

CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE DO MODELO  
ORDEM-DESORDEM DE OITO SÍTIOS PARA  
FERROÉLÉTRICOS

*Alfredo Gontijo de Oliveira*

CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE DO MODELO  
ORDEM-DESORDEM DE OITO SÍTIOS PARA  
FERROELÉTRICOS

ALFREDO GONTIJO DE OLIVEIRA

*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, co  
mo requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.*

DEZEMBRO DE 1975

À  
Maria Gontijo

## AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO :

- Aos Professores Alaor Silvêrio Chaves e Francisco Cesar de Sã Barreto pela orientação.

- Ao Professor Ramayana Gazzinelli pelo incentivo e apoio.

- Ao Professor Roberto Alves Nogueira pelo auxílio nos cálculos numéricos.

- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

- À Maria Helena Michel Portes pelo serviço datilográfico.

- A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

	PÁGINA
Resumo .....	01
Capítulo 1 : Introdução .....	03
Capítulo 2 : Teoria Ferroelétrica para o $\text{BaTiO}_3$ .....	07
2.1 - Definição de Ferroelétrico .....	07
2.2 - Dados Experimentais para o $\text{BaTiO}_3$ .....	09
2.2.1 - Temperaturas de Transições e Direções da Polarização Espontânea .....	09
2.2.2 - Polarização Espontânea .....	10
2.2.3 - Função Dielétrica .....	11
2.3 - Dados Teóricos sobre o $\text{BaTiO}_3$ .....	12
2.3.1 - Termodinâmica e Susceptibilidade Dielétrica .....	12
2.3.2 - Teorias Fenomenológicas .....	16
2.3.3 - Modelos Ferroelétricos para o $\text{BaTiO}_3$ ...	17
Capítulo 3 : Função Dielétrica do $\text{BaTiO}_3$ no Modelo de Oito Sítios .	20
3.1 - Campo Externo Paralelo à Polarização Espontânea	20
3.2 - Campo Externo Perpendicular à Polarização Espontânea .....	31
3.2.1 - Fase de Simetria $C_{4v}$ .....	31
3.2.2 - Fases de Simetria $C_{2v}$ e $C_{3v}$ .....	35
Capítulo 4 : Estudo Dinâmico da Função Dielétrica .....	37
4.1 - Cálculo da Função Dielétrica em Função da Frequência .....	37

Capítulo 5 : Conclusões .....	44
5.1 - Invariabilidade Estrutural .....	44
5.2 - Função Dielétrica com Campo Externo Paralelo à Polarização Espontânea .....	44
5.3 - Função Dielétrica com Campo Externo Perpendicu lar à Polarização Espontânea .....	45
5.4 - Função Dielétrica Dinâmica .....	46
Referências Bibliográficas .....	47
Figuras .....	51
Apêndice 1 .....	59
Apêndice 2 .....	64
Apêndice 3 .....	68

## RESUMO

Neste trabalho, calculamos o tensor dielétrico estático e dinâmico para a "perovskita"  $\text{BaTiO}_3$ .

Os cálculos para o caso estático, feitos para todas as fases apresentadas pelo composto, são baseados em propriedades termodinâmicas de um modelo ordem-desordem de ferroelétricos proposto por Comes, Lambert e Guinier. Esses cálculos são baseados na determinação da densidade de potenciais termodinâmicos, a partir dos quais são encontradas as funções dielétricas, e são feitos sob hipótese de que a célula unitária não sofra distorções nas várias fases. A modificação estrutural é introduzida no final, conduzindo exatamente à solução de estabilidade de cada fase no domínio de temperatura esperado.

Os cálculos para o caso dinâmico, válido para a fase de simetria  $C_{4v}$ , na direção paralela à polarização espontânea, e para a fase  $O_h$  é feito a partir de equações dinâmicas para as populações nos oito sítios e das probabilidades de transição calculadas pela equação de Eyring. O resultado obtido está consistente com o limite estático, e mostra um termo de relaxação dielétrica do tipo de Debye.

## SUMMARY

In this work we calculate both static and dynamical dielectric tensors for the perovskite  $\text{BaTiO}_3$ .

The calculations in the static case, performed for all the phases presented by the compound are based on the thermodynamical properties of an order-disorder model of ferroelectrics, proposed by Comes, Lambert and Guinier. We assume no crystalline distortion of the unitary cell in the different phases. The structural change is considered afterwards, leading us to the exact solution of stability in each phase, within the correct temperature domains.

In the dynamical case, the calculation is done for the  $C_{4v}$  symmetry phase, for the direction parallel to the spontaneous polarization, and for the  $O_h$  symmetry phase. It is performed from dynamical equations for the populations of the eight sites and the transition probabilities calculated by means of the Eyring equation. The result obtained agree with the static limit and presents a relaxation term of Debye type.



## INTRODUÇÃO

## CAPÍTULO 1.

Nosso objetivo neste trabalho é a obtenção de uma expressão da susceptibilidade ou função dielétrica para a perovskita Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), a partir de um modelo termodinâmico. O método usado pode ser aplicado a qualquer outro composto que apresente as características do  $\text{BaTiO}_3$  relevantes para os cálculos.

Várias características do composto indicam que o ion  $\text{Ti}^{+4}$  tem um papel importante para explicar seu comportamento ferroelétrico. Baseado nesses fatos é que centraremos nossos estudos nesse ion.

O  $\text{BaTiO}_3$  é citado na bibliografia como exemplo característico de ferroelétrico "*displacive*", ou seja, o ion responsável pela ferroelétricidade está localizado num potencial que é ligeiramente modificado por uma anarmonicidade. Em nosso modelo faremos um tratamento oposto, ou seja, o modelo ordem-desordem em que o potencial no ion é drasticamente modificado do harmônico. Existem vários poços de potencial onde o ion pode se localizar. Podemos justificar esse procedimento pelo fato de um tratamento "*displacive*" não levar a uma coincidência funcional nem numérica da função dielétrica. No tratamento "*displacive*" a contribuição para a função dielétrica é somente devida aos elétrons e aos fonons e essas contribuições não explicam os fatos observados. Outra razão, seria a falha apresentada nas regras de seleção Raman. Na fase paraleétrica toda atividade Raman é proi

bida por simetria e, no entanto, dois fonons são observados nessa fase<sup>(14)</sup>.

A célula unitária do  $\text{BaTiO}_3$  é mostrada na figura 1. Esse composto apresenta uma célula unitária cúbica com um ion  $\text{Ba}^{+2}$  em cada vértice do cubo, um ion  $\text{O}^{-2}$  no centro de cada face e, finalmente, um ion  $\text{Ti}^{+4}$  no centro do cubo.

