

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE DE
1^a ORDEM NO KH_2PO_4

Paulo Roberto Silva

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do grau de
MESTRE EM FÍSICA

Março de 1977

U. F. M. G. - BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA



00116688202

NÃO DANIFIQUE ESTA ETIQUETA

02.11
=1/04/06

RESUMO

Dados experimentais recentes mostram que a transição de fase no KDP é de 1a. ordem.

Um modelo bem conhecido para o KDP, um hamiltoniano de Ising num campo transversal para os operadores de pseudo-spins, dá origem a uma transição de fase de 2a. ordem.

A fim de reproduzir a ordem correta de transição adicionamos termos três e quatro-partículas ao hamiltoniano acima citado, os quais estão ligados diretamente à interação piezoelétrica que existe nesse sistema. Podemos também mostrar que esse hamiltoniano modificado dá essencialmente os mesmos resultados obtidos por um tratamento fenomenológico.

ABSTRACT

Recent experimental data show that the KDP phase transition is of first order. The well known model hamiltonian for KDP, an Ising interaction on a transverse field for pseudo-spins operators, produces a second order phase transition. In order to reproduce the correct order of transition we have add to the model hamiltonian three-and four-particule terms, which are directly connected to the piezoelectric interaction which exists in this system . We can also show that this modified pseudo-spin model hamiltonian gives essentially the same results obtained by phenomenological treatment.

ÍNDICE

CAPÍTULO	I -	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO	II -	TEORIA FENOMENOLÓGICA DE LANDAU.....	5
CAPÍTULO	III -	MODELOS DE CAMPO TRANSVERSAL.....	15
CAPÍTULO	IV -	DADOS EXPERIMENTAIS.....	34
CAPÍTULO	V -	INTERAÇÃO QUATRO-PARTÍCULAS E TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM.....	46
CAPÍTULO	VI -	INTERAÇÃO PIEZOELÉTRICA E TRANSIÇÃO DE 1ª. ORDEM.....	53
CAPÍTULO	VII -	CONCLUSÕES.....	63
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O fosfato bi-ácido de potássio, KH_2PO_4 , ou abreviadamente KDP, apresenta em sua forma cristalina uma transição de fase estrutural, numa temperatura próxima de 122K. Abaixo da temperatura de transição, o KDP apresenta uma polarização espontânea não nula, e a esse fenômeno denominamos ferroeletricidade. Chamamos às fases fria e quente do cristal, respectivamente, fase ferroelétrica e fase paraelétrica.

Slater¹, foi quem primeiramente estabeleceu um modelo microscópico para essa transformação, modelo esse que atribuiu um importante papel às ligações de hidrogênio. Essa hipótese é hoje confirmada por medidas de difração de neutrons^{2, 3} e pelo efeito isotópico na temperatura de transição; no KDP deuterado a transição se dá em 213 K. No modelo de Slater associamos um momento do dipolo a cada ligação de hidrogênio; entre as seis configurações possíveis duas têm um estado de mais baixa energia e as outras quatro, também equivalentes entre si, determinam um estado de energia mais alta. As configurações de mais baixa energia dão origem ao aparecimento de momentos de dipolo orientados ao longo de um eixo cristalográfico: eixo de fácil polarização. Slater atribuiu a transformação de fase à existência de direção preferencial de orientação desse sistema a dois níveis de energia, e previu uma transição de 1.ª ordem, que contrariava os fatos experimentais da época.

Atualmente, sabemos que os ferroelétricos que possuem ligação de hidrogênio, cujo exemplo mais importante é o KDP, pertencem a uma classe mais ampla de ferroelétricos, que são os do tipo ordem-desordem. Em outra classe de ferroelétricos estão os do tipo deslocamento. Para os ordem-desordem, existem mais de uma posição de equilíbrio para os íons ocuparem e a fase ordenada acontece quando os íons ocupam os mínimos em ordem preferencial. Diferentemente, nos do tipo deslocamento, a polarização aparece devido a uma deformação do potencial e consequente deslocamento da posição média dos íons.

No KDP, os prótons podem "tunelar" entre os dois mínimos do potencial, entre íons oxigênio pertencentes a grupos fosfato adjacentes; na fase ordenada eles escolhem um desses mínimos. Esse fato é levado em consideração num modelo desenvolvido por Blinc⁵, de Gennes⁶ e Brout *et al.*⁷, que usam um hamiltoniano de pseudo-spins, o qual tem tido sucesso em descrever a transição de fase como de 2a. ordem.

K. Kobayashi⁸, acrescentou ao hamiltoniano acima um termo de interação entre prótons e o modo óptico de vibração dos íons pesados da rede, aperfeiçoando o modelo.

Trabalhos experimentais de Gladikii *et al.* (1970)⁹, Benepe e Reese (1971)¹⁰, J. Kobayashi *et al.* (1971)¹¹ e Bastie *et al.* (1975)¹², dão evidências de que a transição de fase no KDP é de 1a. ordem.

Nettleton¹³, propôs um hamiltoniano que acrescenta a interação piezoelétrica ao hamiltoniano de K. Kobayashi, e uma consequência de seu modelo é que a interação entre os sítios, passa a depender criticamente da temperatura, o que é uma característica de uma transição de 1a. ordem.

Blinc e Žekš, no seu artigo sobre ferroelétricos ordem-desordem¹⁴, conjecturam que o acréscimo ao hamiltoniano de Blinc de um termo de interação tipo quatro-partículas, pode dar a transição de 1a. ordem, mas nenhum cálculo foi feito nessa direção, por esses autores.

Um hamiltoniano como o proposto acima, é tratado por Errey¹⁵, pelo formalismo das funções de Green, sem no entanto, entrar em considerações mais sérias, quanto à espécie de transição.

O objetivo de nosso trabalho é utilizar o hamiltoniano de Blinc modificado, onde se considera contribuições não lineares para a interação entre os sítios, para descrever a transição de fase de 1a. ordem no KDP.

No Capítulo II, tratamos da teoria fenomenológica de Landau, e em particular, estudamos o KDP do ponto de vista dessa teoria, usando dados obtidos de medidas dilatométricas por raios-X.

O Capítulo III é dedicado a uma revisão de modelos de campo transversal, hamiltonianos de Blinc e K. Kobayashi, nas aproximações do campo molecular (MFA) para quantidades estáticas e das fases aleatórias (RPA) para quantidades dinâmicas. Esses modelos nos dão transição de 2a. ordem.

No Capítulo V, tratamos o hamiltoniano com a contribuição quatro-partículas, no formalismo RPA, obtendo as frequências re-normalizadas. Esse tratamento pode fornecer uma transição de fase de 1a. ordem, pelo menos do ponto de vista qualitativo.

Na 1a. parte do Capítulo VI, mostramos como Nettleton chega a uma interação entre os sítios efetiva, que depende criticamente da temperatura.

Na 2a. parte do Capítulo VI, exploramos o efeito da adição ao hamiltoniano de Blinc, da 1a. correção que dá conta da não linearidade da interação entre os dipolos. Como veremos, essa contribuição acrescenta ao hamiltoniano de Blinc um termo do tipo três-partículas. Esse novo hamiltoniano, com uma aproximação adicional, é tratado nos formalismos MFA e RPA, e descreve a transição de fase no KDP como de 1a. ordem.

Uma análise dos dados experimentais que consultamos e utilizamos, principalmente medidas por raios-X e espalhamento Raman, é feita no Capítulo IV.

Finalmente, reservamos o Capítulo VII às conclusões.

CAPÍTULO II

TEORIA FENOMENOLÓGICA DE LANDAU

Numa teoria fenomenológica que descreva uma transição de fase^{16,17}, supomos que a energia livre $G = U - TS$, onde U é a energia interna e S a entropia, pode ser desenvolvida em potências do parâmetro de ordem nas proximidades da temperatura crítica. Se a temperatura T é suficientemente próxima da temperatura crítica T_c , esperamos que os primeiros termos da expansão descrevam o comportamento do sistema, exceto para uma região de temperatura $|T - T_c| / T_c \sim 10^{-3}$ ou 10^{-4} , onde as flutuações se tornam importantes. Essa restrição é válida, mesmo para descrições onde usamos modelos microscópicos, na aproximação do campo molecular.

Escrevamos então a expansão da densidade de energia livre, $g = \frac{dG}{dV}$:

$$g(p, E, T, P) = g_0(p, E, T) + \frac{a}{2}(p, E, T) P^2 + \frac{b}{4}(p, E, T) P^4 + \frac{c}{6}(p, E, T) P^6 + \dots, \quad (\text{II-1})$$

onde p é a pressão, E campo elétrico externo e P parâmetro de ordem. Como estamos interessados em estudar um sistema ferroelétrico, o parâmetro de ordem P é a polarização e no caso estamos descrevendo um ferroelétrico uni-axial, que é o caso do KH_2PO_4 . A expressão (II.1) considera apenas potências pares do parâmetro de ordem, porque a fase de maior simetria, fase paraelétrica, é invariante à reversão da polarização. As gran

dezas p , E e T podem ser variadas aleatoriamente, mas o sistema só pode ter polarizações, amarradas às condições externas, ou mais claramente: no equilíbrio termodinâmico, o sistema adquire a polarização P_0 que minimiza a energia livre g , uma vez as condições externas p , E e T sejam estabelecidas. Com a pressão e o campo externo fixos, $E = 0$, reescreva mos por simplicidade a expansão (II.1) apenas em termos da polarização e da temperatura.

$$g(P, T) = g_0(T) + \frac{a(T)}{2} P^2 + \frac{b(T)}{4} P^4 + \frac{c(T)}{6} P^6 + \dots \quad (\text{II-2})$$

Faremos ainda a suposição de que apenas o coeficiente do termo de 2º grau varie apreciavelmente com a temperatura, $g_0(T) = g_0(T_0)$, $b(T) = b(T_0)$ e $c(T) = c(T_0) > 0$. Com $b > 0$ e $a(T) > 0$, o mínimo da função (II.2) é em $P_0 = 0$. Para que haja uma região de temperatura, na qual exista mínimo da função (II.2) com $P_0 \neq 0$, o valor de $a(T)$ deve mudar de sinal e escreveremos: $a(T)/(T-T_0) = a'$, a' constante > 0 , expressão que manteremos para $b < 0$. Com essa consideração a expressão (II.2), ficará:

$$g(T, P) = g_0 + \frac{a'}{2} (T-T_0) P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{6} P^6 + \dots \quad (\text{II-3})$$

A condição de equilíbrio $\partial g / \partial P |_{P_0} = 0$, nos leva à seguinte equação:

$$[a' (T-T_0) + b P_0^2 + c P_0^4] P_0 = 0 \quad (\text{II-4})$$

A condição de estabilidade é dada por: $\partial^2 g / \partial P^2 |_{P_0} > 0$.

Na presença de um campo externo, temos:

$$\frac{\partial g}{\partial P} = E \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \Big|_{P_0} = \frac{\partial E}{\partial P} = \chi_T^{-1} > 0, \quad (\text{II-5})$$

onde χ_T é a susceptibilidade isotérmica.

$$\chi_T^{-1} = \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \Big|_{P_0} = a' (T-T_0) + 3b P_0^2 + 5c P_0^4. \quad (\text{II-6})$$

A - Solução da Fase Paraelétrica

Uma das soluções da equação (II.6) é: $P_0 = 0$, que é válida na fase paraelétrica. Nesse caso, temos:

$$\chi_T^{-1} = \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \Big|_0 = a' (T-T_0). \quad (\text{II-7})$$

$$\chi_T = \frac{1/a'}{T - T_0}, \quad T > T_0, \quad (\text{II-8})$$

é então a susceptibilidade da fase paraelétrica e obedece à Lei de Curie Weiss. T_0 é o limite de estabilidade da fase paraelétrica.

B - Transição de 2a. Ordem - $b > 0$.

Consideremos outra possível solução para a equação (II.4):

$$a'(T - T_0) + b P_0^2 + c P_0^4 = 0. \quad (\text{II-9})$$

Para b positivo, o termo $c P_0^4$ não altera profundamente a solução do problema e podemos desprezá-lo em primeira aproximação. Então, temos:

$$a'(T - T_0) + b P_0^2 \cong 0. \quad (\text{II-10})$$

A solução da equação acima nos dá :

$$P_0 = \pm \sqrt{-\frac{a'(T - T_0)}{b}}. \quad (\text{II-11})$$

O inverso da susceptibilidade isotérmica tem por valor:

$$\chi_T^{-1} = a'(T - T_0) + 3b P_0^2 = -2a'(T - T_0). \quad (\text{II-12})$$

Neste caso:

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right|_{P_0} = \chi_T^{-1} > 0, \quad \text{se } T < T_0 \text{ e } P_0 \text{ é real se } T \leq T_0.$$

Então, no caso de b positivo, a temperatura $T = T_0$ é também o limite de estabilidade da fase ferroelétrica. O fato de os limites de estabilidade das fases fria e quente coincidirem, caracteriza uma transição de 2a. ordem, bem como o valor da polarização (ver equação II.11), decrescer continuamente para o valor ZERO em $T = T_0$.

Na fase ferroelétrica a susceptibilidade também obedece à Lei de Curie-Weiss, ou seja:

$$\chi_T = \frac{1/2a'}{T_0 - T}, \quad T < T_0, \quad (\#-13)$$

porém, a constante de Curie na fase paraelétrica $C = 1/\alpha'$, vale o dobro da da fase ferroelétrica $C' = 1/2\alpha'$.

Façamos um esboço do comportamento da energia livre em função da polarização, para várias regiões de temperatura, numa transição de 2a. ordem. (Figura II.1).

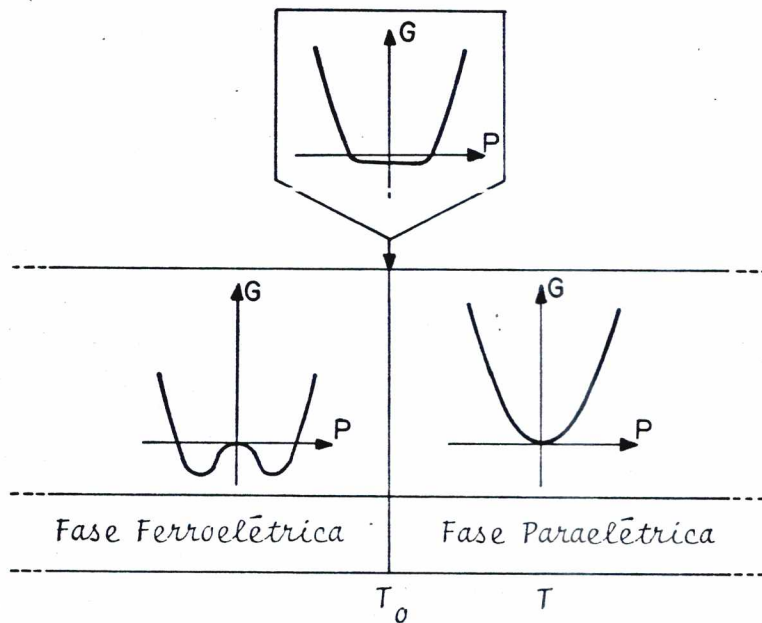


Figura II-1 - Funções Energia Livre para um Ferroelétrico com Transição de 2a. Ordem, em Diferentes Regiões de Temperatura.

c - Transição de 1a. Ordem - $b < 0$.

Quando b é menor do que zero não podemos desprezar o termo $c P_0^4$ na equação (II.9). Então a solução de (II.9) que dá mínimo para a energia livre fornece o seguinte valor para P_0 :

$$P_0 = \pm \left\{ \frac{-b}{2c} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4a'c}{b^2} (T - T_0)} \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{II-14})$$

O valor de P_0 dado pela equação acima será real se $T \leq T_0 + b^2/4a'c$. Examinando a estabilidade da fase ferroelétrica, verificamos que ela ocorre se :

$$\chi_T^{-1} = \frac{b^2}{2} \sqrt{1 - \frac{4a'c}{b^2} (T - T_0)} \left\{ \sqrt{1 - \frac{4a'c}{b^2} (T - T_0)} + 1 \right\} > 0. \quad (\text{II-15})$$

A expressão acima é verdade, se:

$$T < T_0 + \frac{b^2}{4a'c} = T_0^- \quad (\text{II-16})$$

T_0^- , dado por (II.16), é o limite de estabilidade da fase ferroelétrica. Acima de T_0^- não é possível existir fase ordenada, e portanto P_0 deve ser nulo.

Então, uma característica importante da transição de 1a. ordem é a das temperaturas de instabilidade das fases ferroelétrica e paraelétrica não coincidirem. Outra característica importante é que em $T = T_0^-$ o valor da polarização vale (ver equações II.14 e II.16):

$$P_0 = \pm \sqrt{-\frac{b}{2c}} \quad (\text{II-17})$$

Em temperaturas imediatamente superiores, só a fase paraelétrica é estável, $P_0 = 0$. Então, na transição de 1a. ordem, temos uma descontinuidade no valor da polarização, quando vamos da fase fria para a quente e vice-versa, mas o salto da polarização no aquecimento, é maior do que o dado pela expressão acima.

$$P_0(T = T_0^-) > \sqrt{-b/2c} \quad , \quad (\text{II-18})$$

(ver equação II.14). Outra temperatura notável para uma transição de 1ª ordem é aquela na qual os mínimos da energia livre das duas fases coincidem, ou seja:

$$g(T_c, 0) = g(T_c, P_0). \quad (\text{II-19})$$

O valor da temperatura crítica é:

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{b^2}{a'c}. \quad (\text{II-20})$$

Os coeficientes da expansão de Landau, equação (II.3), foram calculados por J. Kobayashi, Y. Uesu e Y. Enomoto¹¹, para o KDP, a partir de medidas dilatométricas por raios-X, e são apresentadas na tabela abaixo. Todos os coeficientes são dados em esu.

TABELA II.1

a'	b	c	T ₀	T ₀	T ₀ - T _c
3,86x10 ⁻³	-1,19x10 ⁻¹⁰	1,10x10 ⁻¹⁸	121,54 ^o K	122,37 ^o K	0,83 ^o K

Na figura II.2, temos os gráficos da energia livre em função da polarização, para algumas temperaturas, escolhidas de forma a ilustrar a transição de fase de 1ª ordem no KDP. Os coeficientes da expansão usados são os da Tabela II.1. Salientemos alguns aspectos mais importantes da Figura II.2.

