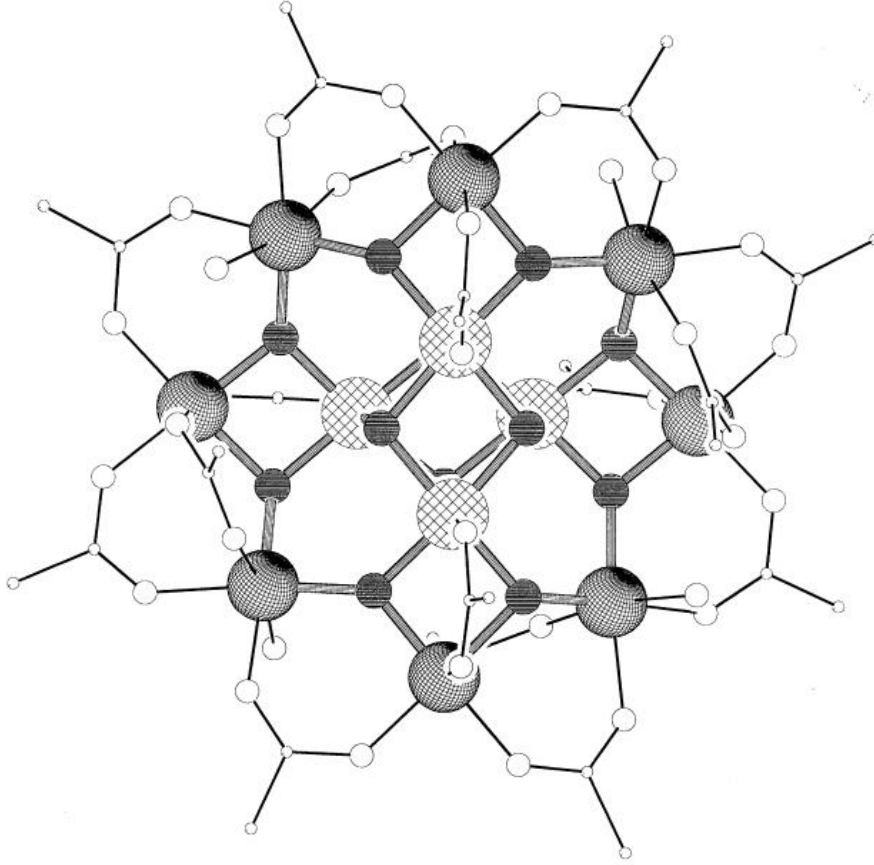


Figura 1.1: Estrutura do acetado de manganês. Os símbolos maiores são os íons de manganês e os demais são acetatos ligantes e oxigênios [10].

é suficiente para estudar o processo de tunelamento de spin se considerarmos que as contribuições relevantes devem ter origem quântica. Entretanto, mesmo nesta situação, efeitos térmicos sempre podem ser considerados e o tunelamento de spin pode ser estudado. Neste sentido, abordagens teóricas foram desenvolvidas para tratar o processo de tunelamento de spin quando os efeitos térmicos são dominantes [11, 12].

A simetria tetragonal do acetado de manganês permite apenas uma pequena anisotropia transversa de quarta ordem (ou maior) e assim pode-se reescrever sua hamiltoniana fenomenológica [13] como

$$\mathbf{H} = -D\mathbf{J}_z^2 + B\mathbf{J}_z^4 + C(\mathbf{J}_+^4 + \mathbf{J}_-^4),$$

sendo $\frac{D}{k_B} = -0,56$ K, $\frac{B}{k_B} = -1,1 \times 10^{-3}$ K e $\frac{C}{k_B} = \pm 3 \times 10^{-5}$ K. Mesmo assim, o pequeno valor do coeficiente que representa a anisotropia transversa, C , existente na hamiltoniana fenomenológica, não é capaz de produzir significativamente uma mudança de estado por tunelamento [14].

A molécula magnética de Fe8, figura 1.2, sintetizada primeiramente em 1984 por Wieghardt et al [15], por sua vez permitiu a ampliação do estudo experimental

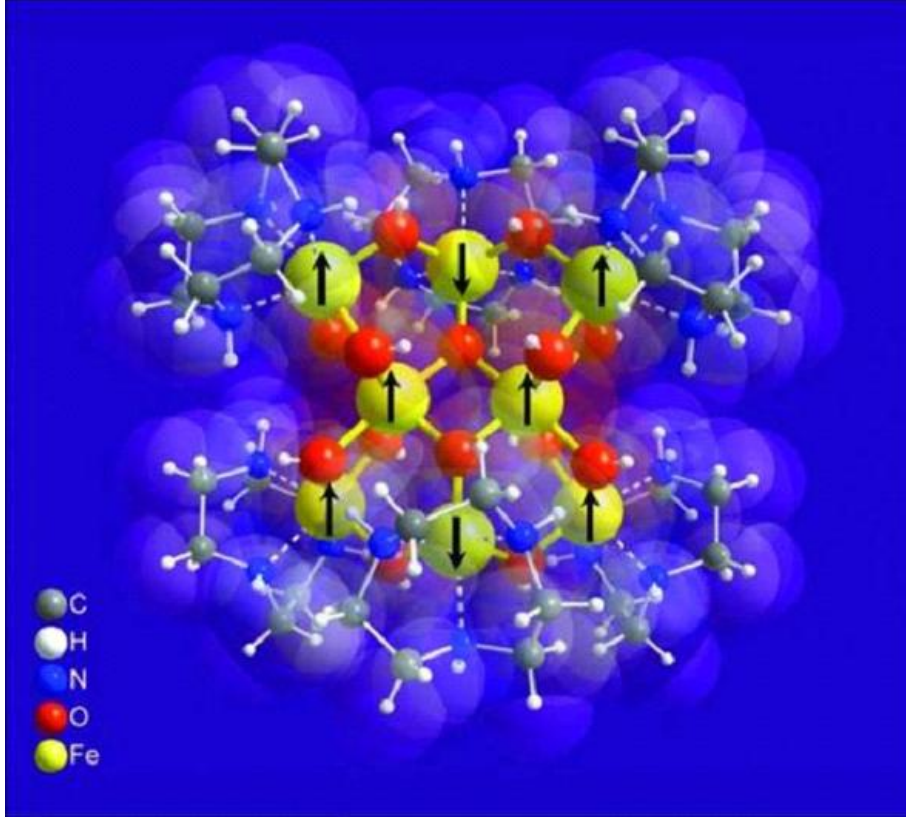


Figura 1.2: Estrutura da molécula de Fe8. As setas representam a composição dos spins. [16]

da contribuição de origem puramente quântica do processo de tunelamento de spin [16]-[27]. A molécula de Fe8, assim como o Mn12Ac, possui momento angular $J = 10\hbar$ e por possuir uma anisotropia magnética biaxial é descrita pela hamiltoniana fenomenológica

$$\mathbf{H} = DJ_z^2 + E (\mathbf{J}_x^2 - \mathbf{J}_y^2),$$

com $\frac{D}{k_B} = -0,275$ K e $\frac{E}{k_B} = 0,046$ K [17] sendo as medidas das anisotropias paralela e transversa respectivamente. Alguns experimentos posteriores a esta proposta sugerem a inclusão de um termo adicional na hamiltoniana fenomenológica para representar pequenas contribuições de quarta ordem para a anisotropia [18]. Os efeitos quânticos associados ao processo de tunelamento de spin são melhor observados nesta molécula porque o termo que representa a anisotropia transversa na hamiltoniana tem uma contribuição significativa. Ainda, medidas experimentais revelam que a molécula de Fe8 tem uma barreira em torno de 22 K, e no que tange o processo de tunelamento de spin, os efeitos de origem quântica são dominantes sobre os de origem térmica quando a molécula é resfriada a temperaturas abaixo de 0,35 K (temperatura de *crossover*) [17, 19]. Outra observação experimental importante é registrada quando um campo magnético de intensidades múltiplas de $\Delta H_{\parallel} \approx 0,22$ T é aplicado na direção paralela ao eixo de anisotropia da molécula produzindo a formação de pares de níveis (em lados opostos de uma barreira de potencial) [17, 19, 20].

Com base nos dados apresentados, escolhemos a molécula de Fe8 como o candidato a ser estudado através de nossas abordagens, pois é nela que foi verificada experimentalmente a existência do tunelamento de spin e consequentemente a importância de contribuições quânticas relacionadas a este processo. Para desenvolvimento de nossos cálculos em ambas abordagens vamos estudar a molécula de Fe8 no regime de temperatura que admita que as mudanças de estado apenas ocorram através do fenômeno de tunelamento.

No capítulo 2 apresentamos a abordagem de potencial e massa efetiva pela qual obtemos uma hamiltoniana efetiva com a qual podemos fazer uma análise dos níveis de energia e obter de forma consistente alguns parâmetros que são característicos da molécula de Fe8, como a altura da barreira, o hiato de energia associado ao tunelamento de spin, o campo de pareamento de níveis e a temperatura de *crossover*. Enfatizamos que uma vantagem desta abordagem é possibilitar uma análise qualitativa do sistema físico através de uma função potencial e uma massa efetiva. Outra vantagem do uso de um potencial efetivo é a possibilidade de reduzir o sistema de spins ao estudo de uma 'partícula' movendo-se em um potencial unidimensional, dependente apenas da variável angular polar, o que permite o uso de métodos adequados bem conhecidos da mecânica quântica para estudar o espectro de energia do

sistema. Com o objetivo de estudar o tunelamento de spin, van Hemmen e S uto [1] e Ulianov e Zaslavskii [6] t b m apresentam em seus respectivos formalismos um potencial efetivo. Contudo, os valores obtidos por van Hemmen e S uto para o hiato de energia dos dubletos mais baixos são pouco precisos, além de considerarem o limite de $J \rightarrow \infty$ desde o início. Ulianov e Zaslavskii, por sua vez, exibem uma proposta elegante para o cáculo do tunelamento de spins, porém o método apresenta boa precisão somente para o dubleto do estado fundamental tornando-se praticamente inválido para o cáculo do tunelamento dos estados mais excitados. Enz e Schilling [4] abordam o problema através do método de integração funcional envolvendo o operador fase que, sem considerarem a fase de Solari-Kochetov [36, 37], estimam resultados pouco precisos para o tunelamento de spin. O diferencial em nossa proposta é que nela podemos estimar com boa precisão o hiato de energia associado ao tunelamento de spin para todos os estados de energia, com ou sem a presença de um campo magnético externo paralelo ao eixo de anisotropia da molécula. Em nossa proposta de tratamento, enfatizamos que a massa efetiva que obtivemos carrega algumas informações associadas às características da molécula pois dela t b m extraímos o campo de pareamento de níveis. Uma massa efetiva t b m foi obtida por van Hemmen e S uto, porém não há uma análise das implicações físicas extraídas de sua expressão, como a realizada nesta tese.

No terceiro capítulo apresentamos uma proposta de tratamento da molécula de Fe8 num espaço de fase quântico discreto que permite descrever o fenômeno de tunelamento de spin através de uma dinâmica num espaço de fase quântico discreto envolvendo funções de Wigner e/ou distribuições de Husimi associadas ao operador densidade – no nossa caso para dois casos particulares. Com o uso destas funções construídas no espaço de fase   possível visualizarmos qualitativamente as correlações entre o par de variáveis momento angular e ângulo; t b m podemos extrair informações quantitativas da função de Wigner ou da Husimi como, por exemplo, calcular uma função de correlação temporal que permite obter o hiato de energia de qualquer dubleto de níveis, calcular as distribuições marginais de ângulo e de momento angular. Ainda, usamos e interpretamos uma medida de correlação entre as variáveis de momento angular e de ângulo através de um funcional de entropia.

Essa descrição comparada às propostas de van Hemmen e S uto, Ulianov e Zaslavskii, Enz e Schilling, Garg e a nossa – de potencial e massa efetiva – tem a característica marcante de permitir estudar as propriedades físicas de sistemas de

spins, como o estudado aqui, associadas ao par de variáveis complementares, momento angular e ângulo, ao invés de apenas uma delas. Outra característica dessa abordagem é que ela não apresenta aproximações em seu desenvolvimento teórico. Ademais, foi estudada recentemente a viabilidade de explorar, com a descrição de espaço de fase quântico, áreas como a de informação quântica [52], teleporte quântico [53, 54, 55, 56, 57], tomografica quântica [53, 58, 59] e computação quântica [60], o que revela que esta descrição pode cobrir diversas áreas da física que vêm recentemente despertando grande interesse dos físicos. Em seguida, o último capítulo é destinado às conclusões.

Capítulo 2

A descrição da molécula magnética Fe8 via formalismo de potencial e massa efetiva

Uma descrição teórica alternativa – para alguns sistemas de spins – às abordagens encontradas na literatura [1]-[8] que considera em boa medida efeitos inerentemente quânticos, pode ser realizada através do formalismo potencial e massa efetiva [28]. Tal abordagem consiste em tratar graus de liberdade coletivos de alguns sistemas de spins através de uma função potencial associada a uma variável angular, bem como de uma função de inércia (massa) efetiva – também dependente da variável angular.

Como uma das virtudes deste formalismo é permitir descrever alguns sistemas de spins, como a molécula de Fe8, através de uma função potencial e uma massa efetiva, podemos, como consequência da posse destas funções, utilizá-las para calcular um possível tunelamento de spins, caso o sistema de interesse manifeste esse fenômeno.

2.1 Formalismo

A abordagem de potencial e massa efetiva que usaremos tem como ponto de partida o formalismo que trata de fenômenos coletivos de muitos corpos conhecido como Método de Coordenadas Geradoras (MCG) [40]. O MCG é um método variacional, desenvolvido inicialmente em física nuclear, que permite descrever o grau de liberdade coletivo que se quer estudar com a vantagem de considerar outras contribuições

de natureza quântica além daquelas devidas somente a cálculos semiclássicos. O grau de liberdade que vamos estudar na molécula de Fe8 será a orientação do momento magnético. Então, aliado ao MCG, para o estudo desta mudança de orientação espacial do momento magnético no Fe8, podemos utilizar os estados coerentes de $su(2)$ [3] – que apesar de não ortogonais, são supercompletos – que são uma ferramenta matemática que representa muito bem esse grau de liberdade que podem, por sua vez, ser escritos em termos dos estados de base do momento angular $|j, m\rangle$ [43],

$$|j, z\rangle = (1 + |z|^2)^{-j} \sum_{m=-j}^j \left(\frac{2j}{j+m} \right)^{\frac{1}{2}} z^{j+m} |j, m\rangle,$$

onde z é uma variável complexa dada aqui por

$$z = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) e^{-i\xi}.$$

Os ângulos α e ξ estão associados, respectivamente, às orientações polar e azimutal na representação espacial de coordenadas esféricas.

O valor esperado da energia obtido a partir de um hamiltoniano que descreve uma grande família de sistemas de spins, como o que será abordado nesta tese, pode ser obtido com o uso do estado coerente acima

$$\langle j, \alpha, \xi | A\mathbf{J}_z + B\mathbf{J}_z^2 + C(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) | j, \alpha, \xi \rangle = H(j, \alpha, \xi). \quad (2.1)$$

A partir da expressão obtida em (2.1) podemos encontrar um caminho de extremo, que é uma linha de mínimo, ao longo do qual o momento magnético pode mudar a sua orientação. Então, a partir da expressão obtida acima obtemos, depois de um cálculo direto mas tedioso, o valor $\xi = \frac{\pi}{2}$ quando $C > 0$ (ou $\xi = 0$ quando $C < 0$), para a variável angular azimutal que satisfaz tal condição de extremo e que define assim um plano no qual a expressão

$$H\left(j, \alpha, \frac{\pi}{2}\right)$$

representa um caminho mínimo de energia, como função do ângulo polar (α), que o momento magnético percorre. Com o objetivo de incorporar mais efeitos quânticos – provenientes de contribuições não-locais – associados ao nosso grau de liberdade de interesse, vamos considerar também elementos de matriz não-diagonais da variável

angular α no plano de mínimo, ou seja, com $\xi = \frac{\pi}{2}$ fixo, originando assim o núcleo de energia abaixo

$$\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| \mathbf{H} \right| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle = H(\alpha, \alpha'). \quad (2.2)$$

Ainda, seguindo os procedimentos típicos do MCG, além do núcleo de energia acima, precisamos calcular o núcleo de superposição, que no presente caso é dado por

$$\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle = \cos^{2j} \left(\frac{\alpha - \alpha'}{2} \right). \quad (2.3)$$

É a partir destas duas últimas expressões que o MCG é desenvolvido. Agora, para eliminar eventuais inconsistências cinemáticas inerentes ao MCG, pode-se utilizar uma nova representação [38] – ortogonal e discreta – para descrever o sistema físico. No presente caso, essa representação é obtida por meio de uma transformada de Fourier que diagonaliza o núcleo de superposição, expressão (2.3),

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle j, \alpha' | j, \alpha \rangle u_k(\alpha') d\alpha' = \lambda_k u_k(\alpha),$$

onde

$$\lambda_k = \frac{2\pi N!}{2^N (\frac{N}{2} + k)! (\frac{N}{2} - k)!}$$

e $u_k(\alpha) = e^{ik\alpha}$ são, respectivamente, os autovalores e os auto-estados do núcleo de superposição e $-j \leq k \leq j$. Estes auto-estados $u_k(\alpha)$ compõem a base ortonormalizada no espaço de dimensão $N = 2j + 1$. Nesta base ortonormalizada projeta-se a superfície de energia, expressão (2.2), obtendo-se assim um novo núcleo de energia na variável discreta de momento angular k

$$H(k, k') = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{\frac{i}{2}(\alpha' + \alpha)(k' - k)} e^{-\frac{i}{2}(\alpha' - \alpha)(k' + k)} \frac{H(\alpha, \alpha')}{2\pi \sqrt{\lambda_k \lambda_{k'}}} d\alpha d\alpha'. \quad (2.4)$$

Como a utilização da variável angular na descrição via potencial e massa efetiva é mais conveniente e natural no presente contexto, em lugar do momento angular realiza-se mais uma dupla transformada de Fourier finita [28] na expressão (2.4), cujo hamiltoniano resultante é expresso então em função das variáveis angulares

$$H(m, m') = \frac{1}{2\pi} \sum_{k, k' = -j}^j e^{ik\theta_m} H(k, k') e^{-ik'\theta_{m'}}, \quad (2.5)$$

onde a variável angular discreta desta transformada é representada por $\theta_m = \frac{2\pi m}{N-1}$ com $-j \leq m \leq j$. Vale ressaltar que é a partir da expressão (2.5) que extraímos o potencial e a massa efetiva. Outra observação importante é que ao tomarmos o procedimento acima descrito para tratar graus de liberdade coletivos de alguns sistemas de spins, a variável angular discreta surge naturalmente, ou seja, da variável angular contínua original utilizam-se apenas $(2j + 1)$ valores, igualmente espaçados no intervalo $[-\pi, \pi]$, para descrever a variável angular.

Agora, a partir de uma analogia com a expressão que identifica um potencial e uma massa efetiva no tratamento de Weyl-Wigner [61] das variáveis contínuas (x, p) é que vamos obter uma expressão da qual podemos extrair o potencial e a massa efetiva em função do ângulo discreto. Primeiramente, partindo da transformada de Weyl-Wigner vamos estabelecer a série dos momentos da superfície de energia para o caso do contínuo. Para tal, consideremos a transformada de Weyl-Wigner para um hamiltoniano escrito às custas da soma e diferença das variáveis de coordenada x e x'

$$H(X, p) = \int e^{\frac{ip}{\hbar}(x-x')} H\left(\frac{x+x'}{2}, x-x'\right) d(x-x'),$$

onde $X = \frac{x+x'}{2}$. Assim, expandindo em série a exponencial dentro da integral na variável de momento, p ,

$$\begin{aligned} H(X, p) = & \int \left(1 + \frac{ip}{\hbar}(x-x') - \frac{p^2}{2\hbar^2}(x-x')^2 - \frac{ip^3}{3!\hbar^3}(x-x')^3 \right. \\ & \left. + \frac{p^4}{4!\hbar^4}(x-x')^4 + \dots \right) \times H\left(\frac{x+x'}{2}, x-x'\right) d(x-x'), \end{aligned}$$

pode-se identificar os coeficientes da expansão com sendo os n -ésimos momentos da superfície de energia

$$P_n(X) = \int H(X, x-x') \frac{i^n}{n!} (x-x')^n d(x-x'), \quad (2.6)$$

na qual somente os valores pares de n contribuirão, pois, admitindo-se que nessa série seja possível n assumir valores ímpares, haveria uma quebra de simetria de reversão temporal. Nessa expansão, o momento de ordem zero é identificado com uma função potencial, pois depende somente da variável X , enquanto que do momento de

ordem dois obtemos uma massa efetiva, pois a expressão é identificada como sendo o coeficiente de p^2 .

Então, vamos usar esse procedimento envolvendo momentos da superfície de energia obtida em (2.5) para extrair um potencial e uma massa efetiva associados com a hamiltoniana geral presente ali. Assim, tomando $u = m - m'$ e $\theta = \frac{m+m'}{2}$ e usando uma analogia com base na expressão (2.6), obtida para o par (x, p) no contínuo, podemos escrever a expressão para os momentos. Partindo da expressão (2.5), identificamos uma função potencial, $\mathcal{V}(\theta)$, com o momento de ordem zero em função da variável ângulo θ e com o momento de segunda ordem uma massa efetiva, $\mathcal{M}(\theta)$, também descrita em função do ângulo θ .

Para o caso de variáveis de ângulo e momento angular, devemos destacar que um ponto importante no cálculo dos momentos é o uso de uma função trigonométrica na variável u , que está associada ao momento angular, na nova expressão correspondente a (2.6), ao invés da própria variável u . Carruthers e Martin Nieto, entre outros, discutem a dificuldade em se obter uma relação de comutação para o par momento angular e ângulo e propõem uma relação de comutação entre o momento angular e uma função trigonométrica dependente do ângulo [68]. Nesta perspectiva, a expressão dos momentos, para o nosso caso, é dada por

$$M_n(\theta) = \sum_u H(\theta, u) \sin^n u \Delta u, \quad n = 0, 2, 4, \dots \quad (2.7)$$

A justificativa da existência da função trigonométrica **seno** na expressão (2.7) tem como base aquela proposta de Carruthers e Nieto porque precisamos da função **seno** pois é ela que garante que quando $u = 0$ a inércia se anula; ademais, é a função seno que está associada à derivada segunda no discreto. Admitimos adicionalmente que uma expansão em série considerada até a segunda ordem é suficiente para descrever com boa aproximação alguns sistemas físicos de interesse, pois foi verificado no modelo de Lipkin que contribuições superiores aos termos de segunda ordem da série não são significativas para sistemas com $j \geq 5$ [30].

Como já mencionado, a validade da descrição envolvendo a presente abordagem de potencial e massa efetiva foi primeiramente testada no modelo de Lipkin [28, 30], assim como em um sistema realístico que é o acetado de manganês, Mn12ac [30], e será aqui utilizada para descrever o cluster magnético de Fe8 que será discutido em detalhes na próxima seção.

2.2 A molécula de Fe8

Vamos agora usar esta abordagem de potencial e massa efetiva desenvolvida para o trato de alguns sistemas de spins e vamos nos concentrar num sistema físico particular, o qual também tem sua estrutura fenomenológica descrita em função dos operadores de momento angular os quais satisfazem as relações de comutação costumeiras (daqui por diante consideramos $\hbar = 1$)

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-] = 2\mathbf{J}_z \quad [\mathbf{J}_\pm, \mathbf{J}_z] = \pm\mathbf{J}_\pm.$$

A molécula de Fe8 é constituída de um arranjo complexo de átomos que apresenta um spin resultante que a caracteriza como uma molécula magnética tendo sido estudada amplamente sob o ponto de vista experimental sendo que as propriedades relevantes medidas desta molécula são, a saber:

- a molécula de Fe8 possui o momento angular total $j = 10\hbar$ [13];
- A medida da altura da barreira da molécula – energia necessária para desligar o estado de energia mais baixo – está em torno de 22 Kelvin (K) [17];
- resfriando a molécula abaixo de 0,35 K os efeitos quânticos são dominantes, no que tange o processo de orientação do momento magnético da molécula. A temperatura abaixo da qual os efeitos quânticos dominam em relação aos efeitos de origem térmica é conhecida como temperatura de *crossover* [19];
- ao introduzirmos um campo externo paralelo ao eixo de anisotropia (ou seja, a direção natural na qual o momento magnético da molécula aponta) da molécula com uma intensidade próxima de 0,22 Tesla (T) [20] (ou ainda múltiplos deste valor), este provoca uma alteração na curva de histerese, o que sugere o chamado tunelamento ressonante de níveis de energia [20].