O modelo ordem-desordem pode ser desenvolvido baseado na modificação da célula unitária como mostrado na figura 2. Existem oito posições (ou sítios) de equivalentes mínimo no potencial, no sentido dos oito ions  $\text{Ba}^{+2}$ , deslocados de uma distância  $\delta$ , do centro do cubo. Uma dessas oito posições será ocupada pelo ion  $\text{Ti}^{+4}$ . As respectivas probabilidades de ocupação (denotadas em todo texto por  $n_i$ ,  $i$  variando de um a oito e especificando o sítio) serão função da temperatura.

Anteriormente dois outros modelos ordem-desordem haviam sido propostos. O primeiro, de Rushman<sup>(19)</sup>, em que as posições de mínimo para o ion  $\text{Ti}^{+4}$  não são limitadas direcionalmente, ou seja, todas direções seriam igualmente ocupadas por ele, à distância  $\delta$ , do centro da célula. O segundo, devido a Mason<sup>(7)</sup>, em que somente seis posições seriam de mínimo para o ion  $\text{Ti}^{+4}$ . Ambas as teorias foram abandonadas visto não preverem duas transições de fases apresentadas pelo composto. O modelo de oito sítios mostra todas as transições de fase. Além disso, os dados cristalográficos obtidos por medidas de raios X, feitas por Megaw<sup>(18)</sup> já mostravam que as direções mais prováveis para o deslocamento do ion  $\text{Ti}^{+4}$  seriam aquelas dos ions  $\text{Ba}^{+2}$ . Para que possamos proceder a uma análise de maneira simplificada nesse modelo de oito sítios, faremos os cálculos baseados na hipótese de que a célula unitária não sofre qualquer modificação estrutural, daquela mostrada na figura 1, para qualquer temperatura. A correção de modificação estrutural será introduzida no final, pelo ajustamento de um parâmetro. Essa maneira de abordar o problema é aquela seguida por Chaves et al<sup>(1)</sup>. Nessa referência, todas as situações acima são mostradas, e é feito, entre outras coisas, um cálculo detalhado da informação ferroelétrica, obtida através de um parâmetro de ordem relacionado com a polarização.

O método seguido para obtenção desse parâmetro de ordem pode ser visto como segue. O ion  $Ti^{+4}$ , ao ocupar uma das oito posições, dá origem a um dipolo elétrico. A energia por célula unitária desse sistema de dipolos pode ser expandida até segunda ordem nos vários  $n_i$ , sendo do tipo  $U = CP^2$ , onde  $C$  é uma constante e  $P$  a polarização. Expressando a entropia em termos dos  $n_i$  ( $S = -k\sum n_i \ln n_i$ ,  $k$  constante de Boltzmann), podemos escrever a densidade de energia livre de Helmholtz, ( $F = U-TS$ ) em termos dos oito  $n_i$  e da temperatura. A expressão  $F(n_i, T)$ , assim obtida, pode ser simplificada a partir de relações entre os  $n_i$ , determinadas de considerações de simetria apresentadas pelo cristal, em função da temperatura. A expressão de  $F(n_i, T)$  simplificada, junto com a condição de normalização (um ion  $Ti^{+4}$  por célula unitária) e outras relações entre os  $n_i$  dadas pela equação de Boltzmann do equilíbrio, permitem colocar  $F(n_i, T)$  em termos de um só parâmetro, o parâmetro de ordem  $\eta$  (função dos  $n_i$ ) supra citado, e, obviamente, da temperatura. A condição de equilíbrio do sistema é caracterizada pela condição do mínimo de  $F(\eta, T)$  relativo a  $\eta$ , mantido  $T$  constante. A equação  $(dF/d\eta)_T = 0$ , caracterizará o valor  $\eta_0$  que minimiza  $F(\eta, T)$ . Esse valor  $\eta_0$  é a menos de uma constante a polarização espontânea.

Observe que esse método de trabalho é caracterizado por estarmos estudando uma amostra livre, ou seja, na ausência de um campo elétrico externo. Essa maneira de tratar o problema, adotada por Chaves et al.<sup>(1)</sup> será bastante detalhada no decorrer desse trabalho. Propomo-nos a estudar o caso em que existe um campo elétrico externo (adiante referido como campo externo). Uma informação relevante nessa situação é o cálculo da função dielétrica.

Em presença do campo externo, a densidade de energia livre de Helmholtz não será o potencial termodinâmico mais conveniente para trabalhar o modelo. É mais interessante o potencial termodinâmico definido a partir do primeiro pela relação:  $G = F - \vec{P} \cdot \vec{E}$ , onde  $\vec{E}$  é o campo externo e  $\vec{P}$  é a polarização, tendo agora duas contribuições, a polarização espontânea e a polarização induzida pelo campo externo. Essa definição tem a propriedade de modificar a dependência funcional dos potenciais termodinâmicos, enquanto  $F$  é função de  $\vec{P}$ ,  $G$  é função de  $\vec{E}$ .

Esse novo problema é resolvido seguindo o mesmo formalismo já citado. Minimiza-se  $G(T, E, \eta)$  relativo a  $\eta$  para  $T$  e  $E$  constantes. Do valor de  $G$  de equilíbrio obtido dessa maneira, podemos calcular a componente da polarização e a susceptibilidade dielétrica na direção do campo externo, respectivamente, pelas derivadas primeira e segunda.

O fato de a célula unitária sofrer modificação geométrica com a temperatura pode ser introduzido de maneira similar à feita por Chaves et al<sup>(1)</sup>.

Dessa maneira conseguimos a determinação da função dielétrica para todas as temperaturas.

No capítulo 2, damos uma descrição geral dos ferroelétricos, seguindo-se a exposição de teorias propostas para o  $\text{BaTiO}_3$ , bem como as informações experimentais existentes. No capítulo 3 fazemos o cálculo da função dielétrica estática. Podemos considerar duas partes. Na primeira, calculamos a função dielétrica com campo externo paralelo à polarização espontânea, e na segunda, com o campo externo perpendicular à polarização espontânea. As informações obtidas estão em concordância com os resultados experimentais. No capítulo 4, calculamos a função dielétrica dinâmica para uma das fases, com o campo externo paralelo à polarização espontânea. Finalmente, no capítulo 5, fazemos uma análise e concluímos o trabalho.

## TEORIA FERROELÉTRICA PARA O $\text{BaTiO}_3$

### CAPÍTULO 2

#### 2.1 - Definição de um ferroelétrico

Inicialmente daremos uma descrição resumida das propriedades gerais que caracterizam um ferroelétrico. Mais detalhes podem ser vistos, por exemplo, em Landau<sup>(2)</sup> e Devonshire<sup>(3)</sup>.

Para um meio dielétrico arbitrário, o vetor indução elétrica  $\vec{D}$ , é definido pela relação

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} . \quad 2.1$$

$\vec{E}$  é o campo elétrico total no dielétrico e  $\vec{P}$  é a polarização elétrica do dielétrico.