Em $T = T_0$, limite de estabilidade de fase paraelétrica, a energia livre tem um valor mínimo para um valor finito de polarização. Abaixo de T_0 , portanto, o KDP é ferroelétrico.

Em $T - T_0 = 0,20^{\circ}\text{K}$, existem dois mínimos para a energia livre: em $P = 0$ e em P a um valor finito. Apesar do mínimo em $P = 0$ ser pouco acentuado, nesta temperatura é possível encontrar o sistema na fase paraelétrica ou ferroelétrica, dependendo da "história" da amostra. À medida em que aumentamos a temperatura, os mínimos a polarizações finitas se tornam mais rasos às custas de aprofundamento do míni

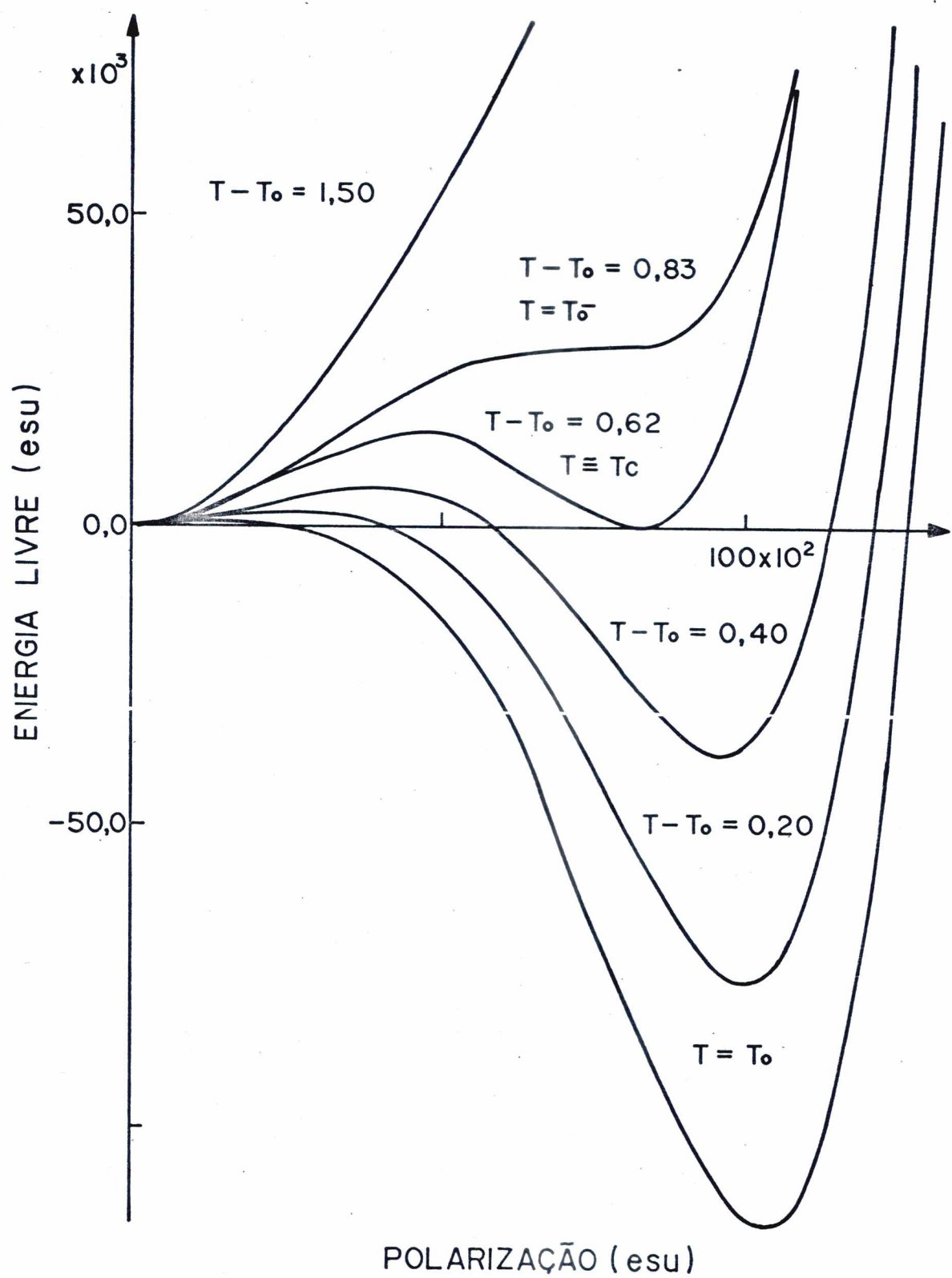


Figura II-2 - Energia Livre do KDP em Função da Polarização Para Várias Temperaturas Próximas da Transição de Fase.

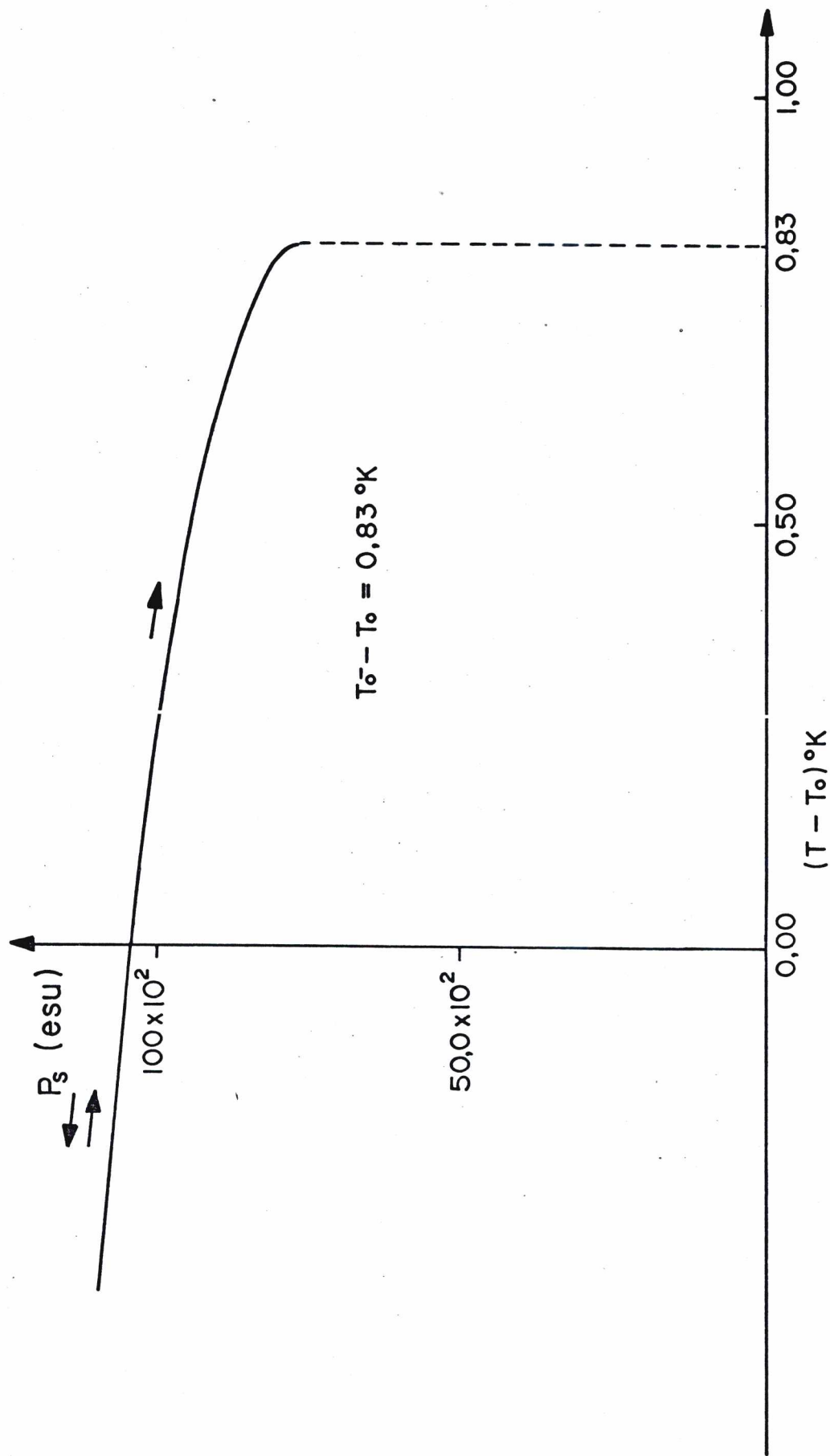


Figura II-3 - Polarização Espontânea do KDP em Função da Temperatura, Próximo da Transição de Fase

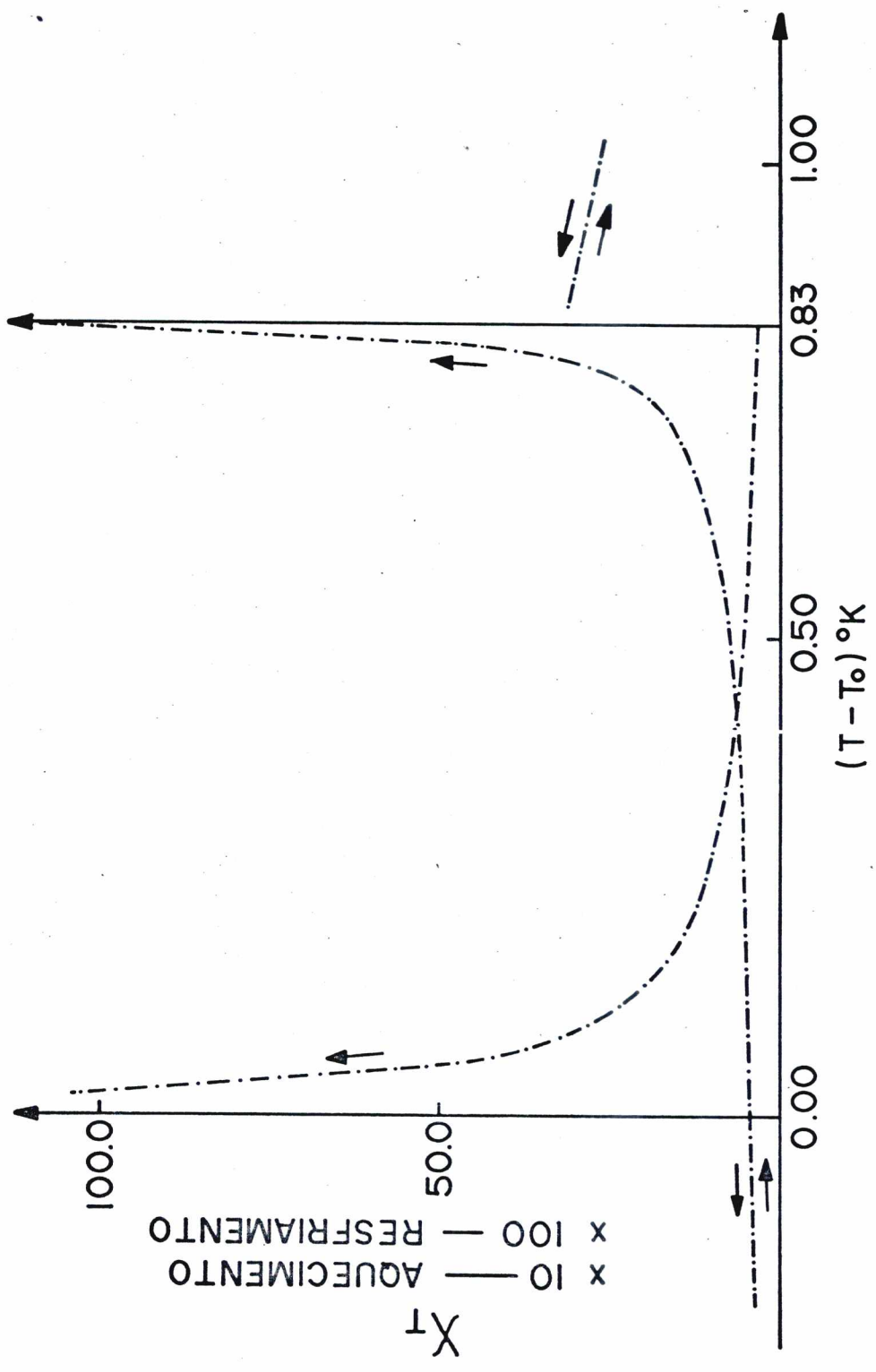


Figura II-4 - Susceptibilidade Isotérmica do KDP em Função da Temperatura, Próximo da Transição de Fase

mo em $P = 0$; em $T - T_0 = 0,62$, na temperatura crítica, eles têm a mesma profundidade. Em $T = T_0 = T_0 + 0,83^\circ\text{K}$ o mínimo a polarizações finitas desaparece, e acima de T_0 só é possível encontrar o sistema na fase paraelétrica. Se o sistema era ferroelétrico em $T < T_0$, ele passa para a fase paraelétrica em $T > T_0$, com um salto na polarização. $T - T_0 = 1,50^\circ\text{K}$, é uma temperatura além da qual não é possível ao sistema ser ferroelétrico, mesmo com campos elétricos externos aplicados, como pode ser visto no Capítulo IV.

Na figura (II.3) temos um gráfico da polarização espontânea em função da temperatura, também para dados retirados da Tabela II.1.

Se resfriamos a amostra a partir de altas temperaturas, ela consegue ficar na fase paraelétrica até T_0 . Em temperaturas mais baixas que T_0 , o mínimo em $P = 0$ desaparece e a amostra passa de um estado de ordem zero a um de ordem finita. (ver também Figura II.2). Ao aquecermos a amostra, a partir de temperaturas baixas, é possível manter o estado ferroelétrico até $T_0 = T_0 + 0,83^\circ\text{K}$, e nessa temperatura a amostra passa bruscamente de uma ordem finita para uma desordem completa. Esse fenômeno, a transição de fase ocorrer a temperaturas diferentes, conforme estejamos aquecendo ou resfriando a amostra, se chama histerese térmica e é peculiaridade de uma transição de 1.ª ordem.

Na figura II.4 temos o comportamento da susceptibilidade com a temperatura. No resfriamento, a susceptibilidade vai a infinito, para alinhar os dipolos. Um certo alinhamento conseguido, ela sofre uma descontinuidade e continua diminuindo, enquanto a temperatura é abaixada. No aquecimento a susceptibilidade cresce rapidamente perto de T_0 , mas não vai a infinito. Dipolos desalinhados, ela sofre uma descontinuidade e continua a diminuir, enquanto aumentamos a temperatura.

CAPÍTULO III

MODELOS DE CAMPO TRANSVERSAL

A - O Hamiltoniano de Blinc

A estrutura cristalina do KDP, pode ser vista assim: os grupos PO_4^{3-} formam um tetraedro, com os oxigênios ocupando os vértices e o fósforo no centro. Esses grupos PO_4^{3-} estão ligados tetraedricamente entre si, via ligações de hidrogênio, e os íons potássio ocupam posições entre os fosfatos, dando estabilidade à estrutura cristalina. (Ver Figura III-1).

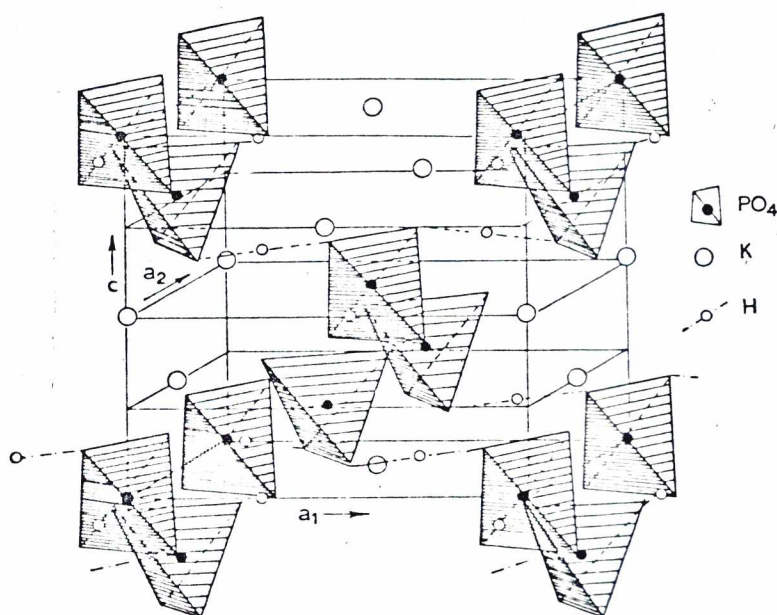


Figura III-1 - Estrutura do KH_2PO_4 (Slater-1941)

Essas ligações de hidrogênio podem ser consideradas como estando num plano normal a um eixo c , direção na qual se dá a polarização e são em direções quase perpendiculares entre si³. Os íons potássio estão dispostos ao longo do eixo c . (Ver Figura III-2).

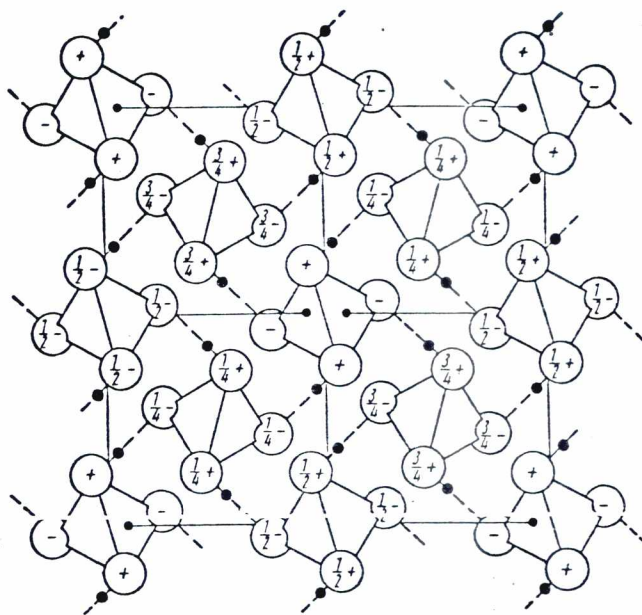


Figura III-2 - Projeção no plano ab da rede do KDP na fase ferroelétrica. Os retângulos representam o tetraedro dos oxigênios. Os íons P no centro do tetraedro e os íons K segundo os eixos C não são mostrados. Os hidrogênios são representados por³.