Inicialmente introduzimos o hamiltoniano proposto para descrever o *cluster* de Fe8 [13]-[20] que é escrito em termos dos operadores de momento angular

$$\mathbf{H} = -D\mathbf{J}_z^2 + \frac{E}{2} (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2), \quad (2.8)$$

onde os dois coeficientes $D/k_B = 0,275$ K e $E/k_B = 0,046$ K são valores experimentais muito bem estabelecidos que refletem a estrutura da molécula [17] e k_B é a constante de Boltzmann.

Se aplicarmos um campo externo paralelo ao eixo z na molécula de Fe8 torna-se necessário introduzir um termo adicional ao hamiltoniano expresso em (2.8), ou seja,

$$\mathbf{H} = g\mu_B H_{\parallel} \mathbf{J}_z - D\mathbf{J}_z^2 + \frac{E}{2} (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2), \quad (2.9)$$

onde g (que adotamos sendo igual a 2, como sugerido na literatura) e μ_B são as constantes que representam respectivamente o fator giromagnético e o magneton de Bohr, e o termo $H_{\parallel}$ representa um campo externo aplicado na direção paralela ao eixo de anisotropia da molécula, que, por convenção, toma-se como sendo o eixo z , também conhecido como eixo-fácil. Vale observar que até o presente ainda não conseguimos uma forma de representar, através desta abordagem de potencial e massa efetiva, o efeito de um campo externo aplicado na direção perpendicular ao eixo de anisotropia, isto é, com a nossa descrição ainda não é possível representar os campos externos nas direções do eixo y (conhecido como eixo-médio) e x (eixo-difícil) nos mesmos moldes que fazemos com campos aplicados na direção z .

Vamos considerar inicialmente os valores da energia obtidos via diagonalização numérica da hamiltoniana (2.9), diagonalização esta obtida com o uso da base dos estados de momento angular $|j, m\rangle$; aqueles valores serão tomados como referência para futuras comparações com os resultados provenientes da abordagem de potencial e massa efetiva.

Em seguida estão apresentados todos os autovalores de energia para duas situações particulares da molécula de Fe8. Na primeira coluna são mostrados os valores da energia para a molécula sem campo externo, enquanto que no segundo caso a molécula é submetida a um campo de pequena intensidade (comparada com a do campo de saturação) tal que, através do efeito de deslocamento dos níveis de energia, produz um novo pareamento de níveis.

Doravante chamaremos estes autovalores obtidos no processo de diagonalização simplesmente de valores de referência.

Agora, para obtermos a hamiltoniana na abordagem de potencial e massa efetiva partimos da expressão (2.9) para a hamiltoniana e podemos identificar, seguindo o procedimento geral [28] exibido na seção anterior, com o momento de ordem zero

Níveis de energia (K) para $H_{\parallel} = 0$ T	Níveis de energia (K) para $H_{\parallel} = 0,2018175$ T
$\mathcal{E}_0 = -27.5409003650948$	$\mathcal{E}_0 = -30.2500003178208$
$\mathcal{E}_1 = -27.5409003644113$	$\mathcal{E}_1 = -24.8320577047952$
$\mathcal{E}_2 = -22.3992568484684$	$\mathcal{E}_2 = -24.8320571015891$
$\mathcal{E}_3 = -22.3992567186413$	$\mathcal{E}_3 = -19.9674522890849$
$\mathcal{E}_4 = -17.8133457291950$	$\mathcal{E}_4 = -19.9674517510497$
$\mathcal{E}_5 = -17.8133355431300$	$\mathcal{E}_5 = -15.6616796822235$
$\mathcal{E}_6 = -13.7909507294060$	$\mathcal{E}_6 = -15.6616792102249$
$\mathcal{E}_7 = -13.7905258203292$	$\mathcal{E}_7 = -11.9254181517466$
$\mathcal{E}_8 = -10.3522722955409$	$\mathcal{E}_8 = -11.9254177475648$
$\mathcal{E}_9 = -10.3422365529589$	$\mathcal{E}_9 = -8.78337224704443$
$\mathcal{E}_{10} = -7.58620658054426$	$\mathcal{E}_{10} = -8.78337191539837$
$\mathcal{E}_{11} = -7.45815450860192$	$\mathcal{E}_{11} = -6.31402483390884$
$\mathcal{E}_{12} = -5.70302509553161$	$\mathcal{E}_{12} = -6.31402459702770$
$\mathcal{E}_{13} = -4.98680541513058$	$\mathcal{E}_{13} = -4.49906002490092$
$\mathcal{E}_{14} = -4.31838994699576$	$\mathcal{E}_{14} = -4.49905991633195$
$\mathcal{E}_{15} = -2.55803738310720$	$\mathcal{E}_{15} = -2.43554382406972$
$\mathcal{E}_{16} = -2.45157660317503$	$\mathcal{E}_{16} = -2.43554380438044$
$\mathcal{E}_{17} = 0.189804105414401$	$\mathcal{E}_{17} = 0.248772103241392$
$\mathcal{E}_{18} = 0.183277875630790$	$\mathcal{E}_{18} = 0.248772102025784$
$\mathcal{E}_{19} = 3.36097443067966$	$\mathcal{E}_{19} = 3.41983545693380$
$\mathcal{E}_{20} = 3.36112008853735$	$\mathcal{E}_{20} = 3.41983545696095$

Tabela 2.1: Autovalores de energia para a molécula de Fe8 em duas situações. Na primeira coluna estão os vinte e um autovalores para a situação quando não há campo externo aplicado à molécula. Já a segunda coluna mostra os autovalores para um campo externo aplicado na molécula com intensidade de 0,2018175 T.

(detalhes do cálculo no apêndice A)

$$M_0(\theta) = \sum_{u=-\pi \frac{N-1}{N}}^{u=\pi \frac{N-1}{N}} H(\theta, u) \Delta u,$$

onde $\Delta u = \frac{2\pi}{N}$, a função potencial no caso mais geral

$$\begin{aligned}\mathcal{V}(\theta) = & -(D - E)j(j + 1) \cos^2 \theta \\ & - \sqrt{j(j + 1)}g\mu_B H_{\parallel} \cos \theta - Ej(j + 1)\end{aligned}\quad (2.10)$$

e, com o momento de ordem dois,

$$M_2(\theta) = \sum_{u=-\pi\frac{N-1}{N}}^{u=\pi\frac{N-1}{N}} H(\theta, u) \sin^2 u \Delta u,$$

a função inércia efetiva (que é o inverso da massa efetiva) também no caso mais geral

$$-\mathcal{I}(\theta) = \frac{1}{\mathcal{M}(\theta)} = 2(D - E) \cos^2 \theta + \frac{g\mu_B H_{\parallel}}{j} \cos \theta + 4E. \quad (2.11)$$

Uma observação importante proveniente do fato de considerarmos os elementos não-diagonais no núcleo de energia calculado no início deste capítulo é que, além de contribuírem para a função potencial, são esses elementos de matriz que são responsáveis pela inércia obtida para o sistema físico abordado.

Assim, o operador hamiltoniano que descreve o cluster de Fe8 nesta abordagem é escrito como

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \frac{1}{\mathcal{M}(\phi)} \frac{d}{d\phi} + \mathcal{V}(\phi)$$

e a resolução da equação de Schrödinger correspondente,

$$\mathcal{H}\Psi_i(\phi) = \mathcal{E}_i\Psi_i(\phi) \quad i = 0, \dots, 2j, \quad (2.12)$$

por meio de uma análise de Fourier, com a expressão do hamiltoniano dado acima, nos conduz aos autovalores de energia $\mathcal{E}_i$ que podem ser comparados com os valores de referência.

Comparando a energia do estado fundamental da molécula sem campo externo obtido através da expressão (2.12), $\mathcal{E}_0 = -27,6447$ K, verificamos que ele apresenta um desvio próximo de 0,4% em relação ao estado fundamental proveniente do cálculo de referência $\mathcal{E}_{ref} = -27,5409$ K. Com respeito ao espaçamento de energia do duplete de níveis mais baixo, o erro percentual é um pouco maior, ou seja, o erro no primeiro estado excitado é maior que no estado fundamental, porém ainda bastante

$\mathcal{E}_i$ (K) para $H_{\parallel} = 0$ (T)
$\mathcal{E}_1 = -27,64468791$
$\mathcal{E}_2 = -27,64468770$
$\mathcal{E}_3 = -22,48130667$
$\mathcal{E}_4 = -22,48130284$
$\mathcal{E}_5 = -17,87289394$
$\mathcal{E}_6 = -17,87284973$

Tabela 2.2: Seis autovalores de energia obtidos numericamente pela expressão (2.12).

aceitável, pois além de termos realizado um procedimento numérico para o cálculo dos autovalores de energia, o hamiltoniano obtido através da abordagem de potencial e massa efetiva também possui aproximações. Assim, os desvios de 31%, 8% e 5% obtidos respectivamente para os desdobramentos de energia do primeiro, segundo e terceiro dubletos de níveis entre o cálculo de referência e o obtido numericamente via equação (2.12) são considerados dentro do aceitável.

Um procedimento que poderíamos continuar seguindo seria obter os autovalores via cálculo numérico da equação (2.12) em diferentes situações, mas, ao invés de somente realizarmos cálculos numéricos e montar tabelas apenas para compará-los com os valores de referência, vamos, com a ajuda de gráficos e das expressões analíticas do potencial e da massa efetiva, buscar expressões tanto para o cálculo dos níveis de energia quanto de seus desdobramentos e obter os valores associados às propriedades características da molécula de Fe8.

2.2.1 Análise da molécula de Fe8: o potencial e a massa efetiva na ausência de campo externo

Na ausência de um campo externo, $H_{\parallel} = 0$ T, a função potencial e a massa efetiva são dadas, respectivamente, por

$$\mathcal{V}(\phi) = -(D - E)j(j + 1) \cos^2 \phi - Ej(j + 1) \quad (2.13)$$

$$\mathcal{M}(\phi) = \frac{1}{2(D - E) \cos^2 \phi + 4E}. \quad (2.14)$$

Estudando a função potencial pela análise de suas derivadas no intervalo $[0, 2\pi]$,

$$\frac{d\mathcal{V}(\theta)}{d\theta} = 0 \Rightarrow \theta = \frac{\arcsin 0}{2} = 0 + \frac{n\pi}{2} \quad n = 1, 2,$$

encontramos como extremos os pontos $\theta = 0$, $\theta = \pi$, $\theta = \pi/2$ e $\theta = 3\pi/2$. Através da derivada segunda,

$$\frac{d^2\mathcal{V}(\theta)}{d\theta^2} = 2(D - E)j(j + 1) \cos 2\theta,$$

estabelecemos que os pontos que satisfazem a condição de máximo, ou seja $\frac{d^2\mathcal{V}(\theta)}{d\theta^2} < 0$, são $\theta = \pi/2$ e $\theta = 3\pi/2$ e os pontos de mínimos, $\frac{d^2\mathcal{V}(\theta)}{d\theta^2} > 0$, são $\theta = 0$ e $\theta = \pi$.

Ainda, as funções potencial e massa efetiva, que descrevem a molécula de Fe8, nos permitem a utilização do recurso visual, ou seja, podemos representar cada uma das expressões acima graficamente. Observe-se que tanto a função potencial quanto

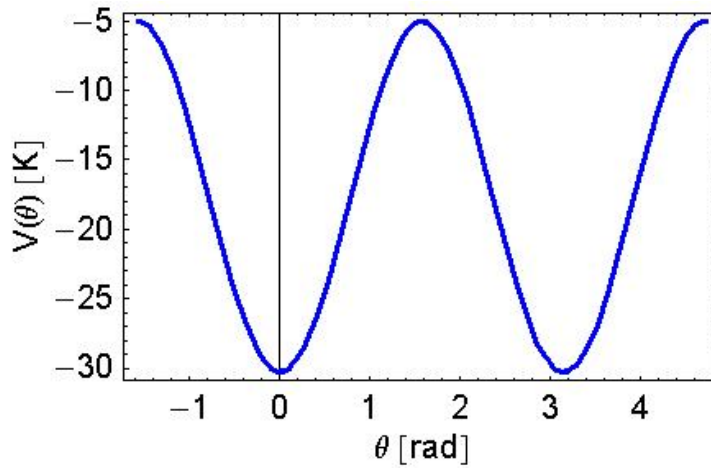


Figura 2.1: Função potencial que representa a molécula de Fe8 quando não há campo magnético externo aplicado. Como podemos observar, esta é uma função periódica que possui uma simetria com relação a um eixo passando pelo ponto $\theta = \pi/2$ que é um ponto de máximo da função no intervalo $[-\pi/2, 3\pi/2]$

a massa efetiva apresentam dois poços simétricos localizados em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ separados por uma barreira cujo ponto de máximo está localizado em $\theta = \pi/2$ quando nenhum campo magnético externo é aplicado. Uma representação gráfica, como a apresentada, nos serve de auxílio para uma melhor compreensão no estudo da orientação do momento magnético da molécula de Fe8. Este recurso gráfico juntamente com os valores obtidos reforçam a facilidade de visualização que vem da abordagem de potencial e massa efetiva no tratamento de sistemas de spins como o Fe8.

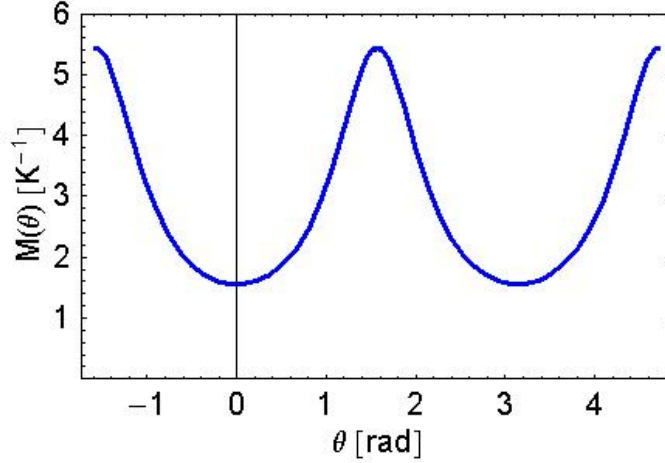


Figura 2.2: Massa efetiva da molécula de Fe8 quando não há campo magnético externo aplicado. Constatamos que ela também é uma função periódica e possui simetria com relação ao eixo que passa por $\theta = \pi/2$. Uma observação importante nesta figura é que a massa é limitada para qualquer valor do ângulo θ .

A partir da função potencial podemos calcular o valor de máximo da barreira localizada entre os poços, isto é, no ponto $\theta = \pi/2$,

$$\mathcal{V}\left(\frac{\pi}{2}\right) = -Ej(j+1) = -5,06 \text{ K}.$$

Numa primeira abordagem direta podemos calcular a diferença deste valor com aquele do estado fundamental, $\mathcal{E}_0 = -27,6447 \text{ K}$ (encontrado da solução da equação (2.12)), e encontramos o valor $h_b = 22,5847 \text{ K}$ para a altura da barreira. Este valor é muito próximo da altura da barreira obtida experimentalmente [13], $22,2 \text{ K}$, diferindo em apenas $1,7\%$.

Agora numa outra abordagem, vamos realizar os cálculos para a energia do estado fundamental de uma maneira analítica, embora aproximada. Neste sentido, consideremos o valor da energia no fundo de um dos poços da função potencial, por exemplo em $\theta = 0$,

$$\mathcal{E}_{min} = \mathcal{V}(\theta = 0) = -Dj(j+1) = -30,25 \text{ K}. \quad (2.15)$$

Observando a figura 2.1 vamos supor que uma função harmônica seja uma boa aproximação, para cada poço da função potencial, para descrever os estados mais

profundos. Assim, a energia do estado fundamental $\mathcal{E}_0$ do espectro de energia da molécula de Fe8, na aproximação harmônica, é obtida a partir da energia $\mathcal{E}_{min}$ do fundo do poço e do termo quântico da aproximação harmônica, $\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, ou seja,

$$\mathcal{E}_0 \approx \mathcal{E}_{min} + \frac{\omega}{2}.$$

Vamos identificar o produto da massa pela frequência ao quadrado com a derivada segunda da função potencial, ambas calculadas no ângulo $\theta = 0$, pois consideramos que a massa muda pouco num pequeno intervalo no entorno de $\theta = 0$ (ver figura 2.2), ou seja,

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(0)\omega^2 &= \frac{d^2\mathcal{V}(\theta)}{d\theta^2} \Big|_{\theta=0} \\ \Rightarrow \frac{\omega^2}{2(D+E)} &= 2(D-E)j(j+1), \end{aligned}$$

obtendo desta forma a expressão para a frequência

$$\omega = 2\sqrt{(D^2 - E^2)j(j+1)}. \quad (2.16)$$

Portanto, neste caso a energia do estado fundamental pode ser dada, através dessa aproximação harmônica, por uma expressão analítica

$$\mathcal{E}_0 \approx -Dj(j+1) + \sqrt{(D^2 - E^2)j(j+1)} \approx -27,41\text{K}.$$

Se compararmos este valor com o cálculo de referência para o estado fundamental veremos que o erro é muito pequeno, da ordem de 0,5%. Logo, a aproximação harmônica para os níveis mais baixos em energia é bastante simples e útil.

Agora, lembrando que a altura da barreira de potencial é dada por $h_b^{ha} = -Ej(j+1) - \mathcal{E}_0$, e utilizando o valor obtido analiticamente, através da aproximação harmônica para o estado fundamental, temos que

$$h_b^{ha} = -Ej(j+1) + Dj(j+1) - \sqrt{(D^2 - E^2)j(j+1)} \approx 22,35\text{K}$$

o qual, de novo, comparado com a altura da barreira medida experimentalmente exibe um desvio em torno de 0,7%. Assim, os valores obtidos de expressões analíticas para o estado fundamental e a altura da barreira a partir da aproximação harmônica possuem um desvio menor, quando comparados com os valores de referência, do

que os valores obtidos pelo cálculo numérico através da resolução da equação de Schrödinger. Este desvio maior obtido pela resolução da equação de Schrödinger é devido ao processo de diagonalização numérica empregado.

Ainda baseados no esquema apresentado vamos calcular agora o desdobramento de alguns dubletos de energia da molécula, pois é sabido que o tunelamento quântico produz em dois níveis de energia, classicamente degenerados, um hiato entre esses níveis, o chamado desdobramento de níveis de energia [42]. Portanto, vamos estudar o tunelamento de spins na molécula de Fe8 através do cálculo do desdobramento de níveis de energia.

Observando a forma simétrica da função potencial, podemos, então, utilizar a aproximação WKB [43] para o estudo do desdobramento do primeiro, segundo e terceiro dubletos de níveis de energia, ou seja, os pares de níveis mais distantes do topo da barreira, pois é onde o uso da aproximação WKB é mais adequado. Sabemos que a expressão do desdobramento de níveis em um potencial de poço duplo simétrico é dada por [42]

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{\omega}{\pi} \exp \left\{ - \int_{\theta_{rc1}}^{\theta_{rc2}} \sqrt{2\mathcal{M}_b[\mathcal{V}(\theta) - \mathcal{E}]} d\theta \right\}, \quad (2.17)$$

onde ω é a frequência calculada no fundo do poço da função potencial como já visto anteriormente, $\mathcal{E}$ é o valor da energia ($\mathcal{E} < 0$) do estado estudado e θ_{rc1} e θ_{rc2} são os pontos de retorno clássicos

$$\theta_{rc1} \text{ (} \theta_{rc2} \text{)} = \arccos \left(\pm \sqrt{-\frac{\mathcal{E}}{(D-E)j(j+1)} - \frac{E}{D-E}} \right).$$

Um ponto importante a ser destacado aqui é que para sermos coerentes com o uso da expressão WKB deveríamos calcular a integral com a massa efetiva. Entretanto, comparamos os valores numéricos obtidos da expressão WKB, que carrega a expressão da massa dependente da variável angular, com o valor obtido para a expressão WKB com uma massa constante, $\mathcal{M}_b$, obtida através de uma integração numérica na região entre os pontos de retorno clássicos na região da barreira,

$$\mathcal{M}_b = \frac{\int_{\theta_{rc1}}^{\theta_{rc2}} \mathcal{M}(\theta) d\theta}{\theta_{rc2} - \theta_{rc1}}, \quad (2.18)$$

e verificamos que podemos fazer uso da nossa proposta com a massa constante, pois a diferença entre os valores numéricos obtidos para a expressão (2.17) não é acentuada.

Embora tenhamos utilizado essa prescrição para o cálculo da massa efetiva na integral WKB, poderíamos - com a finalidade de comparação - utilizar outras propostas como, por exemplo, a de uma média aritmética das massas nos pontos de máximo e mínimo ou a proposta de massa calculada em um ponto específico.

Ao admitirmos tal conjectura para a massa efetiva, $\mathcal{M}(\theta)$, podemos prosseguir com o cálculo usando a aproximação WKB, equação (2.17), com o objetivo de obter expressões analíticas (e a facilidade de interpretação dos resultados daí advindos). Veremos que o uso de uma massa efetiva calculada numericamente não nos impede de obter resultados em bom acordo com os valores de referência. Com tal suposição da massa efetiva constante resta-nos calcular apenas a integral na expressão da aproximação WKB para o desdobramento de níveis em poços duplos simétricos

$$\begin{aligned} I &= \sqrt{2\mathcal{M}_b} \int_{\theta_{rc1}}^{\theta_{rc2}} \sqrt{\mathcal{V}(\theta) - \mathcal{E}} d\theta \\ &= \sqrt{2\mathcal{M}_b} \int_{\theta_{rc1}}^{\theta_{rc2}} \sqrt{-(D-E)j(j+1)\cos^2\theta - Ej(j+1) - \mathcal{E}} d\theta \\ &= \sqrt{2\mathcal{M}_b a_b} \int_{\theta_{rc1}}^{\theta_{rc2}} \sqrt{1 - p^2 \cos^2\theta} d\theta, \end{aligned}$$

com

$$a_b = -[Ej(j+1) + \mathcal{E}] \text{ e } p^2 = \frac{(D-E)j(j+1)}{a_b}.$$

Após esta manipulação algébrica, e como $p^2 > 1$ e $\mathcal{E} < 0$, a resolução da integral nos dá as funções elípticas de primeira e segunda espécies [47]

$$\begin{aligned} I &= \sqrt{2M_b a_b} \left\{ \frac{p^2 - 1}{p} F \left[\arcsin(p \cos \theta), \frac{1}{p} \right] \right. \\ &\quad \left. - pE \left[\arcsin(p \cos \theta), \frac{1}{p} \right] \right\} \Big|_{\theta=\arccos(-\frac{1}{p})}^{\theta=\arccos(\frac{1}{p})} \\ &= 2\sqrt{2M_b a_b} \left[-\frac{p^2 - 1}{p} F \left(\frac{\pi}{2}, \frac{1}{p} \right) + pE \left(\frac{\pi}{2}, \frac{1}{p} \right) \right]. \end{aligned}$$

Portanto, encontramos analiticamente uma expressão para a aproximação WKB. Contudo, podemos ir um pouco mais adiante identificando cada uma das funções

elípticas acima com a sua expansão em série de potências [47]

$$\begin{aligned} F\left(\frac{\pi}{2}, \frac{1}{p}\right) &= \frac{\pi}{2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{(2k-1)!!}{2^k k!} \right]^2 (p^{2k})^{-1} \right\} \\ E\left(\frac{\pi}{2}, \frac{1}{p}\right) &= \frac{\pi}{2} \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{(2k-1)!!}{2^k k!} \right]^2 [p^{2k}(2k-1)]^{-1} \right\} \end{aligned}$$

para, então, finalmente reescrevermos a expressão - como uma série truncada - para o desdobramento de níveis de energia da aproximação WKB

$$\Delta\mathcal{E} \approx \frac{\omega}{\pi} \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} \sqrt{2\mathcal{M}_{ba}} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{8p^3} + \frac{3}{64p^5} \right) \right\}. \quad (2.19)$$

Considerando a expressão até a quinta ordem em p , obtemos o valor de $\Delta\mathcal{E} = 1,95 \times 10^{-9}$ K para o primeiro dubleto de níveis, que está próximo do valor de referência, $\Delta\mathcal{E}_{ref} = 6,8 \times 10^{-10}$ K. Se compararmos os valores de referência com os valores obtidos na aproximação WKB para outros dois pares que ainda estão bem abaixo da barreira de potencial, o segundo e o terceiro pares de níveis, obtemos desvios de 24% e 3% respectivamente, o que nos mostra que mesmo a aproximação WKB tomada daquela forma pode ser usada para obter boas estimativas nestas circunstâncias. O resultado da integral obtido considerando as expansões em séries das funções elípticas até ordens mais altas é $\Delta\mathcal{E} = 8,56 \times 10^{-10}$ K para o primeiro dubleto de energia, o que mostra que o resultado final é bastante sensível ao número de termos considerados na expansão em série.