Para um dielétrico usual,  $\vec{D}$  pode ser linearmente relacionado com o campo  $\vec{E}$ , pelo tensor dielétrico  $\vec{\epsilon}$ , através da relação  $\vec{D} = \vec{\epsilon}\vec{E}$ . Entretanto, existe uma classe de dielétricos em que, na dependência linear, é necessária a presença de um termo constante. Nesse caso, a componente  $D_i$  ( $i = x, y, z$ ), pode ser expressa como

$$D_i = D_{i0} + \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ik} E_k . \quad 2.2$$

A particularidade desses dielétricos é que, mesmo quando o campo aplicado é nulo, ainda temos uma polarização espontânea. A direção dessa polarização define o que denominamos eixo ferroelétrico ou polar. Substâncias com essa peculiaridade são denominadas piroelétricas. Nelas, normalmente a polarização espontânea é ocultada por cargas superficiais que podem ser reveladas por aquecimento do cristal; daí o nome.

Uma classe especial de piroelétricos são os ferroelétricos. Eles apresentam em certos domínios de temperatura o comportamento de um dielétrico normal ( $D_{i0} = 0$ , em 2.2). Essa propriedade permite definir rigorosamente um ferroelétrico. A caracterização de um ferroelétrico é a existência de um ponto, definido em função da temperatura, onde a substância passa da fase piroelétrica para a fase não-piroelétrica. Nas proximidades desse ponto as diferenças estruturais são pequenas, e como consequência, a direção da polarização espontânea pode ser mudada com relativa facilidade.

Outras propriedades mais simples, também permitem a caracterização do ferroelétrico. Apresentam o fenômeno de histerese. A aplicação de um campo elétrico suficientemente forte, permite inverter o sentido da polarização espontânea. Apresentam também altos valores na constante dielétrica, sendo normais valores da ordem de alguns milhares. Acima da temperatura de transição  $T_C$ , mencionada acima, a substância comporta-se como um dielétrico normal, embora ainda tendo altos valores para a constante dielétrica. Nesse domínio de temperatura o comportamento da função dielétrica é dado pela lei de Curie-Weiss

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C} . \quad 2.3$$

$C$  é a constante de Curie-Weiss e  $T_C$  é a temperatura de transição ou temperatura de Curie.

## 2.2 - Dados experimentais para o $\text{BaTiO}_3$ .

O  $\text{BaTiO}_3$  é um exemplo típico de ferroelétrico. A farta bibliografia (todas as referências) sobre o composto, resulta talvez de sua estrutura bastante simples (figura 1).

### 2.2.1 - Temperaturas de transição e direção da polarização espontânea.

Esse composto apresenta a temperatura de Curie, de aproximadamente  $130^\circ\text{C}$ , para cristais "melt-grown"<sup>(4)</sup>. Além dessa, ele apresenta duas outras transições de fase, a  $6^\circ\text{C}$ <sup>(4)</sup>, em cristais "melt-grown", e outra a  $-90^\circ\text{C}$ <sup>(5)</sup>. Esses valores variam muito, dependendo do autor. Várias razões, como técnicas de crescimento e pureza, são primordiais. Por exemplo, um cristal "melt-grown" apresenta a temperatura de Curie de  $133^\circ\text{C}$  enquanto que para outro cristal "flux-grown" ela vale  $120^\circ\text{C}$ <sup>(4)</sup>. Temos também variações em menor escala, por exemplo para cristais crescidos pela mesma técnica, devidas ao histórico no crescimento. Isso ilustra o caráter não absoluto das temperaturas mencionadas.

Acima de  $130^\circ\text{C}$  o cristal tem simetria  $O_h$  (cúbica), com ions  $\text{Ba}^{+2}$  nos vértices, ions  $\text{O}^{-2}$  nos centros de face e o ion  $\text{Ti}^{+4}$  no centro do cubo (figura 1).

A teoria de grupo permite-nos prever os possíveis estados ferroelétricos e a direção da polarização espontânea para transições possíveis do grupo puntual  $O_h$ <sup>(6)</sup>, que são comprovados experimentalmente (5,7, 8,9). Em  $130^\circ\text{C}$  o cristal muda sua simetria de  $O_h$  para  $C_{4v}$  (tetragonal). Em  $6^\circ\text{C}$  há nova mudança de simetria, passando de  $C_{4v}$  para  $C_{2v}$  (ortorrômbica). Finalmente quando a terceira transição de fase ocorre, em  $-90^\circ\text{C}$ , a simetria muda novamente de  $C_{2v}$  para  $C_{3v}$  (romboédrica).

A fase de simetria  $C_{4v}$  é caracterizada pelo alongamento da célula cúbica na direção  $[0,0,1]$ . A polarização espontânea coincidirá com essa direção, sendo portanto a direção do eixo polar. A fase de simetria  $C_{2v}$  é caracterizada pela deformação da célula unitária, de maneira a fa

zê-la coincidir com um paralelepípedo retangular com as três arestas diferentes. A polarização espontânea terá direção,  $[0,1,1]$ . Na fase de simetria  $C_{3v}$  a deformação é nos ângulos, as arestas permanecendo inalteradas. Tomando um ion  $Ba^{+2}$ , arbitrário, as três arestas convergentes nesse ion formam entre si ângulos iguais, mas arbitrários, diferentes de  $90^\circ$ . A polarização espontânea é na direção  $[1,1,1]$ .

O valor relativo das arestas, e o volume celular nas quatro fases foi medida por Kay et al<sup>(5)</sup>.

Posteriormente, as direções da polarização espontânea e as posições iônicas foram estudadas com bastante detalhe por espalhamento de neutrons nas fases de simetria  $C_{4v}^{(10)}$  e  $C_{2v}^{(11)}$ , e por raios X na fase de simetria  $C_{3v}^{(12)}$ .

### 2.2.2 - Polarização espontânea.

Os valores da polarização espontânea em função da temperatura têm sido obtidos de várias experiências. Por exemplo, reproduzimos na figura 3 um resultado obtido por Merz<sup>(9)</sup>.

Nessa curva observamos duas mudanças bruscas nos valores, ocorrendo exatamente nas transições de fase. Isso pode ser explicado. Quando a transição de fase  $C_{4v}-C_{2v}$  ocorre, a direção da polarização espontânea muda de  $[0,0,1]$  para  $[0,1,1]$ . Como ainda continuamos medindo a polarização espontânea na direção  $[0,0,1]$ , o que estamos medindo é a projeção da polarização espontânea e um fator  $1/\sqrt{2}$  (coseno do ângulo entre as duas direções) aparece. Esse valor pode ser comprovado na figura 3.

Entretanto, na transição de fase  $C_{2v}-C_{3v}$ , a correção esperada de  $1/\sqrt{3}$  não é encontrada. A justificativa<sup>(9)</sup> está no fato de que, além da direção, temos também uma variação significativa do módulo do dipolo elétrico.