Medidas de difração de neutrons^{2,3}, mostram que as nuvens portônicas têm uma distribuição alongada na direção das ligações de hidrogênio na fase paraelétrica, e que na fase ferroelétrica elas ficam mais concentradas.

No modelo de Blinc¹⁴, consideramos que os prótons estão sujeitos a um potencial fortemente anarmônico, um potencial de poço duplo, e que existe apenas um próton por ligação de hidrogênio, já que outras situações são energeticamente desfavoráveis.

Uma dedução mais cuidadosa do hamiltoniano de Blinc é encontrada no artigo de revisão de Blinc e Žekš, sobre ferroelétricos tipo ordem-desordem¹⁴. Aqui, nos ateremos a uma dedução "fenomenológica".

Na linha que une dois oxigênios pertencentes a grupos fosfatos adjacentes, existe um poço duplo de potencial, com o próton podendo passar de um lado para o outro através de tunelamento. (Ver Figura III-3).

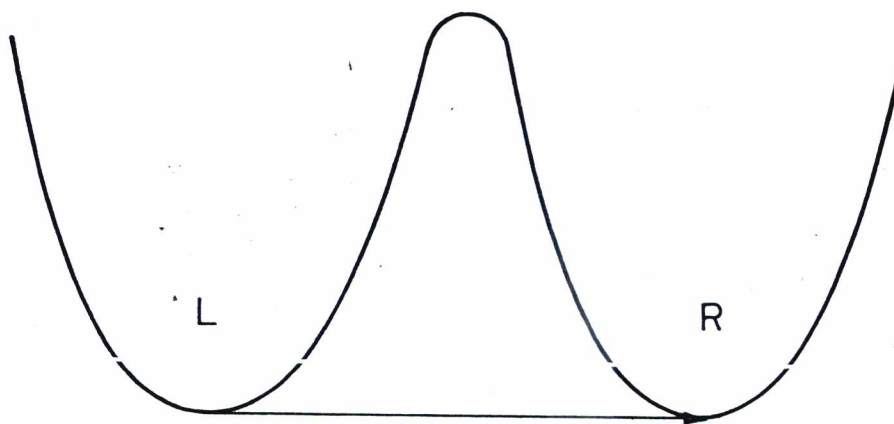


Figura III-3 - Poço Duplo de Potencial para os Prótons no KDP

Se usamos uma representação de estados localizados, podemos ter as combinações simétrica e anti-simétrica desses estados, as quais correspondem a dois diferentes níveis de energia. Portanto, o tunelamento levanta a degenerescência do estado fundamental dos prótons. Definamos os seguintes operadores de estados localizados:

a_R^{i+} - cria uma partícula à direita do poço de potencial, no sítio i ;

a_L^j - destrói uma partícula à esquerda do poço de potencial, no sítio j , etc...

Os operadores acima obedecem às seguintes leis de comutação:

$$[a_L^{i+}, a_L^j] = [a_R^{i+}, a_R^j] = \delta_{ij}, \quad (\text{III-1}^a)$$

$$[a_L^i, a_R^j] = 0. \quad (\text{III-1}^b)$$

Como temos um sistema a dois níveis de energia, podemos definir novos operadores de spin 1/2 a partir dos operadores de estados localizados.

Temos:

$$X^i = \frac{1}{2} (a_L^{i+} a_R^i + a_R^{i+} a_L^i) \quad (\text{III}-2)$$

$$Y^i = \frac{i}{2} (a_L^{i+} a_R^i - a_R^{i+} a_L^i) \quad (\text{III}-3)$$

$$Z^i = \frac{1}{2} (a_L^{i+} a_L^i - a_R^{i+} a_R^i) \quad (\text{III}-4)$$

X, Y e Z, são chamados respectivamente operadores: de tunelamento, de corrente e de momento de dipolo, uma vez que $a_L^{i+} a_L^i$, nos dá o operador número de partículas à esquerda do poço de potencial.

Eles obedecem às relações de comutação dos operadores de Pauli, ou seja:

$$[X^i, Y^j] = i \delta_{ij} Z^i, \text{ etc...}, \hbar = 1. \quad (\text{III}-5)$$

As interações entre os sítios se dão principalmente entre os dipolos, e então no hamiltoniano teremos o termo tipo uma partícula: $-\Omega \sum X^i$, onde Ω nos dá a energia de tunelamento, igual à separação entre os níveis do estado fundamental, agora não degenerado, e o termo tipo duas partículas $-\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Z^i Z^j$, onde J_{ij} é a energia de interação entre pares de dipolos.

Devemos ainda salientar que a mistura do estado fundamental com os estado excitados pode ser desprezada, uma vez que $\Omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, e a separação entre o estado fundamental e o primeiro excitado $\sim 2.000 \text{ cm}^{-1}$. Estamos também desprezando, a influência das interações de tunelamento, umas sobre as outras, que têm a forma:

$$\sum_{i,j} B_{ij} X^i X^j.$$

O hamiltoniano de Blinc, é então escrito como:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sum_i X^i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Z^i Z^j. \quad (\text{III}-6)$$

No formalismo do campo molecular, MFA, supomos que cada partícula está submetida ao campo médio de todas as demais e que a matriz densidade do sistema de N partículas, possa ser escrita como um produto de funções densidade tipo uma partícula, desprezando as correlações entre elas. Temos:

$$\rho(\mathcal{H}^{MFA}) = \prod_{i=1}^N \rho_i(\mathcal{H}_i^{MFA}), \quad (\text{III-7}^a)$$

onde
$$\mathcal{H}^{MFA} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i^{MFA}. \quad (\text{III-7}^b)$$

O campo molecular é dado por:

$$\vec{\lambda}_i = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{R}_i} \right\rangle, \quad \vec{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i) \quad (\text{III-8})$$

ou
$$\vec{\lambda}_i = (\Omega, 0, \sum_j J_{ij} \langle Z_j \rangle) \quad (\text{III-9})$$

$$\mathcal{H}_i^{MFA} = -\vec{\lambda}_i \cdot \vec{R}_i = -\Omega X_i - \sum_j J_{ij} \langle Z_j \rangle Z_i \quad (\text{III-10})$$

Notemos que o hamiltoniano do campo molecular, equação (III-10), é análogo ao hamiltoniano de um dipolo magnético \vec{R}_i^0 , num campo magnético constante $\vec{\lambda}_i^0$. Prossequindo essa analogia podemos passar a um sistema de coordenadas no qual Z_i^0 é diagonal com auto-valores $\pm 1/2$.

Na representação de Z_i^0 , os níveis de energia serão dados por:

$$\pm \frac{1}{2} \lambda_i = \pm \frac{1}{2} |\vec{\lambda}_i^0| = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega^2 + \left(\sum_j J_{ij} \langle Z_j \rangle \right)^2} \quad (\text{III-11})$$

Os valores médios podem ser escrito como:

$$\langle R_i \rangle = T_{ni} R_i \rho_i, \quad \text{com } a \quad (\text{III-12})$$

função partição igual a:

$$\phi(\lambda_i) = T_{ni} \rho_i = e^{-\frac{\beta \lambda_i}{2}} + e^{\frac{\beta \lambda_i}{2}} = 2 \cosh \frac{1}{2} \beta \lambda_i, \quad (\text{III-13})$$

onde $\beta = 1/kT$.

calculemos então os valores médios dos operadores de tunelamento e de dipolo.

$$\langle X_i \rangle = \frac{\Omega}{k_i} \left[\frac{1/2 e^{\frac{1}{2}\beta k_i} - 1/2 e^{-\frac{1}{2}\beta k_i}}{e^{\frac{\beta k_i}{2}} + e^{-\frac{\beta k_i}{2}}} \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\Omega}{k_i} \operatorname{tgh} \frac{1}{2} \beta k_i, \quad (\text{III-14})$$

$$\langle Z_i \rangle = \left(\frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \langle Z_j \rangle / k_i \right) \operatorname{tgh} \frac{1}{2} \beta k_i, \text{ onde } (\text{III-15})$$

Ω/k_i e $\sum_j J_{ij} \langle Z_j \rangle / k_i$, são as respectivas projeções do campo nas direções x e z sobre \vec{k}_i . $\langle Y_i \rangle = 0$, e usando a simetria de translação, temos, com $\sum_j J_{ij} = J_0$:

$$\langle X_i \rangle = \langle X \rangle, \quad \langle Z_i \rangle = \langle Z_0 \rangle \text{ e } k_i = k. \quad (\text{III-16})$$

Elevando as equações (III-14) e (III-15) ao quadrado e somando, temos, levando em conta (III-16):

$$4 k^2 (\langle X \rangle^2 + \langle Z \rangle^2) = (J_0^2 \langle Z \rangle^2 + \Omega^2) (\operatorname{tgh} \frac{1}{2} \beta k)^2. \quad (\text{III-17})$$

Quando a temperatura tende a zero, $\operatorname{tgh} \frac{1}{2} \beta k$ tende para um, e então a o k temos a seguinte expressão entre os valores médios de X e Z:

$$\langle X \rangle_0^2 + \langle Z \rangle_0^2 = 1/4, \quad (\text{III-18})$$

já que $k^2 = J_0^2 \langle Z \rangle^2 + \Omega^2$.

Agora, estamos interessados em saber como o sistema responde a uma perturbação externa. Para isso escrevemos o hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} Z_i Z_j - 2\mu \sum_i E_i(t) Z_i, \quad (\text{III-19})$$

onde $E_i(t) = E_i e^{i\omega t}$ e μ a grandeza do momento de dipolo. Para obtermos as equações do movimento é mais conveniente considerarmos o ha

miltoniano acima no espaço recíproco. As equações de transformação são:

$$X_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q X_q e^{iqR_i}, \quad J_{ij} = \sum_q J_q e^{iq(R_i - R_j)}, \text{ etc... (III-20)}$$

A transformada de J_q é expressa em termos de $R_i - R_j$, porque J_{ij} só depende da distância entre sítios. A equação (III-20), levada em (III-19), resulta:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sqrt{N} X_q \delta_{q,0} - \frac{1}{2} \sum_q J_q Z_q Z_{-q} - 2M \sqrt{N} \sum_q E_q Z_{-q}. \quad (\text{III-21})$$

Em (III-21), N é o número de dipolos por unidade de volume.

As equações do movimento são dadas por:

$$i\hbar \frac{\partial X(q,t)}{\partial t} = [X(q,t), \mathcal{H}], \text{ etc...}, \quad (\text{III-22})$$

e então temos:

$$\frac{\partial X(q',t)}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q J_q Z_q(t) Y_{q'-q}(t) + 2M \sum_q E_q(t) Y_{q'-q}(t), \quad (\text{III-23})$$

$$\frac{\partial Y(q',t)}{\partial t} = \Omega Z_q(t) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q J_q Z_q(t) X_{q'-q}(t) - 2M \sum_q E_q(t) X_{q'-q}(t), \quad (\text{III-24})$$

$$\frac{\partial Z(q',t)}{\partial t} = -\Omega Y_{q'}(t). \quad (\text{III-25})$$

Consideremos as soluções das equações acima na aproximação das fases a leatórias, RPA. Nessa aproximação, temos:

$$X(q',t) = \langle X_{q'} \rangle + \delta \langle X_{q'} \rangle e^{i\omega t}, \text{ etc...}, \quad (\text{III-26}^a)$$

onde $\langle X_{q'} \rangle = \sqrt{N} \langle X \rangle \delta_{q',0}, \text{ etc...}, \quad (\text{III-26}^b)$

para um modo ferroelétrico, cuja ordem é de longo alcance. Levando os resultados acima nas equações (III-23), (III-24) e (III-25) e desprezando do termos de 2a. ordem, ficamos com as seguintes equações:

$$i\omega \delta \langle x_0 \rangle - J_0 \langle z \rangle \delta \langle y_0 \rangle = 0, \quad (\text{III-27})$$

$$J_0 \langle z \rangle \delta \langle x_0 \rangle + i\omega \delta \langle y_0 \rangle - (\Omega - J_0 \langle x \rangle) \delta \langle z_0 \rangle = \\ = (\Omega - J_0 \langle x \rangle) \langle z \rangle \sqrt{N} e^{i\omega t} - 2\mu E_0 \sqrt{N} \langle x \rangle, \quad (\text{III-28})$$

$$\Omega \delta \langle y_0 \rangle + i\omega \delta \langle z_0 \rangle = 0. \quad (\text{III-29})$$

A solução do sistema de equações, com $E_0 = 0$, é tal que:

$$(\Omega - J_0 \langle x \rangle) \langle z \rangle = 0, \quad (\text{III-30})$$

solução de ordem zero, e :

$$\begin{vmatrix} i\omega & -J_0 \langle z \rangle & 0 \\ J_0 \langle z \rangle & i\omega & -\Omega + J_0 \langle x \rangle \\ 0 & \Omega & i\omega \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{III-31})$$

que é a solução em 1ª. ordem.

A equação (III-31) pode ser escrita:

$$i\omega \left\{ \omega^2 - [J_0^2 \langle z \rangle^2 + \Omega (\Omega - J_0 \langle x \rangle)] \right\} = 0. \quad (\text{III-31}^a)$$

Logo as frequências possíveis ao sistema são:

$$\omega_1 = 0, \quad e \quad (\text{III-32})$$

$$\omega_2^2 (q=0) = J_0^2 \langle z \rangle^2 + \Omega (\Omega - J_0 \langle x \rangle), \quad (\text{III-33})$$

com $\omega_2^2 (q=0)$ sujeita à restrição (III-30).

No cálculo da susceptibilidade, partimos das seguintes expressões:

$$P_0 = \chi_0 E_0, \quad e \quad (III-34)^{.23.}$$

$$P_0 = 2\mu N \delta \langle z_0 \rangle, \quad (III-35)$$

onde P_0 , χ_0 e E_0 são respectivamente, a polarização, a susceptibilidade e a componente do campo externo para o modo $q=0$. (III-34) e (III-35) nos dão:

$$\delta \langle z_0 \rangle = \frac{\chi_0}{2\mu N} E_0. \quad (III-36)$$

Levando o resultado de (III-36) nas equações (III-27), (III-28) e (III-29) e tendo em vista a equação (III-30), obtemos finalmente a expressão para a susceptibilidade:

$$\chi_0(\omega) = \frac{-4\mu^2 N \Omega \langle X \rangle}{\omega^2 - \omega_2^2(0)}, \quad (III-37)$$

onde $\omega_2^2(0)$ é dado por (III-33).

A susceptibilidade estática é dada por:

$$\chi_0(\omega=0) = \frac{4\mu^2 N \Omega \langle X \rangle}{\omega_2^2(0)}. \quad (III-38)$$

Vamos agora analisar os resultados obtidos. Olhando para a expressão (III-30), verificamos que ela é verdadeira se:

$$\langle z \rangle = 0 \quad \text{ou} \quad \langle X \rangle = \Omega / J_0.$$

A região de temperaturas na qual $\langle z \rangle = 0$ caracteriza a fase paraelétrica do KDP. Examinando as expressões (III-14) (III-33) e (III-38), verificamos que:

$$\omega_{2P}^2 = \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle_P, \quad (III-39)$$

$$\chi_P(0) = \frac{4\mu^2 N \Omega \langle X \rangle_P}{\Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle_P}, \quad e \quad (III-40)$$

$$\langle X \rangle_P = \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \frac{1}{2} \beta \Omega, \quad \beta = 1/kT. \quad (\text{III-41})$$

Quando resfriamos o sistema, o valor médio do tunelamento cresce, até que em $T = T_0$, $\langle X \rangle_{T_0} = \Omega/J_0$. Nessa temperatura a frequência dos pseudo-spins vai a zero, provocando uma instabilidade no sistema. Esse modo que se anula é chamado "soft", e juntamente com seu anulamento, a susceptibilidade se torna infinita, indicando a possibilidade de uma polarização não nula sem a presença de um campo externo. Abaixo de $T = T_0$, $\langle Z \rangle \neq 0$ e então de acordo com (III-30), $\langle X \rangle_F = \Omega/J_0$.

Na fase ferroelétrica a frequência dos pseudo-spins e a susceptibilidade, ficam respectivamente iguais a:

$$\omega_{ZF}^2 = J_0^2 \langle Z \rangle^2, \quad e \quad (\text{III-42})$$

$$\chi_F = \frac{4M^2 N \Omega^2 / J_0}{J_0^2 \langle Z \rangle^2}. \quad (\text{III-43})$$

A expressão (III-15) nos mostra que a função $\langle Z \rangle$ é contínua na temperatura, e cresce do valor zero a partir de T_0 , enquanto abaxamos a temperatura. Em $T = 0 \text{ K}$, $\langle X \rangle = \Omega/J_0$ e temos de acordo com (III-18):

$$\langle Z \rangle_{\text{saturação}} = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\Omega^2}{J_0^2}}. \quad (\text{III-44})$$

Se aquecemos o sistema a partir de temperaturas baixas, o modo da fase ferroelétrica se torna "soft" em $T = T_0$. Portanto, no aquecimento e no resfriamento do sistema, a frequência dos pseudo-spins vai a zero e a susceptibilidade vai a infinito para alinhar e desalinhar os dipolos. Esse fato, a instabilidade das duas fases ocorrer na mesma temperatura, junto com o de $\langle Z \rangle$ ir a zero continuamente, quando se aquece o sistema, são características de uma transição de fase de 2a. ordem, e nesse caso a aproximação MFA do modelo de Blinc concorda com a teoria fenomenológica de Landau. Alguns dados experimentais mais antigos, consideravam a transição de fase no KDP, como de 2a. ordem, e portanto o modelo de Blinc funcionava bem desse ponto de vista^{4, 18}. No entanto, medidas mais recentes não deixam dúvida de que a transição, é de fato, de 1a. ordem^{10, 11, 12, 19}.

Como $\omega_{2P}^2(0) = 0$ em $T = T_0$ (eq. III-39) e levando em conta eq. (III-41), obtemos:

$$\frac{2\Omega}{J_0} = \operatorname{tgh} h \frac{\Omega}{2kT_0} \quad (\text{III-45})$$

Como sabemos, o KDP é ferroelétrico abaixo da temperatura $T_0 \approx 122^\circ\text{K}$ e como tal possui uma ordem macroscópica nessa região de temperatura. Então sua transição de fase acontece, devido ao anulamento do modo $q=0$.