Embora a aproximação WKB seja boa para tratar níveis de energia como os abordados anteriormente, ela tem suas limitações. Para níveis de energia localizados próximos ou na altura da barreira de potencial ela falha. Assim, torna-se necessário buscar uma abordagem alternativa para tratar o tunelamento nesses níveis. Como veremos, uma boa abordagem para calcular o tunelamento de níveis que se localizam no topo da barreira é usar a expressão do fator de penetrabilidade proposta por Kemble [44], Hill-Wheeler [45] e Miller-Good [46], a qual chamaremos de expressão KHW/MG. Esta expressão do fator de penetrabilidade proposta para descrever o hiato de níveis no topo da barreira é escrita como

$$P(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{2\pi}{\omega_t} \left(\mathcal{V}\left(\frac{\pi}{2}\right) - \mathcal{E} \right) \right]}, \quad (2.20)$$

onde ω_t representa a frequência calculada através de uma aproximação harmônica no ponto de máximo da barreira, $\theta = \pi/2$. Observe-se que quando o nível de energia $\mathcal{E}$ coincidir com a energia do topo da barreira, $\mathcal{V}(\pi/2)$, temos que o fator de penetrabilidade $P(\mathcal{E})$ vale 0,5. Se utilizarmos a aproximação WKB convencional obtemos $P(\mathcal{E}) = 1$, o que evidentemente nos mostra que esta aproximação não é adequada para descrever os níveis no entorno do topo da barreira de potencial.

Como mencionado no parágrafo anterior, a frequência ω_t será calculada da mesma maneira que calculamos a frequência ω , porém agora a aproximação harmônica será feita no entorno do topo da barreira de potencial, localizado em $\theta = \pi/2$,

$$\begin{aligned} \mathcal{M}\left(\frac{\pi}{2}\right) \omega_t^2 &= \left| \frac{d^2 \mathcal{V}(\theta)}{d\theta^2} \Big|_{\theta=\pi/2} \right| \\ \Rightarrow \frac{\omega_t^2}{4E} &= |-2(D-E)j(j+1)|, \end{aligned}$$

dando a expressão

$$\omega_t = 2\sqrt{2E(D-E)j(j+1)}.$$

Então, para obtermos uma estimativa do desdobramento de um possível dubleto degenerado localizado sobre o topo da barreira, que vale $\mathcal{V}(\pi/2) = -5,06$ K, utilizamos a aproximação com o fator de penetrabilidade KHW/MG (e o pré-fator mantido inalterado)

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E} &= \frac{\omega}{\pi} \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{2\pi}{\omega_t} \left(V\left(\frac{\pi}{2}\right) - \mathcal{E}\right)\right]} \\ &= \frac{2\sqrt{(D^2 - E^2)j(j+1)}}{\pi} \left\{ 1 + \exp\left[\frac{-\pi(Ej(j+1) - \mathcal{E})}{\sqrt{2E(D-E)j(j+1)}}\right] \right\}^{-1}. \end{aligned}$$

Com esta aproximação, se considerássemos que existe um dubleto degenerado localizado aproximadamente em $\mathcal{E} = -5,34$ K (gerado pela média dos níveis $\mathcal{E}_{12}$ e $\mathcal{E}_{13}$ da primeira coluna da tabela 2.1), calculamos o valor do desdobramento $\Delta\mathcal{E} \approx 0,65$ K, enquanto que a diferença dos níveis de energia no topo da barreira obtida através dos valores de referência para aqueles níveis dá $\Delta\mathcal{E}_{ref} \approx 0,72$ K, ou seja, a aproximação KHW/MG apresenta um desvio de aproximadamente 9,7%, o que nos indica que tal proposta para o cálculo de níveis no topo da barreira é boa, principalmente se considerarmos que o pré-fator foi mantido fixo, com o valor da frequência calculado

no fundo do poço. Contudo, se utilizarmos esta proposta para níveis um pouco mais abaixo do topo da barreira, e ainda distantes do fundo do poço, tal aproximação produz um resultado que apresenta um grande desvio quando comparado com valor obtido através do cálculo de referência.

Dessa forma, buscamos uma terceira proposta para tratar esses níveis intermediários, isto é, que não estão muito próximos do fundo do poço nem no topo da barreira de potencial. Neste caso, consideremos uma expansão da função potencial até a segunda ordem no entorno do ponto de máximo da barreira, $\theta = \pi/2$,

$$\mathcal{V}_p(\theta = \pi/2) \approx -(D - E)j(j + 1) \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right)^2 - Ej(j + 1),$$

e utilizemos, como uma aproximação grosseira, o valor obtido para a massa efetiva no ponto de máximo $\mathcal{M}(\pi/2) = (4E)^{-1}$ e o mesmo pré-fator, tal que a expressão para o desdobramento de níveis é dada por

$$\Delta E_p \approx \frac{\omega}{\pi} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}_p(\pi/2) - \mathcal{E}}{2\sqrt{2Eh_p}} \right],$$

onde a diferença entre os pontos de máximo e mínimo da função potencial, $h_p = \mathcal{V}_p(\pi/2) - \mathcal{V}_p(0)$, é a altura total da barreira obtida a partir da função de potencial.

Como feito anteriormente, consideramos um dubleto degenerado (gerado pela média entre os níveis $\mathcal{E}_{10}$ e $\mathcal{E}_{11}$ da primeira coluna da tabela 2.1) com energia $\mathcal{E} = -7,5$ K; nesse caso o desdobramento de níveis é $\Delta E_p \approx 0,14$ K enquanto que o valor de referência é $\Delta E_{ref} \approx 0,13$ K, ou seja, o desvio apresentado é de aproximadamente 7,7%, que é um valor que caracteriza esta aproximação como uma proposta útil para o cálculo de desdobramentos dos níveis de energia intermediários.

Como vimos, para calcular o desdobramento de níveis, com a molécula de Fe8 sem interação com campos magnéticos externos, podemos utilizar uma das três abordagens apresentadas. A escolha de uma delas é determinada de acordo com a localização, na função potencial, do nível de energia da molécula que se deseja observar. Vimos que todas as propostas apresentam desvios razoáveis para o desdobramento de níveis, no entorno de 10% quando as comparamos com desdobramentos encontrados com os valores de referência. Assim, podemos afirmar que os cálculos do desdobramento dos níveis de energia aqui obtidos indicam a existência do tunelamento de spins na molécula de Fe8.

Além de obter uma indicação da ocorrência do tunelamento de spins através do cálculo do desdobramento de níveis, podemos calcular também a temperatura de *crossover* fazendo a identificação entre o fator exponencial da lei de ativação térmica [19]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{a_b}{k_B T}},$$

onde a_b é a altura da barreira e T é a temperatura, com o fator exponencial da expressão (2.19). Assim, temos que a temperatura de *crossover*, associada com o estado fundamental, é obtida através da expressão (até termos de quinta ordem em p)

$$T_c = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{(D-E)j(j+1)}{2\mathcal{M}_b}} \left(1 + \frac{1}{8p^2} + \frac{3}{64p^4}\right)^{-1}. \quad (2.21)$$

Se considerarmos a massa $\mathcal{M}_b$, expressão (2.18), encontramos o valor $T_c = 1,09$ K. Considerando o hiato de energia do estado fundamental medido experimentalmente, $\Delta^{exp}E \approx 10^{-8}$ K, o valor da altura da barreira experimental $h_b^{exp} = 22,2$ K e a frequência do topo da barreira ω_t , podemos estabelecer a mesma identificação entre os fatores exponenciais e, dessa forma, encontrarmos o valor $T_c \approx 1,207$ K, o que nos revela um desvio em torno de 9,7%. Vale lembrar que, comparando os resultados encontrados com o valor medido, $T_c = 0,35$ K, temos que ele é, aproximadamente, três vezes maior.

Se assumirmos outras propostas para calcular o valor da massa como, por exemplo, a massa calculada no ponto de máximo $\theta = \pi/2$ ou a massa no ponto de mínimo $\theta = 0$, encontramos, respectivamente, $T_c = 0,84$ K e $T_c = 1,56$ K. Estes dois últimos resultados nos mostram o intervalo de valores que a temperatura de *crossover* pode assumir, dado o hamiltoniano (2.8) e usando a presente abordagem.

2.2.2 Estudo da molécula de Fe8: potencial e massa efetiva com campo magnético paralelo ao eixo z

Nesta seção vamos analisar as propriedades da molécula de Fe8 quando submetida a uma interação com um campo magnético externo na direção paralela ao eixo z , isto é, o eixo de anisotropia da molécula. Assim, é importante recuperarmos as expressões

da massa efetiva e do potencial que compõem a hamiltoniana que descreve o caso em questão

$$\mathcal{M}(\theta) = \frac{1}{2(D - E) \cos^2 \theta + \frac{g\mu_B H_{\parallel}}{j} \cos \theta + 4E} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\theta) &= -(D - E)j(j + 1) \cos^2 \theta \\ &\quad - \sqrt{j(j + 1)}g\mu_B H_{\parallel} \cos \theta - Ej(j + 1). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Nosso primeiro objetivo consiste em apontar a mudança que o campo magnético externo orientado na direção paralela ao eixo z provoca nos níveis de energia. Para verificarmos este efeito vamos inicialmente considerar o cálculo dos valores do potencial nos pontos de extremo de cada um dos poços da função potencial

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(0) &= -Dj(j + 1) - \sqrt{j(j + 1)}g\mu_B H_{\parallel} \\ \mathcal{V}(\pi) &= -Dj(j + 1) + \sqrt{j(j + 1)}g\mu_B H_{\parallel}. \end{aligned}$$

Observe-se que a diferença entre esses valores

$$\mathcal{V}(\pi) - \mathcal{V}(0) = 2g\mu_B H_{\parallel} \sqrt{j(j + 1)},$$

é diferente de zero quando aplicamos o campo externo na molécula, ou seja, o campo externo induz um deslocamento nos níveis de energia localizados em cada poço do potencial, o qual aumenta em função da intensidade do campo aplicado.

Vimos acima que o campo magnético externo provoca uma mudança nos níveis de energia e podemos ver também que, além daquela mudança, alguns pontos de extremo que eram encontrados na ausência de campo externo tornam-se móveis em função da intensidade do campo aplicado até um determinado momento em que eles mudam seu caráter. Para analisar com mais detalhes tais mudanças, vamos calcular os extremos da função potencial com o campo magnético externo

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{V}(\theta)}{d\theta} = 0 &\Rightarrow \sin \theta = 0 \Rightarrow \theta = 0, \pm\pi \\ \text{ou} \\ &\Rightarrow \theta = \arccos \left(\frac{-g\mu_B H_{\parallel}}{2(D - E)\sqrt{j(j + 1)}} \right), \end{aligned}$$

Pelas equações acima, dois extremos não se modificam com relação à situação sem campo que são aqueles localizados em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Os extremos em $\theta = \pi/2$ e

$\theta = 3\pi/2$ são os pontos de extremos que se movem – como função da intensidade do campo magnético aplicado – na direção do extremo localizado em $\theta = \pi$ até colapsarem neste ponto extremo que se transforma de ponto de mínimo em ponto de máximo.

Com o auxílio do gráfico da função potencial podemos constatar, observando a figura 2.3, que, na medida em que o campo magnético varia, um poço vai ficando mais raso que o outro e os extremos $\theta = \pi/2$ e $\theta = 3\pi/2$ vão se movendo na direção do ponto $\theta = \pi$ se o campo for aplicado no sentido positivo do eixo z (no sentido contrário do eixo z, o poço que fica mais raso é o do extremo em $\theta = 0$ e o que afunda é o do extremo em $\theta = \pi$).

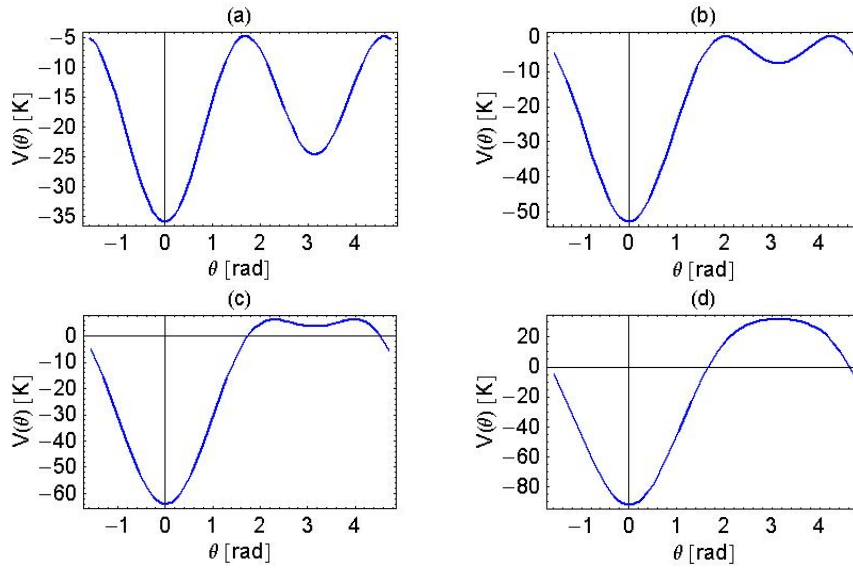


Figura 2.3: Função potencial da molécula de Fe8 com campo magnético externo aplicado. As figuras (a), (b), (c) e (d) mostram a transformação da função potencial, inicialmente com dois mínimos, se tornando uma função com um único ponto de mínimo à medida que o campo magnético varia. A Figura (a) representa a molécula de Fe8 com um campo magnético de 0,4 T; na figura (b) o campo é de 1,6 T; na figura (c) o campo é de 2,4 T e na figura (d) foi aplicado um campo de 4,4 T na molécula. Uma observação importante é que o campo de 4,4 T é o campo de saturação, ou seja, é o campo para o qual todos os níveis de energia que estavam no poço mais raso (no caso em $\theta = \pi$) foram deslocados para o único poço da função potencial (em $\theta = 0$), o que significa que a direção de orientação do momento magnético da molécula fica no entorno da direção que o campo magnético externo foi aplicado.

Dessa forma, como dissemos anteriormente que o campo externo provoca um deslocamento nos níveis de energia, haverá valores para o campo em que os níveis de energia do poço mais raso formarão pares com níveis mais excitados do poço que afunda, fato este que podemos verificar através da representação gráfica da figura 2.4 onde consideramos apenas os dois níveis mais baixos de cada poço.

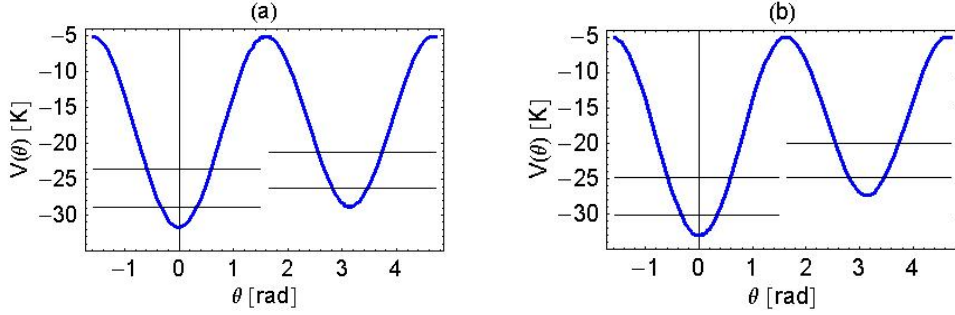


Figura 2.4: A figura acima mostra o primeiro pareamento do nível de energia mais baixo do poço em $\theta = \pi$ com o primeiro estado excitado do poço em $\theta = 0$. Na figura (a) o campo magnético aplicado tem metade da intensidade necessária para aquele primeiro pareamento de níveis. Observamos na figura apenas o comportamento dos dois níveis de energia mais baixos de cada poço da função potencial. Na figura (b) vemos que ao aplicarmos o campo magnético ($H_{\parallel} = 0,2018175$) que provoca aquele primeiro pareamento de níveis, o estado fundamental do poço em $\theta = 0$ fica sem nenhum correspondente no poço em $\theta = \pi$, enquanto ocorre a identificação em energia entre o primeiro estado excitado do poço em $\theta = 0$ com o estado fundamental em $\theta = \pi$.

Com o objetivo de encontrar o valor do campo externo que produz o pareamento de níveis exibido pela figura 2.4 vamos continuar com o mesmo espírito da sessão anterior, embora isto não seja essencial, que é buscar expressões analíticas, mesmo que aproximadas. Neste sentido, vamos constatar a utilidade da aproximação harmônica para a obtenção da propriedade de pareamento de níveis. Assim, vamos, primeiramente, calcular o valor da energia do estado fundamental do poço em $\theta = 0$ considerando agora que existe um campo externo aplicado na molécula. Lembrando que

$$\mathcal{E}_0^{\theta=0} \approx \mathcal{E}_{min}^{\theta=0} + \frac{\omega}{2},$$

onde ω é a frequência associada ao fundo do poço e levando em conta agora o termo

do campo externo na massa efetiva e no potencial, temos

$$\begin{aligned}\omega(H_{\parallel}) &= \sqrt{\frac{1}{\mathcal{M}(0)} \frac{d^2V}{d\theta^2} \Big|_{\theta=0}} \\ &= \sqrt{(\alpha + \beta H_{\parallel})(\gamma + \delta H_{\parallel})},\end{aligned}$$

onde $\alpha = 2(D + E)$, $\beta = g\mu_B j^{-1}$, $\gamma = 2(D - E)j(j + 1)$ e $\delta = \sqrt{j(j + 1)}g\mu_B$. Então, à medida que o campo externo varia, o estado fundamental, na aproximação harmônica, é expresso por

$$\mathcal{E}_0^{\theta=0} = -Dj(j + 1) - \delta H_{\parallel} + \frac{\sqrt{(\alpha + \beta H_{\parallel})(\gamma + \delta H_{\parallel})}}{2}. \quad (2.24)$$

Utilizando quatro valores para o campo paralelo, encontramos os seguintes valores para o estado fundamental em $\theta = 0$

$H_{\parallel}$ (T)	$\mathcal{E}_0^{\theta=0}$ (K)	$\mathcal{E}_{ref}^{\theta=0}$ (K)	desvio
0	-27,4064	-27,5409	0,5%
0,05	-28,0822	-28,2182	0,5%
0,10	-28,7581	-28,8954	0,5%
0,20	-30,1098	-30,2500	0,5%

Tabela 2.3: Valores do estado fundamental de energia, considerando a variação do campo magnético em múltiplos de 0,05 T até 0,2 T, calculados através da aproximação harmônica e para os valores de referência para o mesmo estado de energia. Na última coluna foi calculado o desvio relativo entre os valores obtidos.

Observando os valores de energia obtidos pela aproximação e comparando com os de referência, eles nos sugerem fortemente que a aproximação harmônica para o potencial ainda é válida para campos fracos. Ademais, o estado fundamental de energia, tanto da aproximação quanto do valor de referência, varia proporcionalmente à intensidade do campo magnético pois o desvio permanece quase constante. Assim, podemos considerar que esses dados indicam que para pequenos valores do campo magnético externo o nível de energia do estado mais baixo modifica-se linearmente com a variação do campo magnético externo. Verificando que essa linearidade ocorre no estado fundamental e no primeiro estado excitado de energia podemos concluir que a separação em energia deste dubleto de níveis também terá uma dependência

linear com o campo magnético externo. Dessa forma, vamos agora mostrar que tal afirmação é válida para os níveis de energia, e conseqüentemente para o desdobramento dos níveis de energia. Para isto consideremos inicialmente apenas o termo da raiz quadrada da energia do estado fundamental em $\theta = 0$, expressão (2.24),

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{(\alpha + \beta H_{\parallel})(\gamma + \delta H_{\parallel})} \\ &= \sqrt{\alpha\gamma} \sqrt{1 + \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{\alpha\gamma} H_{\parallel} + \frac{\beta\delta}{\alpha\gamma} H_{\parallel}^2}. \end{aligned}$$

Pela análise dos termos

$$\frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{\alpha\gamma} \approx 0,48893 \text{ T}^{-1}$$

e

$$\frac{\beta\delta}{\alpha\gamma} \approx 0,05852 \text{ T}^{-1},$$

podemos desprezar, quando $H_{\parallel}$ é pequeno ($H_{\parallel} < 1 \text{ T}$), o termo quadrático do campo paralelo e assim obtemos a expressão

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{\alpha\gamma} \sqrt{1 + \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{\alpha\gamma} H_{\parallel}} \\ &\approx \sqrt{\alpha\gamma} \left(1 + \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{2\alpha\gamma} H_{\parallel} \right), \end{aligned}$$

a qual, substituindo na expressão para o nível de energia do estado fundamental, dá

$$\mathcal{E}_0^{cam\text{po}fraco} = -Dj(j+1) + \frac{\sqrt{\alpha\gamma}}{2} - \left(\delta - \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{4\sqrt{\alpha\gamma}} \right) H_{\parallel}. \quad (2.25)$$

De maneira semelhante, podemos calcular o valor da energia do estado fundamental em $\theta = \pi$ e, desta forma, obter a separação em energia desses níveis com dependência linear em $H_{\parallel}$

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}^{cam\text{po}fraco} &= \mathcal{E}_0^{cam\text{po}fraco} - \mathcal{E}_{\pi}^{cam\text{po}fraco} \\ &= 2 \left(\delta - \frac{\beta\gamma + \alpha\delta}{4\sqrt{\alpha\gamma}} \right) H_{\parallel}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Continuando com a aproximação harmônica, vamos encontrar uma expressão analítica que revele o valor do campo que provoca o pareamento do estado fundamental do poço em $\theta = \pi$ com o primeiro estado excitado do poço em $\theta = 0$. Assim,

vamos adotar o mesmo procedimento que usamos no cálculo do estado fundamental em $\theta = 0$ para o estado fundamental em $\theta = \pi$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_0^{\theta=\pi} &= \mathcal{E}_{min}^{\theta=\pi} + \frac{\omega}{2} \\ &= -Dj(j+1) + \delta H_{\parallel} + \frac{\sqrt{(\alpha - \beta H_{\parallel})(\gamma - \delta H_{\parallel})}}{2},\end{aligned}$$

e para o primeiro estado excitado do poço em $\theta = 0$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_1^{\theta=0} &= \mathcal{E}_{min}^{\theta=0} + \frac{3\omega}{2} \\ &= -Dj(j+1) - \delta H_{\parallel} + \frac{3\sqrt{(\alpha + \beta H_{\parallel})(\gamma + \delta H_{\parallel})}}{2}.\end{aligned}$$

Para encontrar o campo de pareamento devemos impor

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_1^{\theta=0} &= \mathcal{E}_0^{\theta=\pi} \\ \Rightarrow 2\delta H_{\parallel} &= \frac{\sqrt{(\alpha - \beta H_{\parallel})(\gamma - \delta H_{\parallel})}}{2} - \frac{3\sqrt{(\alpha + \beta H_{\parallel})(\gamma + \delta H_{\parallel})}}{2}.\end{aligned}$$

Considerando a aproximação para campos fracos, podemos desprezar os termos de segunda ordem no campo $H_{\parallel}$ e assim encontramos uma expressão analítica para o campo de pareamento

$$H_{\parallel} = \frac{1}{2\delta\sqrt{\alpha\delta} - (\alpha\delta + \beta\gamma)}. \quad (2.27)$$

Esta expressão nos leva ao valor de $H_{\parallel} \approx 0,2239$ T para o campo magnético externo, enquanto que o valor que resulta na coincidência dos níveis de energia de referência é $H_{\parallel}^r \approx 0,20182$, o que representa um desvio de cerca de 11%. O valor experimental reportado do campo magnético que produz o ajuste dos níveis é $H_{\parallel}^{exp} \approx 0,22$ T [21] e quando o comparamos com o valor obtido através dessa aproximação verificamos que nossa aproximação tem uma acuracidade boa, apresentando um desvio de apenas 2% do valor experimental, embora este bom acordo seja meramente casual. A proposta utilizada também é muito útil aqui visto que consideramos uma expressão aproximada desde o início para encontrar os níveis de energia e, em seguida, realizamos outra aproximação para o cálculo do campo magnético externo.