Será importante para nossos cálculos o valor da polarização espontânea de saturação, ou seja, obtida quanto temperatura vai para zero. Utilizaremos aqueles dados, obtidos por Wemple et al<sup>(4)</sup> e Merz<sup>(13)</sup>.

### 2.2.3 - Função dielétrica.

Para a função dielétrica, um ainda maior número de informações experimentais está disponível(3,4,7,9,12,14).

Nos experimentos são usadas cerâmicas multicristalinas, cristais de domínios múltiplos e cristais de domínios simples. Todos os autores concordam que a função dielétrica acima da temperatura de Curie apresenta o comportamento da lei de Curie-Wiess.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T-T_C} \quad . \quad 2.4$$

Nessa expressão a novidade é o termo constante  $\epsilon_0$ , que mede a contribuição para a função dielétrica, de outras fontes que não aquela responsável pelo comportamento ferroelétrico. Esse valor pode ser determinado experimentalmente nos limites de altas e baixas temperaturas.

A constante de Curie  $C$  assume valores altos, algo como  $10^5$  sendo normal<sup>(7)</sup>.

Para fases ferroelétricas temos algumas contribuições mais significativas. A figura 4 dá-nos uma boa idéia da função dielétrica<sup>(9)</sup>.

A fase de simetria  $C_{2V}$  apresenta a omissão de uma curva, pois essa fase admite três eixos principais diferentes. Iremos fazer uma comparação qualitativa de nossos resultados com essa figura.

A figura 5, obtida por Wemple et al<sup>(4)</sup> mostra somente resultados na fase de simetria  $C_{4V}$ . Ela será relevante para comparação quantitativa, pois são dessa referência os resultados experimentais que usaremos

para determinação de constantes.

Em ambas figuras, as curvas inferiores são as componentes do tensor dielétrico na direção do eixo polar. Notamos então que os resultados obtidos em direções perpendiculares ao eixo polar são significativamente superiores. Esse resultado é esperado, como pode ser visto do seguinte argumento<sup>(15)</sup>. Nas várias transições, a energia livre das duas fases em equilíbrio deve ser a mesma. Mas como as duas fases apresentam diferentes direções de polarização, devemos conseguir modificá-la com um campo externo bastante pequeno. Por exemplo, na transição  $C_{4v}-C_{2v}$  a polarização muda da direção  $[0,0,1]$  para  $[0,1,1]$ ; como a energia envolvida na reorientação deve ser mínima, então o campo externo que conseguirá isso poderá ser bastante pequeno. Consequentemente a constante dielétrica relacionada com a polarização perpendicular à direção da polarização torna-se muito grande, enquanto que aquela associada com a mudança da magnitude da polarização sem alterar a direção não é tão significativamente alta.

### 2.3 - Dados teóricos sobre o $BaTiO_3$ .

#### 2.3.1 - Termodinâmica e susceptibilidade dielétrica.

Nossa teoria é baseada num modelo termodinâmico, portanto é interessante que possamos desenvolver, ainda que resumidamente, as informações termodinâmicas de que necessitaremos. Serão significativos os potenciais termodinâmicos ou mais especificamente, as densidades de potenciais termodinâmicos, convenientemente definidos. Uma das hipóteses fundamentais para o desenvolvimento do modelo é a invariabilidade estrutural da célula unitária. Com essa hipótese, não precisamos considerar nos potenciais termodinâmicos os termos que envolvem os tensores "stress" e "strain". A existência de deformações é uma situação já estudada por alguns autores, tanto experimental quanto teoricamente<sup>(8,9)</sup>. Como já mencionamos, a variação estrutural será introduzida em nossa teoria por ajustamento de parâmetros. Ante a hipótese da não modificação estrutural, podemos escrever para a densidade de energia interna de um sistema elétrico, a seguinte expressão<sup>(2)</sup>

$$dU = TdS + \vec{E} \cdot d\vec{P} . \quad 2.5$$

$\vec{E}$  é o campo externo,  $\vec{P}$  a polarização e  $S$  a entropia. As densidades de potenciais termodinâmicos mencionadas são definidas por

$$F = U - TS , \quad 2.6$$

$$G = F - \vec{E} \cdot \vec{P} = U - TS - \vec{E} \cdot \vec{P} . \quad 2.7$$

A verificação da dependência funcional dos potenciais definidos em 2.6 e 2.7, pode ser conseguida escrevendo-os na forma diferencial. Usando 2.5 para substituir o valor de  $dU$  que aparece nas expressões, teremos

$$dF = -SdT + \vec{E} \cdot d\vec{P} , \quad 2.8$$

$$dG = -SdT - \vec{P} \cdot d\vec{E} . \quad 2.9$$

Essas relações diferenciais nos mostram que  $F = F(T, \vec{P})$  e  $G = G(T, \vec{E})$ . Elas permitem a obtenção das grandezas físicas. Por exemplo

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{P}} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\vec{E}} = -S , \quad 2.10$$

$$(\nabla_{\vec{P}} F)_T = \vec{E} , \quad 2.11$$

$$(\nabla_{\vec{E}} G)_T = -\vec{P} . \quad 2.12$$

A variável fora dos parênteses é mantida constante ao ser efetuada a operação dentro dos mesmos, e  $\nabla_{\vec{P}}$ ,  $\nabla_{\vec{E}}$  são os operadores gradiente relativos,

respectivamente às variáveis  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$ .

A susceptibilidade dielétrica é um tensor, com a componente definida pela seguinte equação diferencial, avaliada no ponto  $\vec{E} = \vec{0}$

$$\chi_{ik} = \frac{\partial P_i}{\partial E_k} \quad i, k = x, y, z \quad 2.13$$

Combinando essa expressão com 2.12 podemos determinar a susceptibilidade dielétrica a partir do conhecimento do potencial termodinâmico  $G$ .

$$\chi_{ik} = \frac{\partial}{\partial E_k} \left( - \frac{\partial G}{\partial E_i} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_k \partial E_i} \right)_T \quad 2.14$$

Devido à propriedade matemática da invariabilidade da permutação de "i" por "k" na expressão 2.14, concluímos que o tensor  $\chi$  é simétrico, e portanto diagonalizável por escolha conveniente de eixos coordenados. No sistema de eixos que diagonaliza  $\chi$ , denominados eixos principais, somente os valores de  $\chi_{ik}$  com  $i=k$ , serão não nulos. Em geral podemos ter  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  e  $\chi_{zz}$  diferentes, mas dependendo da simetria cristalina podemos ter dois ou mesmo os três valores iguais<sup>(16)</sup>. Em cristais de simetria  $C_{2v}$  todos três valores são diferentes, sendo portanto os três eixos principais univocamente definidos. Em cristais de simetria  $C_{4v}$  e  $C_{3v}$ , dois dos três valores são iguais. Um dos eixos principais coincide com o eixo  $C_{4v}$  e  $C_{3v}$  respectivamente, sendo os outros dois eixos escolhidos arbitrariamente. Finalmente, em cristais cúbicos os três valores são iguais e a direção dos eixos principais, escolhida arbitrariamente.