A expressão $\Omega^2 - \Omega J_q \langle X \rangle$, se torna zero primeiro para o valor de J_q máximo e então os outros modos com J_q menores de veriam se tornar "soft" a temperaturas mais baixas. No entanto, uma vez o modo de J_q máximo se instabiliza, ocorre uma mudança na estrutura do cristal, e não tem sentido considerar a expressão acima abaixo da temperatura crítica. Um exemplo de como o modo de J_q máximo determina o tipo de ordem da fase fria dum transição é o KCN, onde J_q é máximo na fronteira da zona de Brillouin e a transição é de paraelétrico, a antiferroelétrico²⁰. A susceptibilidade da fase paraelétrica pode ser expressa num formato da lei de Curie em temperaturas próximas de T_0 . O numerador da expressão (III-40) não é crítico e podemos tomar seu valor em $T = T_0$, igual a $4\mu^2 N \Omega^2 / J_0$. Expandindo o denominador em série de Taylor, temos em primeira ordem na temperatura:

$$\chi_P(0) = \frac{4\mu^2 N \Omega^2 / J_0}{\frac{\Omega^2 J_0}{4kT_0^2} \cosh^2 \frac{\Omega}{2kT_0}} \frac{1}{T - T_0} = \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{III-46})$$

Então a constante de Curie é igual a: $16\mu^2 N k T_0^2 / [J_0^2 \cosh^2(\Omega/2kT_0)]$. Nas figuras III-4 e III-5, apresentamos um esboço de como as frequências do modo soft e os valores médios $\langle Z \rangle$ e $\langle X \rangle$ se comportam com a temperatura.

Para o KDP deuterado, o valor médio do parâmetro de ordem vale:

$$\langle Z \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{tgh} h \left(\frac{J_0 \langle Z \rangle}{2kT} \right) \quad (\text{III-15}^a)$$

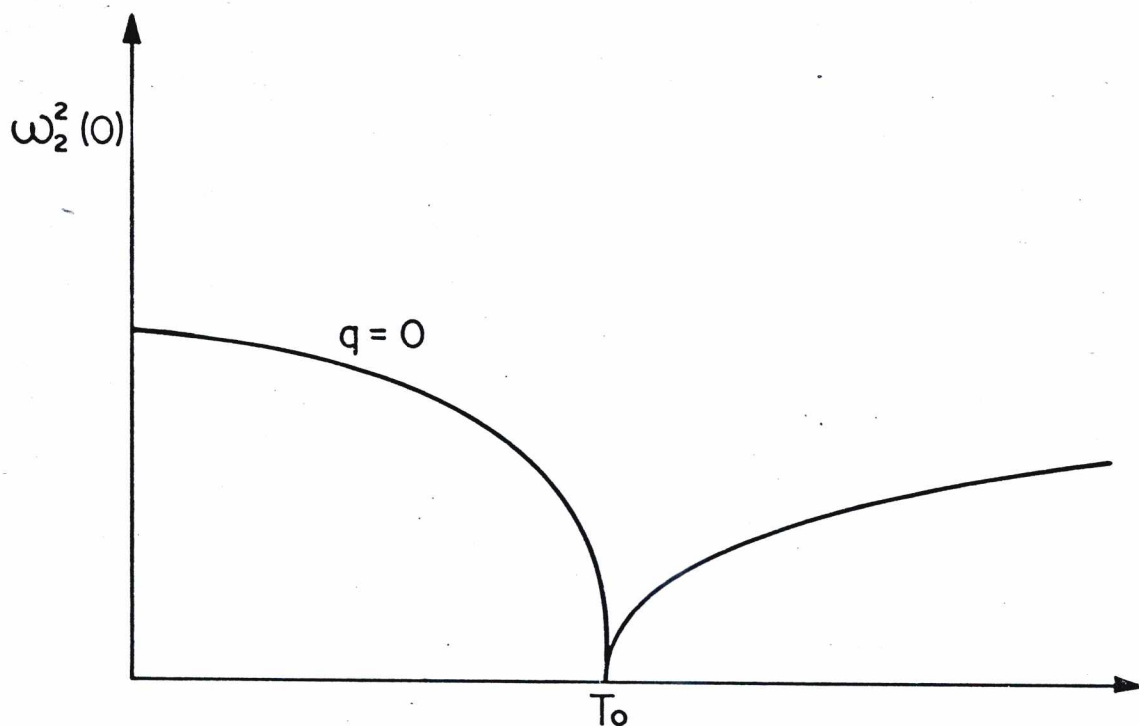


Figura III-4 - Quadrado da Frequência dos Pseudo-Spíns Para o Hamiltoniano de Blinc na Aproximação RPA

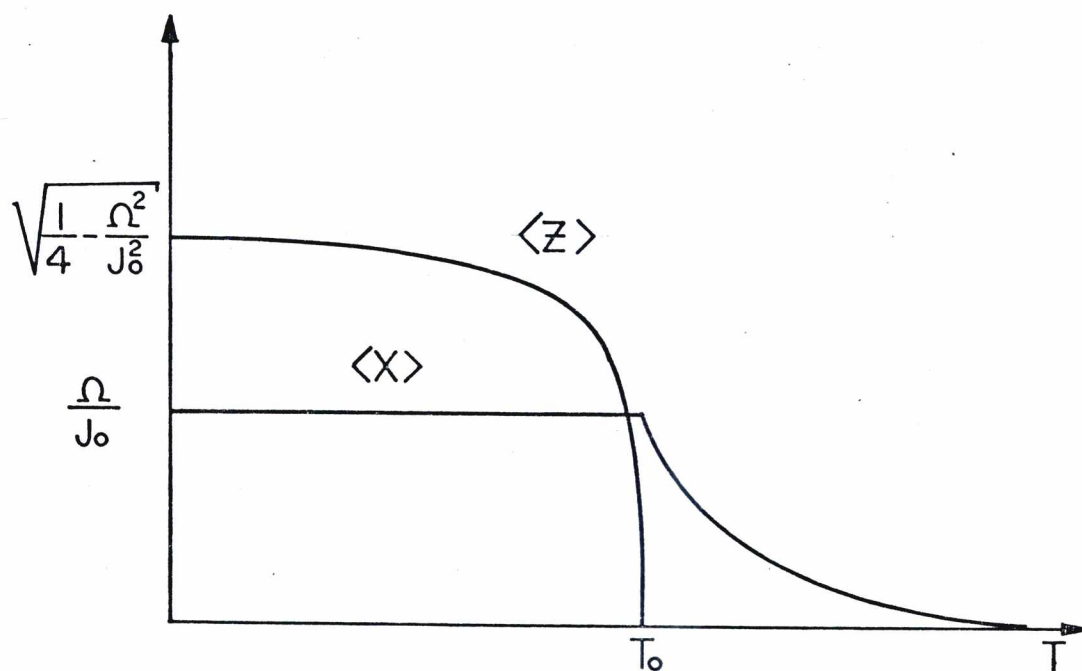


Figura III-5 - Gráficos do Valor Médio do Momento de Dipolo Z e do Valor Médio do Tunelamento X para o Hamiltoniano de Blinc, na Aproximação MFA

A expressão (III-15a) é obtida, fazendo $\Omega = 0$ na equação (III-15).

Próximo da transição de fase (em uma transição de 2a. ordem) $J_0 \langle z \rangle / 2KT$ é pequeno, e podemos tomar o primeiro termo, da expansão em série da tangente hiperbólica. Logo:

$$\alpha \langle z \rangle \cong \frac{J_0 \langle z \rangle}{2KT}, \quad T \rightarrow T_0,$$

o que implica $J_0 = 4KT_0$. A temperatura de transição do KD_2PO_4 é de $213^\circ K$.⁸ Logo $J_0 = 852^\circ K = 592 \text{ cm}^{-1}$, que é substancialmente maior, do que J_0 para o KDP não deuterado, igual a 440 cm^{-1} , fornecido por dados de espalhamento Raman²³. Podemos explicar isso da seguinte forma: no KD_2PO_4 , a função de onda é bem localizada e não penetra as paredes do poço de potencial, pois o tunelamento é desprezível. No KH_2PO_4 , a função de onda penetra mais a parede que separa os mínimos do potencial, que tem uma inclinação mais suave. O resultado é que o momento de dipolo efetivo é maior no KD_2PO_4 do que no KH_2PO_4 , resultando na interação menor para o segundo, já que a interação responsável pelo ordenamento é do tipo dipolo-dipolo. A figura III-6 ilustra essa argumentação

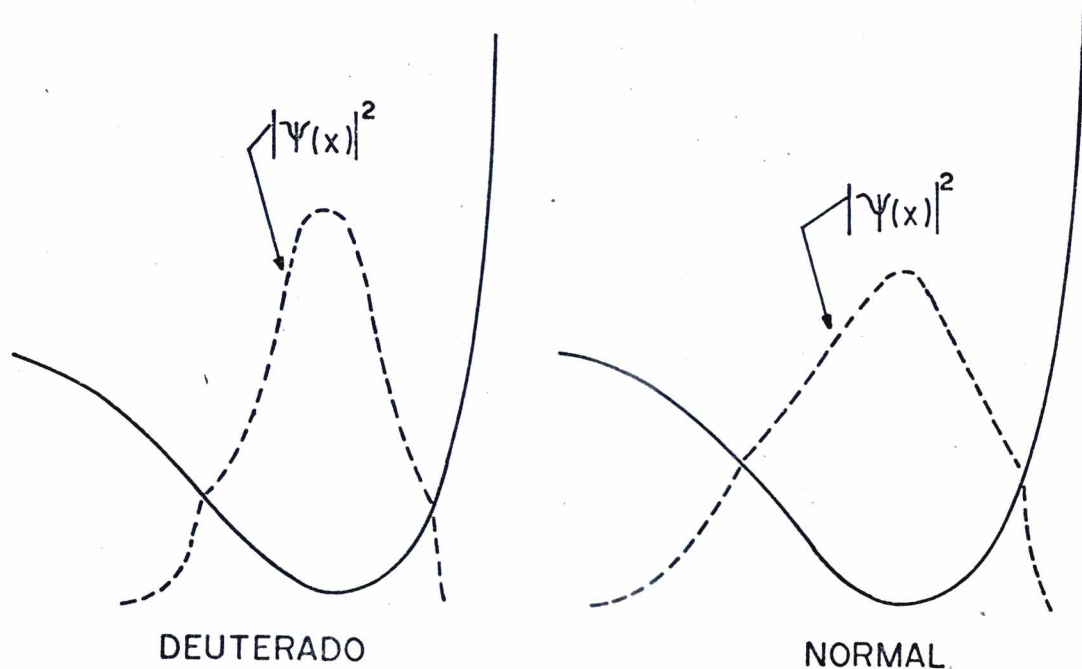


Figura III-6 - Ilustração de como a Deuteração Modifica o Valor do Momento de Dipolo no KDP

B - O Hamiltoniano de Kobayashi

Medidas de raios-X para o KDP²², mostram que na fase ferroelétrica os íons k^+ e PO_4^{3-} estão deslocados ao longo do eixo c , com respeito às posições que ocupam na fase paraelétrica.

As razões que levaram Blinc⁵ a propor seu modelo, o qual leva em conta o tunelamento do próton entre as duas regiões de potencial, são: a substituição do próton pelo deuteron eleva a temperatura de transição de 122°K para 213°K, bem como, as experiências de difração de neutron^{2,3}.

A consideração simultânea, de tais fatos experimentais, levaram K.K. Kobayashi⁸ a propor um modelo, que acrescentava aos termos de Blinc, um acoplamento entre os prótons e os fônons ópticos, representados pelas oscilações dos íons k^+ e PO_4^{3-} , que carregam com elas uma polarização. O termo de interação é dado por $-\sum F_q Z_q Q_{-q}$, sendo bilinear na coordenada de spin Z_q e de fônon Q_{-q} e F_q é uma constante de acoplamento spin-fônon. (Ver referência 8, para maiores detalhes). Abaixo, escrevemos o hamiltoniano de Kobayashi no espaço recíproco.

$$\mathcal{H} = -\Omega \sqrt{N} X_0 \delta_{q,0} - \frac{1}{2} \sum_q J_q Z_q Z_{-q} + \\ + \frac{1}{2} \sum_q (P_q P_{-q} + \omega_q^2 Q_q Q_{-q}) - \sum_q F_q Z_{-q} Q_q, \quad (\text{III-47})$$

onde Q_q , P_q e ω_q são, respectivamente, as coordenadas de posição e de momentum, e a frequência do fônon de vetor de onda q . Considerando a equação de Hamilton:

$$\dot{P}_q = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_q} = \frac{1}{2} \omega_q^2 (Q_q + Q_{-q} \delta_{q,0}) - F_{-q} Z_q. \quad (\text{III-48}^a)$$

Mas:

$$\langle \dot{P}_q \rangle = 0 \Rightarrow \frac{1}{2} (\langle Q_q \rangle + \langle Q_{-q} \rangle \delta_{q,0}) = \frac{F_{-q} \langle Z_q \rangle}{\omega_q^2}, \text{ e} \quad (\text{III-48}^b)$$

como

$$\langle Z_q \rangle = N \langle Z \rangle \delta_{q,0} ,$$

(III-48^c)

temos:

$$\langle Q_q \rangle = \frac{N F_0 \langle Z \rangle \delta_{q,0}}{\omega_0^2} .$$

(III-48^d)

Então a parte do hamiltoniano que descreve apenas os prótons, na aproximação do campo molecular, pode ser escrita:

$$\mathcal{H}_p^{MFA} = -\Omega X(0) - \left(J_0 + \frac{N F_0^2}{\omega_0^2} \right) \langle Z \rangle Z \quad (\text{III-49})$$

Então, todos os resultados do campo molecular, do modelo de Blinc, como por exemplo equações (III-14) e (III-15), são recuperados no modelo de Kobayashi, se substituirmos J_0 por:

$$\tilde{J}_0 = J_0 + \frac{N F_0^2}{\omega_0^2} . \quad (\text{III-50})$$

Para calcularmos as frequências possíveis ao sistema, escrevamos as equações do movimento:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X(q', t)}{\partial t} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q J_q Z(q, t) Y(q' - q, t) + \\ &+ \sum_q F_q Q(q, t) Y(q' + q, t) , \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y(q', t)}{\partial t} &= \Omega Z(q', t) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q J_q Z(q, t) X(q' - q, t) - \\ &- \sum_q F_q Q(q, t) X(q' + q, t) , \end{aligned} \quad (\text{III-52})$$

$$\frac{\partial Z(q', t)}{\partial t} = -\Omega Y(q', t) , \quad (\text{III-53})$$

$$\frac{\partial Q(q', t)}{\partial t} = P(-q', t) , \quad (\text{III-54})$$

$$\frac{\partial P(-q', t)}{\partial t} = -\omega_{q'}^2 Q(q', t) + F_{-q'} Z(q', t) . \quad (\text{III-55})$$

Procedendo analogamente à obtenção das equações da seção III-A, obtemos a seguinte equação secular:

$$\begin{vmatrix}
 i\omega & -[J_0 \langle Z \rangle + F_0 \langle Q_0 \rangle] & 0 & 0 & 0 \\
 J_0 \langle Z \rangle + F_0 \langle Q_0 \rangle & i\omega & \Omega - J_0 \langle X \rangle & 0 & -N \langle X \rangle F_0 \\
 0 & \Omega & i\omega & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & i\omega \\
 0 & 0 & -F_0 & i\omega & \omega_0^2
 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-56})$$

A solução da equação acima, nos dá:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ [\omega_0^2 + \omega_B^2 + (J_0 \langle Z \rangle + F_0 \langle Q_0 \rangle)^2] \pm \sqrt{[\omega_0^2 - \omega_B^2 - (J_0 \langle Z \rangle + F_0 \langle Q_0 \rangle)^2]^2 + 4N\Omega \langle X \rangle F_0^2} \right\}, \quad (\text{III-57})$$

$$\omega_B^2 = \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle = \omega_{2P}^2.$$

Na fase paraelétrica $\langle Z \rangle = 0$ e $\langle Q \rangle = 0$, temos:

$$\omega_{\pm P}^2 = \frac{1}{2} \left\{ [\omega_0^2 + \omega_B^2] \pm \sqrt{(\omega_0^2 - \omega_B^2)^2 + 4N\Omega \langle X \rangle F_0^2} \right\}. \quad (\text{III-58})$$

O modo ω_{+P} , não se anula em nenhuma temperatura; ele representa o modo óptico das vibrações da rede vestido pela interação com os prótons. O modo ω_{-P} é o que se anula em certa temperatura e representa o modo do sistema de prótons vestido pela interação com a rede. A condição

$$\omega_{-P}^2 \Big|_{T=T_0} = 0, \quad (\text{III-59})$$

nos leva então à seguinte relação:

$$\Omega = \left(J_0 + \frac{NF_0^2}{\omega_0^2} \right) \langle X \rangle_{T_0} = \tilde{J}_0 \langle X \rangle_{T_0}, \text{ ou } \quad (\text{III-60})$$

$$\frac{2\Omega}{\tilde{J}_0} = \operatorname{tgh} h \frac{\Omega}{2kT_0} . \quad (\text{III} - 61)$$

Como $\tilde{J}_0 = J_0 + NF_0^2/\omega_0^2$, vemos que o acoplamento dos prótons com as vibrações da rede aumenta o valor da interação entre os sítios, e com isso e leva a temperatura de transição. A contribuição de J_0 , é a mais importante⁸ e pode dar conta da diferença na temperatura de transição entre o KH_2PO_4 e KD_2PO_4 . Por outro lado, a contribuição dos fónons NF_0^2/ω_0^2 pode dar conta da variação para os vários isómorfos do KDP. Os valores de \tilde{J}_0 e J_0 calculados por Percy²³, são respectivamente 440 cm^{-1} e $345,1 \text{ cm}^{-1}$. A seguir, apresentamos uma tabela, que mostra que mostra o efeito isotópico nas temperaturas de transição na família do KDP.

TABELA III-1: O Efeito isotópico na temperatura de Curie.

	$T_{o(H)} (^{\circ}\text{K})$	$T_{o(D)} (^{\circ}\text{K})$	$T_{o(D)}/T_{o(H)}$
KH_2PO_4	122	213	1,74
KH_2AsO_4	96	162	1,69
RbH_2PO_4	146	218	1,49
RbH_2AsO_4	110	178	1,62
CsH_2AsO_4	143	212	1,48
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	147	229	1,56

O modo "soft" vestido na fase ferroelétrica está representado na figura III-7.