Através do gráfico da figura 2.5, podemos verificar que a massa efetiva tem sua curva muito parecida com a da função potencial. Quando não há campo externo, os

pontos de mínimo, assim como os pontos de máximo, coincidem com os pontos de mínimo e máximo da função potencial. Também observamos através daquele gráfico que a massa efetiva não impede qualquer um dos níveis de energia de tunelar, pois caso tal fato ocorresse teríamos a curva da massa efetiva tendendo ao infinito em alguns pontos de extremo. Já na presença de um campo externo aplicado à molécula a massa efetiva começa a crescer proporcionalmente ao aumento da intensidade deste campo e deslocar seus poços, inicialmente da mesma maneira que ocorre na função potencial, como podemos constatar através da figura 2.5.

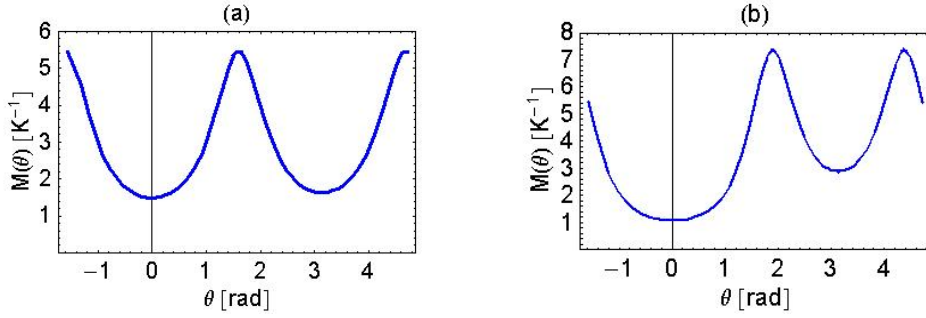


Figura 2.5: As figuras mostram o comportamento da massa efetiva com a aplicação de um campo externo. Na figura (a) observamos que a aplicação de um campo com intensidade $H_{\parallel} = 0,22$ T provoca um leve deslocamento de um dos poços da mesma forma que na função potencial. Na figura (b) a molécula é submetida a um campo maior ($H_{\parallel} = 2,2$ T) e observamos que o deslocamento dos poços acentua-se na função massa efetiva.

Essa observação nos permite dizer que o tunelamento de níveis de energia associado à orientação do momento angular da molécula pode ocorrer em qualquer região do intervalo $[-\pi/2, 3\pi/2]$.

Além desta observação, deve-se notar que a massa efetiva também carrega informação do campo limite do pareamento de níveis que ocorre na molécula de Fe8, como podemos verificar pela divergência em alguns pontos da figura 2.6.

Portanto, encontramos também uma estimativa para este campo limite através de uma análise do inverso da expressão que representa a massa efetiva (em outras palavras, analisaremos a inércia), equação (2.22).

Sabendo que, no sistema de spins com $j = 10$, temos $2j+1 = 21$ estados possíveis, temos que o nível no estado fundamental do poço de potencial que vai ficando mais raso pode fazer 20 pareamentos. Após o último pareamento ocorre uma saturação

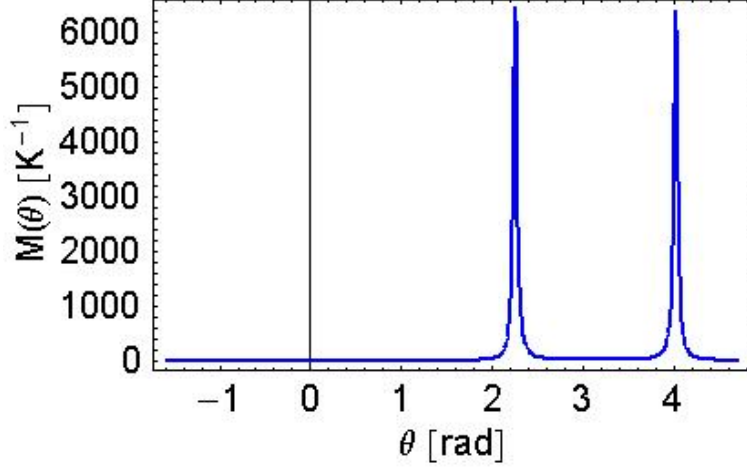


Figura 2.6: Massa efetiva para $H_{\parallel} = 4.32$ T; campo magnético que está próximo do campo de saturação. Ao contrário do que ocorre com a função potencial, a massa efetiva apresenta valores que tendem ao infinito. Essa interpretação também é compatível com a proposta que considera a orientação do momento magnético apontando no entorno na direção do campo magnético externo, pois, pela figura acima, a massa ser muito grande significa ser necessária muita energia para tirar a direção de orientação do momento magnético da direção do campo externo

do campo magnético, o qual chamaremos de campo limite de saturação $H_{\parallel}^{ls}$. Para encontrar tal campo, procuramos os valores que anulam a função inércia, ou seja, provocam divergências na massa efetiva

$$2(D - E) \cos^2 \theta + \frac{g\mu_B}{j} H_{\parallel} \cos \theta + 4E = 0.$$

Considerando $\cos \theta$ como variável, podemos obter suas raízes através da seguinte expressão

$$\cos \theta = \frac{-\frac{g\mu_B H_{\parallel}}{j} \pm \sqrt{\left(\frac{g\mu_B H_{\parallel}}{j}\right)^2 - 32E(D - E)}}{4(D - E)}. \quad (2.28)$$

Sabemos que para existirem raízes reais na expressão (2.28) o discriminante da equação de segundo grau deve satisfazer a condição de ser positivo ou igual a zero. Assim, calculamos o valor que anula aquele discriminante, ou seja,

$$\sqrt{\left(\frac{g\mu_B H_{\parallel}}{j}\right)^2 - 32E(D - E)} = 0,$$

obtemos o campo magnético limite – intensidade do campo magnético paralelo ao eixo-fácil que separa dois regimes na molécula: intensidades do campo magnético abaixo do valor do campo limite, no qual pode ocorrer pareamentos de níveis de energia, e intensidades do campo magnético acima do valor do campo limite, no qual não há mais pareamento de níveis na molécula – isolando $H_{\parallel}$ na expressão do discriminante

$$H_{\parallel}^{ls} = \frac{4j}{g\mu_B} \sqrt{2E(D - E)} \approx 4,32 \text{ T}. \quad (2.29)$$

Como podemos ter $2j = 20$ pareamentos, dividimos a expressão obtida para o campo limite por $2j$ e assim encontramos através da expressão acima o valor do campo cujos múltiplos dão pareamentos

$$H_{\parallel} = \frac{H_{\parallel}^{ls}}{2j} = \frac{2}{g\mu_B} \sqrt{2E(D - E)} \approx 0,216 \text{ T},$$

que também está em bom acordo com o dado experimental, com o valor obtido do cálculo de referência e também com o valor obtido pelo estudo do potencial.

Capítulo 3

A descrição da molécula magnética de Fe8 via formalismo de espaço de fase quântico

Um espaço de fase quântico finito e discreto pode ser estabelecido a partir de uma base de operadores proposta por Schwinger construída em um espaço de estados de dimensão finita. Utilizando transformações do tipo Weyl-Wigner [61] podemos estudar algumas propriedades quânticas de sistemas físicos através da análise das funções de Wigner ou Husimi construídas neste espaço de fase discreto [38, 48, 49]. Devido a propriedades do espaço de estados que adotamos, estas funções são descritas por um par de variáveis discretas complementares, que são associadas a um único grau de liberdade. O conjunto finito de valores originados pelo par de variáveis constitui a rede que representa o espaço de fase quântico finito e discreto. Neste capítulo, vamos mostrar que este formalismo permite descrever algumas características de moléculas magnéticas, como, por exemplo, o tunelamento de spin, em particular na molécula de Fe8. Veremos que esta abordagem permite considerarmos a aplicação de campos magnéticos externos, tanto na direção paralela quanto na direção transversa ao eixo de anisotropia da molécula de Fe8.

3.1 Formalismo

Espaços de fase quânticos para variáveis contínuas [61] são ferramentas bem exploradas para o estudo de aspectos quânticos como a descrição de estados não-clássicos e de valores esperados de alguns sistemas físicos. Nesta seção vamos apresentar as principais propriedades de um espaço de fase quântico estendido para sua versão que descreve um sistema físico, como a orientação do momento magnético da molécula de Fe8 apresentada no capítulo anterior, descrito por um espaço de estados de dimensão finita [38, 39]. Neste sentido, vamos inicialmente apresentar o procedimento adotado revisando as principais propriedades da construção deste espaço de fase de dimensão finita .

Consideremos, então, que para uma descrição completa do sistema físico caracterizado por um espaço de estados de dimensão N seja necessário um conjunto completo de N^2 operadores associados a tal sistema. Para construir aquele conjunto de operadores que seja uma base no espaço dos operadores correspondente podemos adotar o formalismo proposto por Schwinger [62].

Com esta perspectiva, consideremos que um operador unitário $\mathbf{V}$ atua ciclicamente num conjunto ortonormal e finito de N vetores, $\{|u_k\rangle\}$, como

$$\mathbf{V} |u_k\rangle = |u_{k-1}\rangle, \quad k = 1, \dots, N, \quad (3.1)$$

e que, por sua vez, satisfaz a equação de autovalores

$$\mathbf{V} |v_l\rangle = v_l |v_l\rangle, \quad (3.2)$$

onde $v_l = \exp(2\pi i \frac{l}{N})$ são as l -ésimas raízes da unidade e $|v_l\rangle$ são seus autovetores.

Schwinger mostrou também que existe um outro operador unitário $\mathbf{U}$ que atua ciclicamente nos auto-estados do operador $\mathbf{V}$, ou seja,

$$\mathbf{U} |v_l\rangle = |v_{l+1}\rangle, \quad l = 1, \dots, N. \quad (3.3)$$

Similarmente ao operador $\mathbf{V}$, o operador $\mathbf{U}$ satisfaz a seguinte equação de autovalores

$$\mathbf{U} |\tilde{u}_k\rangle = u_k |\tilde{u}_k\rangle, \quad (3.4)$$

na qual $u_k = \exp(2\pi i \frac{k}{N})$ são as k -ésimas raízes da unidade e o conjunto de auto-estados $\{|\tilde{u}_k\rangle\}$ coincide com a base de estados $\{|u_k\rangle\}$ que o operador $\mathbf{V}$ desloca ciclicamente.

Através destes resultados, podemos verificar a relação de Fourier entre os dois conjuntos de auto-estados

$$\langle u_k | v_l \rangle = N^{-\frac{1}{2}} \exp \left(2\pi i \frac{kl}{N} \right). \quad (3.5)$$

Dessa forma, com o uso das propriedades acima, pode-se construir o conjunto dos N^2 operadores, necessários à abordagem de espaço de fase discreto, através do produto dos operadores unitários $\mathbf{V}$ e $\mathbf{U}$, isto é,

$$\mathbf{S}(k, l) = \frac{\mathbf{U}^k \mathbf{V}^l}{\sqrt{N}} \exp \left(i\pi \frac{kl}{N} \right), \quad k, l = 0, \dots, N-1. \quad (3.6)$$

Este conjunto de operadores constitui a base $\mathbf{S}(k, l)$, associada ao sistema físico com espaço de estados de dimensão N e é conhecida como base simetrizada de Schwinger [64].

Usando uma extensão do procedimento de transformação de Weyl-Wigner, ou seja, similar ao do contínuo [61], podemos representar qualquer operador, que atua em um espaço de dimensão finita, como uma função de duas variáveis inteiras [38, 39] de um espaço de dimensão N^2 que chamaremos de espaço de fase discreto e finito. Com esta transformada de Weyl-Wigner discreta, a ser apresentada a seguir, podemos estudar as características do sistema físico de interesse através do conjunto das funções de duas variáveis associadas a observáveis físicos, as quais são obtidas pelo processo de mapeamento dos operadores correspondentes. Dessa forma, a transformada de Weyl-Wigner discreta de um operador $\mathbf{O}$ que o leva na correspondente função que o representa no espaço de fase discreto é obtida pela operação do traço entre o operador de interesse e uma base do espaço de fase finito e discreto [38, 39], ou seja,

$$O(m, n) = \text{Tr} \left[\mathbf{T}^{(s)\dagger}(m, n) \mathbf{O} \right], \quad (3.7)$$

onde

$$\mathbf{T}^{(s)}(m, n) = \sum_{k, l=-\ell}^{\ell} e^{[i\pi\phi(k, l; N) - \frac{2\pi i}{N}(km + ln)]} \frac{\mathbf{S}^{(s)}(k, l)}{\sqrt{N}}. \quad (3.8)$$

é a base de operadores módulo N s-parametrizada com $\ell = (N-1)/2$ que usaremos daqui por diante. Esta base, $\mathbf{T}^{(s)}(m, n)$, é uma extensão da base de operadores $\mathbf{S}(k, l)$, onde a fase $\phi(k, l; N)$ é a função que preserva a invariância mod(N) no

espaço de fase discreto [64], e é definida através de uma transformada de Fourier discreta da base de operadores s-parametrizada que é originada a partir da base de operadores simetrizada proposta por Schwinger, expressão (3.6) [51, 53],

$$\mathbf{S}^{(s)}(k, l) = [K(k, l)]^{-s} \mathbf{S}(k, l), \quad (3.9)$$

onde $K(k, l)$ é uma função expressa em termos de produtos das funções theta de Jacobi

$$\begin{aligned} K(k, l) = & \{2 [\vartheta_3(0|ia)\vartheta_3(0|4ia) \\ & + \vartheta_4(0|ia)\vartheta_2(0|4ia)]\}^{-1} \left\{ \vartheta_3(\pi ak|ia)\vartheta_3(\pi al|ia) \right. \\ & + \vartheta_3(\pi ak|ia)\vartheta_4(\pi al|ia)e^{(i\pi k)} \\ & + \vartheta_4(\pi ak|ia)\vartheta_3(\pi al|ia)e^{(i\pi l)} \\ & \left. + \vartheta_4(\pi ak|ia)\vartheta_4(\pi al|ia)e^{[i\pi(k+l+N)]} \right\}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde $a = (2N)^{-1}$. O parâmetro s que aparece na expressão (3.10) está limitado ao intervalo $|s| \leq 1$ e para os valores 0, -1 ou 1 obtemos o mapeamento, respectivamente, das funções discretas de Wigner, Husimi ou Glauber-Sudarshan, se considerarmos o operador densidade, ou seja, $\mathbf{O} = \rho$.

Consideremos agora o caso particular em que obtemos a função de Wigner discreta para o operador densidade, ou seja, assumimos na base invariante s-parametrizada o valor $s = 0$. Assim, podemos listar algumas propriedades úteis desta base particular, $\mathbf{T}^{(0)}(m, n)$,

- a) $\text{Tr}[\mathbf{T}^{(0)}(m, n)] = 1$,
- b) $\text{Tr}[\mathbf{T}^{(0)}(m, n) \mathbf{T}^{(0)}(r, s)] = N \delta_{m,r}^{[N]} \delta_{n,s}^{[N]}$,
- c) $\text{Tr}[\mathbf{T}^{(0)}(m, n) \mathbf{T}^{(0)}(u, v) \mathbf{T}^{(0)}(r, s)] = \sum_{a,b,c,d} \frac{\exp\left[\frac{i\pi}{N}(bc-ad)\right]}{N^2} \times$
 $\exp\left\{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m) + b(v-n) + c(u-r) + d(v-s)]\right\} e^{\left[\frac{i\pi}{N}\Phi(a,b,c,d;N)\right]},$

onde a fase $\Phi(a, b, c, d; N)$ é a função que extrai o mod(N) quando temos um produto de dois operadores. Podemos utilizar a propriedade (c) para realizar o mapeamento do comutador de dois operadores $\mathbf{O}_1$ e $\mathbf{O}_2$, ou seja,

$$\begin{aligned} ([\mathbf{O}_1, \mathbf{O}_2])(u, v) = & 2i \sum_{m,n,r,s} \sum_{a,b,c,d} \Gamma(m, n, r, s, a, b, c, d, u, v; N) \\ & \times \sin\left[\frac{i\pi}{N}(bc-ad)\right], \end{aligned}$$

onde

$$\Gamma(m, n, r, s, a, b, c, d, u, v; N) = \frac{O_1(m, n) O_2(r, s)}{N^4} \exp \left[\frac{i\pi}{N} \Phi(a, b, c, d; N) \right] \times$$

$$\exp \left\{ \frac{2\pi i}{N} [a(u-m) + b(v-n) + c(u-r) + d(v-s)] \right\}$$

e $O_1(m, n)$ e $O_2(r, s)$ são, respectivamente, as transformadas de Weyl-Wigner discretas dos operadores $\mathbf{O}_1$ e $\mathbf{O}_2$.

Agora, podemos descrever a evolução temporal de um sistema físico pela equação de von Neumann-Liouville do operador densidade ρ quando o hamiltoniano não depende explicitamente do tempo (com $\hbar = 1$ daqui por diante),

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho = [\mathbf{H}, \rho].$$

Considerando a equação de von Neumann-Liouville e com o auxílio da expressão mapeada encontrada para o comutador de dois operadores, obtemos a equação no espaço de fase quântico discreto, que é dada por

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{W}(u, v; t) = \sum_{r, s=-\ell}^{\ell} \mathcal{L}(u, v, r, s) \mathcal{W}(r, s; t), \quad (3.11)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(u, v, r, s) &= 2i \sum_{m, n, a, b, c, d=-\ell}^{\ell} \frac{h(m, n)}{N^4} \\ &\times \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{[i\pi \Phi(a, b, c, d; N)]} \\ &\times e^{\left\{ \frac{2\pi i}{N} [a(u-m) + b(v-n) + c(u-r) + d(v-s)] \right\}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

é identificada como a expressão mapeada do liouvilliano do sistema, $h(m, n)$ é a transformada de Weyl-Wigner discreta do hamiltoniano do sistema físico de interesse, que consideraremos como sendo independente do tempo e a fase $\Phi(a, b, c, d; N)$ preserva a invariância mod(N). Considerando o caso em que $s = 0$, ou seja, o mapeado do operador densidade é a função de Wigner discreta, $\mathcal{W}(u, v; t)$, e que podemos expressar a equação do operador densidade em forma de uma expansão em série,

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho(t_0) - i(t - t_0) [\mathbf{H}, \rho(t_0)] \\ &+ i^2 \frac{(t - t_0)^2}{2!} [\mathbf{H}, [\mathbf{H}, \rho(t_0)]] - \dots, \end{aligned} \quad (3.13)$$

podemos, analogamente, expressar a equação que governa a dinâmica do sistema físico no espaço de fase discreto em série

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(u, v; t) &= \sum_{r, s=-\ell}^{\ell} \mathcal{W}(r, s; t_0) \left\{ \delta_{r,u}^{[N]} \delta_{s,v}^{[N]} \right. \\ &\quad + (-i)(t - t_0) \mathcal{L}(u, v, r, s) + \frac{(-i)^2 (t - t_0)^2}{2!} \\ &\quad \times \sum_{x, y=-\ell}^{\ell} \mathcal{L}(u, v, x, y) \mathcal{L}(x, y, r, s) + \dots \left. \right\}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde $\mathcal{W}(u, v; t)$ é a solução para qualquer instante de tempo t da equação de von Neumann-Liouville para a função de Wigner. Podemos observar que o termo entre as chaves da expressão (3.14) é o propagador temporal que leva a função de Wigner inicial, ou seja, dada em $t = 0$, na função de Wigner dada em um instante t qualquer. Convém notar também que a expressão (3.14) é composta de somas, em todo o espaço, de produtos matriciais das funções liouvillianas. Dessa forma, sob o ponto de vista numérico, para efetuarmos a propagação temporal do sistema físico é necessário calcularmos as matrizes liouvillianas e termos a função de Wigner no tempo inicial, isto é, em $t = 0$.

No que se refere à função mapeada do operador densidade, se considerarmos o parâmetro $s = -1$ na expressão (3.9) obtemos a função de Husimi discreta. Podemos, alternativamente, partindo diretamente da função de Wigner discreta, $\mathcal{W}(u, v; t)$, estabelecer a correspondente função de Husimi discreta [53] através do mapeamento

$$\mathcal{H}(m, n) = \sum_{m', n'=-\ell}^{\ell} E(m' - m, n' - n) \mathcal{W}(m', n'),$$

onde $E(m' - m, n' - n)$ é a função que realiza essa transformação e é dada por

$$E(m' - m, n' - n) = \text{Tr} [\mathbf{T}^{(0)}(m, n) \mathbf{T}^{(-1)}(m', n')].$$

Um ponto operacionalmente importante a ser ressaltado é que ao realizarmos a evolução temporal do estado de um sistema físico utilizando a função de Wigner discreta, também obtemos, por meio da transformação mencionada, a função de Husimi. Como a função de Husimi é uma distribuição de probabilidade legítima, espera-se que, sob o ponto de vista operacional e gráfico, ela apresente o comportamento do sistema físico com maior clareza, a menos que possíveis oscilações observadas na função de Wigner representem aspectos cinemáticos essenciais.