Por conveniência, escolheremos as direções principais para efeito de cálculos, com referência à figura 1, como

a) simetria  $O_h$  :  $[0,0,1]$

b) simetria  $C_{4v}$  :  $[0,0,1]$  e  $[0,1,0]$

c) simetria  $C_{2v}$  :  $[0,1,1]$  ,  $[0,1,\bar{1}]$  e  $[1,0,0]$

d) simetria  $C_{3v}$  :  $[1,1,1]$  e  $[\bar{1},\bar{1},2]$

Conhecido o tensor susceptibilidade dielétrica nas várias simetrias, o ten sor dielétrico pode ser calculado. Vamos deduzir esse relacionamento. De 2.1 e 2.2 podemos escrever

$$D_i = E_i + 4\pi P_i = D_{i0} + \sum_k \epsilon_{ik} E_k . \quad 2.15$$

Essa expressão pode ser trabalhada algebricamente para explicitar  $P_i$

$$4\pi P_i = D_{i0} + \sum_k (\epsilon_{ik} - \delta_{ik}) E_k . \quad 2.16$$

Comparando com a definição de  $\chi_{ik}$  , dada em 2.13, temos

$$\epsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\chi_{ik} . \quad 2.17$$

Como o tensor terá componentes não nulas somente nos eixos principais, te mos

$$\epsilon_{ii} = 1 + 4\pi\chi_{ii} . \quad 2.18$$

Essa expressão deve ser modificada para prever as contribuições para  $\epsilon$ , de termos que não aqueles responsáveis pelo efeito ferroelétrico. Essas con tribuições extras podem ser introduzidas na expressão em substituição ao valor numérico um.

As duas principais contribuições são a eletrônica  $\epsilon_0$ , que pode ser medida em frequências óticas e a dos fonons  $\epsilon_f$ , em frequências um pouco abaixo do infra-vermelho.

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_0 + \epsilon_f + 4\pi\chi_{ii} \quad 2.19$$

### 2.3.2 - Teorias fenomenológicas

Várias teorias fenomenológicas baseadas na teoria de Landau<sup>(16)</sup>, têm sido propostas para explicar a ferroeletricidade do BaTiO<sub>3</sub> (3,6,8, 16, 17). A idéia principal da teoria de Landau é que as transições de fase podem ser descritas em termos da polarização (o parâmetro de ordem). Sob hipótese de que não haja deformação estrutural, então a densidade de energia livre pode ser expandida em termos da polarização

$$F(T, \vec{P}) = F_0(T) + \frac{1}{2} a(T)P^2 + \frac{1}{4} b(T)P^4 + \dots \quad 2.20$$

As potências ímpares em  $\vec{P}$  não aparecem porque  $F(T, \vec{P})$  deve ter a simetria da fase paraelétrica que é invariante sob a inversão do sentido de  $\vec{P}$ .

Se a hipótese adicional de que, próximo à transição de fase todos coeficientes da expansão têm uma dependência fraca com a temperatura, exceto  $a(T) = c(T - T_c)$  ( $c$  sendo constante), que apresenta uma dependência crítica, então uma grande quantidade de fatos experimentais, podem ser explicados.

A dedução dos coeficientes é feita a partir de dados experimentais, por exemplo o valor de  $T_c$ , e o conhecimento da expressão  $F(T, \vec{P})$  permite a dedução de outras propriedades, por exemplo, a função dielétrica. Um exemplo dos resultados que podem ser obtidos dessa maneira é a determinação das curvas da função dielétrica e polarização espontânea, em todas as fases e em todos os eixos principais feita por Devonshire<sup>(8)</sup>.

Muito do formalismo que usaremos em nosso trabalho é bastante análogo ao tratamento fenomenológico. Só que, ao invés de supormos a dependência do tipo 2.20, ela é deduzida do modelo.

### 2.3.3 - Modelos ferroelétricos para o $\text{BaTiO}_3$

Contribuições para formação da polarização total podem provir de dois efeitos principais, a polarização iônica e a eletrônica. Podemos constatar qual é mais significativa no caso do  $\text{BaTiO}_3$  analisando a dependência da função dielétrica com a frequência. Na parte ótica do espectro, a frequência é muito alta para conseguir que os ions respondam ao campo externo e portanto eles não contribuem para a função dielétrica. Então, a contribuição deve ser eletrônica e o resultado encontrado experimentalmente coincide com o valor esperado dado pelo quadrado do índice de refração, aproximadamente 5,8<sup>(15)</sup>. Esse baixo valor permite-nos concluir que os valores da função dielétrica em baixas frequências provêm da contribuição iônica.

Geralmente, atribui-se essa contribuição ao deslocamento do ion  $\text{Ti}^{+4}$ . Isso poderia ser esperado se os ions de  $\text{O}^{-2}$  e  $\text{Ba}^{+2}$  criassem uma situação estrutural em que a lacuna deixada para o ion  $\text{Ti}^{+4}$ , no centro do cubo, fosse maior que aquela realmente ocupada<sup>(16)</sup>. Nessa situação, o ion  $\text{Ti}^{+4}$  teria uma certa liberdade de movimento. Se essas posições livres para o movimento tivessem uma probabilidade de ocupação não desprezível, então essa situação favoreceria o aparecimento de uma alta polarizabilidade iônica.

Fundamentados nessa ideia, vários modelos microscópicos para explicar a ferroeletricidade do  $\text{BaTiO}_3$ , têm sido propostos.

Rushman *et al*<sup>(19)</sup> desenvolveram uma teoria em que, na fase paraelétrica o ion  $\text{Ti}^{+4}$  pode mover-se para uma posição deslocada do centro em uma direção arbitrária, dando origem a um dipolo elétrico que pode girar livremente. A fase ferroelétrica aparece quando a modificação estrutural celular favorece uma direção de "alinhamento".

Mason et al<sup>(7)</sup> estudaram o modelo em que o ion  $Ti^{+4}$  pode deslocar-se para seis posições (ou sítios) equivalentes situadas a uma distância  $\delta$  da posição central, no sentido dos  $0^{-2}$ . A fase paraelétrica é caracterizada pela igualdade das probabilidades de ocupação dos seis sítios. As fases ferroelétricas podem ser conseguidas modificando-se as probabilidades de ocupação convenientemente. Por exemplo, a fase de simetria  $C_{4v}$  pode ser conseguida, se quatro sítios contidos num plano têm iguais probabilidades de ocupação e os outros dois têm diferentes probabilidades, entre si e dos quatro precedentes.