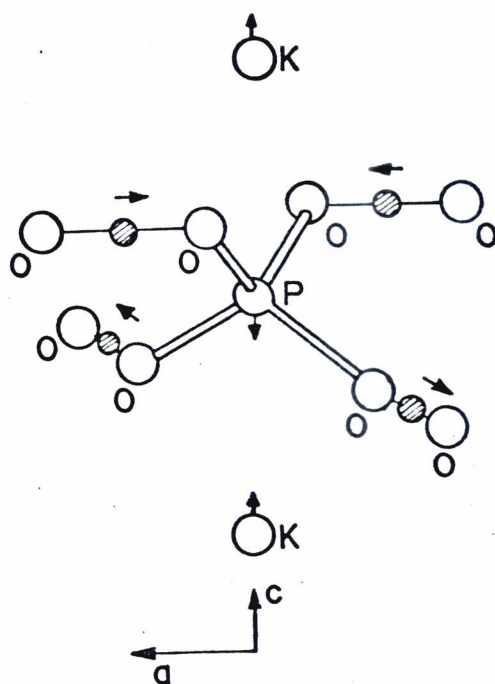


Figura III-7 - O Modo Ferroelétrico no KDP⁸

Nela estão representados um grupo PO_4^{3-} , os íons k^+ e oxigênios adjacentes, bem como os hidrogênios, responsáveis pela ligação. Como temos as restrições energéticas de apenas um hidrogênio por ligação e dois por grupo PO_4^{3-} , podemos considerar que na fase ferroelétrica, os dois prótons superiores devem pertencer ao grupo fosfato central, o qual é representado na figura, e os inferiores a grupos fosfatos adjacentes. Esse deslocamento de cargas devido aos prótons, não provoca polarização no plano normal ao eixo C, porque a polarização provocada pelos prótons superiores é cancelada por uma contrária, devida aos prótons inferiores. No entanto, os íons pesados da rede se deslocam para compensar o acúmulo de carga positiva na parte superior do grupo fosfato, com o surgimento de uma polarização ao longo de c eixo ferroelétrico. Os modelos de Blinc e Kobayashi descrevem a transição de fase no KDP como de 2a. ordem. O valor do parâmetro de ordem:

$$\langle Z \rangle = \frac{1}{2} \frac{J \langle Z \rangle}{\sqrt{\Omega^2 + J^2 \langle Z \rangle^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\Omega^2 + J^2 \langle Z \rangle^2}}{kT} \right) \quad (\text{III-62})$$

vai continuamente a zero na temperatura crítica, quer usemos o valor de J igual a J_0 (Blinc) ou \tilde{J}_0 (Kobayashi). A comparação "direta" dos

dois modelos com resultados experimentais pode ser feita através de medidas de espalhamento Raman^{23,24,25} que, no entanto, não são capazes de decidir a respeito da ordem da transição. Contudo, medidas dilatométricas por raios-X¹¹, de difração de raios- γ ¹² e polarocalóricas¹⁰, tornaram evidente que a transição de fase no KDP é de 1.ª ordem. Nos capítulos V e VI, propomos modelos microscópicos, que tentam descrever esse sistema, como de 1.ª espécie (ordem).

CAPÍTULO IV

DADOS EXPERIMENTAIS

Nesse Capítulo comentaremos a respeito dos dados experimentais que serão ou foram utilizados em várias fases deste trabalho, e também falaremos brevemente sobre o trabalho de Benepe e Reese que prevê um comportamento de 1.ª ordem para o KDP considerando termos de mais alta ordem na expansão da energia livre que aqueles levados em conta no Capítulo II.

A - Medidas Dilatométricas por Raios-X

J. Kobayashi, Y. Uesu e Y. Enamoto¹¹ fizeram medidas por raios-X no KDP, para verificar a variação no tamanho dos parâmetros de rede A e B, no plano normal à direção C, para vários campos elétricos aplicados ao longo do eixo ferroelétrico, variando a temperatura com precisão de centésimos de graus numa região de 5°C, em torno da transição de fase.

A figura seguinte resume o resultado das medidas obtidas pelos autores acima citados (Figura IV.1).

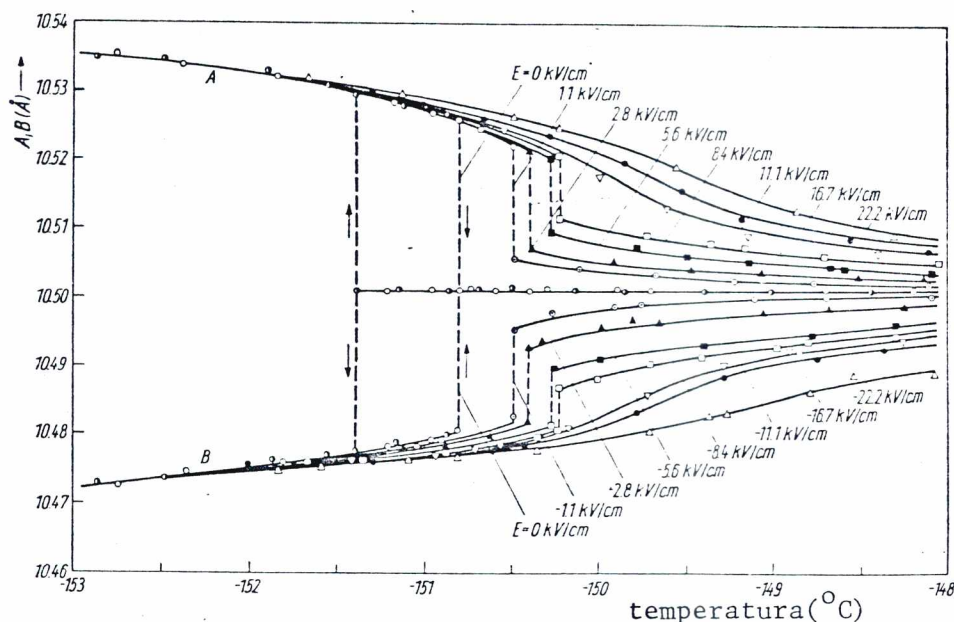


Figura VI-1 - Variação com a temperatura dos parâmetros da rede A e B sob ação de campo elétrico E. Para E=0, círculos abertos representam parâmetros da rede para temperatura crescente, e círculos parcialmente cheios pa ra temperatura decrescente¹¹.

Dois fatos importantes a se notar ao primeiro exame da Figura II.1 é a ocorrência de variações descontínuas dos parâmetros de rede A e B, bem como o fenômeno da histerese térmica, ou seja, a des continuidade ocorrer a temperaturas diferentes, conforme a amostra este ja sendo aquecida ou resfriada.

Na região de temperatura examinada a expansão de Landau da energia livre no parâmetro de ordem deve descrever corretamente o comportamento do sistema e temos:

$$A(T, X, P) = \frac{1}{2} \beta (T - T_0) P_3^2 + \frac{1}{4} \gamma P_3^4 + \frac{1}{6} \delta P_3^6 +$$

$$+ \frac{1}{2} S^P (X_1^2 + X_2^2) - \frac{1}{2} b_{36}^0 (X_1 - X_2) P_3 - Q_{31} (X_1 + X_2) P_3^2, \quad (IV-1)$$

onde os três primeiros termos dão conta da energia livre de um sistema amarrado (sem variação de volume), o quarto termo nos fornece a energia de deformação mecânica, o quinto termo dá conta da interação piezoelétrica, e finalmente o sexto nos dá uma interação piezoelétrica de 2a. ordem. X_1 e X_2 são as tensões sofridas pelo sistema ao longo dos eixos A e B, respectivamente, P_3 a polarização ao longo de C, b_{36}^0 constante de acoplamento piezoelétrico, e S^P e Q_{31} são duas outras constantes.

Se o cristal não está submetido a esforços mecânicos podemos escrever :

$$E = \beta (T - T_0) P_3 + \gamma P_3^3 + d P_3^5, \quad (IV-2)$$

$$x_1 = \frac{1}{2} b_{36}^0 P_3 + Q_{31} P_3^2, \quad (IV-3)$$

$$x_2 = -\frac{1}{2} b_{36}^0 P_3 + Q_{31} P_3^2, \quad (IV-4)$$

onde E é o campo elétrico externo que é anulado pelo campo interno $-\partial A / \partial P_3$, e x_1 e x_2 são as deformações sofridas pelo cristal nas direções A e B, respectivamente, ou seja :

$$x_1 = -\partial A / \partial X_1 \quad e \quad x_2 = -\partial A / \partial X_2.$$

Notemos que a quantidade $D \equiv x_1 - x_2$ é dada por:

$$D \equiv x_1 - x_2 = b_{36}^0 P_3. \quad (IV-5)$$

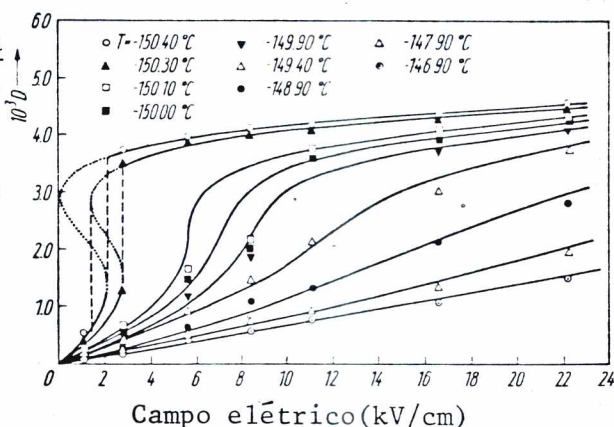
Como as deformações x_1 e x_2 têm sinais contrários, vemos que a sua diferença, que contribui para P_3 , tem um efeito ampliado. A equação (IV.5) levada em (IV.2) nos dá :

$$E = \frac{\beta (T - T_0) D}{b_{36}^0} + \frac{\gamma}{b_{36}^0{}^3} D^3 + \frac{d}{b_{36}^0{}^5} D^5. \quad (IV-6)$$

Examinando a equação (IV.6) notamos que o primeiro termo da contribuição na deformação D para E depende da temperatura. Assim, numa curva E x D, para cada temperatura podemos extrapolar o início da curva que se comporta como $\beta (T - T_0) D / b_{36}^0$ por uma reta.

Então, o valor de E(D) será dado pela parte linear em D menos uma quantidade a que chamaremos Y(D). Curvas E x D para várias temperaturas são apresentadas na Figura IV.2.

Figura IV-2 - A relação entre a Deformação $D=x_1-x_2$ e o Campo Elétrico a várias Temperaturas¹¹.



A função $Y(D)$ é definida através da equação (IV.6) e vale:

$$Y(D) \equiv \frac{\beta(T-T_0)D}{b_{36}^0} - E = -\frac{\gamma}{b_{36}^0} D^3 - \frac{\delta}{b_{36}^0} D^5 \quad (IV-7)$$

A figura IV.3 mostra o gráfico de $Y(D)$ com dados obtidos de medidas feitas a várias temperaturas. Como podemos observar, $Y(D)$ em média independe da temperatura.

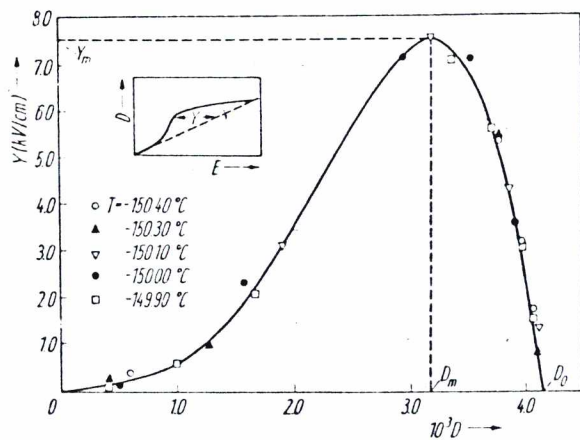


Figura IV-3 - Y em função de $D = x_1 - x_2$

Da Figura IV.3, podemos retirar as seguintes informações:

$$Y(D_0) = 0 \Rightarrow D_0 = b_{36}^0 \left(-\frac{\gamma}{\delta} \right)^{1/2}, \quad (IV-8)$$

$$\left. \frac{dY}{dD} \right|_{Y_{max}} = 0 \Rightarrow D_{max} = \sqrt{\frac{3}{5}} D_0, \quad (IV-9^a)$$

$$e \quad Y_{max} = 0,186 \left(-\gamma^5 / \delta^3 \right)^{1/2}. \quad (IV-9^b)$$

A parte linear em D : $\beta(T-T_0)D/b_{36}^0$, D fixo, num gráfico em função de T nos fornece o valor de b_{36}^0 através do valor inclinação (β é conhecido de medidas da constante de Curie e é igual a $4\pi/e$, C constante de Curie), e T_0 pela interseção dos eixos da temperatura, como pode ser visto na Figura IV.4.

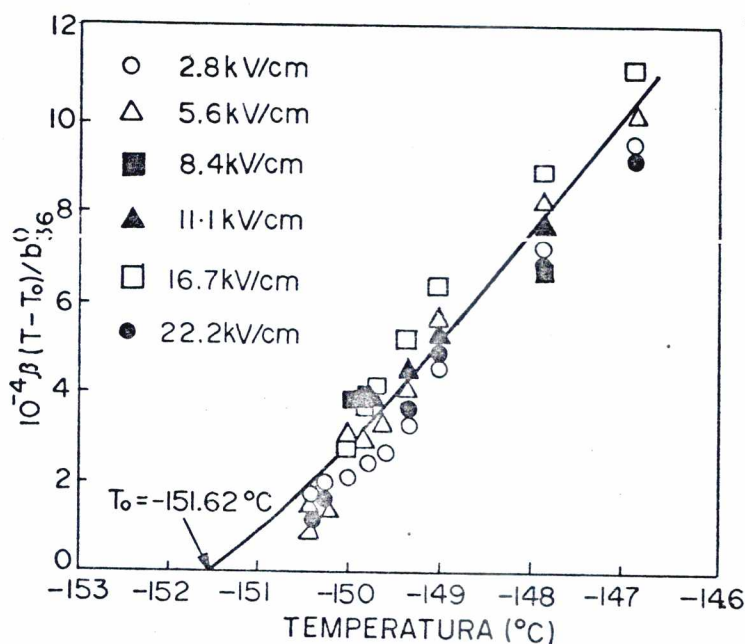


Figura IV-4

Outros dados importantes podem ser obtidos a partir da função $Y(D)$. Por exemplo, a solução da equação (IV.7) com campo externo nulo pode ser feita graficamente, procurando os interceptos da reta $\beta(T-T_0)D/b_{36}^0$ com a função, $Y(D)$. Para certas temperaturas existem, exceto em $D=0$, dois pontos de coincidência entre os valores das funções, um dos quais é estável. Existe um limite superior de temperatura T_1 , além do qual as duas curvas não se tocam, exceto para a solução trivial $D=0$. Essa temperatura T_1 é o limite de estabilidade da fase ferroelétrica da teoria fenomenológica de Landau.

Para temperaturas maiores que T_1 é possível encontrar o cristal numa fase ferroelétrica se existe um determinado campo externo aplicado. A solução gráfica agora se faz através de uma reta que intercepta o eixo das ordenadas em $-E_b$, onde E_b é o valor do campo aplicado.

No entanto, mesmo na presença de um campo externo, existe uma temperatura limite T_2 , além da qual não existe a fase ferroelétrica. Essa temperatura é determinada quando o intercepto da reta $\beta(T-T_0)D/b_{30}^0 - E_b$ com a função $Y(D)$ ocorre no ponto em que $d^2Y/dD^2 = 0$. Acima dessa temperatura a reta só intercepta a curva $Y(D)$ uma vez e para cada valor de E só existe um valor para a deformação. Os valores dos parâmetros obtidos com o procedimento aqui descrito são apresentados na Tabela seguinte, Tabela IV.1

TABELA IV.1 (esu)¹¹

γ	δ	b_{30}^0	T_0	T_1	T_2
$-1,19 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-18}$	$4,53 \times 10^{-7}$	$121,54^\circ\text{K}$	$122,37^\circ\text{K}$	$123,04^\circ\text{K}$

B - Espalhamento Raman

Em medidas de espalhamento Raman para o KDP consideramos ramos que podemos construir o espectro observado através do acoplamento de dois osciladores amortecidos. Esses espectros são apresentados na Figura IV.5 e são aqueles obtidos por Scarparo²⁵.