3.2 A molécula de Fe8

Neste capítulo, vamos reconsiderar todas as propriedades da molécula de Fe8 apresentadas no capítulo anterior e também o hamiltoniano fenomenológico lá apresentado. Adicionalmente, faz-se necessário introduzir o termo que descreve a aplicação de um campo magnético transverso (perpendicular ao eixo-fácil da molécula) independente do campo magnético na direção paralela, que faz um ângulo α com relação ao eixo x , no hamiltoniano da expressão (2.9), o que resulta na seguinte expressão

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -D\mathbf{J}_z^2 + \frac{E}{2} (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) + g\mu_B H_{\parallel} \mathbf{J}_z \\ & + g\mu_B \cos \alpha H_{\perp} (\mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_-) + g\mu_B \sin \alpha H_{\perp} (\mathbf{J}_+ - \mathbf{J}_-). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Agora, para usarmos o formalismo de espaço de fase quântico discreto proposto para descrevermos a molécula de Fe8, a partir da expressão (3.15), é necessário estabelecer uma conexão entre a abordagem de espaço de fase quântico discreto e a descrição matemática que representa a molécula de Fe8, ou seja, o ponto chave para descrevermos a molécula de Fe8 no formalismo proposto é a identificação dos espaços de estados envolvidos. No nosso caso consideraremos, por exemplo,

$$|u_k\rangle \equiv |j, k\rangle \quad (3.16)$$

com os autovalores seguindo a prescrição proposta por Schwinger [62]

$$\mathbf{U} |u_k\rangle = \exp\left(2\pi i \frac{k}{N}\right) |u_k\rangle, \quad (3.17)$$

com $\mathbf{U}$ sendo o operador unitário mencionado na seção anterior e $|u_k\rangle$ seus auto-estados. Ademais, temos as propriedades costumeiras, a saber,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_z |j, k\rangle &= k |j, k\rangle, \\ \mathbf{J}^2 |j, k\rangle &= j(j+1) |j, k\rangle, \\ \mathbf{J}_{\pm} |j, k\rangle &= \sqrt{(j \mp k)(j \pm k + 1)} |j, k \pm 1\rangle, \end{aligned}$$

onde $-10 \leq k \leq 10$ já que $j = 10$ para o Fe8.

Portanto, a partir da identificação acima, temos que o espaço de estados do operador unitário $\mathbf{U}$ possui dimensão 21. Pela propriedade de complementariedade entre os conjuntos de operadores adotados na construção do espaço de fase finito

e discreto, a base $|v_l\rangle$, a do operador complementar $\mathbf{V}$, também é um espaço de estados de dimensão 21, ou seja, $-10 \leq l \leq 10$. Além da ortonormalidade desses estados temos, também, que eles são completos, ou seja, os dois conjuntos de estados constituem bases.

A escolha feita por nós na expressão (3.17) significa que a base $|u_k\rangle$ está associada ao momento angular. Como podemos obter a base de estados $|v_l\rangle$ através de uma transformada de Fourier discreta, expressão (3.5), sobre a base $|u_k\rangle$, temos que a interpretação física associada à base complementar $|v_l\rangle$ é a orientação do ângulo polar da direção do spin da molécula de Fe8.

Com o conteúdo cinemático básico apresentado para a descrição molécula de Fe8, podemos seguir com o formalismo proposto neste capítulo para descrever o comportamento quântico da orientação polar do spin da molécula calculando a expressão mapeada no espaço de fase quântico discreto do operador hamiltoniano da molécula de Fe8 (detalhes no apêndice B), expressão (3.15), que é dada por

$$\begin{aligned}
h(m, n) &= g\mu_b H_{\parallel} m - Dm^2 + EQ(m, n) \cos \frac{4\pi n}{N} \\
&+ \sum_{k, r=-10}^{10} \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}[r(m-k-\frac{1}{2})-n]}}{2N} \\
&\times g\mu_b H_{\perp} \sqrt{(j-k)(j+k+1)} (\cos \alpha + \sin \alpha) \\
&+ \sum_{k, r=-10}^{10} \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}[r(m-k+\frac{1}{2})-n]}}{2N} \\
&\times g\mu_b H_{\perp} \sqrt{(j+k)(j-k+1)} (\cos \alpha - \sin \alpha), \quad (3.18)
\end{aligned}$$

onde

$$Q(m, n) = \sqrt{(j+m)(j-m+1)(j-m)(j+m+1)}.$$

Seguindo com o procedimento de transformadas de Weyl-Wigner discretas, obtemos após um cálculo extenso, porém direto, a função liouvillianiana que descreve a dinâmica do grau de liberdade de interesse da molécula de Fe8 (detalhes do cálculo

no apêndice), que é dada pela expressão

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}(u, v, r, s) &= \frac{2i}{N^3} \sum_{m,a,c,d} \left(\left[-(g\mu_b H_{\parallel} m - Dm^2) \sin \left(\frac{\pi}{N} ad \right) \right. \right. \\
&\times e^{i\pi\Phi(a,0,c,d;N)} \\
&+ g\mu_b H_{\perp} \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \sin \left[\frac{\pi}{N} (c-ad) \right] \\
&\times e^{\frac{i\pi}{N}(a+2v)} e^{\frac{2i\pi}{N}c(r-a)} e^{i\pi\Phi(a,1,c,d;N)} \\
&- g\mu_b H_{\perp} \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \sin \left[\frac{\pi}{N} (c+ad) \right] \\
&\times e^{\frac{-i\pi}{N}(a+2v)} e^{\frac{2i\pi}{N}c(r-a)} e^{i\pi\Phi(a,-1,c,d;N)} \\
&+ \frac{Q(m,n)}{2} \left\{ \sin \left[\frac{\pi}{N} (2c-ad) \right] e^{\frac{4\pi i}{N}v} e^{i\pi\Phi(a,2,c,d;N)} \right. \\
&- \left. \sin \left[\frac{\pi}{N} (2c+ad) \right] e^{\frac{-4\pi i}{N}v} e^{i\pi\Phi(a,-2,c,d;N)} \right\} \\
&\times \left. e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+c(u-r)+d(v-s)]} \right). \tag{3.19}
\end{aligned}$$

Particularmente, tendo obtido a função de Wigner discreta – associada ao operador densidade – podemos calcular a evolução temporal do estado dado em $t = 0$ através da expressão (3.14). A escolha inicial da função de Wigner, em $t = 0$, pode ser feita de acordo com nossos propósitos, ou seja, podemos escolher aquela que apresenta algum aspecto relevante característico do grau de liberdade por nós estudado. Como um primeiro teste do nosso cenário, vamos adotar a função de Wigner associada a um estado puro, dado por

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|,$$

com $|\psi\rangle$ expressa em termos da base de estados do operador $\mathbf{U}$, expressão (3.17), e que também pode ser expressa pelos auto-estados do operador momento angular $\mathbf{J}^2$ e $\mathbf{J}_z$ devido ao vínculo adotado em (3.16), isto é,

$$|\psi\rangle = \sum_{l=-10}^{10} C_l |j, l\rangle.$$

Para este caso, a função de Wigner no espaço de fase discreto pode ser escrita como [63]

$$\mathcal{W}(m, n) = \frac{1}{N} \sum_{r,s=-10}^{10} \exp \left[\frac{2\pi i}{N} (mr + ns) \right] g(r, s), \tag{3.20}$$

onde

$$g(r, s) = \frac{1}{N} \sum_{k=-10}^{10} C_k C_{\{k+s\}}^* \exp \left[-\frac{2\pi i}{N} r \left(k + \frac{s}{2} \right) \right]$$

e o índice $\{k+s\}$ está associado à soma restrita ao intervalo finito, em outras palavras, $k_{\max} + 1 = k_{\min}$. Como podemos observar, uma vantagem de utilizar a função de Wigner desta forma é que podemos construí-la no espaço de fase discreto, expressão (3.20), diretamente através dos coeficientes C_l , que são provenientes da diagonalização do hamiltoniano na base de estados do momento angular $\{|j, k\rangle\}$. Essa escolha se deve à sua simplicidade. Construções mais elaboradas também podem ser consideradas, podendo mesmo envolver estados mistos para a construção do operador densidade.

3.2.1 O estado de ângulo localizado

Como um primeiro exemplo de aplicação e ilustração de uma situação física da molécula de Fe8 na descrição do espaço de fase discreto, vamos adotar, em $t = 0$, valores particulares para os ângulos θ e α que representam uma determinada direção do momento magnético e do campo transverso, respectivamente. Consideremos, também, os valores $H_{\parallel} = 0,01$ T e $H_{\perp} = 2,0$ T representando, respectivamente, as intensidades do campo magnético externo nas direções paralela e transversa, sendo o campo transverso, $H_{\perp}$, orientado a um ângulo de $\alpha = \pi/4$ com relação ao eixo x . O valor do ângulo polar, θ , em $t = 0$ é escolhido como sendo $\theta = 0$. O ângulo polar será representado no espaço de fase discreto pelo índice n que identifica valores específicos do ângulo polar θ no intervalo $-\pi \leq \theta \leq \pi$ através da expressão $\theta_n = \frac{\pi}{10}n$, com $-\pi \leq \theta_n \leq \pi$ e $-10 \leq n \leq 10$. Sabendo todos os dados para este caso particular, necessários à descrição da molécula de Fe8, podemos realizar a evolução temporal da função de Wigner e representá-la graficamente.

Embora a função de Wigner discreta não nos permita observar claramente o comportamento da direção do ângulo polar ao longo da evolução, podemos fazer uso das distribuições marginais, as distribuições de momento angular e a distribuição do ângulo polar, para observar com maior clareza o conteúdo físico que a função de Wigner discreta carrega. Através da função de Wigner discreta, podemos obter as distribuições marginais em qualquer instante do tempo realizando a operação traço

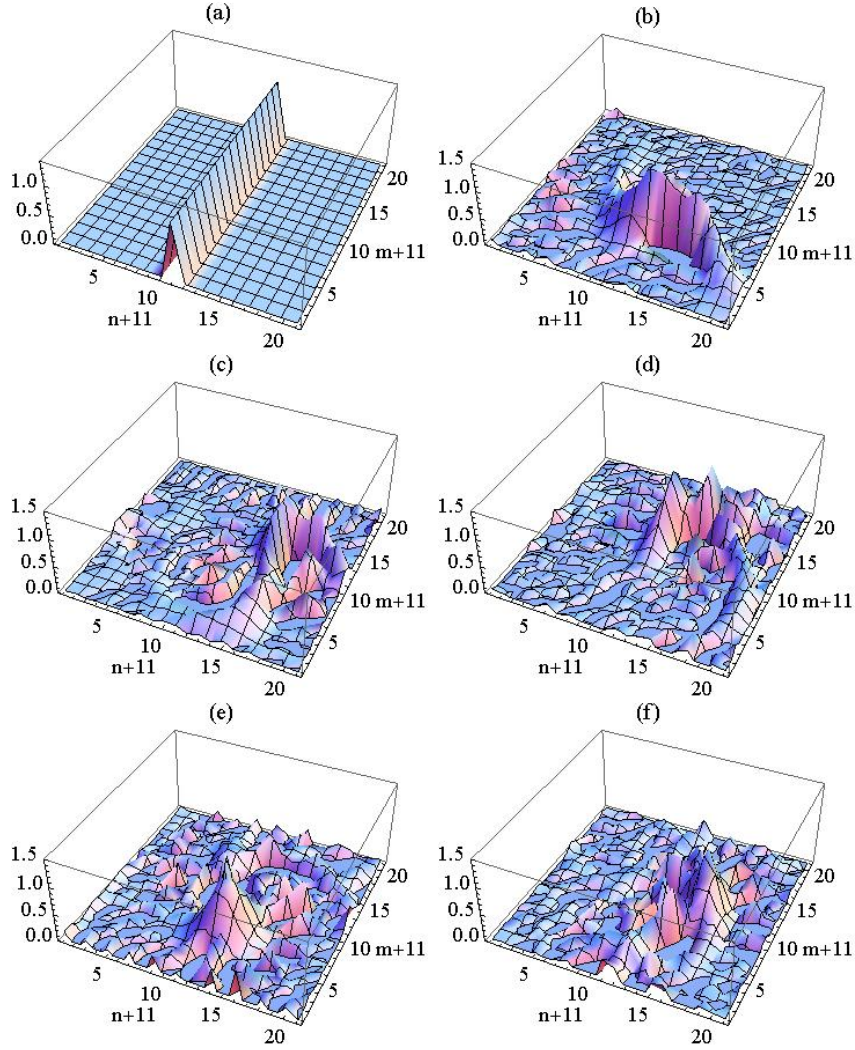


Figura 3.1: Evolução temporal da função de Wigner discreta calculada com passo no tempo de $\Delta t = 0,05 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$. Os campos magnéticos externos valem $H_{\parallel} = 0,01 \text{ T}$ e $H_{\perp} = 2,0 \text{ T}$ fazendo um ângulo de $\alpha = \pi/4$ com o eixo x . Os índices m e n correspondem, respectivamente, às variáveis discretas de momento angular e ângulo deslocadas 11 unidades de seus intervalos originais. A figura (a) corresponde à função de Wigner em $t = 0$. As figuras (b), (c), (d), (e) e (f) representam funções de Wigner para $\tau = 0,35 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, $0,7 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$ e $1,1 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, $1,5 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$ e $1,9 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$ respectivamente. Vale observar que as linhas servirão somente para guiar nossos olhos tanto nesta quanto nas próximas figuras.

na variável complementar a que queremos observar, ou seja,

$$J(m; t) = \sum_n \mathcal{W}(m, n; t) \quad (3.21)$$

é a distribuição marginal de momento angular, enquanto que

$$\Theta(n; t) = \sum_m \mathcal{W}(m, n; t) \quad (3.22)$$

é a distribuição marginal do ângulo polar.

A partir da expressão (3.22) podemos observar – através da distribuição marginal angular – a evolução temporal do ângulo polar inicialmente em $n = 0$.

Como podemos observar, a distribuição de probabilidade do ângulo polar em $t = 0$, localizada em $n = 0$, move-se inicialmente para a direita distribuindo a probabilidade predominantemente no intervalo positivo do ângulo. À medida em que o tempo passa, a probabilidade é espalhada sobre todo o intervalo angular $(-\pi, \pi)$, e em $\tau = 1,2 \, 2\pi \, \text{K}^{-1}$ um leve pico de contribuição em torno do ângulo inicial é recuperado. A dispersão desta distribuição de probabilidade nos indica que existe uma correlação entre ângulo e momento angular. Podemos reforçar esse argumento observando que a figura que descreve a evolução temporal da distribuição marginal em momento angular mostra, inicialmente, uma distribuição igualmente espalhada sobre todo o intervalo, que é obtida através da transformada de Fourier da função delta que representa a localização da direção do momento magnético (o que mostra a compatibilidade com a variável complementar ângulo, que inicialmente está localizada na origem).

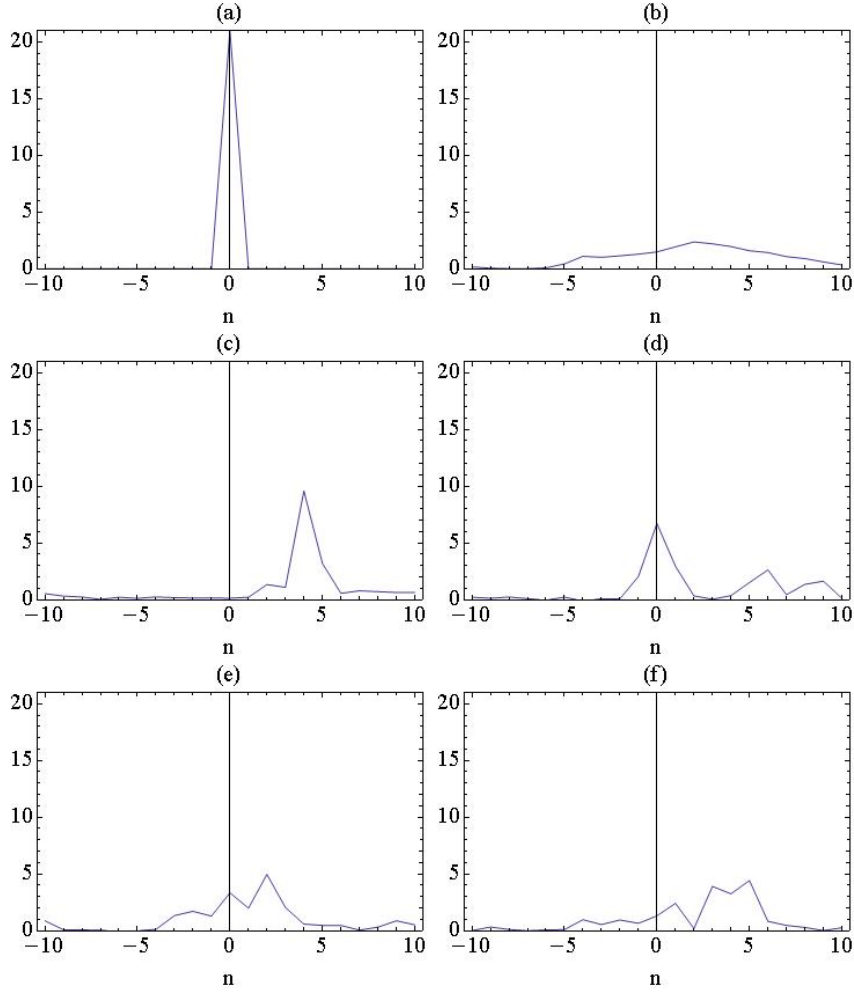


Figura 3.2: Distribuição marginal do ângulo polar nas mesmas condições iniciais que a função de Wigner discreta.

Agora, a partir da função de Wigner discreta podemos obter a função de Husimi discreta para o estado de ângulo localizado em $n = 0$, e para os mesmos valores do tempo obtemos a figura 3.4.

Apesar de toda informação física associada ao estado da molécula estar contida na função de Wigner discreta, em geral ela não exibe com clareza esse conteúdo físico; porém a função de Husimi discreta mostra o comportamento mais atenuado da evolução do estado que a função de Wigner, em outras palavras, a função de Husimi permite uma visualização mais clara da evolução do estado no espaço de fase discreto.

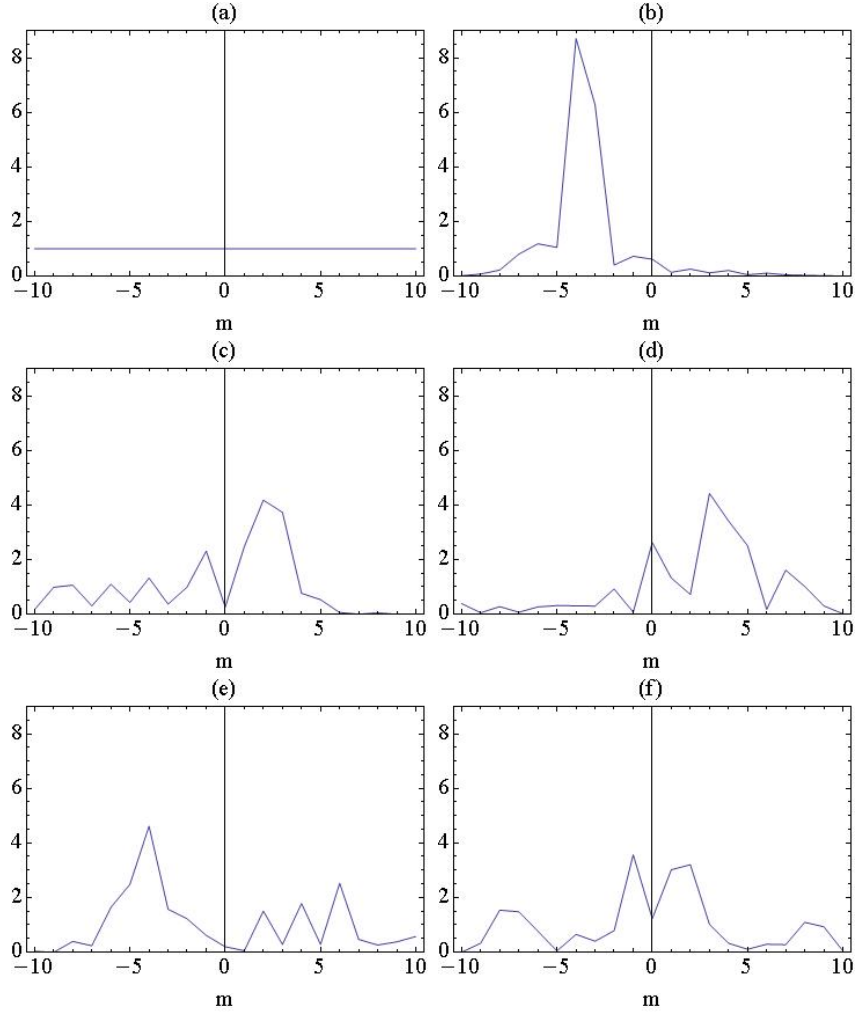


Figura 3.3: Distribuição marginal do momento angular nas mesmas condições iniciais que a função de Wigner discreta.

Neste caso particular podemos observar, através da função de Husimi discreta, que, após um tempo transiente, o pico da distribuição passa recorrentemente pelas mesmas regiões do setor do espaço de fase $\theta = [0, \pi]$. Esse comportamento "quasi-periódico" e a dispersão no espaço de fase deve-se ao campo magnético transversal aplicado no plano xy e às correlações quânticas entre as variáveis de ângulo e momento angular.

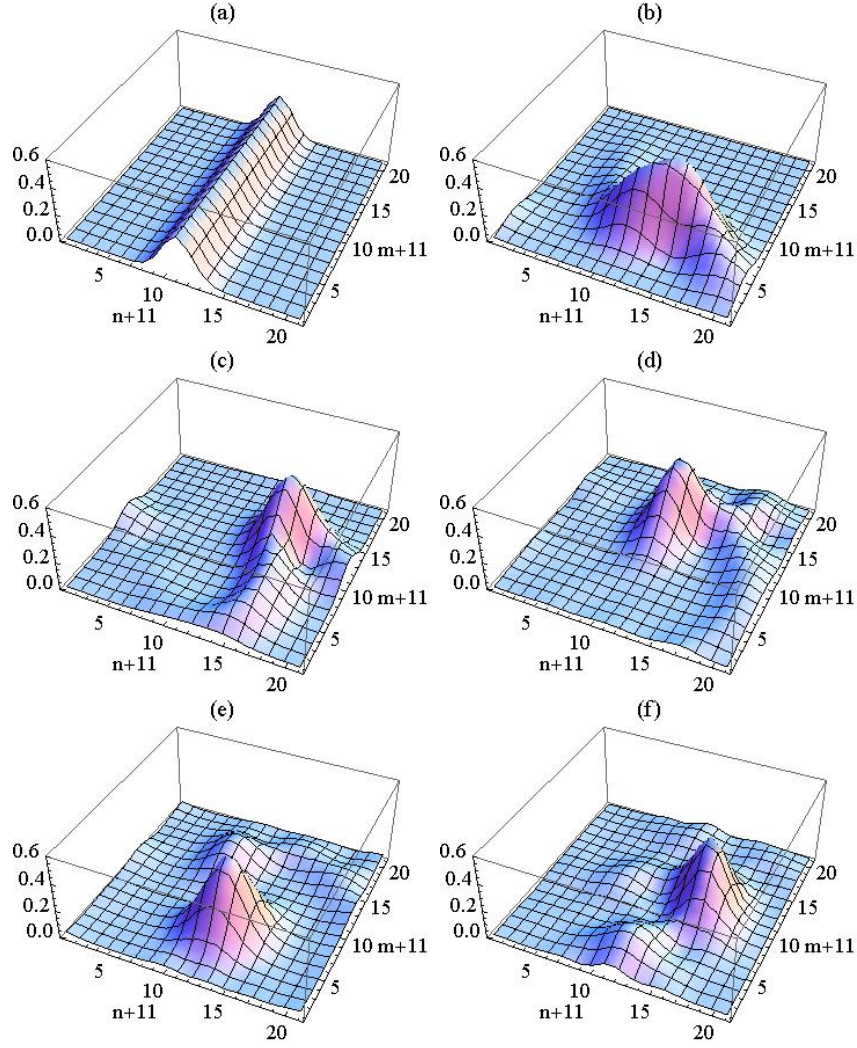


Figura 3.4: Evolução temporal da função de Husimi discreta com as mesmas condições iniciais utilizadas na função de Wigner discreta.

No intuito de buscarmos, ainda, exibir com clareza o comportamento da evolução temporal do estado do sistema e mostrar como o par ângulo e momento angular estão envolvidos no processo de evolução, nós exibimos as curvas de níveis da função de Husimi evoluída temporalmente, figura 3.5.