Mais recentemente, Comes et al<sup>(20)</sup> sugeriram que ao invés de seis sítios como no modelo precedente, o ion  $Ti^{+4}$  poderia ocupar oito sítios equivalentes, deslocados de uma distância  $\delta$  no sentido de cada um dos oito  $Ba^{+2}$  (figura 2). A polarização espontânea em cada uma das fases poderia ser explicada em termos das probabilidades de ocupação ( $n_i$ ) dos vários sítios, como segue.

a) Na fase de simetria  $O_h$  os oito valores de  $n_i$  são iguais e portanto o cristal não apresenta polarização.

b) Na fase de simetria  $C_{4v}$ , a polarização espontânea, suposta na direção  $[0,0,1]$  é explicada se  $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 \neq n_5 = n_6 = n_7 = n_8$ . Se  $n_1 > n_8$ , a polarização espontânea terá sentido positivo.

c) Na fase de simetria  $C_{2v}$ , a polarização espontânea, suposta na direção  $[0,1,1]$ , é explicada se  $n_1 = n_2 \neq n_3 = n_4 = n_5 = n_6 \neq n_7 = n_8$ . Se  $n_1 > n_3 > n_8$ , a polarização espontânea terá sentido positivo.

d) Na fase de simetria  $C_{3v}$ , a polarização espontânea, suposta na direção  $[1,1,1]$ , é explicada se  $n_1 \neq n_2 = n_4 = n_6 \neq n_3 = n_5 = n_7 \neq n_8$ . Se  $n_1 > n_2 > n_3 > n_8$ , a polarização espontânea terá sentido positivo.

Esse modelo foi usado por Chaves et al<sup>(1)</sup> para mostrar que as três simetrias de fase ordenada são termodinamicamente possíveis se a rede sofre distorções estruturais, e que no processo de esfriamento as três simetrias aparecem na ordem observada experimentalmente.



Dentro da mesma abordagem termodinâmica para esse modelo de oito sítios, nos propomos a calcular a função dielétrica estática. No capítulo 3 desenvolvemos os cálculos necessários. A função dielétrica dinâmica é calculada no capítulo 4, a partir de uma expressão do tipo equação "master". Esses cálculos contêm parâmetros que podem ser determinados a partir do conhecimento da função dielétrica estática calculada no capítulo 3, e de dados experimentais.

## FUNÇÃO DIELÉTRICA DO $\text{BaTiO}_3$ NO MODELO DE OITO SÍTIOS

### CAPÍTULO 3

Nesse capítulo iremos proceder ao cálculo da função dielétrica baseado no modelo de oito sítios. Para esse cálculo é vantajoso trabalharmos com o potencial termodinâmico  $G(T, \vec{E})$ , pois a função dielétrica pode ser calculada diretamente dele (item 2.3.1).

Dividiremos os cálculos em duas etapas, tratadas respectivamente nos itens 3.1 e 3.2, conforme seja o campo externo paralelo ou perpendicular à polarização espontânea.

#### 3.1 - Campo externo paralelo à polarização espontânea

Como já mencionamos anteriormente, a direção da polarização espontânea em cada uma das fases de simetria  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  e  $C_{3v}$  coincide respectivamente com  $[0,0,1]$ ,  $[0,1,1]$  e  $[1,1,1]$ . Um campo externo a essas direções, nas respectivas fases, tem a propriedade de poder modificar os valores dos  $n_i$ , mas não de alterar qualquer igualdade verificada para os oito  $n_i$ , em ausência do campo externo (item 2.3.3).

Para procedermos aos cálculos devemos determinar, a partir do modelo, uma expressão para  $G$ . Isso pode ser conseguido seguindo Chaves et al<sup>(1)</sup>, em que a expressão para energia interna por célula unitária,

expandida até segunda ordem nos  $n_i$ , é dada por

$$\begin{aligned}
 U = & -\frac{A}{2} (n_1 - n_8)^2 - \frac{A}{2} (n_1 - n_7)^2 - \frac{A}{2} (n_3 - n_6)^2 - \frac{A}{2} (n_4 - n_5)^2 + \\
 & + \frac{A}{6} (n_1 - n_8) [(n_3 - n_6) + (n_5 - n_4) + (n_7 - n_2)] + \\
 & + \frac{A}{6} (n_2 - n_7) [(n_4 - n_5) + (n_6 - n_3) + (n_8 - n_1)] + \\
 & + \frac{A}{6} (n_3 - n_6) [(n_1 - n_8) + (n_5 - n_4) + (n_7 - n_2)] + \\
 & + \frac{A}{6} (n_4 - n_5) [(n_2 - n_7) + (n_6 - n_3) + (n_8 - n_1)] .
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Essa expressão, junto com a da entropia em termos dos  $n_i$  <sup>(21)</sup> e as igualdades entre os  $n_i$ , permitiu a Chaves et al. <sup>(1)</sup> colocar a densidade de energia livre nos seguintes termos

$$C_{4v}, \quad F(T, n_i) = -\frac{8A}{3} (n_1 - n_8)^2 + 4kT (n_1 \ln n_1 + n_8 \ln n_8) , \tag{3.2.a}$$

$$C_{2v}, \quad F(T, n_i) = -\frac{4A}{3} (n_1 - n_8)^2 + 2kT (n_1 \ln n_1 + 2n_3 \ln n_3 + n_8 \ln n_8) \tag{3.2.b}$$

$$C_{3v}, \quad F(T, n_i) = -\frac{A}{2} (n_1 - n_8 + n_2 - n_7)^2 + kT (n_1 \ln n_1 + 3n_2 \ln n_2 + 3n_7 \ln n_7 + n_8 \ln n_8) \tag{3.2.c}$$

A função  $G$  pode ser encontrada das expressões em 3.2 pelo acréscimo do termo  $-E \cdot \vec{P}$  (item 2.3.1). Vamos proceder ao cálculo desse termo para cada uma das fases.

Uma primeira simplificação é conseguida do fato de ser  $E$  paralelo a  $P$ , e portanto o caráter vetorial não precisa ser considerado. Observe que como estamos interessados na função  $G$  em termo dos  $n_i$ , devemos ter condições de expressar " $-EP$ " sob essa dependência funcional. Isso pode ser conseguido às custas da introdução de uma constante de proporcionalidade relacionando  $P$  com uma combinação conveniente de  $n_i$ .

A contribuição do sítio " $i$ " para a polarização é .....