As equações do movimento para dois osciladores harmônicos amortecidos acoplados podem ser escritas em forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1 & \Delta^2 + i\omega\Gamma_{12} \\ \Delta^2 + i\omega\Gamma_{12} & \omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-10})$$

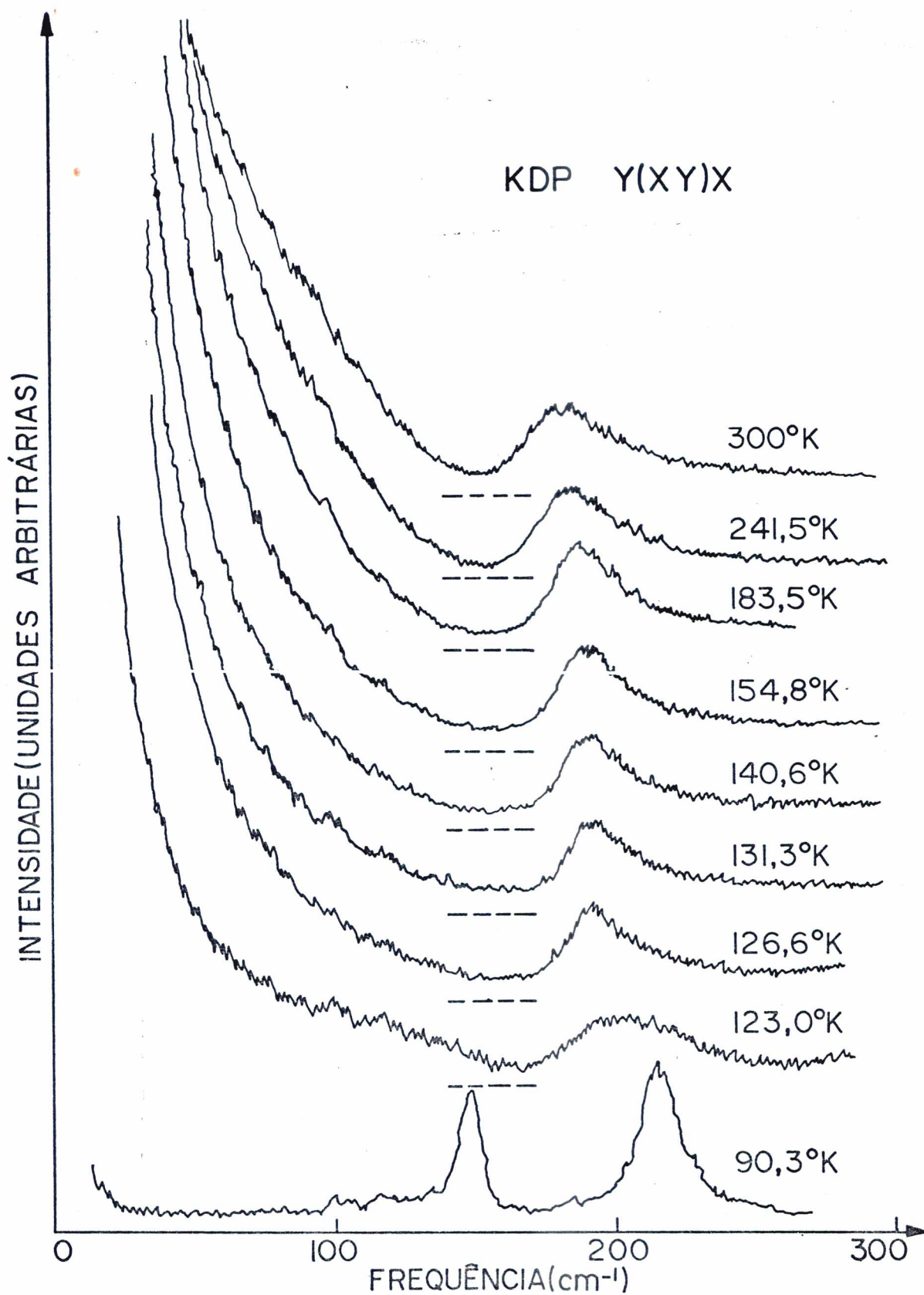


Figura IV-5 - Espalhamento Raman para o Cristal de KDP na Polarização Y(XY)X a Várias Temperaturas (25)

Na equação (IV.10), Q_1 e Q_2 são as coordenadas generalizadas correspondentes aos osciladores 1 e 2 e P_1 e P_2 as forças generalizadas exercidas sobre eles; Δ^2 e $i\Gamma_{12}\omega$ são as contribuições real e imaginária para o acoplamento, e $G_1^{-1}(\omega) = \omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1$ e $G_2^{-1}(\omega) = \omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2$ são inversos de susceptibilidade para os osciladores isolados. Definindo uma matriz G , tal que :

$$\begin{pmatrix} G_1^{-1}(\omega) & \Delta^2 + i\omega\Gamma_{12} \\ \Delta^2 + i\omega\Gamma_{12} & G_2^{-1}(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{IV-11})$$

obtemos a expressão para a susceptibilidade do sistema como:

$$\chi(\omega) = \sum_{ij} P_i P_j G_{ij}(\omega) = \frac{P_1^2 G_1 + P_2^2 G_2 - 2 P_1 P_2 (\Delta^2 - i\omega\Gamma_{12})^2 G_1 G_2}{1 - (\Delta^2 - i\omega\Gamma_{12})^2 G_1 G_2}, \quad (\text{IV-12})$$

A susceptibilidade estática para um acoplamento puramente imaginário é dada por:

$$\chi(0) = P_1^2 G_1(0) + P_2^2 G_2(0), \quad (\text{IV-13})$$

onde consideramos ω e Δ iguais a zero na equação (IV.12). De acordo com a equação (IV.13), a susceptibilidade estática num acoplamento dissipativo nos é dada pela soma das susceptibilidades dos modos individuais.

Barker e Hopfield²¹ mostraram que podemos diagonalizar a parte real ou a parte imaginária de G_{ij} (mas não as duas simultaneamente, já que elas não comutam), isto é, podemos optar por um acoplamento puramente real ($\Gamma_{12} = 0$) ou puramente imaginário ($\Delta = 0$), e que existe uma transformação unitária que leva um resultado no outro. Os dois ajustes possíveis aos dados experimentais então são:

a) ajuste considerando acoplamento real $\Gamma_{12} = 0$, onde obtemos os modos ω_a e ω_b ;

b) ajuste considerando acoplamento dissipativo $\Delta = 0$, onde obtemos os modos ω_{\pm} .

O ajuste dos dados experimentais usando uma interação dissipativa, $\Delta = 0$, ou seja, um acoplamento imaginário nos dá em primeira ordem as frequências medidas do sistema. No limite de amorteci-

mento pequeno, e com acoplamento real Δ entre ω_a e ω_b , os modos propagantes para o sistema acoplado ω_{\pm} são dados por²³:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_b^2 + \omega_a^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\omega_b^2 - \omega_a^2)^2 + \Delta^4} . \quad (IV-14)$$

Comparando a equação (IV.14) com (III.58), a qual dá a frequência dos prótons vestida obtida por Kobayashi, Peercy²³ identificou ω_b com a frequência do fônon óptico, ω_a com a frequência dos prótons fornecida pelo cálculo de RPA do hamiltoniano de Blinc e $4\Delta^4$ com o termo de interação entre os prótons e os fônons. Como os modos do sistema são super-amortecidos à pressão atmosférica, Peercy obteve o valor da frequência de tunelamento Ω pelo ajuste da curva $(\Omega^2 - \frac{\Omega J_0}{2} \operatorname{tgh} \frac{\Omega}{2kT})^{1/2}$ aos valores experimentais de ω_a obtidos considerando-se acoplamento real, à pressão de 6,54 Kbar, pressão na qual os modos se tornam sub-amortecidos. Com o conhecimento de como as frequências obtidas com acoplamento real variam com a pressão Peercy inferiu o valor de Ω à pressão atmosférica.

Para obter o valor da interação entre os prótons vestida pelo acoplamento com a rede Peercy considerou a relação: $2\Omega/\tilde{J}_0 = \operatorname{tgh}[\Omega/(2k \times 117,8^\circ\text{K})]$ e o valor da temperatura de transição usada foi aquela obtida por Lagakos e Cummins²⁴.

Os valores de Peercy para \tilde{J}_0 e Ω são respectivamente: 440 cm^{-1} e $172,4 \text{ cm}^{-1}$.²³

Lagakos e Cummins²⁴ mediram as frequências do modo "soft" nas proximidades da transição de fase e os pontos obtidos para ω_-^2 , considerando-se o acoplamento como puramente imaginário, foram ajustados por uma reta cuja inclinação é de $42,75 \text{ cm}^{-2}$ e a intercepção com o eixo dos T $T_c = 117,1^\circ\text{K}$. A equação da reta obtida por Lagakos e Cummins é então escrita como

$$\omega_-^2(T) = 42,75(T - 117,1) . \quad (IV-15)$$

Obtivemos os parâmetros Ω e J_0 considerando que a frequência do modo "soft" obtida com o hamiltoniano de Blinc na aproximação RPA, pode ser

representada por uma reta nas proximidades de T_c . Desenvolvendo a expressão $\Omega^2 - \frac{\Omega J_0}{2} \operatorname{tgh}\left(\frac{\Omega}{2kT}\right)$ em s\u00e9rie de Taylor em torno de T_c e tomando apenas o primeiro termo da expans\u00e3o temos:

$$\omega^2(T) = \frac{\Omega^2 J_0}{4kT_c^2 \cosh^2\left(\frac{\Omega}{2kT_c}\right)} (T - T_c). \quad (IV-16)$$

Identificando a equa\u00e7\u00e3o (IV-16) com a equa\u00e7\u00e3o (IV-15) obtida por Lagakos e Cummins e ainda considerando que em T_c :

$$\frac{2\Omega}{J_0} = \operatorname{tgh}\left(\frac{\Omega}{2kT_c}\right) \quad (IV-17)$$

podemos calcular os valores de Ω e de J_0 . Os valores por n\u00f3s calculados s\u00e3o apresentados na tabela IV-2.

TABELA IV-2

Ω (cm ⁻¹)	J_0 (cm ⁻¹)
76,0	349

Na figura IV-6 mostraremos os pontos experimentais obtidos por Lagakos e Cummins e a curva calculada com os valores de Ω e J_0 por n\u00f3s achados. Como vemos os par\u00e2metros que obtivemos s\u00e3o concordam com os dados experimentais numa regi\u00e3o de temperatura muito pr\u00f3xima de T_c .

C - Medidas Eletrocal\u00f3ricas

Benepe e Reese¹⁰ realizaram medidas eletr\u00f4nicas no KDP, numa regi\u00e3o de 1^ok abaixo da temperatura de transi\u00e7\u00e3o e obtiveram uma transi\u00e7\u00e3o de 1a. ordem com um salto na polariza\u00e7\u00e3o cujo valor \u00e9 i

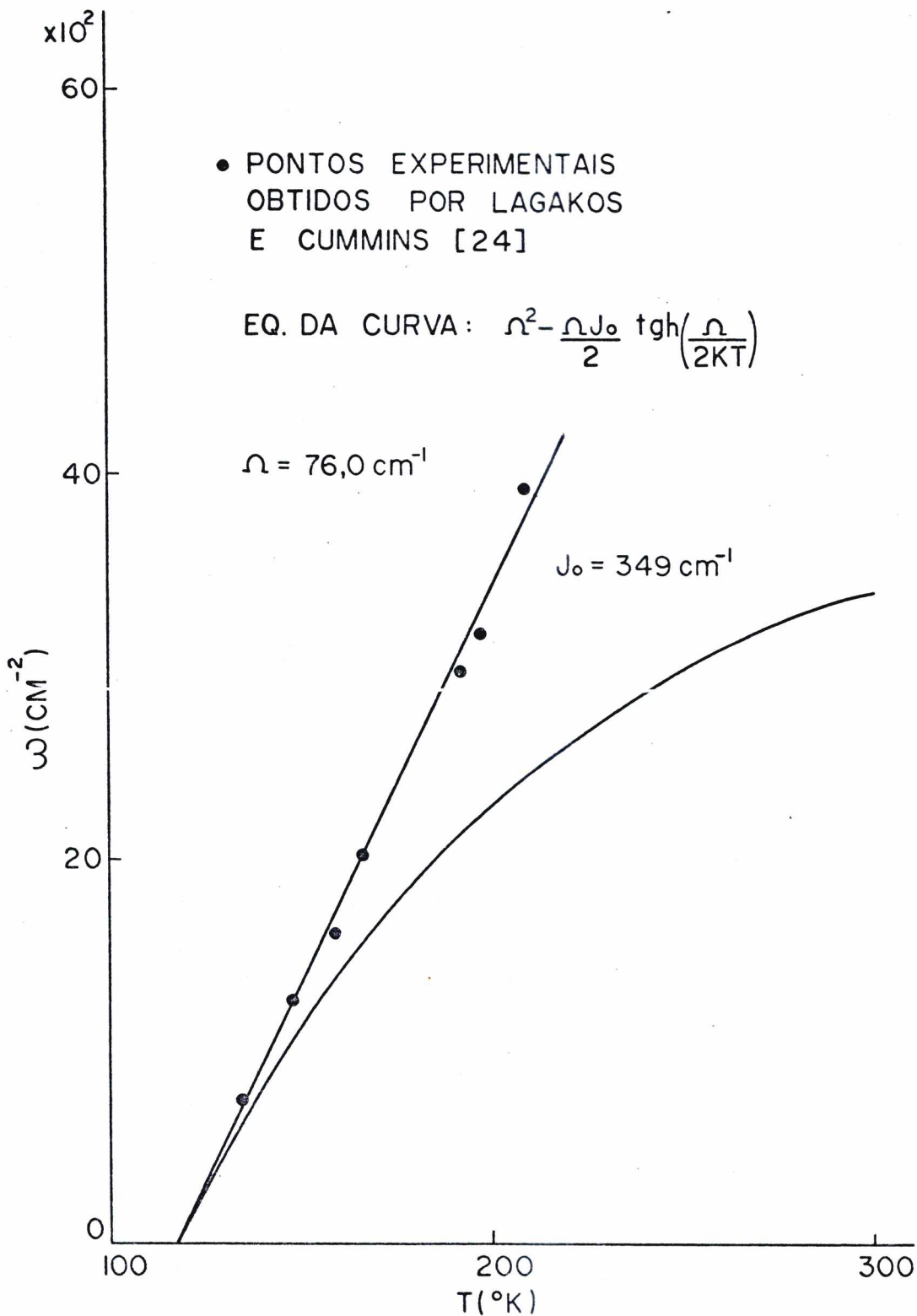


Figura IV-6 - Ajuste da Frequência RPA de Blinc na Fase Paraelétrica aos Dados Experimentais de Espalhamento Raman.

gual a 5.490 esu e verificaram que o termo de sexta ordem na expansão da energia livre (ver Capítulo II) não era importante no ajuste da curva de polarização aos dados experimentais. Os valores dos coeficientes de 4a. e 8a. ordem obtidos por Benepe e Reese são respectivamente iguais a $-4,4 \times 10^{-12}$ e $2,96 \times 10^{-27}$ esu.

CAPÍTULO V

INTERAÇÃO QUATRO-PARTÍCULAS E TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

Blinic e Žekš, no artigo sobre ferroelétricos tipo ordem-desordem¹⁴, sugeriram que um termo de interação quatro partículas, $C_{ijkl} Z^i Z^j Z^k Z^l$, poderia causar uma transição de 1ª ordem. Escrevamos o seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sum_i X^i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} Z^i Z^j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} Z^i Z^j Z^k Z^l, \quad (V-1)$$

onde $C_{ijkl} > 0$, por razões que serão consideradas posteriormente. Substituindo em (V-1) $Z^k Z^l$ por $\langle Z^k Z^l \rangle$, e transformando ao espaço recíproco, ficamos com:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sqrt{N} X_q \delta_{q,0} - \frac{1}{2} \sum_q J_q Z_q Z_{-q} + \frac{1}{2} \sum_{qq'} C_{qq'} Z_q Z_{-q} \langle Z_{q'} Z_{-q'} \rangle, \quad (V-2)$$

onde

$$C_{qq'} = \sum_{j'ke} C_{ijkl} e^{iq(R_j - R_i)} e^{iq'(R_e - R_k)}, \quad \text{ou}$$

ainda:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sqrt{N} X_q \delta_{q,0} - \frac{1}{2} \sum_q J_{qq} Z_q Z_{-q}, \quad (V-3)$$

com:

$$J_{q_4} = J_q - \sum_{q'} C_{qq'} \langle Z_{q'} Z_{-q'} \rangle. \quad (V-4)$$

O valor de $\langle Z_{q'} Z_{-q'} \rangle$ pode ser calculado pelo método das funções de Green dependentes da temperatura²⁹, e vale:

$$\langle Z_{q'} Z_{-q'} \rangle = \frac{\Omega \langle X \rangle}{2 \overline{\omega}_{q'}} \coth \frac{1}{2} \beta \overline{\omega}_{q'}, \beta = \frac{1}{KT}. \quad (V-5)$$

Em (V-5) $\overline{\omega}_{q'}$ são as frequências dos pseudo-spins calculados em (III-A), mas com a interação $J_{q'}$ modificada para $J_{q'4}$, levando-se em conta o novo termo somado ao hamiltoniano de Blinc.

Na fase paraelétrica, temos:

$$\begin{aligned} \overline{\omega}_{0P}^2 &= \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle = \\ &= \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle + \Omega^2 \langle X \rangle^2 \sum_{q'} \frac{C_{0q'}}{2 \overline{\omega}_{q'P}} \coth \frac{1}{2} \beta \overline{\omega}_{q'P} = \\ &= \omega_{0P}^2 + \Omega^2 \langle X \rangle^2 \sum_{q'} \frac{C_{0q'}}{2 \overline{\omega}_{q'P}} \coth \frac{1}{2} \beta \overline{\omega}_{q'P}. \quad (V-6) \end{aligned}$$

supondo que o termo dominante na soma em q' da expressão acima seja aquele correspondente a $q'=0$, temos:

$$\overline{\omega}_{0P}^2 = \omega_{0P}^2 + \Omega^2 \langle X \rangle^2 \frac{C_{00}}{2 \overline{\omega}_{0P}} \coth \frac{1}{2} \beta \overline{\omega}_{0P}. \quad (V-7)$$

Em (V-7), $\omega_{0P}^2 = \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle$, (ver eq. III-39) é a frequência do modo "soft" de Blinc, na fase paraelétrica. Como C_{00} foi

considerado positivo, $\overline{\omega_{OP}}^2$ será sempre maior do que ω_{OP}^2 .

Na fase ferroelétrica, temos:

$$\overline{\omega_{OP}}^2 = J_{04}^F \langle Z \rangle^2 = \left(J_0 - \frac{\Omega \langle X \rangle C_{00}}{2 J_{04}^F \langle Z \rangle} \coth \frac{1}{2} \beta J_{04}^F \langle Z \rangle \right)^2 \langle Z \rangle^2. \quad (V-8)$$

Examinando a expressão (V-8), verificamos que a consideração do coeficiente C_{00} como positivo nos leva a uma interação efetiva J_{04}^F na fase ferroelétrica que cresce com o valor médio de Z , como é requerido para que ocorra transição de 1ª ordem²⁶ (V-7) e (V-8) são equações auto-consistentes nas frequências vestidas paraelétrica e ferroelétrica, respectivamente. Examinando essas expressões, verificamos que se as frequências renormalizadas se anulam em alguma temperatura, elas divergirão. No entanto, a consideração de dados experimentais para a polarização espontânea^{10,11 e 12} mostram-nos que na fase ferroelétrica, $\langle Z \rangle$ cresce a partir de um valor finito e então expressão (V-8) não diverge. Trabalhemos agora a expressão (V-7), escrevendo:

$$\overline{\omega_{OP}}^4 - \Omega^2 \langle X \rangle^2 C_{00} K T \alpha(T) - \omega_{OP}^2 \overline{\omega_{OP}}^2 \approx 0, \quad (V-9)$$

onde $\alpha(T)$ é uma correção para a substituição de $\coth(\overline{\omega_{OP}}/2KT)$, por $2KT/\overline{\omega_{OP}}$ e não deve se desviar muito do valor 1. Resolvendo (V-9), para $\overline{\omega_{OP}}^2$, obtemos:

$$\overline{\omega_{OP}}^2 = \frac{\omega_{OP}^2 + \sqrt{\omega_{OP}^4 + 4 \Omega^2 \langle X \rangle^2 C_{00} K T \alpha(T)}}{2}. \quad (V-10)$$

Examinando a expressão (V-10), verificamos que quando a frequência de Blinc vai a zero em certa temperatura T_{00} , a frequên

cia renormalizada ainda tem um valor finito, ou seja:

$$\overline{\omega_{0P}}^2 \Big|_{T=T_{00}} = \Omega \langle X \rangle_0 \sqrt{C_{00} K T_{00} \alpha(T_{00})}, \quad (V-11)$$

com $\omega_{0P}^2 \Big|_{T=T_{00}} = 0$.