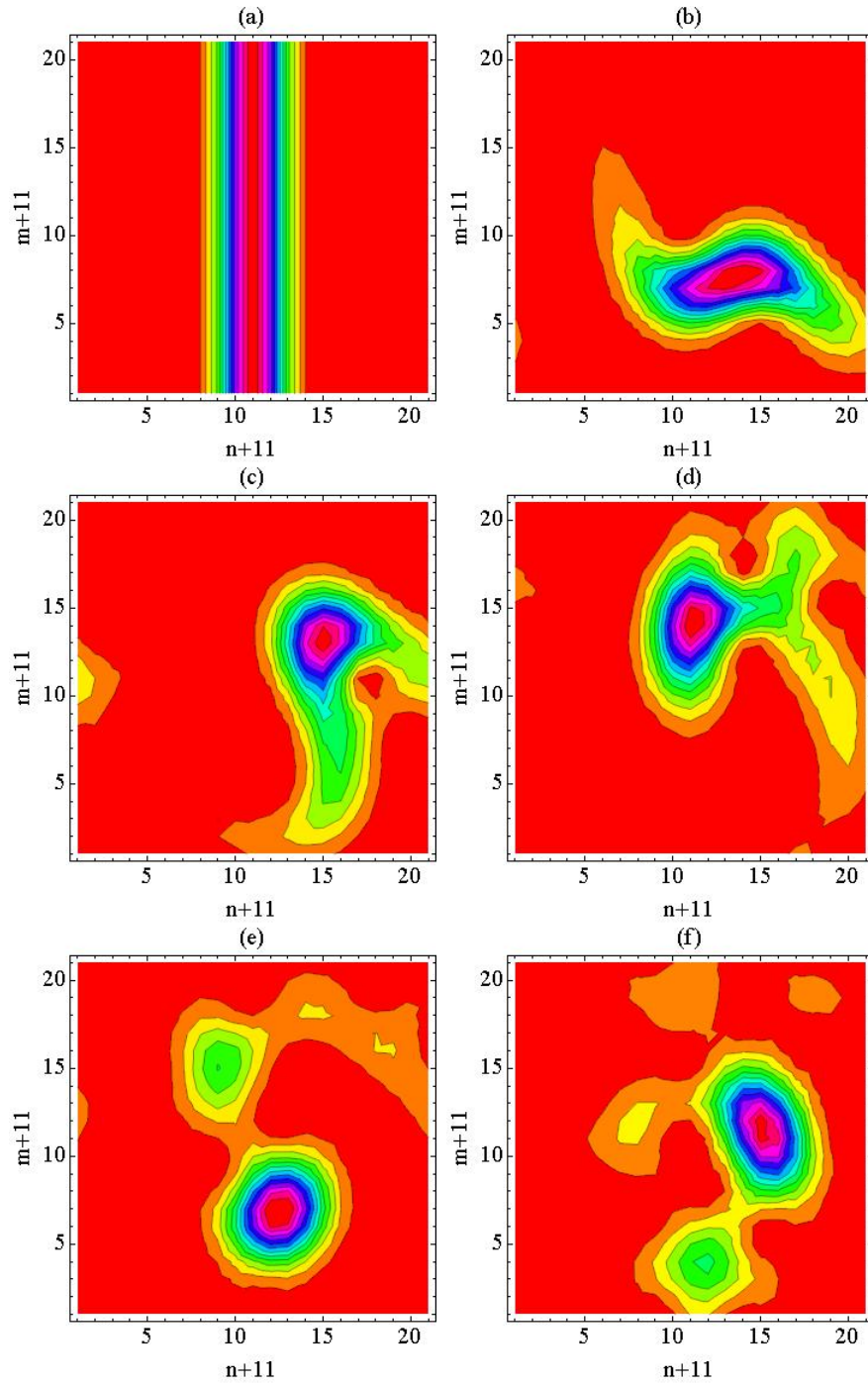


Figura 3.5: Evolução temporal das curvas de níveis da função de Husimi discreta com as mesmas condições iniciais.

Primeiramente, vemos que o pico em ângulo que está inicialmente igualmente distribuído sobre todas as componentes da região de momento angular espalha-se sobre toda a região de ângulo. Após um determinado tempo, um pico maior concentra-se no entorno de uma região angular e começa a percorrer uma mesma região da componente de momento angular do espaço de fase.

3.2.2 A combinação simétrica

Vamos estudar agora a combinação simétrica de um dubleto de níveis de energia, ou seja,

$$|\psi^s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k (C_k^i |u_k^i\rangle + C_k^j |u_k^j\rangle),$$

onde os índices i e j determinam quais são os auto-estados de energia da molécula de Fe8 que são usados para formar a combinação proposta. Vamos considerar para os nossos estudos o dubleto de energia mais baixo, isto é, o dubleto de energia formado pelo estado fundamental e pelo vizinho, o primeiro estado excitado. Tal escolha deve-se ao fato de que este dubleto da molécula de Fe8 é um bom candidato a constituir o dubleto associado ao tunelamento de spin. Ademais, sabemos que o hiato de energia do dubleto aumenta de acordo com a intensidade de um campo externo aplicado paralelamente ao eixo-fácil. Em particular, este estudo tem grande interesse quando aplicamos este campo magnético em múltiplos de 0,22 T, pois podemos observar o fenômeno de pareamento de níveis [32], como discutido anteriormente.

A partir dos estados que formam o dubleto de interesse podemos obter a função de Wigner discreta por meio da expressão (3.20) e propagá-la no tempo usando a série obtida em (3.14). Na figura a seguir, consideramos campos paralelo e transversal de intensidades $H_{\parallel} = 0,11$ T e $H_{\perp} = 0$ T, respectivamente, aplicados à molécula induzindo um alargamento do hiato de energia. Para esta configuração obtemos, pela diagonalização do hamiltoniano, os valores de referência $E_0 = -29,01745$ K e $E_1 = -26,06441$ K para os estados fundamental e excitado, respectivamente. Assim, o desdobramento de energia entre esses níveis é $\Delta E_{ref} = 2,95304$ K.

Podemos observar na figura (3.6), principalmente na região central de momento angular do espaço de fase, um comportamento denteado da função de Wigner. Esse comportamento deve-se aos efeitos de paridade associados à variável de momento angular. O ponto mais importante a se observar é que para $t \approx 2,15 \times 2\pi$ K⁻¹

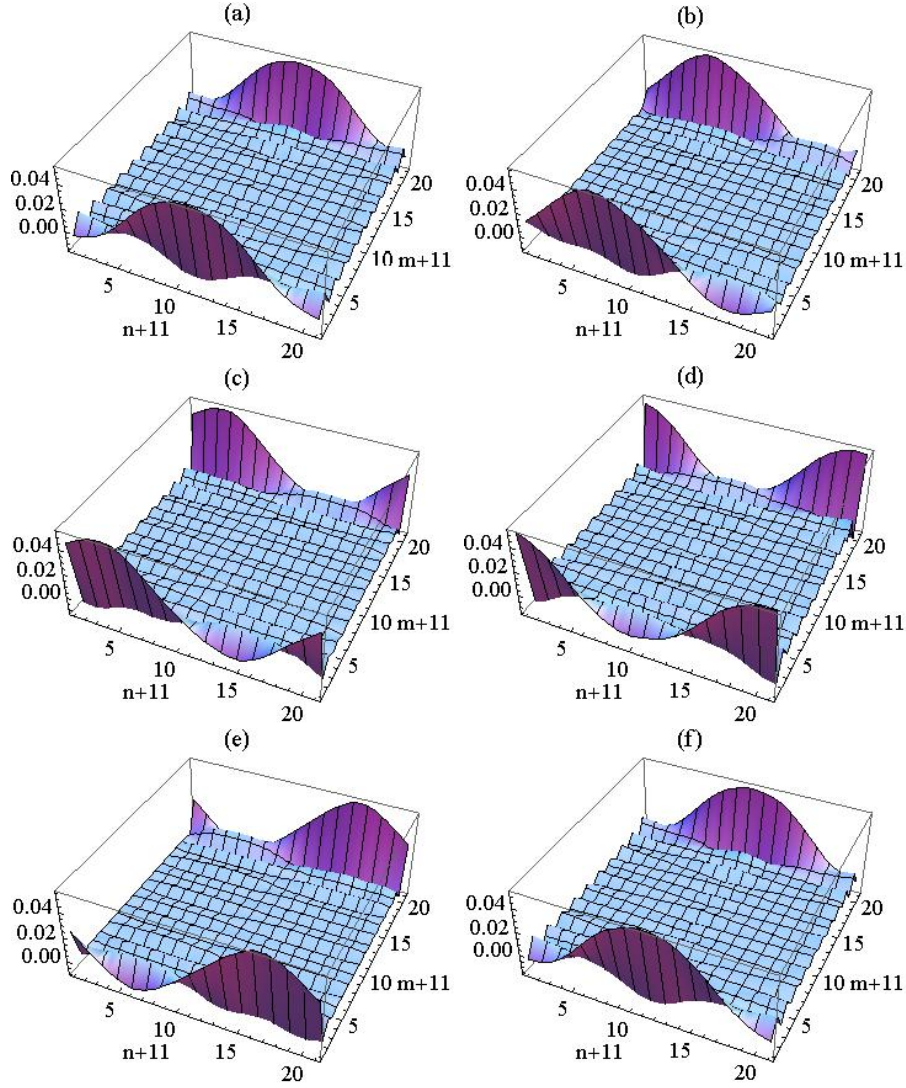


Figura 3.6: Evolução temporal da função de Wigner discreta gerada pela combinação simétrica do dubleto de energia mais baixo. O passo no tempo é de $\Delta t = 0,05 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, e as intensidades dos campos magnéticos externos são $H_{\parallel} = 0,11 \text{ T}$ e $H_{\perp} = 0,0 \text{ T}$. Os índices m e n também representam aqui as variáveis discretas de momento angular e de ângulo respectivamente. A figura (a) corresponde à função de Wigner em $t = 0$. As figuras (b), (c), (d), (e) e (f) representam a função de Wigner em $t = 0,35 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, $0,75 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, $1,15 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, $1,55 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$ e $2,15 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$ respectivamente.

a configuração inicial da função de Wigner, isto é, aquela em $t = 0$, é recuperada. Essa periodicidade da função de Wigner com o tempo indica que existe uma oscilação

coerente que está associada ao tunelamento quântico do momento magnético.

Se, ao invés da função de Wigner, nós usarmos a família das distribuições de Husimi correspondentes, veremos que o comportamento denteado desaparece. Ademais, o caráter oscilatório na variável angular também ocorre e o mais importante é que o alisamento que transforma a função de Wigner na distribuição de Husimi não altera a periodicidade da oscilação.

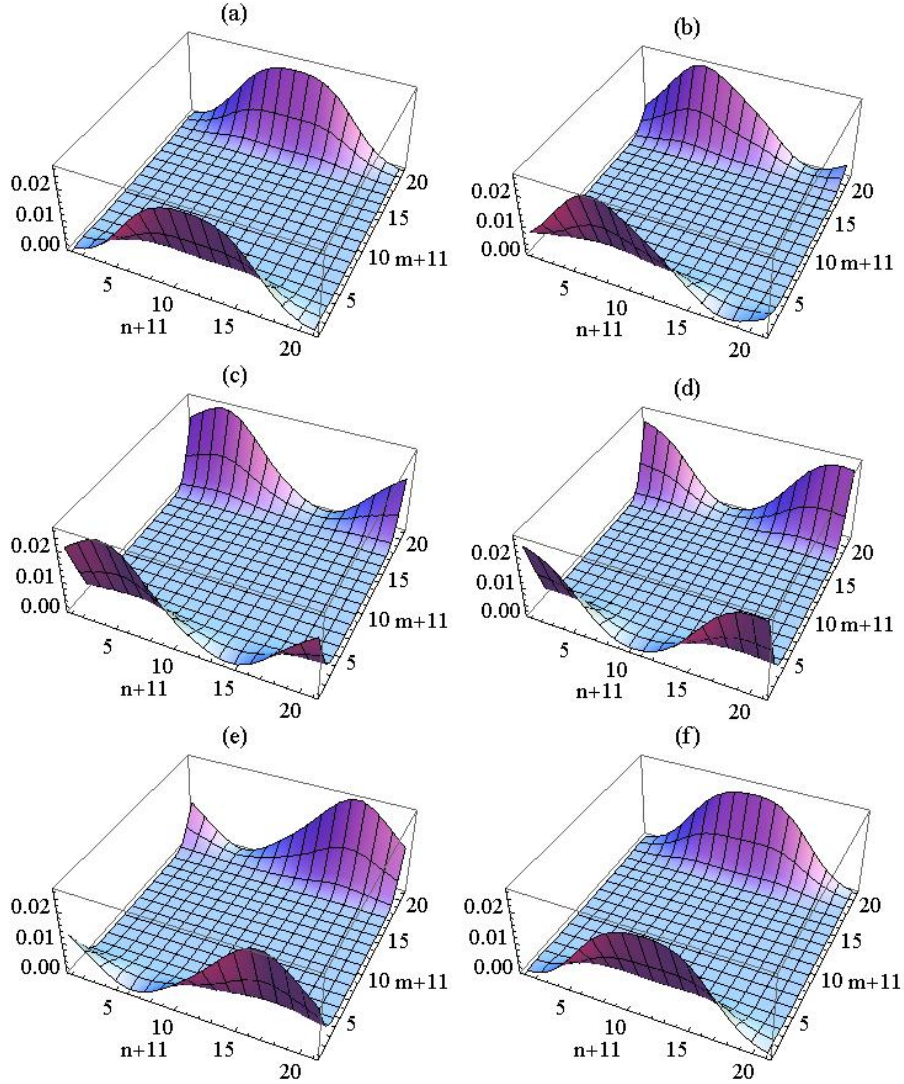


Figura 3.7: Evolução temporal da distribuição de Husimi discreta sob as mesmas condições da função de Wigner.

Podemos obter da figura (3.6), ainda, informação adicional sobre o tunelamento

do momento magnético através da distribuição marginal em ângulo, expressão (3.22) que é exibida na figura (3.8).

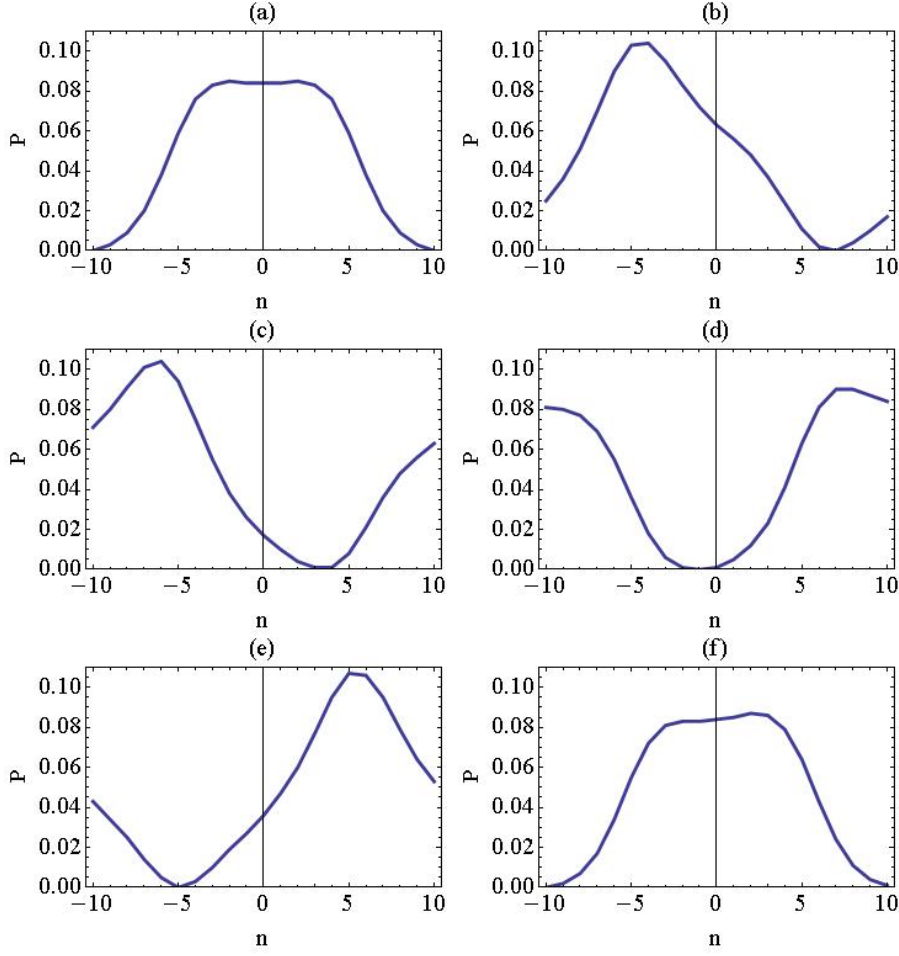


Figura 3.8: Distribuição marginal da variável ângulo da combinação simétrica do dubleto de energia mais baixo nas mesmas condições que a função de Wigner e Husimi anteriores foram calculadas.

Essa periodicidade obtida pela oscilação da combinação simétrica pode ser obtida também através da função de correlação temporal, que é definida como

$$P_{if}(t) = \sum_{m,n} \mathcal{W}^i(m, n; 0) \mathcal{W}^f(m, n; t).$$

Um cálculo realizado para o dubleto de energia mais baixo na mesma configuração, isto é, $H_{\parallel} = 0,11$ T e $H_{\perp} = 0,0$ T é exibido na figura (3.9). Novamente, podemos

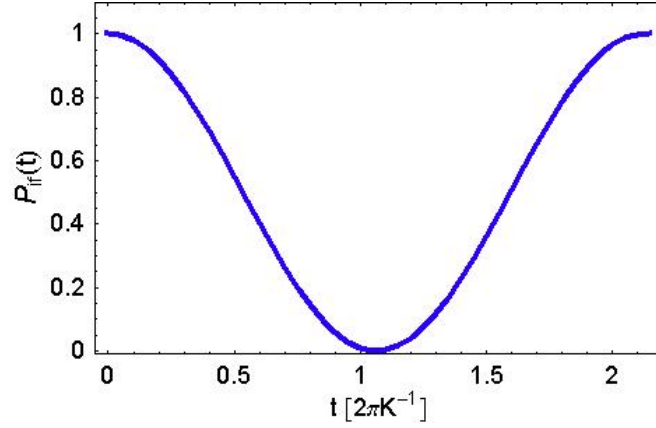


Figura 3.9: Função de correlação temporal calculada com passo temporal $\Delta t = 0,05 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$.

obter o mesmo período para a oscilação da variável angular: $t \approx 2,15 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$.

Um resultado interessante que vamos utilizar agora é aquele relacionado com a expressão que estabelece um vínculo entre o período de oscilação e a separação de níveis de energia de uma hamiltoniana, no nosso caso

$$\Delta E (H_{\parallel}) = \frac{2\pi}{\tau (H_{\parallel})}, \quad (3.23)$$

onde $\Delta E (H_{\parallel})$ é o valor do desdobramento de níveis dependente do campo magnético externo paralelo ao eixo-fácil. Para o nosso presente estudo, vamos considerar apenas pequenas intensidades, comparadas com a intensidade do campo de saturação, do campo magnético para observar os efeitos no tunelamento de spin. Então, considerando a mesma configuração que produziu o período $t \approx 2,15 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, obtemos, através da expressão (3.23), o valor $\Delta E = 2,92241 \text{ K}$ para o desdobramento do primeiro dubleto enquanto que o valor de referência obtido para o mesmo dubleto é $\Delta E_{ref} = 2,95304 \text{ K}$, o que nos mostra um desvio de 1,04%.

Para esclarecer que esse período de oscilação está ligado ao tunelamento de spin do momento magnético da molécula de Fe8, vamos recordar a abordagem de potencial e massa efetiva apresentada no capítulo anterior. No intuito de complementar a discussão atual, vamos exibir a função potencial na figura (3.10) com as mesmas condições das funções de Wigner e Husimi, ou seja, $H_{\parallel} = 0,11 \text{ T}$ e $H_{\perp} = 0,0 \text{ T}$. Se observarmos os picos das funções de onda que geram a distribuição de Wigner (ou Husimi), associada à combinação simétrica em $t = 0$, vemos que eles estão no en-

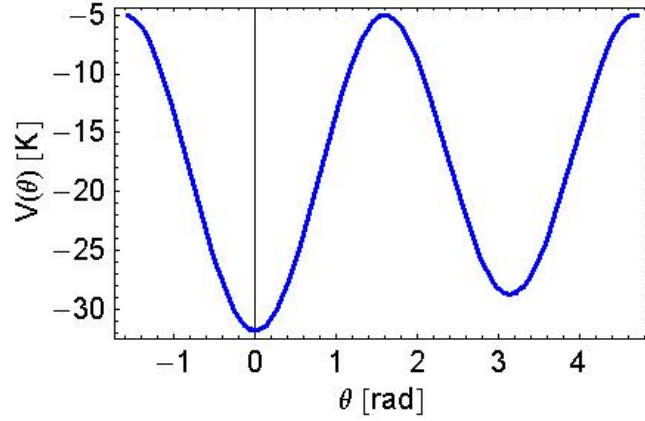


Figura 3.10: Função potencial da molécula de Fe8 obtida pela abordagem de potencial e massa efetiva com $H_{\parallel} = 0,11$ T e $H_{\perp} = 0,0$ T.

torno dos pontos de mínimo da função potencial, isto é, em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Assim, à medida em que o tempo passa, a função de Wigner (ou Husimi) desloca-se e penetra em regiões angulares que não são classicamente acessíveis, como a barreira central do potencial, indicando assim que o tunelamento de spin está ocorrendo e que o hiato de energia - que é resultante do tunelamento - é caracterizado pelo período de oscilação verificado.

3.2.3 Funcionais de entropia

A função de Husimi tem um papel fundamental no que tange às propostas que permeiam a área de informação quântica [58]. Como contém toda a informação do sistema físico e possui a propriedade de ser uma distribuição genuína, a função de Husimi é uma ferramenta usada para se extrair a informação quântica associada ao estado quântico do sistema físico que ela representa. Dentre propostas de medidas de informação quântica estão os funcionais de entropia [65, 66]. Uma expressão que apresenta uma proposta nestes moldes é a do funcional de entropia, similar à entropia de Wehrl [31], dada por

$$S(\mathcal{H}) = -\frac{1}{N} \text{Tr} [\mathcal{H} \log [\mathcal{H}]] .$$

Esta expressão permite-nos, adicionalmente, estabelecer uma leitura do comportamento do estado quântico à medida que ele evolui. Assim, considerando a expressão

de Husimi para o nosso caso particular, podemos reescrever a expressão da entropia como

$$S(\mathcal{H}; \tau) = -\frac{1}{N} \sum_{m,n=-\ell}^{\ell} \mathcal{H}(m, n; \tau) \log(\mathcal{H}(m, n; \tau)), \quad (3.24)$$

onde $\ell = 10$, permitindo que m e n percorram todo o espaço de fase da distribuição de Husimi.

Uma vez escolhido o estado quântico que representa o sistema físico e analisadas as características deste estado e de sua função densidade, que aqui deve ser necessariamente representada pela distribuição de Husimi no espaço de fase discreto, *podemos obter uma interpretação física da expressão proposta para o funcional de entropia* nas situações do mesmo tipo que as discutidas aqui. Nesse contexto, a distribuição de Husimi de interesse aqui está associada a um estado quântico puro. Assim, queremos obter a informação da evolução temporal de um estado quântico particular através do cálculo do funcional de entropia a cada instante do tempo e reconhecer os indicadores do tunelamento de spin através do funcional de entropia.

Vamos considerar para este estudo os estados quânticos que produzem a combinação simétrica do dubleto de energia mais baixo, ou seja, a combinação do estado fundamental e do primeiro estado excitado, da molécula de Fe8, que é submetida a um campo magnético na direção paralela ao eixo-fácil $H_{\parallel} = 0,11$ T e $H_{\perp} = 0$ T; em outras palavras, o mesmo caso estudado na seção anterior. Observando a seção anterior, vemos que o período de oscilação do estado do sistema está associado ao desdobramento de energia e este desdobramento está em bom acordo com aquele calculado a partir dos respectivos níveis obtidos pelo espectro de energia de referência. Então, realizando o cálculo do funcional de entropia obtemos a figura (3.11).