$P_i = \sqrt{3} B n_i \cos \alpha_i$ ; onde  $\alpha_i$  é o ângulo formado pela direção da posição do sítio " $i$ " e a direção da polarização, e  $B$  é a constante mencionada. O valor dos  $\cos \alpha_i$  em cada fase é dado por

$$\text{simetria } C_{4v}, \cos \alpha_i = \begin{cases} 1/\sqrt{3} & \text{se } i = 1, 2, 3, 4 \\ -1/\sqrt{3} & \text{se } i = 5, 6, 7, 8, \end{cases}$$

$$\text{simetria } C_{2v}, \cos \alpha_i = \begin{cases} \sqrt{2}/3 & \text{se } i = 1, 2 \\ -\sqrt{2}/3 & \text{se } i = 7, 8 \\ 0 & \text{se } i = 3, 4, 5, 6, \end{cases}$$

$$\text{simetria } C_{3v}, \cos \alpha_i = \begin{cases} 1 & \text{se } i = 1 \\ -1 & \text{se } i = 8 \\ 1/3 & \text{se } i = 2, 4, 6 \\ -1/3 & \text{se } i = 3, 5, 7. \end{cases}$$

Em qualquer caso a polarização é a soma das contribuições de cada sítio, de maneira que com as informações acima podemos escrever

$$C_{4v}, -EP = -4BE (n_1 - n_8), \quad 3.3.a$$

$$C_{2v}, -EP = -2\sqrt{2}BE (n_1 - n_8) \quad 3.3.b$$

$$C_{3v}, -EP = -\sqrt{3}BE (n_1 - n_8 + n_2 - n_7). \quad 3.3.c$$

Somando as expressões 3.2 e 3.3 temos os  $G$  procurados.

$$C_{4v}, G(T, n_i, E) = -\frac{8A}{3} (n_1 - n_8)^2 + 4kT (n_1 \ln n_1 + n_8 \ln n_8) - 4BE (n_1 - n_8), \quad 3.4.a$$

$$C_{2v}, G(T, n_i, E) = -\frac{4A}{3} (n_1 - n_8)^2 + 2kT (n_1 \ln n_1 + 2n_3 \ln n_3 + n_8 \ln n_8) - 2\sqrt{2} BE (n_1 - n_8), \quad 3.4.b$$

$$C_{3v}, G(T, n_i, E) = -\frac{A}{2} (n_1 - n_8 + n_2 - n_7)^2 + kT (n_1 \ln n_1 + 3n_2 \ln n_2 + 3n_7 \ln n_7 + n_8 \ln n_8) - \sqrt{3} BE (n_1 - n_8 + n_2 - n_7). \quad 3.4.c$$

Essas equações ainda não estão na forma conveniente para serem trabalhadas. Elas contêm  $n_i$  demais. Entretanto, se usarmos informações disponíveis, podemos em qualquer fase, eliminar todos, menos um  $n_i$ . A primeira dessas relações que podemos usar é a condição de normalização,  $\sum n_i = 1$ . Essa relação reflete o fato de existir somente um íon  $Ti^{+4}$  por célula unitária. Para as várias simetrias

$$C_{4v}, \quad n_1 + n_8 = \frac{1}{4}, \quad 3.5.a$$

$$C_{2v}, \quad n_1 + 2n_3 + n_8 = \frac{1}{2}, \quad 3.5.b$$

$$C_{3v}, \quad n_1 + 3n_2 + 3n_7 + n_8 = 1. \quad 3.5.c$$

Na fase de simetria  $C_{4v}$ , conseguimos colocar  $G$  em termos de um só parâmetro pelo uso de 3.5.a.

O mesmo não ocorre nas fases de simetria  $C_{2v}$  e  $C_{3v}$ , pois temos respectivamente três e quatro  $n_i$  diferentes. As informações extras podem ser obtidas por relações de populações (no caso, probabilidades), dadas pela equação de Boltzmann. Essas relações são calculadas no Apêndice 1.

$$C_{2v}, \quad n_3^2 = n_1 n_8, \quad 3.6.a$$

$$C_{3v}, \quad n_2^3 = n_1^2 n_8 \quad \text{e} \quad n_7^3 = n_1 n_8^2. \quad 3.6.b$$

Uma abordagem absolutamente equivalente para descrição do problema é, ao invés de deixarmos  $G$  em termos de somente um  $n_i$ , expressá-lo em termos de um parâmetro  $\eta$  definido em termos dos  $n_i$ . Esse é só um problema de algebrismo na maneira de combinar as informações contidas nas expressões 3.4 - 3.6. A razão para esse procedimento é que podemos definir  $\eta$  como sendo a polarização, a menos de constantes. Vamos fazer isso, mas para simplificar a álgebra é conveniente uma mudança de variáveis. Definindo

$$C_{4v}, \quad x = 4n_1 \quad \text{e} \quad y = 4n_8, \quad 3.7.a$$

$$C_{2v}, \quad x = \sqrt{2n_1} \quad \text{e} \quad y = \sqrt{2n_8}, \quad 3.7.b$$

$$C_{3v}, \quad x = \sqrt[3]{n_1} \quad \text{e} \quad y = \sqrt[3]{n_8}. \quad 3.7.c$$

e usando 3.4 - 3.6, podemos escrever

$$C_{4v}, G(T, x, y, E) = -\frac{A}{6} (x-y)^2 + kT (x \ln x + y \ln y) - 2kT \ln 2 - BE (x-y), \quad 3.8.a$$

$$C_{2v}, G(T, x, y, E) = -\frac{A}{3} (x-y)^2 + 2kT (x \ln x + y \ln y) - kT \ln 2 + \sqrt{2} BE (x-y), \quad 3.8.b$$

$$C_{3v}, G(T, x, y, E) = -\frac{A}{2} (x-y)^2 + 3kT (x \ln x + y \ln y) - \sqrt{3} BE (x-y). \quad 3.8.c$$

A dependência funcional de  $G$  em  $\eta$  pode ser finalmente introduzida pela definição

$$x = \frac{1}{2} (1+\eta) \quad , \quad 3.9.a$$

$$y = \frac{1}{2} (1-\eta) \quad , \quad 3.9.b$$

tal que ,  $x - y = \eta \quad , \quad 3.10.a$

$$x + y = 1 \quad . \quad 3.10.b$$

Então

$$G(T,\eta,E) = - \alpha_0 \frac{A}{6} \eta^2 + \beta_0 kT \left[ \frac{1}{2} (1+\eta) \ln \frac{1}{2} (1+\eta) + \frac{1}{2} (1-\eta) \ln \frac{1}{2} (1-\eta) \right] +$$

$$- \gamma_0 kT \ln 2 - \delta_0 BE \eta. \quad 3.11$$

Os valores dos coeficientes  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  e  $\delta_0$  são dados na tabela 1.

QUADRO 1 - TABELA 1

	$\alpha_0$	$\beta_0$	$\gamma_0$	$\delta_0$
$O_h$	0	0	3	0
$C_{4v}$	1	1	2	1
$C_{2v}$	2	2	1	$\sqrt{2}$
$C_{3v}$	3	3	0	$\sqrt{3}$

Na tabela 1, foram lançados também os valores dos coeficientes relativos à fase de simetria  $O_h$ , isso porque ela nada mais é que um caso particular da fase de simetria  $C_{4v}$ , em que  $\eta$  é somente a polarização induzida pelo campo externo, não tendo contribuição da polarização espontânea. A expressão 3.11 dá o potencial termodinâmico exigido para o cálculo da função dielétrica em termos do parâmetro  $\eta$  e da temperatura  $T$ .