Como a expressão (V-7) não funciona para $\overline{\omega_{0P}}^2 = 0$, se o nosso modelo é válido, a transição à fase ferroelétrica deverá ocorrer sem o anulamento da frequência.

Como vimos no Capítulo IV, na análise de experiência de espalhamento Ramam para o KDP, a temperatura crítica é obtida pela extrapolação para zero das frequências obtidas numa região de temperatura acima de T_c . No entanto, não existem na literatura dados conclusivos que mostrem que realmente ocorra o anulamento na temperatura crítica. O menor valor de frequência registrado por Lagakos e Cummins²⁴ vale $26,6 \text{ cm}^{-1}$.

A tentativa de se obter uma expressão para a frequência renormalizada, na fase ferroelétrica, nos leva a uma equação do sexto grau em J_{04}^F , ou seja:

$$J_{04}^F{}^2 \langle Z \rangle^2 = \left(J_0 - \frac{\Omega \langle X \rangle C_{00} K T \gamma(T)}{J_{04}^F{}^2 \langle Z \rangle^2} \right)^2 \langle Z \rangle^2, \quad (V-12)$$

onde $\gamma(T)$ é um fator análogo a $\alpha(T)$ da equação (V-10).

Os valores da interação vestida nas fases ferroelétrica e paraelétrica, são dados respectivamente:

$$J_{04}^F = J_0 - \frac{\Omega \langle X \rangle C_{00} K T \gamma(T)}{J_{04}^F{}^2 \langle Z \rangle^2}, \quad (V-13)$$

e $J_{04}^P = J_0 - \frac{\Omega \langle X \rangle C_{00} K T \alpha(T)}{\overline{\omega_{0P}}^2}. \quad (V-14)$

Examinando as expressões (V-13) e (V-14), verificamos que a interação vestida J_{04} , é sempre menor do que a interação despida J_0 . Na fase paraelétrica, $J_{04}(T)$ tende para J_0 em temperaturas altas.

O exame das equações (V-13) e (V-14) nos revela ainda que o termo de interação tipo quatro partículas pode descrever uma transição de fase de 1ª ordem se tivermos $J_{04}^F(T)$ maior do que $J_{04}^P(T)$ nas proximidades da temperatura de transição. Notamos ainda que $J_{04}^F(T)$ é uma função monotonamente crescente quando a temperatura tende a zero e que $J_{04}^P(T)$ é monotonamente crescente, quando aumentamos a temperatura. Então podemos prever o seguinte comportamento para o sistema: se o estamos resfriando a partir da fase paraelétrica, é possível que ele fique não polarizado até a temperatura T_0 ; uma vez iniciada a polarização, a interação entre os sítios é realimentada diferentemente na fase ferroelétrica e o sistema passa à fase ferroelétrica já com uma polarização finita. Ao aquecermos o cristal a partir da fase fria $J_{04}^F(T_0) > J_{04}^P(T_0)$, ainda é suficiente para manter o ordenamento dos dipolos, e o sistema consegue seguir ordenado até T_0^- , sofrendo então uma transição descontínua para a fase paraelétrica. Então o termo de interação quatro-partículas pode responder por uma transição de fase de 1ª ordem, exibindo o fenômeno da histerese térmica, que é uma característica dessa espécie de transição.

O termo de interação quatro-partículas pode ser interpretado como uma não linearidade na interação entre dipolos. Se o sistema é linear, o princípio da superposição é válido e a interação entre um par de partículas não depende da existência das outras e isso é que é feito no hamiltoniano de Blinc. No entanto, sabemos que o KDP é piezoelétrico nas duas fases e pensamos que a interação entre um par de partículas, deforma a rede cristalina, modificando a interação entre os outros pares. Suponhamos que a interação entre pares de partícula dependa do efeito piezoelétrico; escrevemos então :

$$J_{ij} = J_{ij}^{(0)} + \lambda_{ijkl} \sigma_{kl} , \quad (V-15)$$

onde $J_{ij}^{(0)}$ é o termo de interação de Blinc, σ_{ke} é o termo de deformação piezoelétrico e λ_{ijkl} é um tensor de quarta ordem, característico do cristal.

A deformação σ_{ke} depende do campo elétrico até 2ª ordem da seguinte forma:

$$\sigma_{ke} = d_{uke} E_u + d_{uvke} E_u E_v. \quad (V-16)$$

Por sua vez o campo elétrico expandido na polarização até 2ª ordem é da do por:

$$E_u = \chi_{um}^{-1} P_m + \chi_{umn}^{-1} P_m P_n, \quad (V-17)$$

onde χ_{um}^{-1} , χ_{umn}^{-1} são inversos de susceptibilidade em 1ª e 2ª ordem respectivamente. A expressão (V-17) levada em (V-16), nos dá:

$$\begin{aligned} \sigma_{ke} = & d_{uke} \chi_{um}^{-1} P_m + d_{uke} \chi_{umn}^{-1} P_m P_n + \\ & + d_{uvke} \chi_{um}^{-1} P_m \chi_{vn}^{-1} P_n. \end{aligned} \quad (V-18)$$

Logo a expressão para J_{ij} até 2ª ordem na polarização nos dá: (eq. (V-18) em (V-15))

$$\begin{aligned} J_{ij} = & J_{ij}^{(0)} + b_{iju} \chi_{um}^{-1} P_m + \\ & + b_{iju} \chi_{umn}^{-1} P_m P_n + b'_{ijuv} \chi_{um}^{-1} \chi_{vn}^{-1} P_m P_n, \end{aligned} \quad (V-19)$$

onde

$$b_{iju} = \lambda_{ijke} d_{uke} \quad \text{e} \quad b'_{ijuv} = \lambda_{ijke} d_{uvke}.$$

Examinando a expressão (V-19), verificamos que a interação entre os sítios J_{ij} é uma soma de uma interação constante $J_{ij}^{(0)}$, que nos dá o hamiltoniano de Blinc, e de contribuições lineares e quadráticas na polarização. A soma de $J_{ij}^{(0)}$ com a contribuição quadrática nos sugere o hamiltoniano escrito na forma (V-1). No entanto como verificaremos no Capítulo VI, a contribuição linear é suficiente para descrever a transição de 1^a espécie, sendo que o termo quadrático é uma contribuição de ordem superior.

Finalmente devemos dizer que conduzimos nosso tratamento para o hamiltoniano (V-1), analogamente a um tratamento semelhante para sistemas ferroelétricos tipo deslocamento, onde se considera a contribuição de quarta ordem nos deslocamentos dos íons, para o potencial de interação, (ver Capítulo IV do livro sobre modos "Soft" ¹⁷) que é a contribuição anarmônica para o potencial. No entanto, se os dois tratamentos são matematicamente análogos, eles diferem profundamente em natureza, uma vez que o hamiltoniano de pseudo-spins em 2^a ordem, já nos fornece uma frequência dependente da temperatura só possível para sistemas tipo deslocamento, com a consideração do termo de quarta ordem.

CAPÍTULO VI

INTERAÇÃO PIEZOELÉTRICA E TRANSIÇÃO DE 1a. ORDEM

A. Modelo Bean-Rodbell/Nettleton

Normalmente consideramos \mathcal{J} , a interação entre sítios, fracamente dependente da temperatura, ou seja, praticamente constante em vista de certas grandezas que têm dependências críticas perto da temperatura de transição. Isso é o que ocorre quando tratamos os sistemas como "amarradas", isto é, a volume constante, que nos dão transição de 2a. ordem, como no modelo de Blinc para o KDP¹⁴.

Bean e Rodbell²⁶ propuseram um modelo que explica a transição de 1a. ordem num sistema magnético tipo ordem-desordem. Essa idéia foi transposta por Nettleton¹³, para a ferroeletricidade para sistemas tais como o KDP e o DKDP.

Sistemas tais como o KDP, são piezoelétricos, isto é, reagem com deformações ao aparecimento de um campo elétrico e vice-versa, portanto seria natural incluir tal efeito num hamiltoniano que queria descrevê-los mais corretamente. O núcleo da idéia de Nettleton, está justamente em adicionar esse efeito ao hamiltoniano de Blinc mais interação pseudo-spin/fonon, ou seja, somar uma interação piezoelétrica ao hamiltoniano de K.K.Kobayashi⁸.

Nettleton propõe uma contribuição para \mathcal{J} linear no

valor absoluto da deformação δ_6 . A interação entre os sítios

$$- \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} Z_i Z_j$$

se torna então na aproximação do campo molecular em:

$$- \sum_i \bar{J} Z_i \langle Z \rangle,$$

onde:

$$\bar{J} = \sum_j J_{ij} = \bar{J}_0 + \bar{J}_1 |\delta_6|. \quad (VI-1)$$

O hamiltoniano estabelecido por Nettleton é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_6 = & \frac{1}{2} c'_{66} \delta_6^2 + d_{36} \langle Q_0 \rangle \delta_6 + \frac{1}{2} \omega_0^2 \langle Q_0 \rangle^2 - \\ & - \omega_0^2 g \langle Q_0 \rangle B_0 - \sum_i \bar{J} Z_i \langle Z \rangle - \Omega \sum_i X_i + \\ & + H_L. \end{aligned} \quad (VI-2)$$

Nesse hamiltoniano o termo $\frac{1}{2} c'_{66} \delta_6^2$ corresponde a energia de deformação, onde c'_{66} é proporcional a constante elástica; $\langle Q_0 \rangle$ é o valor médio da coordenada normal de fonon e $d_{36} \langle Q_0 \rangle \delta_6$ dá conta do acoplamento fonon óptico-deformação, ou acoplamento piezoelétrico. Ainda temos $-\omega_0^2 g \langle Q_0 \rangle B_0$ que é o acoplamento pseudo-spin-fonon, onde $B_0 = N^{-1} \sum_i Z_i$ e $g =$ constante numérica; $-\Omega \sum_i X_i$ é o termo de tunelamento (ver Capítulo III); $-\sum_i \bar{J} Z_i \langle Z \rangle$ termo de interação entre os sítios; $\frac{1}{2} \omega_0^2 \langle Q_0 \rangle^2$ é a contribuição anarmônica e finalmente, H_L nos dá conta das vibrações harmônicas da rede em torno de posições médias, que dependem de $\langle Q_0 \rangle$ e δ_6 .

Nos obteremos os valores de equilíbrio, $\langle Q_0 \rangle$ e σ_6 , pela minimização da energia livre de Helmholtz, ou de maneira equivalente²⁷, colocando:

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \langle Q_0 \rangle} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \sigma_6} \right\rangle = 0.$$

Do cálculo das expressões acima obtemos as seguintes equações envolvendo $\langle Q_0 \rangle$ e $|\sigma_6|$:

$$-d_{36} |\sigma_6| + \omega_0^2 \langle Q_0 \rangle - \omega_0^2 g \langle Z \rangle = 0, \quad (\text{VI-3})$$

$$c'_{66} |\sigma_6| - d_{36} \langle Q_0 \rangle - N \bar{J}_1 \langle Z \rangle^2 = 0. \quad (\text{VI-4})$$

(VI-3), (VI-4) e (VI-1) nos dão:

$$\bar{J} = \bar{J}_0 + \bar{J}_{11} \langle Z \rangle + \bar{J}_{12} \langle Z \rangle^2, \quad (\text{VI-5})$$

com
$$\bar{J}_{11} = \bar{J}_1 g d_{36} \left\{ c'_{66} \left[1 - \frac{d_{36}^2}{\omega_0^2 c'_{66}} \right] \right\}^{-1}, \text{ e}$$

$$\bar{J}_{12} = N \bar{J}_1^2 \left\{ c'_{66} \left[1 - \frac{d_{36}^2}{\omega_0^2 c'_{66}} \right] \right\}^{-1}.$$

O termo proporcional a g , pode ser incorporado ao de interação entre sítios, se trocamos \bar{J} por $\bar{J} + \frac{\omega_0^2 g \langle Q_0 \rangle}{\langle Z \rangle N}$, na equação (VI-2). Essa correção em \bar{J} modifica a equação (VI-5) para

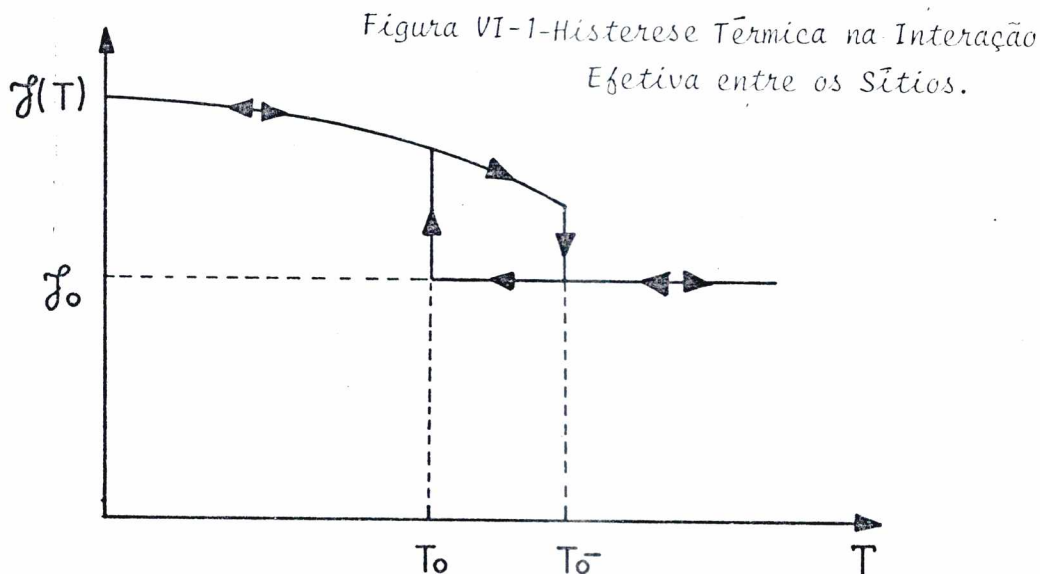
$$f = f_0 + f_1 \langle z \rangle + f_2 \langle z \rangle^2, \quad (\text{VI-6})$$

com $f_0 = \bar{J}_0 + \omega_0^2 g^2 N^{-1} \left[1 - \frac{d_{36}^2}{c_{66}^1 \omega_0^2} \right]^{-1}$, e

$$f_1 = 2 \bar{J}_{11} \quad \text{e} \quad f_2 = \bar{J}_{12}$$

Examinando a expressão (VI-6) verificamos que a interação f é constituída de uma soma de termos, o primeiro deles, f_0 , independente da temperatura e outros termos, os quais dependem dela através dos valores médios do parâmetro de ordem. A interação f atua no sentido de ordenar os pseudo-spins e é realimentada pelo alinhamento desses, uma vez que seu valor cresce com o valor de $\langle z \rangle$; ambos competem com a agitação térmica.

A histerese térmica, já manifestada anteriormente na polarização espontânea e na susceptibilidade (ver Capítulo II), então também se apresenta na interação entre os sítios como se pode verificar na Figura VI-1



Na figura acima T_0 e T_0^- são os limites de estabilidade das fases paraelétrica e ferroelétrica, respectivamente, conforme a teoria fenomenológica de Landau (ver Capítulo II).

B. Contribuição Linear da Polarização à Transição de 1a. Ordem

Como vimos no Capítulo V a interação J_{ij} renormalizada é dada por (V-19). No Capítulo V examinamos a contribuição quadrática na polarização para a transição de 1a. ordem. Nessa secção examinaremos particularmente o termo linear na polarização que contribui em 1a. ordem a J_{ij} .

No KDP, o efeito piezoelétrico recíproco aparece com uma deformação do tipo "shear" no plano normal ao eixo ferroelétrico quando aplicamos um campo elétrico ao longo desse eixo. Então o aparecimento de uma polarização espontânea abaixo da temperatura de transição de fase ocorre juntamente com uma deformação do cristal como pode ser visto na Figura IV-1. Usando o índice 3 para denotar o eixo ferroelétrico podemos então escrever:

$$\sigma_6 = d_{36} E_3, \quad (VI-7)$$

onde E_3 é o campo elétrico, σ_6 é a deformação e d_{36} é um elemento do tensor piezoelétrico característico do cristal. σ_6 e d_{36} também podem ser escritos respectivamente σ_{12} e d_{312} , onde 1 e 2 são eixos no plano normal ao eixo ferroelétrico²⁸. Mas

$$E_3 = \chi_{//}^{-1} P_3 = \chi_{//}^{-1} 2\mu N \langle Z \rangle,$$

onde

$$\chi_{//}^{-1} \equiv \chi_{33}^{-1},$$

logo:

$$\sigma_6 = \chi_{//}^{-1} d_{36} 2\mu N \langle Z \rangle. \quad (VI-8)$$

A deformação σ_6 modifica a interação entre os sítios, e assim propomos que:

$$J_{ij} = J_{ij}^{(0)} + \lambda'_{ij} \langle Z \rangle, \quad (\text{VI-9})$$

que deve ser comparado com o resultado geral dado por (V-19).

A generalização do resultado expresso por (VI-9) nos leva a propor o seguinte hamiltoniano de pseudo-spins, para descrever a transição de fase de 1ª ordem no KDP:

$$\mathcal{H} = -\Omega \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^{(0)} Z_i Z_j - \\ - \frac{1}{2} \sum_{ijk} \lambda_{ijk} Z_i Z_j Z_k. \quad (\text{VI-10})$$

O hamiltoniano (VI-10) não é dotado de simetria de inversão, o que no entanto não viola o "Princípio de Neumann", pois o cristal de KDP não é centro-simétrico mesmo na fase paraelétrica. O fato de não se ter conhecimento de assimetria em sua curva de histerese, pode ser atribuído à pequena contribuição do termo de três pseudo-spins para esse fenômeno.