De acordo com a figura (3.11) vemos que a entropia análoga à de Wehrl revela o comportamento da função de Husimi no espaço de fase, isto é, através do funcional de entropia podemos apontar quão espalhada (ou concentrada) está a distribuição de Husimi no espaço de fase discreto. Com o auxílio das figuras da distribuição de Husimi, no espaço de fase discreto, da figura da função potencial e da figura da entropia nas mesmas configurações, constatamos que quando a função de Husimi está em torno de $n = 0$ ou $n = \pi$, isto é, a função de onda está maximalmente concentrada no poço de potencial com mínimo em $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, a entropia é mínima e quando a distribuição de Husimi está em torno de $n = \frac{\pi}{2}$ ou $n = \frac{3\pi}{2}$ no espaço de fase a entropia apresenta valores máximos. Contudo, esta expressão

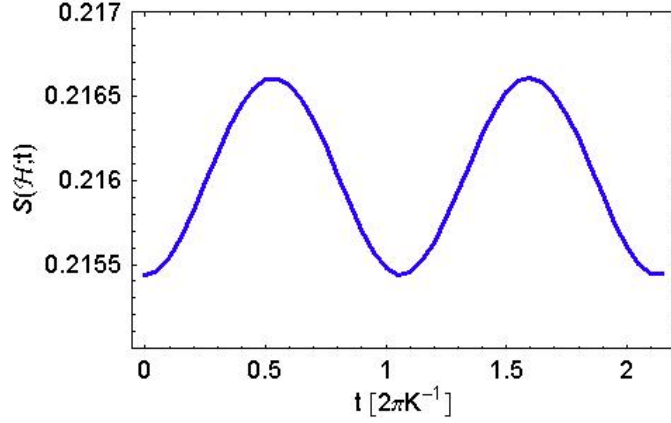


Figura 3.11: Evolução temporal do funcional de entropia da combinação simétrica dos estados de energia mais baixos.

definida para medir a correlação dos estados não distingue as regiões do espaço de fase no qual a distribuição de Husimi se concentra. Dessa forma, a leitura através do funcional de entropia tem que considerar o período de oscilação que um estado inicial leva para retornar na mesma região de partida do espaço, em outras palavras, temos que considerar o tempo gasto para um estado inicialmente concentrado em uma determinada região do espaço de fase retornar na mesma região com a mesma configuração de partida.

Pela figura (3.11), no caso particular da combinação simétrica do dubleto de energia mais baixa, temos que duas oscilações completas estão associadas ao período que representa o mesmo estado inicial voltando ao ponto de partida. Ainda, considerando o período obtido pelo funcional de entropia, $t \approx 2,15 \times 2\pi \text{ K}^{-1}$, o desvio do desdobramento de níveis, calculado a partir da equação (3.23) com relação ao desdobramento de referência é de apenas 1,95%. Então, é possível, também, inferir o desdobramento de níveis, associado ao tunelamento do momento magnético, utilizando a expressão (3.24) que mede o grau de correlação dos estados componentes de uma combinação simétrica (anti-simétrica) à medida que o tempo evolui. Pudemos ver, então, que a medida do desdobramento de níveis também pode ser obtida a partir de oscilações coerentes do funcional de entropia.

Outra expressão muito utilizada para medir a correlação de estados é o funcional de correlação mútua [31, 65, 67], que é dado por

$$\mathcal{I}(\mathcal{H}; t) := S(\mathcal{J}; t) + S(\Theta; t) - S(\mathcal{H}; t) \geq 0, \quad (3.25)$$

onde $S(\mathcal{H}; t)$ corresponde ao funcional de entropia calculado sobre todo o espaço de fase, expressão (3.24), $S(\mathcal{J}; t)$ e $S(\Theta; t)$ representam as entropias marginais que são provenientes das distribuições marginais $\mathcal{J}(m; t)$ e $\Theta(n; t)$ respectivamente. Usando esta outra proposta para medir as correlações de estados na combinação simétrica obtém-se exatamente o mesmo comportamento oscilatório que o exibido pela figura (3.11). Isto significa que o funcional de correlação mútua também é uma boa proposta para a medida da correlação entre os estados e que sua oscilação no tempo também está relacionada com o desdobramento de níveis associado ao tunelamento do momento magnético da molécula de Fe8.

Capítulo 4

Conclusão

No segundo capítulo desta tese apresentamos uma abordagem que visa encontrar uma função potencial e uma massa efetiva a partir de um hamiltoniano coletivo fenomenológico para descrever um grau de liberdade de alguns sistemas físicos caracterizados por um spin de caráter predominantemente coletivo. Usamos como ponto de partida, nesta nossa abordagem, o hamiltoniano fenomenológico da molécula de Fe8, que é construído a partir de parâmetros relacionados com medidas experimentais bem estabelecidas de propriedades daquela molécula. Pelo fato de extrairmos com o uso deste método uma função potencial e uma massa efetiva, é possível chegar a uma compreensão qualitativa natural do fenômeno estudado, o tunelamento de spin, a partir de métodos usuais de mecânica quântica. Então, a partir de valores de propriedades obtidas através de análises da função potencial efetivo com aqueles métodos usuais de mecânica quântica é que calculamos, dentre outras propriedades características da molécula de Fe8, o hiato de energia associado ao tunelamento de spin.

Com o intuito de estudarmos somente os efeitos quânticos admitimos que a molécula de Fe8 esteja a uma temperatura abaixo da temperatura de *crossover*. Dessa forma, realizando uma análise da função potencial e da massa efetiva pudemos calcular o valor do espectro de energia da molécula de Fe8 sem campo magnético externo, resolvendo numericamente a equação de Schrödinger considerando a hamiltoniana efetiva composta pelo potencial e a massa efetiva encontrados. Comparamos então o valor obtido para o estado fundamental com esta proposta com aquele obtido pelo cálculo de referência e o resultado apresentou um ligeiro desvio. Porém, quando

calculamos o hiato de energia do dubleto de níveis mais baixo a diferença foi maior quando comparado com o valor de referência; esse erro provém essencialmente dos procedimentos numéricos envolvidos na resolução da equação de Schrödinger correspondente. Ao invés de pararmos neste ponto, seguimos com uma análise qualitativa das funções potencial e massa efetiva baseada em conceitos usuais de física quântica para obter mais propriedades do sistema de spins estudado e justificar de forma mais consistente que aqueles hiatos de energia obtidos numericamente estão associados a um tunelamento de spin.

Seguimos para uma análise mais detalhada do potencial efetivo obtendo propriedades como a localização dos mínimos dos poços, da localização do máximo da barreira interna e de seu respectivo valor da energia. Consequentemente, pudemos obter de duas maneiras distintas o valor da altura da barreira de potencial para o estado fundamental. Na primeira forma utilizamos o valor da energia no topo da barreira interna da função potencial donde calculamos a diferença deste resultado para o valor do estado fundamental obtido via diagonalização da hamiltoniana efetiva. Noutra maneira, utilizamos uma aproximação harmônica calculada nos pontos de mínimo do potencial para encontrar o valor do nível de energia do estado fundamental e calcular a diferença do resultado assim obtido para o valor de máximo da barreira da função potencial. Os dois resultados encontrados estão próximos e em bom acordo com o valor obtido experimentalmente. Este primeiro bom acordo na altura de barreira nos mostra que nossa abordagem, dando origem a uma hamiltoniana efetiva, embora aproximada até o momento de segunda ordem, preserva o conteúdo físico da hamiltoniana fenomenológica de partida de forma satisfatória. Assim, considerando as propriedades estudadas e de posse do espectro de energia pudemos seguir adiante e calcular o hiato de energia de níveis, abaixo do topo da barreira interna, associado ao tunelamento de spin.

Utilizando então aproximações harmônicas e ferramentas, como a aproximação WKB, como usualmente empregadas em potenciais com características semelhantes ao obtido aqui – potencial simétrico com duplo mínimo – encontramos valores muito próximos daqueles obtidos pelas medidas experimentais para o hiato de energia dos dubletos de níveis de energia mais baixa, enquanto que para os níveis de energia localizados mais próximos do topo da barreira da função potencial utilizamos a aproximação de Kemble-Hill-Wheeler/Miller-Good. Cada uma das aproximações apresentadas, usada em suas devidas regiões de validade/domínio, permite-nos cal-

cular o hiato de energia devido ao tunelamento de spin em qualquer dubleto de níveis abaixo da barreira interna da função potencial. O detalhe interessante é que o cálculo para o hiato de energia mais baixa da molécula de Fe8, sem campo magnético externo, é obtido analiticamente tendo como solução as funções elípticas de primeira e segunda espécie. O cálculo teórico que prevê o hiato de energia devido ao tunelamento concorda com o resultado de referência; isto dá embasamento para a interpretação da ocorrência de tunelamento de spin, pois se não houvesse aquele tunelamento, não haveria um hiato de energia entre os níveis que constituem o dubleto, isto é, eles seriam degenerados.

Usando o valor obtido para o hiato de energia associado ao tunelamento de spin da molécula de Fe8, pudemos, a partir de uma simples identificação entre os argumentos das exponenciais da lei de ativação térmica e do fator de penetrabilidade da barreira de potencial da aproximação WKB, estimar o valor da temperatura abaixo da qual os efeitos quânticos são predominantes sobre os efeitos térmicos para o dubleto de níveis de energia mais baixa, isto é, obtivemos um valor para a temperatura de *crossover*. Considerando os valores do hiato de energia do estado fundamental e da altura da barreira medidos experimentalmente pudemos calcular a temperatura de *crossover* para o estado fundamental e, comparando com o resultado obtido através de nossa abordagem, novamente verificamos um bom acordo. Contudo, o valor da temperatura encontrado é cerca de três vezes maior que o valor da temperatura medido experimentalmente. A justificativa para essa discrepância entre os valores pode ter dois caminhos: o primeiro nos diz que esta diferença deve-se ao fato de utilizarmos uma identificação pouco sofisticada para tratar tais sistemas; a outra sugere-nos que esta diferença justifica-se devido à distribuição de ocupação dos níveis de energia como função da temperatura.

Em seguida, analisamos a molécula de Fe8 com a aplicação de quatro intensidades distintas de um campo paralelo ao eixo-fácil. Pudemos então visualizar como o potencial efetivo associado à molécula de Fe8 tem sua simetria quebrada pela aplicação deste campo magnético externo aplicado na direção do eixo-fácil. Esta assimetria pode então ser interpretada como o aprofundamento do mínimo de um dos poços da função potencial enquanto no outro poço o ponto de mínimo vai ficando mais raso passando por um ponto de inflexão e tornando-se um ponto de máximo, como já tinha sido proposto anteriormente [20]. Fisicamente esta assimetria reflete a tendência da molécula se alinhar na direção do campo magnético na medida que

sua intensidade cresce. Nesta perspectiva, obtivemos outra propriedade desta molécula que foi o valor do campo de saturação, ou seja, o valor do campo no qual a função potencial apresenta apenas um mínimo contendo todos os níveis de energia do sistema.

Outra propriedade analisada que está associada ao campo magnético externo é a intensidade (ou múltiplos dela) que provoca pareamento de níveis. Esta propriedade também foi calculada de duas formas distintas. A primeira forma extrai o valor do campo considerando uma aproximação harmônica nos dois pontos de mínimo da função potencial, contendo na expressão o termo que representa o campo magnético externo aplicado, usada para calcular o dubleto de energia mais baixa, enquanto que na segunda forma encontramos o valor da intensidade do campo de pareamento analisando a ocorrência de infinitos na expressão da massa efetiva. Em ambas obtivemos valores em bom acordo com a intensidade obtida experimentalmente. Desta forma, também obtivemos a informação adicional do campo magnético de saturação da molécula, ou seja, a intensidade do campo magnético externo que é necessária para orientar o spin da molécula de Fe8.

A abordagem aqui apresentada ficou limitada a descrever apenas a molécula de Fe8 com a aplicação de um campo externo na direção paralela ao seu eixo de anisotropia. Mesmo assim, pudemos obter valores de diversas quantidades associadas a propriedades conhecidas da molécula de Fe8 e ir mais além encontrando mais propriedades como, o valor do campo de saturação, o que mostra que a abordagem proposta pode ser utilizada para tratar sistemas de spins semelhantes ao tratado nesta tese.

No terceiro capítulo apresentamos a abordagem de espaço de fase quântico discreto. Da mesma forma que fizemos no segundo capítulo, buscamos usar através desta abordagem os princípios costumeiros de mecânica quântica com o objetivo de estudar de modo qualitativo e quantitativo as propriedades associadas ao par de variáveis complementares que descrevem o grau de liberdade de nosso interesse, isto é, o tunelamento de spin que ocorre na molécula de Fe8.

Uma característica desta formulação é que ela é geral, isto é, ela não se restringe a situações particulares da aplicação de campos magnéticos externos tanto na direção paralela quanto na direção transversa ao eixo de anisotropia.

Para utilizar a abordagem de espaço de fase, é necessário uma hamiltoniana que

descreva o sistema físico que se quer estudar, um liouvilliano associado à dinâmica e um operador densidade, como condição inicial, que represente uma situação física do sistema. Com estes constituintes representados pelos suas respectivas funções mapeadas no espaço de fase discreto, pudemos prosseguir com o estudo da molécula de Fe8. Dessa forma, através de funções de Wigner ou distribuições de Husimi evoluídas no tempo a partir da equação dinâmica de von Neumann-Liouville pudemos estudar dois casos particulares de estados: um estado de ângulo localizado e um estado formado pela combinação simétrica do dubleto de níveis de energia mais baixo. O estado de ângulo foi inicialmente construído considerando que o spin da molécula esteja orientado na direção $\theta = 0$ (origem do ângulo polar) e, apesar de ser um estado hipotético, serviu-nos para extrair informações sobre a atuação de um campo magnético transversal aplicado à molécula de Fe8 em casos particulares como este: sob determinadas condições, isto é, direção do ângulo de aplicação e intensidade do campo magnético, ele tem a propriedade de controlar a região de ângulo e de momento angular no espaço de fase na qual o estado de energia transita. No segundo caso estudado, um estado inicial formado por uma combinação simétrica dos níveis mais baixo de energia, pudemos obter o hiato de energia do dubleto de níveis formado pela combinação simétrica como verificação de consistência da abordagem. O hiato de energia, caracterizado qualitativamente pela recorrência do pico da função de Wigner na mesma região do espaço de fase que o pico da distribuição estava no tempo inicial, é obtido em duas etapas: na primeira calculamos o período de oscilação da combinação simétrica através da função de correlação temporal, que calcula o traço do produto das funções de Wigner sobre todos os pontos pertencentes ao espaço de fase discreto. Em seguida, para encontrar tal hiato de energia utilizamos, na aproximação de um sistema de dois níveis, o valor obtido para o período de oscilação.

Obtivemos também as distribuições marginais para as variáveis de momento angular e ângulo. Tais distribuições possibilitam verificar o caráter complementar destas variáveis - associado à natureza quântica delas que revela uma propriedade semelhante ao princípio de incerteza entre as variáveis coordenada e momento.

Utilizamos adicionalmente ao estudo qualitativo das correlações entre momento angular e ângulo pela visualização da função de Wigner (ou distribuição de Husimi) uma maneira de medir quantitativamente as correlações entre essas variáveis complementares no espaço de fase discreto: um funcional de entropia. A partir da

construção do estado gerado pela combinação simétrica do dubleto de energia mais baixa pudemos calcular através da função de Husimi, em cada instante da evolução temporal, um valor para o funcional de entropia e, dessa forma, com o auxílio do gráfico da função de Husimi no espaço de fase, obtivemos sua interpretação, que mede as correlações entre o par de variáveis de momento angular e de ângulo.

Os valores obtidos para todas as propriedades da molécula de Fe8 aqui encontradas comprovam uma acuracidade de ambas abordagens no estudo de sistemas de spins semelhante ao abordado nesta tese. Enquanto a primeira apresenta uma função potencial associada ao grau de liberdade da orientação do spin da molécula e revela propriedades a partir de métodos simples e usuais de mecânica quântica, a segunda descreve o sistema estudado a partir de uma dinâmica temporal num espaço de fase quântico discreto exibindo a correlação do par de variáveis associadas ao grau de liberdade de interesse. Portanto, as propriedades peculiares obtidas de cada uma das abordagens apresentadas nesta tese nos levam a afirmar que o uso paralelo de ambas para o estudo de alguns sistemas de spins é muito enriquecedor e elucidativo e que uma proposta complementa a outra.

Apêndice A

Procedimento para calcular a função potencial e a massa efetiva

Iniciamos o cálculo do potencial e da massa efetiva a partir da obtenção do valor esperado do hamiltoniano geral proposto em (2.1), $H(j, \alpha, \xi)$. Assim, é necessário o uso das relações abaixo [69]

$$\langle j, z | \mathbf{J}_z | j, z \rangle = (z^* \partial_{z^*} - j) \langle j, z | j, z \rangle \quad (\text{A.1})$$

$$\langle j, z | \mathbf{J}_z^2 | j, z \rangle = (z^* \partial_{z^*} - j)^2 \langle j, z | j, z \rangle \quad (\text{A.2})$$

$$\langle j, z | \mathbf{J}_+^2 | j, z \rangle = \partial_{z^*}^2 \langle j, z | j, z \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Agora, podemos calcular cada termo integrante do hamiltoniano (2.1):

$$\frac{\langle j, \alpha, \xi | A \mathbf{J}_z | j, \alpha, \xi \rangle}{\langle j, \alpha, \xi | j, \alpha, \xi \rangle} = -A j \cos \alpha \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\langle j, \alpha, \xi | B \mathbf{J}_z^2 | j, \alpha, \xi \rangle}{\langle j, \alpha, \xi | j, \alpha, \xi \rangle} = B j \left[j - \left(j - \frac{1}{2} \right) \sin^2 \alpha \right] \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\langle j, \alpha, \xi | C \mathbf{J}_+^2 | j, \alpha, \xi \rangle}{\langle j, \alpha, \xi | j, \alpha, \xi \rangle} = \frac{C}{2} (2j^2 - j) \sin^2 \alpha e^{-2i\xi} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\langle j, \alpha, \xi | C \mathbf{J}_-^2 | j, \alpha, \xi \rangle}{\langle j, \alpha, \xi | j, \alpha, \xi \rangle} = \frac{C}{2} (2j^2 - j) \sin^2 \alpha e^{2i\xi}, \quad (\text{A.7})$$

onde a última expressão é calculada usando a relação $\mathbf{J}_- = (\mathbf{J}_+)^{\dagger}$. Logo, a expressão do valor esperado do hamiltoniano é dada por

$$H(j, \alpha, \xi) = -A j \cos \alpha + B j \left[j - \left(j - \frac{1}{2} \right) \sin^2 \alpha \right] + C j (2j - 1) \sin^2 \alpha \cos 2\xi.$$

Agora nessa expressão buscamos a linha de mínimo que o momento magnético percorre no ângulo azimutal ξ

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial \xi} &= -4C(2j^2 - j) \sin^2 \alpha \sin \xi \cos \xi = 0 \\ \Rightarrow \sin \xi &= 0 \quad \text{ou} \quad \cos \xi = 0 \\ \Rightarrow \xi &= 0, \pm\pi \quad \text{ou} \quad \xi = \pm\frac{\pi}{2}.\end{aligned}$$

Através da derivada segunda com relação a ξ encontramos que os extremos que são linhas de mínimo são $\xi = \pm\frac{\pi}{2}$. Dessa forma, podemos agora recalculer o valor esperado do hamiltoniano através da linha de mínimo

$$H(j, \alpha, \frac{\pi}{2}) = -Aj \cos \alpha + Bj \left[j - \left(j - \frac{1}{2} \right) \sin^2 \alpha \right] - Cj(2j - 1) \sin^2 \alpha.$$

Considerando $\xi = \frac{\pi}{2}$ encontramos os mesmos termos apresentados anteriormente - fora da diagonal,

$$\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| \mathbf{J}_z \right| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle = -Aj \cos^{2j-1} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| \mathbf{J}_z^2 \right| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle &= \frac{Bj}{2} \cos^{2j} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \left[1 + (2j - 1) \cos^{-2} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \right. \\ &\quad \times \left. \cos^2 \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) \right] \quad (\text{A.9})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| \mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2 \right| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle &= \frac{Cj}{2} (2j - 1) \cos^{2j} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \\ &\quad \times \left[\cos^{-2} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) - 1 \right]. \quad (\text{A.10})\end{aligned}$$

Assim, obtemos o núcleo de energia do MCG, a saber,

$$\begin{aligned}\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| \mathbf{H} \right| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle &= -Aj \cos^{2j-1} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) \\ &+ \frac{Bj}{2} \cos^{2j} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \left[1 + (2j - 1) \cos^{-2} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \cos^2 \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) \right] \\ &+ \frac{Cj}{2} (2j - 1) \cos^{2j} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) \left[\cos^{-2} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{\alpha' + \alpha}{2} \right) - 1 \right]\end{aligned}$$

e o núcleo de superposição

$$\left\langle j, \alpha', \frac{\pi}{2} \left| j, \alpha, \frac{\pi}{2} \right\rangle = \cos^{2j} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{2} \right).$$

Observe-se que este último resultado só depende de estarmos usando os estados coerentes de $su(2)$.

Fazendo a mudança de variáveis $\varphi = \frac{\alpha' + \alpha}{2}$ e $\theta = \alpha' - \alpha$ projetamos o núcleo de energia

$$\begin{aligned} H(\varphi, \theta) &= -Aj \cos^{2j-1} \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos(\varphi) \\ &+ \frac{Bj}{2} \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) \left[1 + (2j-1) \cos^{-2} \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos^2(\varphi) \right] \\ &+ \frac{Cj}{2} (2j-1) \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) \left[\cos^{-2} \left(\frac{\theta}{2} \right) + \sin^2(\varphi) - 1 \right] \end{aligned}$$

através de uma representação completa e ortogonal construída a partir da diagonalização do núcleo de superposição através da transformada de Fourier [47]

$$\begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{ik\theta} d\theta &= 2 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2j}(\theta) e^{2ik\theta} d\theta \\ &= \frac{2\pi \Gamma(2j+2)}{2^{2j} (2j+1) \Gamma\left(\frac{2j+k+2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{2j-k+2}{2}\right)} \\ &= \frac{2\pi (2j)!}{2^{2j} (j+k)! (j-k)!}, \end{aligned} \tag{A.11}$$

que são os autovalores apresentados no segundo capítulo, necessários para a equação (2.4). Então podemos calcular termo a termo as contribuições da projeção daquela superfície de energia no espaço dos momentos

- Primeiro termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} &-Aj \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j-1} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} \cos(\varphi) e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= -Aj \frac{2\pi (2j+1)!}{2^{2j+1} \left(j + \frac{l+1}{2}\right)! \left(j - \frac{l+1}{2}\right)!} \pi \left(\delta_{r,1}^{[N]} + \delta_{r,-1}^{[N]} \right) \end{aligned}$$

- Segundo termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} &\frac{Bj}{2} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= \frac{Bj}{2} \frac{2\pi (2j)!}{2^{2j} \left(j + \frac{l}{2}\right)! \left(j - \frac{l}{2}\right)!} 2\pi \delta_{r,0}^{[N]} \end{aligned}$$

- Terceiro termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} & \frac{Bj}{2}(2j-1) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j-2} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2(\varphi) e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= -\frac{Bj}{2}(2j-1) \frac{2\pi(2j-2)!}{2^{2j-2} (j + \frac{l}{2} + 1)! (j - \frac{l}{2} - 1)!} \frac{2\pi}{4} \left(\delta_{r,2}^{[N]} + \delta_{r,-2}^{[N]} + 2\delta_{r,0}^{[N]} \right) \end{aligned}$$

- Quarto termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} & Cj(2j-1) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j-2} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= Cj(2j-1) \frac{2\pi(2j-2)!}{2^{2j-2} (j + \frac{l}{2} + 1)! (j - \frac{l}{2} - 1)!} 2\pi \delta_{r,0}^{[N]} \end{aligned}$$

- Quinto termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} & -Cj(2j-1) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} \sin^2(\varphi) e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= -Cj(2j-1) \frac{2\pi(2j)!}{2^{2j} (j + \frac{l}{2})! (j - \frac{l}{2})!} \frac{2\pi}{4} \left(\delta_{r,2}^{[N]} + \delta_{r,-2}^{[N]} - 2\delta_{r,0}^{[N]} \right) \end{aligned}$$

- Sexto termo do núcleo de energia $H(\varphi, \theta)$

$$\begin{aligned} & -Cj(2j-1) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\frac{\theta}{2}l} \cos^{2j} \left(\frac{\theta}{2} \right) d\theta \int_{-\pi}^{\pi} e^{-i\varphi r} d\varphi \\ &= -Cj(2j-1) \frac{2\pi(2j)!}{2^{2j} (j + \frac{l}{2})! (j - \frac{l}{2})!} 2\pi \delta_{r,0}^{[N]}. \end{aligned}$$

Vale observar nas expressões que

$$\frac{1}{N} \sum_{r=-\pi}^{\pi} e^{\frac{2\pi i}{N} r(s-t)} = \delta_{s,t}^{[N]} \quad (\text{A.12})$$

é a função delta de Kronecker módulo N.

Assim, considerando $k + k' = l$ e $k - k' = r$, o hamiltoniano, expressão (2.4), no espaço de estados de momento angular é dado por

$$\begin{aligned}
H(l, r) = & Q(j, l, r) \left[-\frac{A}{2 \left(j + \frac{l+1}{2}\right)! \left(j - \frac{l+1}{2}\right)!} (\delta_{r,1}^{[N]} + \delta_{r,-1}^{[N]}) \right. \\
& + \frac{Bj}{2 \left(j + \frac{l}{2}\right)! \left(j - \frac{l}{2}\right)!} \delta_{r,0}^{[N]} + \frac{2C}{\left(j + \frac{l}{2} + 1\right)! \left(j - \frac{l}{2} - 1\right)!} \delta_{r,0}^{[N]} \\
& - \frac{B}{4 \left(j + \frac{l}{2} + 1\right)! \left(j - \frac{l}{2} - 1\right)!} (\delta_{r,2}^{[N]} + \delta_{r,-2}^{[N]} + 2\delta_{r,0}^{[N]}) \\
& \left. - \frac{Cj(2j-1)}{4 \left(j + \frac{l}{2}\right)! \left(j - \frac{l}{2}\right)!} (\delta_{r,2}^{[N]} + \delta_{r,-2}^{[N]} - 2\delta_{r,0}^{[N]}) - \frac{Cj(2j-1)}{\left(j + \frac{l}{2}\right)! \left(j - \frac{l}{2}\right)!} \delta_{r,0}^{[N]} \right],
\end{aligned}$$

onde

$$Q(j, l, r) = \sqrt{\left(j + \frac{l+r}{2}\right)! \left(j - \frac{l+r}{2}\right)! \left(j + \frac{l-r}{2}\right)! \left(j - \frac{l-r}{2}\right)!}.$$

Em seguida, usamos a expressão (2.5) para transformar o núcleo de energia escrito nas variáveis discretas momento angular para variáveis angulares discretas, que pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
H(u, v) = & -\frac{A}{2\pi} \cos v \sum_l e^{i\frac{l}{2}u} \sqrt{\frac{j - \frac{l-1}{2}}{j + \frac{l+1}{2}}} + \frac{Bj}{2} \sum_l e^{i\frac{l}{2}u} \\
& - \frac{B}{8\pi} \left[2 \cos 2v \sum_l e^{i\frac{l}{2}u} \sqrt{\frac{\left(j - \frac{l}{2} + 1\right) \left(j - \frac{l}{2}\right)}{\left(j + \frac{l}{2} + 1\right) \left(j + \frac{l}{2}\right)}} + \sum_l e^{i\frac{l}{2}u} \frac{j - \frac{l}{2}}{j + \frac{l}{2} + 1} \right] \\
& + \frac{C}{\pi} \sum_l e^{i\frac{l}{2}u} \left[\frac{j - \frac{l}{2}}{j + \frac{l}{2} + 1} - j(2j-1) \frac{\cos 2v}{4} \sqrt{\frac{\left(j + \frac{l}{2} + 1\right) \left(j - \frac{l}{2} + 1\right)}{\left(j + \frac{l}{2}\right) \left(j - \frac{l}{2}\right)}} \right. \\
& \left. - \frac{5}{8} j(2j-1) \right].
\end{aligned}$$

Por fim, usando o procedimento semelhante a transformada de Weyl-Wigner no contínuo, escrevemos a expressão para o momento de ordem zero,

$$M_0 = -(B - C)j(j+1) \cos^2 v - \sqrt{j(j+1)} A \cos v - Cj(j+1),$$

que identificamos com a função potencial na variável associada ao ângulo polar.

O momento de ordem dois

$$M_2 = -2(B - C) \cos^2 v - \frac{A}{j} \cos v - 4C,$$

é identificado com a função inércia efetiva.

Apêndice B

O hamiltoniano e o liouvilliano mapeados no espaço de fase discreto

Para encontrar a expressão do hamiltoniano no espaço de fase discreto, vamos considerar a expressão geral

$$\mathbf{H} = A\mathbf{J}_z + B\mathbf{J}_z^2 + C(\mathbf{J}_+ \pm \mathbf{J}_-) + D(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2). \quad (\text{B.1})$$

Lembrando que para calcular tal expressão é necessário o uso das relações (considerando $\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_z |j, m\rangle &= m |j, m\rangle \\ \mathbf{J}^2 |j, m\rangle &= j(j+1) |j, m\rangle \\ \mathbf{J}_\pm |j, m\rangle &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} |j, m \pm 1\rangle \end{aligned}$$

e do vínculo entre os espaços

$$|u_k\rangle \equiv |j, k\rangle.$$

Agora, podemos calcular a transformada de Weyl-Wigner discreta de cada operador que compõe o hamiltoniano geral através da operação traço

$$\text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) \mathbf{H} \right] = \sum_{k=-j}^j \langle u_k | T^{(0)\dagger}(m, n) \mathbf{H} | u_k \rangle,$$

onde

$$T^{(0)\dagger}(m, n) = \sum_{r,s=-j}^j \frac{\mathbf{V}^{-s} \mathbf{U}^{-r}}{N} e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r,s;N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)}$$

Vamos encontrar a função no espaço de fase discreto calculando a transformada de cada termo do operador hamiltoniano:

- Expressão para o termo $A\mathbf{J}_z$

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) A\mathbf{J}_z \right] \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} A \left\langle u_k \left| \frac{\mathbf{V}^{-s} \mathbf{U}^{-r}}{N} \mathbf{J}_z \right| u_k \right\rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} A k \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}rk}}{N} \langle u_k | u_{k+s} \rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} A k \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}rk}}{N} \delta_{0, s}^{[N]} \\
&= \sum_{k, r=-j}^j A k \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}r(m-k)}}{N} \\
&= \sum_{k=-j}^j A k \delta_{m, k}^{[N]} \\
&= Am.
\end{aligned}$$

- Expressão para o termo $B\mathbf{J}_z^2$

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) B \mathbf{J}_z^2 \right] \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} B \left\langle u_k \left| \frac{\mathbf{V}^{-s} \mathbf{U}^{-r}}{N} \mathbf{J}_z^2 \right| u_k \right\rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} B k^2 \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}rk}}{N} \langle u_k | u_{k+s} \rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} B k^2 \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}rk}}{N} \delta_{0, s}^{[N]} \\
&= \sum_{k, r=-j}^j B k^2 \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}r(m-k)}}{N} \\
&= \sum_{k=-j}^j B k^2 \delta_{m, k}^{[N]} \\
&= B m^2.
\end{aligned}$$

- Expressão para o termo $C\mathbf{J}_+$

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) C \mathbf{J}_+ \right] \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} C \left\langle u_k \left| \frac{\mathbf{V}^{-s} \mathbf{U}^{-r}}{N} \mathbf{J}_+ \right| u_k \right\rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} \\
&\times C \sqrt{(j-k)(j+k-1)} \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}r(k+1)}}{N} \langle u_k | u_{k+s+1} \rangle \\
&= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} \\
&\times C \sqrt{(j-k)(j+k-1)} \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}rk}}{N} \delta_{-1, s}^{[N]} \\
&= \sum_{k, r=-j}^j C \sqrt{(j-k)(j+k-1)} e^{-\frac{2\pi i}{N}(n+r/2)} \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}r(m-k)}}{N}.
\end{aligned}$$

- Expressão para o termo $C\mathbf{J}_-$ é análoga ao termo anterior. Assim,

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) C\mathbf{J}_- \right] \\ &= \sum_{k, r=-j}^j C \sqrt{(j+k)(j-k-1)} e^{\frac{2\pi i}{N}(n+r/2)} \frac{e^{\frac{2\pi i}{N}r(m-k)}}{N}. \end{aligned}$$

- Expressão para o termo $D(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2)$

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left[T^{(0)\dagger}(m, n) D(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) \right] \\ &= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} D \left\langle u_k \left| \frac{\mathbf{V}^{-s} \mathbf{U}^{-r}}{N} (\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) \right| u_k \right\rangle \\ &= \sum_{k, r, s=-j}^j e^{\frac{-i\pi}{N}rs} e^{-i\pi\phi(r, s; N)} e^{\frac{2\pi i}{N}(mr+ns)} \\ &\times D \left[\sqrt{(j-k)(j+k+1)(j-k-1)(j+k+2)} \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}r(k+2)}}{N} \delta_{-2, s}^{[N]} \right. \\ &+ \left. \sqrt{(j+k)(j-k+1)(j+k-1)(j-k+2)} \frac{e^{\frac{-2\pi i}{N}r(k-2)}}{N} \delta_{2, s}^{[N]} \right] \\ &= 2D \cos \left(\frac{4\pi}{N}n \right) \sqrt{(j-m+1)(j+m)(j-m)(j+m+1)}. \end{aligned}$$

Considerando todos os operadores acima, obtidos pela transformada de Weyl-Wigner discreta, obtemos a expressão (3.18) para o hamiltoniano da molécula de Fe8 no espaço de fase discreto.

Utilizando ainda as expressões mapeadas dos operadores, vamos calcular a expressão do liouvilliano que governa a evolução temporal. Utilizando a expressão (3.12), calculamos em seguida a contribuição de cada termo do liouvilliano.

- Contribuição do termo $A\mathbf{J}_z$

$$\begin{aligned}
& 2i \sum_{m,n,a,b,c,d} \frac{Am}{N^4} \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{m,a,b,c,d} \frac{Am}{N^3} \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+bv+c(u-r)+d(v-s)]} \delta_{b,0}^{[N]} \\
& = -2i \sum_{m,a,c,d} \frac{Am}{N^3} \sin \left[\frac{\pi}{N} (ad) \right] e^{i\pi\phi(a,0,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+c(u-r)+d(v-s)]}
\end{aligned}$$

- Contribuição do termo $B\mathbf{J}_z^2$

$$\begin{aligned}
& 2i \sum_{m,n,a,b,c,d} \frac{Bm^2}{N^4} \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{m,a,b,c,d} \frac{Bm^2}{N^3} \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+bv+c(u-r)+d(v-s)]} \delta_{b,0}^{[N]} \\
& = -2i \sum_{m,a,c,d} \frac{Bm^2}{N^3} \sin \left[\frac{\pi}{N} (ad) \right] e^{i\pi\phi(a,0,c,d;N)} \\
& \times e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+c(u-r)+d(v-s)]}
\end{aligned}$$

- Contribuição do termo $C\mathbf{J}_+$

$$\begin{aligned}
& 2i \sum_{m,n,a,b,c,d,r,k} \frac{C e^{\frac{2\pi i}{N} r(m-k)} e^{-\frac{i\pi}{N}(r+2n)} \sqrt{(j-k)(j+k+1)}}{N^4} \\
& \times \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{m,a,b,c,d,r,k} \frac{C e^{\frac{2\pi i}{N} r(m-k)} e^{-\frac{i\pi}{N} r} \sqrt{(j-k)(j+k+1)}}{N^3} \\
& \times \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [a(u-m)+bv+c(u-r)+d(v-s)]} \delta_{b,-1}^{[N]} \\
& = 2i \sum_{m,a,c,d,r,k} \frac{C e^{\frac{2\pi i}{N} r(m-k)} e^{-\frac{i\pi}{N} r} \sqrt{(j-k)(j+k+1)}}{N^3} \\
& \times \sin \left[-\frac{\pi}{N} (c + ad) \right] e^{i\pi\phi(a,-1,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [a(u-m)-v+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{a,c,d,r,k} \frac{C e^{-\frac{2\pi i}{N} rk} e^{-\frac{i\pi}{N} r} \sqrt{(j-k)(j+k+1)}}{N^2} \\
& \times \sin \left[-\frac{\pi}{N} (c + ad) \right] e^{i\pi\phi(a,-1,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [au-v+c(u-r)+d(v-s)]} \delta_{a,r}^{[N]} \\
& = -2i \sum_{c,d,r,k} \frac{C e^{-\frac{i\pi}{N}(r+2v)} \sqrt{(j-k)(j+k+1)}}{N^2} \\
& \times \sin \left[\frac{\pi}{N} (c + rd) \right] e^{i\pi\phi(r,-1,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [r(u-k)+c(u-r)+d(v-s)]}
\end{aligned}$$

- A contribuição do termo $C\mathbf{J}_-$ é análoga ao termo anterior. Assim,

$$\begin{aligned}
& 2i \sum_{m,n,a,b,c,d,r,k} \frac{C e^{\frac{2\pi i}{N} r(m-k)} e^{\frac{i\pi}{N}(r+2n)} \sqrt{(j+k)(j-k+1)}}{N^4} \\
& \times \sin \left[\frac{\pi}{N} (bc - ad) \right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{c,d,r,k} \frac{C e^{\frac{i\pi}{N}(r+2v)} \sqrt{(j+k)(j-k+1)}}{N^2} \\
& \times \sin \left[\frac{\pi}{N} (c - rd) \right] e^{i\pi\phi(r,1,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N} [r(u-k)+c(u-r)+d(v-s)]}
\end{aligned}$$

- Contribuição do termo $D(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2)$

$$\begin{aligned}
& 2i \sum_{m,n,a,b,c,d} \frac{2D \cos\left(\frac{4\pi}{N}n\right) \sqrt{(j-m+1)(j+m)(j-m)(j+m+1)}}{N^4} \\
& \times \sin\left[\frac{\pi}{N}(bc-ad)\right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{m,a,b,c,d} \frac{2D \sqrt{(j-m+1)(j+m)(j-m)(j+m+1)}}{N^3} \left(\delta_{b,2}^{[N]} + \delta_{b,-2}^{[N]}\right) \\
& \times \sin\left[\frac{\pi}{N}(bc-ad)\right] e^{i\pi\phi(a,b,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+b(v-n)+c(u-r)+d(v-s)]} \\
& = 2i \sum_{m,a,c,d} \frac{2D \sqrt{(j-m+1)(j+m)(j-m)(j+m+1)}}{N^3} \\
& \times \left\{ \sin\left[\frac{\pi}{N}(2c-ad)\right] e^{i\pi\phi(a,2,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)+2v+c(u-r)+d(v-s)]} \right. \\
& \left. - \sin\left[\frac{\pi}{N}(2c+ad)\right] e^{i\pi\phi(a,-2,c,d;N)} e^{\frac{2\pi i}{N}[a(u-m)-2v+c(u-r)+d(v-s)]} \right\}
\end{aligned}$$

Desta forma, podemos escrever a expressão do liouvilliano na forma apresentada na função (3.19).

Referências Bibliográficas

- [1] J.L. van Hemmen and A. Süto, Europhys. Lett. **1**, (1986) 481;
J.L. van Hemmen and A. Süto, Physica B+C **141**, (1986) 37.
- [2] G. Scharf, W.F. Wreszinski, J.L. van Hemmen, J. Phys. A **20**, (1987) 4309;
J.L. van Hemmen and W.F. Wreszinski, Commun. Math. Phys. **119**, (1988) 213.
- [3] A. Peremolov, *Generalized Coherent States and their Applications*, Springer, Berlin, 1986.
- [4] M. Enz and R. Schilling, J. Phys. C **19**, (1986) 1765;
M. Enz and R. Schilling, J. Phys. C **19**, (1986) L711.
- [5] R. Schilling, *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Quantum Tunneling of Magnetization*, Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [6] V.V. Ulyanov and O.B. Zaslavskii, Phys. Rep. C **216**, (1992) 179.
- [7] A. Garg, Europhys. Lett. **22**, (1993) 205.
- [8] H. B. Braun and D. Loss, Phys Rev. B **53**, (1996) 3237.
- [9] T. Lis, Acta Crystall. B **36**, (1980) 2042.
- [10] M.A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Magn. Magn. Mater. **146** (1995) 211.
- [11] M.A. Novak and R. Sessoli, em: L. Gunther and B. Barbara, *Quantum Tunneling of Magnetization*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.

- [12] E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, (1998).
- [13] A.L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, Phys. Rev. B **56**, (1997) 8192.
- [14] J.A.A.J. Perenboom, J.S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway et al., Phys. Rev. B **58**, (1998) 330.
- [15] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23** (1984) 77.
- [16] R. Sessoli, Europhys. News **34**, (2003) 2.
- [17] A.L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch.E. Schulz, R. Sessoli, Europhys. Lett. **35**, (1996) 133.
- [18] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli et al., Phys. Rev. Lett. **81**, (1998) 4744.
- [19] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, Phys. Rev. Lett. **78**, (1997) 4645.
- [20] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M.A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, J. Magn. Magn. Mater. **200**, (1999) 182.
- [21] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, J. Am. Chem. Soc. **113**, (1991) 5873.
- [22] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, Nature (London) **365**, (1993) 141.
- [23] C. Paulsen, J. G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140** (379), (1995) 1891.
- [24] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76**, (1996) 3830.
- [25] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Lett. Nature **383**, (1996) 145.

- [26] M.N. Leuenberger and D. Loss, Europhys. Lett. **46**, (1999) 692;
M.N. Leuenberger and D. Loss, Phys. Rev. B **61**, (2000) 1286.
- [27] J.F. Fernández, J. Bartolomé, F. Luis, J. Appl. Phys. **83**, (1998) 6940;
J.F. Fernández, J. Bartolomé, F. Luis, Phys. Rev. B **57**, (1998) 505.
- [28] D. Galetti, Physica A **374**, (2007) 211.
- [29] D. Galetti and E. C. Silva, Physica A **386**, (2007) 219
- [30] D. Galetti, B. M. Pimentel, C. L. Lima, E. C. Silva, Physica A (2009),
doi:10.1016/j.physa.2008.12.044.
- [31] M. A. Marchioli, D. Galetti, E. C. Silva, Phys. Rev. A (2009),
doi:10.1103/PhysRevA.79.022114.
- [32] E. C. Silva and D. Galetti, aceito para publicação em J. Phys. A: Math. and
Theor. (2009).
- [33] M. N. Leuenberger and D. Loss, Nature **410**, (2001) 789.
- [34] A. A. Mukhin, A. S. Prokhorov, B. P. Gorshunov, A. K. Zvezdin, V. D. Trav-
kin, M. Dressel, Phys. Usp. **45**, (2002) 1186.
- [35] E. Rodríguez, A. Roig et. al., NMR in Biomedicine **18**, (2005) 300.
- [36] H. G. Solari, J. Math. Phys. **28**, (1987) 1097.
- [37] E. Kochetov, J. Math. Phys. **36**, (1995) 4667;
- [38] D. Galetti and A.F.R. de Toledo Piza, Physica A **149**, (1988) 267.
- [39] D. Galetti and A.F.R. de Toledo Piza, Physica A **186**, 513 (1992).
- [40] J. J. Griffin and J. A. Wheeler, Phys Rev. **108**, (1957) 311;
C. W. Wong, Phys. Rep. **15C**, (1975) 283.
- [41] D. Galetti, B. M. Pimentel, C. L. Lima, Physica A **351**, (2005) 315.
- [42] L. Landau, *Mécanique Quantique*, MIR, 1989.

- [43] Razavy, Moshen, *Quantum Theory of Tunneling*, World Scientific, (2003);
D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, (2nd ed.) Prentice Hall, (2004);
R. L. Liboff, *Introductory Quantum Mechanics*, (4th ed.), Addison-Wesley, (2003);
J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, (1993).
- [44] E.C. Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1937.
- [45] D. Hill and J.A. Wheeler, Phys. Rev. **89**, (1953) 1102.
- [46] S.C. Miller and R.M. Good, Phys. Rev. **91**, (1953) 174.
- [47] I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, San Diego, (1980).
- [48] W.K. Wootters, Ann. Phys. (N.Y.) **176**, (1987) 1.
- [49] O. Cohendet, P. Combe, M. Sirugue, M. Sirugue-Collin, J. Phys. A **21**, (1988) 2875.
- [50] T. Opatrny, D.G. Welsch, V. Búzek, Phys. Rev. A **53**, (1996) 3822.
- [51] M. Ruzzi, M.A. Marchioli, D. Galetti, J. Phys. A **38**, (2005) 6239.
- [52] J.P. Paz, A.J. Roncaglia, M.Saraceno, Phys. Rev. A **72**, (2005) 012309.
- [53] M.A. Marchioli, M. Ruzzi, D. Galetti, Phys. Rev. A **72**, (2005) 042308.
- [54] C.H. Bennet, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, W.K. Wootters, Phys. Rev. Lett **70**, (1993) 1895.
- [55] M. Koniorczyk, V. Búzek, and J. Janszky, Phys. Rev. A **64**, (2001) 034301.
- [56] J.P. Paz, Phys. Rev. A **65**, (2002) 062311.
- [57] M. Ban, Int. J. Theor. Phys. **42**, (2003) 1.
- [58] U. Leonhardt, Phys. Rev. Lett. **74**, (1995) 4101; Phys. Rev. A **53**, (1996) 2998.

- [59] C. Miquel, J.P. Paz, M. Saraceno, E. Knill, R. Laflamme, and C. Negrevergne, Nature (London) **418**, (2002) 59;
J.P. Paz, A.J. Roncaglia, Phys. Rev. A **68**, (2003) 052316;
J.P. Paz, A.J. Roncaglia, M. Saraceno, ibid **69**, (2004) 032312.
- [60] E.F. Galvão, Phys. Rev. A **71**, 042302 (2005).
- [61] M. Hillery, R.F. O’Connell, M.O. Scully, E.P. Wigner, Phys. Rep. C **106**, (1984) 121;
N.L. Balaz, B.K. Jennings, Phys. Rep. C **104**, (1984) 347;
S.R de Groot, L.G. Suttorp, *Foundations of Electrodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1972;
Y.S. Kim, M.E. Noz, *Phase Space Picture of Quantum Mechanics*, World Scientific, Singapore, 1991.
- [62] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. **46**, (1960) 570; 893;
J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. **46**, (1960) 1401.
- [63] D. Galetti and M.A. Marchioli, Ann. Phys. (N.Y.) **249**, (1996) 454.
- [64] D. Galetti and M. Ruzzi, Physica A **264**, (1999) 473.
- [65] A. Wehrl, Rev. Mod. Phys. **50**, (1978) 221.
- [66] S. S. Mizrahi and M. A. Marchioli, Physica A **96**, (1993) 199.
- [67] V. Vedral, Rev. Mod. Phys. **74**, (2002) 197;
J. Audretsch, *Entangled Systems: New Directions in Quantum Physics*, Wiley - VCH, Berlin, 2007.
- [68] M. Nieto and P. Carruthers, Rev. Mod. Phys. **40**, (1968) 411.
- [69] J. T. T. Lunardi, *Álgebras q deformadas e transições de fase*, Dissertação de mestrado, IFT/UNESP, 1995.