A seguir, trataremos o hamiltoniano (VI-10) com a aproximação expressa por (VI-9). Vemos que essa aproximação implica em tratar o hamiltoniano (VI-10) como um hamiltoniano de Blinc, onde a interação $J_{ij}^{(0)}$ é substituída por uma interação efetiva dependente do valor médio de Z .

O campo molecular então é dado por:

$$\vec{H} = (\Omega, 0, J_0 \langle Z \rangle + \lambda \langle Z \rangle^2), \quad (\text{VI-11})$$

onde $\lambda = \sum_j k_{ij}$. Na aproximação do campo molecular, o valor médio de Z é dado por:

$$\langle Z \rangle = \frac{J_0 \langle Z \rangle + \lambda \langle Z \rangle^2}{H} \operatorname{tgh} \left(\frac{H}{2KT} \right), \quad (\text{VI-12})$$

onde

$$H = \sqrt{\Omega^2 + (J_0 \langle Z \rangle + \lambda \langle Z \rangle^2)^2}. \quad (\text{VI-13})$$

A figura VI-2 nos mostra gráficos de $\langle Z \rangle_T$, calculados numericamente a partir da expressão VI-12. Os gráficos para $\lambda = 0$ e $\lambda = 68,3 \text{ cm}^{-1}$ foram ajustados da seguinte forma: o valor de Ω é aquele obtido por Peercy²³ em medidas de espalhamento Raman; T_0 e T_0^- são respectivamente os limites de estabilidade das fases paraelétricas e ferroelétricas obtidas por J. Kobayashi et al¹¹; J_0 é calculado através da equação (III-45); e finalmente λ é ajustado para que o valor mínimo de $\langle Z \rangle \neq 0$ calculado através de (VI-12) ocorra em T_0^- .

O tratamento do hamiltoniano (VI-10), com a simplificação (VI-9), na aproximação das fases aleatórias (RPA), nos fornece a seguinte expressão para as frequências de pseudo-spins, numa expressão análoga a (III-33):

$$\omega_2^2(q=0) = (J_0 + \lambda \langle Z \rangle)^2 \langle Z \rangle^2 + \Omega \left[\Omega - (J_0 + \lambda \langle Z \rangle) \langle X \rangle \right], \quad (\text{VI-14})$$

com a restrição:

$$\left[\Omega - (J_0 + \lambda \langle Z \rangle) \langle X \rangle \right] \langle Z \rangle = 0, \quad (\text{VI-15})$$

análoga a (III-30) e que representa a solução de ordem zero das equações

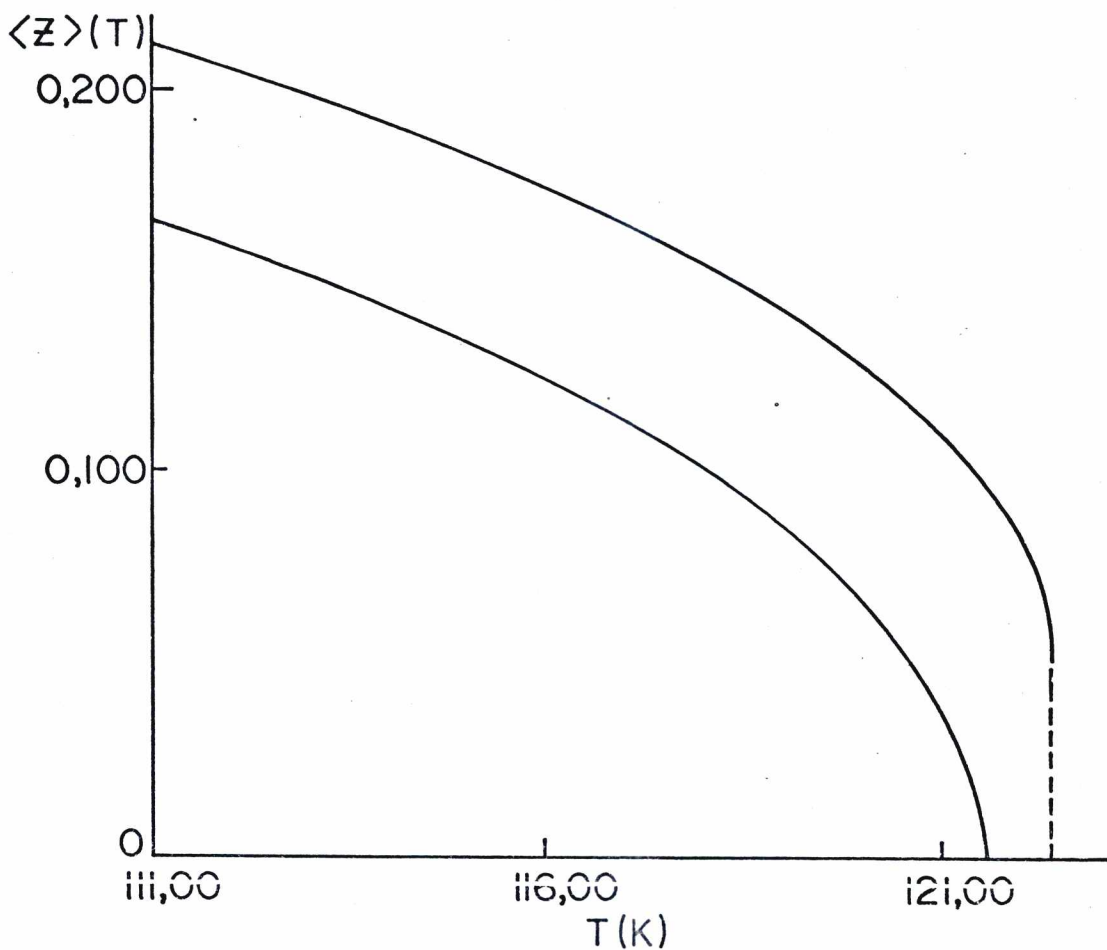


Figura VI-2 - Comportamento da Função $Z(T)$ Numa Transição de 1a. Ordem
 Curva Superior $\lambda = 68,3 \text{ cm}^{-1}$; Curva Inferior $\lambda = 0$ (Ver Equação VI-12)

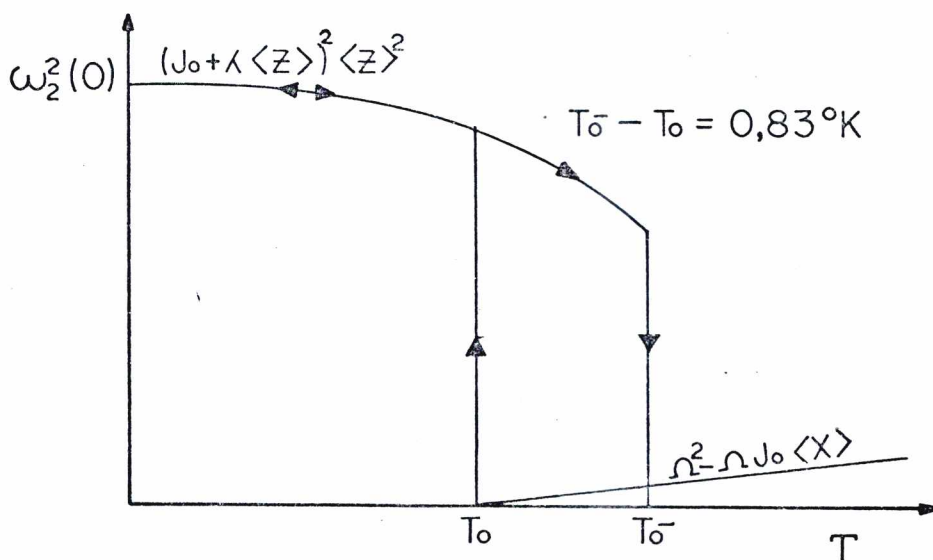


Figura VI-3 - Comportamento da Frequência dos Pseudo-Spins na Transição de 1a. Ordem no KDP (Maiores detalhes no texto)

do movimento.

Na Figura (VI-3) representamos a frequência dos pseudo-spins em função da temperatura, dada pela expressão (VI-14). Na ilustração citada nos preocupamos apenas com os aspectos qualitativos do problema, desprezando portanto o uso de escala na apresentação.

Vejamos então o que acontece, quando partindo de uma região paraelétrica ($\langle Z \rangle = 0$) resfriamos a amostra. Nesse caso na fase paraelétrica $\gamma = J_0$ e a frequência dos pseudo-spins é dada por:

$$\omega_{2P}^2(0) = \Omega^2 - \Omega J_0 \langle X \rangle, \quad (VI-16)$$

onde

$$\langle X \rangle = \frac{1}{2} \Omega \operatorname{tgh} \left(\frac{\Omega}{2KT} \right). \quad (VI-17)$$

Quando se abaixa a temperatura, $\langle X \rangle$ cresce até atingir o valor Ω/J_0 , em $T = T_0$. Nessa temperatura a frequência dos pseudo-spins vai a zero conforme a equação (VI-16), e como consequência temos o início de um auto-alinhamento entre os pseudo-spins. Esse alinhamento aumenta o valor da interação entre eles (γ cresce com $\langle Z \rangle$), num processo de realimentação positiva e o resultado é que passamos de um estado de polarização espontânea zero para um valor finito num processo descontínuo.

Já na fase ferroelétrica ($\langle Z \rangle \neq 0$) a frequência dos pseudo-spins vale:

$$\omega_{2F}^2(0) = (J_0 + \lambda \langle Z \rangle)^2 \langle Z \rangle^2, \quad (VI-18)$$

e portanto seu valor cresce continuamente a partir de um valor finito,

quando se diminui a temperatura.

A "história" do aquecimento da amostra pode ser vista assim: a frequência dos pseudo-spins decresce como em (VI-18) e também a interação efetiva $J_0 + \lambda \langle Z \rangle$, decresce com o valor médio de Z , a partir de uma fase fria. Na temperatura T_0 , a ordem deveria desaparecer, isso pensando em termos de uma interação "despida" de valor J_0 . No entanto, em termos da interação "vestida" $J_0 + \lambda \langle Z \rangle$ é possível ao sistema continuar ordenado até a temperatura T_0^- . Em T_0^- ocorre um colapso na polarização, que passa de um valor finito a zero, descontinuamente. Então T_0^- é a temperatura máxima na qual o sistema consegue ficar ordenado mesmo com a interação "vestida". $\langle Z \rangle_{T_0^-}$ é o valor mínimo não nulo da função $\langle Z \rangle_T$ que satisfaz à equação (VI-12).

A histerese térmica fica então configurada conforme pode ser observado no comportamento da função $\langle Z \rangle_T$, que é proporcional a polarização espontânea num modelo de pseudo-spins. No aquecimento do sistema a transição ocorrerá em uma temperatura T_0 e no resfriamento em T_0^- , com $T_0^- > T_0$ sendo determinadas pelos valores dos parâmetros J_0 e λ , uma vez fixado o valor do parâmetro Ω . Para ajustar as curvas da figura (VI-2) escolhemos J_0 e λ de forma que as temperaturas T_0 e T_0^- coincidisse com aquelas obtidas por J. Kokayashi et al¹¹. Esses valores são apresentados na Tabela VI-1, abaixo:

TABELA VI-1

$\Omega = 172,4 \text{ cm}^{-1}$	$J_0 = 447,8 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 68,3 \text{ cm}^{-1}$
$T_0 = 121,54 \text{ K}$	$T_0^- = 122,37 \text{ K}$	

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Sabemos descrever a transição de 2a. ordem no KDP, a partir do modelo microscópico de Blinc. Calculamos as quantidades estáticas, tais como o valor médio da probabilidade de tunelamento $\langle X \rangle$ e o valor médio do parâmetro de ordem $\langle \xi \rangle$, que é proporcional a polarização espontânea, na aproximação do campo molecular. As quantidades dinâmicas, foram obtidas, pela solução das equações do movimento na aproximação das fases aleatórias. Então, ficamos conhecendo as relações de dispersão para as ondas de pseudo-spin, bem como as susceptibilidades, nas fases fria e quente e vimos que as frequências vão a zero na temperatura crítica com as consequentes explosões das susceptibilidades.

O tratamento fenomenológico de Landau, consegue descrever de maneira unificada, transições de 1a. e 2a. ordem. Nossas preocupações principais nesse trabalho eram as seguintes:

- a) seria possível encaixar a descrição microscópica de uma transição de 1a. ordem, num esquema semelhante àquele de 2a. ordem do hamiltoniano de Blinc?
- b) Se fosse possível, quais seriam as modificações que sofreriam os comportamentos das frequências de pseudo-spin?
- c) Que hamiltoniano descreveria a transição de 1a. ordem e que justificativa teríamos para adotá-lo?

Nossas respostas a essas perguntas parecem ser positivas.

Ao tratarmos o hamiltoniano com a contribuição de quatro-partículas no Capítulo V, obtivemos uma interação efetiva entre os sítios dada por: $J_0 - C_{00} \langle Z_0 Z_0 \rangle$, e que portanto depende da temperatura através da $\langle Z_0 Z_0 \rangle$. Na fase ferroelétrica, verificamos que a interação efetiva entre os sítios crescia, quando resfriávamos o sistema, o que é uma característica da transição de 1a. ordem. Então no tratamento do Capítulo V, demos uma importância grande às correlações e impuzemos que o sinal do parâmetro C_{00} fosse contrário ao de J_0 .

Uma outra abordagem possível para o hamiltoniano modificado com a contribuição quatro-partículas, seria desprezar as correlações entre elas. Nesse caso, para obtermos a transição de 1a. ordem deveríamos ter C e J de mesmo sinal. No entanto, tratar a contribuição quatro-partículas desprezando as correlações só se justificaria se o termo três partículas se anulasse por simetria, o que não acontece.

Então o hamiltoniano que descreve a transição de 1a. ordem, é o hamiltoniano de Blinc com a primeira correção para a não-linearidade das interações, ou seja, o hamiltoniano de pseudo-spins com a contribuição três-partículas.

As correlações entre partículas não são relevantes, pelo menos para descrever as características mais gerais da transição de 1a. ordem, e assim é que o resultado mais importante é que o parâmetro de interação entre os sítios, J_0 , que variava lentamente com a temperatura, numa transição de 2a. ordem, passou a ter um valor efetivo, $J_0 + \lambda \langle Z \rangle$, que varia criticamente com a temperatura. Como consequência o valor médio de Z, calculado na aproximação do campo molecular, passa descontinuamente de zero a um valor finito. A histerese térmica se manifesta então na função $\langle Z \rangle_T$, com o salto ocorrendo em T_0 ou T_0^- , conforme estejamos resfriando ou aquecendo o sistema. Também entre T_0 e T_0^- , os dois ramos de frequências; ramos ferroelétrico e paraelétrico são coexistentes, com as frequências de pseudo-spin assumindo um ou ou

tro ramo, conforme estejamos vindo de uma fase quente ou fria.

Finalmente devemos dizer, que o hamiltoniano de
três pseudo-spins, parece reproduzir em essência os resultados de Ne
ttleton.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.C. Slater
J.Chem. Phys. 9,16 (1941)
2. G. Bacon e R.Pease
Proc.Roy. Soc. A220,397 (1953); A230,359 (1955).
3. M.Arsic-Eskinja, H.Grimm e H.Stiller
Proceeding of a Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble,
International Atomic Energy Agency, Vienna (1972).
4. G. Busch
Helv. Phys. Acta, 11, 269 (1938)
5. R.Blinc
J.Phys.Chem. Solids 13,204 (1960)
6. P.G. de Gennes
Solid St. Commun. 1, 132 (1963)
7. R.Brout, K.A. Miller e M.Thomas
Solid St.Comm. 4, 507 (1966)
8. K.K. Kobayashi
J. Phys. Soc. Japan,24, 497(1968)

9. V.V. Gladkii, I.S. Zheludev e E.V. Sidenko
J.Phys.Soc. Japan, Suppl. 28,206 (1970)
10. J.W. Benepe e W.Reese
Phys.Rev.B 3, 3032 (1971)
11. J.Kobayashi, Y. Uesu e Y.Enomoto
Phys. Stat. Sol.(b),45, 293(1971)
12. P.Bastie, J.Bornarel, J.Lajzerowicz e M.Vallade e J.R.Schneider
Phys.Rev. B 12,5112 (1975)
13. R.E.Nettleton
J. Phys. C : Solid State Phys. 7, 3785 (1974)
14. R.Blinc e B.Žekš
Adv. in Physics, 91, 693 (1972)
15. J.R. Errey
Phys. Rev. 174, 568 (1968)
16. L.Landau e E.Lifchitz
Physique Statistique, Éditions Mir, Moscou (1967)
17. R.Blinc e B. Žekš,
Selected Topics in Solid State Physics, Vol.XIII, Editor:E.P. Wohl
farth, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1974)
18. A. Von Arx e W.Bantle
Helv. Phys. Acta 17, 298 (1944).
19. K. Okada e H. Sugie
Phys.Letters 37A, 337(1971)
20. R.R. dos Santos, B.Kolier, J.P. von der Weid e S.C. Ribeiro e A.S.
Chaves e F.C.Sá Barreto
Nota Científica nº 23, PUC-RJ (1976)

21. A.A. Barker e J.J. Hopfield
Phys. Rev. 135, A 1732 (1964)
22. B.C. Frazer e R. Pepinsky
Acta Cryst. 6, 27(1953)
23. P.S. Peercy
Phys. Rev. B, 12, 2725 (1975)
24. N. Lagakos e H.Z. Cummins
Phys. Rev. B 10, 1063 (1974)
25. M.A. F. Scarparo
Tese de Doutorado, Campinas (1976)
26. C.P. Bean e D.S. Rodbell
Phys.Rev. B 126, 104 (1962)
27. R.E. Nettleton
Z. Phys. 248, 101 (1971)
28. J.F. Nye
Physical Properties of Crystals and their Representation by Matrices
and Tensors, Oxford University Press (1957)
29. L.A.A. Ribeiro
Tese de Mestrado, Belo Horizonte (1973)