Que  $\eta$  é realmente o parâmetro de ordem relacionado com a polarização pode ser visto por exemplo, na fase de simetria  $C_{4v}$  :  $P = 4(\eta_1 - \eta_8)$   
 $B = (x-y) B = \eta B$ . O potencial termodinâmico de equilíbrio, pode ser determinado impondo-se a condição que  $G$  seja mínimo relativo às probabilidades de ocupação, ou seja, relativo ao parâmetro  $\eta$ . O valor de  $\eta$  que minimiza  $G$ , denotado  $\eta_0$ , é dado pela equação

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{T,E} = 0 \quad . \quad 3.12$$

Efetuada a diferenciação, temos

$$-\alpha_0 \frac{A}{3} \eta_0 + \frac{1}{2} \beta_0 kT \left[ \ln \frac{1}{2} (1+\eta_0) - \ln \frac{1}{2} (1-\eta_0) \right] - \delta_0 BE = 0 \quad 3.13$$

Essa expressão pode ainda ser escrita como

$$T_d \eta_0 - T \ln \left( \frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \right)^{1/2} = - \frac{\delta_0 B}{\beta_0 k} E \quad , \quad 3.14$$

onde  $T_d$  é a temperatura de desordem de cada fase dada por

$$T_d = \frac{\alpha_0 A}{3\beta_0 k} \quad . \quad 3.15$$

A equação 3.14 deve ser resolvida para determinação de  $\eta_0$  e esse valor levado em 3.11. Dada a transcendência daquela, a solução analítica não é possível, sendo entretanto possível a solução numérica.

Apesar de não conhecermos explicitamente a função  $G(\eta_0, T, E)$ , ainda assim podemos calcular a polarização e a susceptibilidade dielétrica dadas respectivamente por 2.12 e 2.14 e aqui reproduzidas numa forma conveniente



$$P = - \left( \frac{\partial G}{\partial E} \right)_T, \quad 3.16$$

$$\chi = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_T. \quad 3.17$$

O cálculo de  $\chi$  é possível porque podemos calcular 3.17 por derivação implícita, em que  $G$  está restrita à condição 3.14. Para a polarização, temos

$$P = - \left( \frac{\partial G}{\partial E} \right)_{T, \eta_0} + \left( \frac{\partial G}{\partial \eta_0} \right)_{T, E} \cdot \left( \frac{\partial \eta_0}{\partial E} \right)_T. \quad 3.18$$

Mas como  $\left( \frac{\partial G}{\partial \eta_0} \right)_{T, E} = 0$  (3.12), podemos eliminar o segundo termo do lado di-

reito de 3.18. Efetuando a diferenciação do primeiro termo, temos

$$P = \delta_0 B \eta_0. \quad 3.19$$

A equação 3.19 permite a determinação de  $B$  a partir de dados experimentais. No limite de baixas temperaturas,  $\eta_0$  tende a  $\delta_0$  e a polarização satura.

Vamos usar os dados experimentais apresentados no trabalho de Wemple et al<sup>(4)</sup>. Nesse trabalho, a polarização de saturação pode ser extrapolada em

$$P_{\text{sat}} = 0,26 \frac{C}{m^2} = 0,26 \times 3 \times 10^5 \frac{\text{ues}}{\text{cm}^2} = 7,8 \times 10^4 \frac{\text{ues}}{\text{cm}^2}. \quad 3.20$$

O número de células unitárias por volume unitário pode ser encontrado a partir do volume ocupado por célula unitária. Tomando o volume unitário como<sup>(5)</sup>

$$v = (4A)^3 \text{ temos } N = 1,56 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} . \quad 3.21$$

Combinando 3.20 e 3.21 podemos determinar B

$$B = \frac{P_{\text{sat}}}{N} = 5,0 \times 10^{-18} \text{ ues.cm} . \quad 3.22$$

Podemos agora voltar ao cálculo da susceptibilidade dielétrica. De 3.17

$$\chi = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_{T, \eta_0} + \left( \frac{\partial P}{\partial \eta_0} \right)_{T, E} \left( \frac{\partial \eta_0}{\partial E} \right)_T \quad 3.23$$

Usando 3.19 temos

$$\chi = \delta_0^2 B \left( \frac{\partial \eta_0}{\partial E} \right)_T . \quad 3.24$$

Para determinação da diferencial em 3.24 usamos 3.14. Efetuando a diferenciação e voltando a 3.24

$$\chi = \frac{\frac{\delta_0^2}{\beta_0} \frac{B^2}{k}}{\frac{1}{1-\eta_0^2} - T_d} . \quad 3.25$$

Da tabela 1, verificamos que  $\frac{\delta_0^2}{\beta_0} = 1$ , exceto para a fase de simetria  $O_h$ . A expressão 3.25 é a contribuição para a susceptibilidade dielétrica devido a uma célula unitária, devendo portanto ser multiplicado por N. Para determinar a função dielétrica podemos usar 2.19, ou seja

$$\epsilon = 5,1 \times 4\pi\chi . \quad 3.26$$

Em 3.26 o valor de  $\epsilon_0^{(22)}$ , foi substituído e o valor de  $\epsilon_f$  omitido. Finalmente temos

$$\epsilon(T) = 5,1 + \frac{C}{\frac{T}{1-\eta_0^2} - T_d} \quad . \quad 3.27$$

$$\text{Onde } C = 4\pi NB^2/k \quad . \quad 3.28$$

A constante de Curie dada em 3.28 pode ser calculada, usando os valores de N, B e k. Isso leva a

$$C = 2,8 \times 10^4 \quad . \quad 3.29$$

A expressão 3.27 é a função dielétrica procurada. Todos os termos envolvidos são conhecidos.  $\eta_0$  é dado por 3.14 fazendo-se  $E = 0$ , que é a condição de avaliação da função dielétrica. A equação 3.14 com  $E = 0$ , pode ser escrita como

$$\eta_0 = \tanh \frac{T_d}{T} \eta_0 \quad ; \quad 3.30$$

$T_d$  é a temperatura de desordem, dada por 3.15, que pode ser mais convenientemente escrita como

$$T_d = \frac{\alpha_0}{\beta_0} T_c \quad , \quad 3.31$$

onde  $T_c = \frac{A}{3k}$  é a temperatura de Curie, ou seja, a temperatura da transição de fase de simetrias  $C_{4v} - O_h$ , e que sabemos experimentalmente valer  $403^\circ K^{(4)}$ .  $\alpha_0$  e  $\beta_0$  são dados na tabela 1.

Os resultados foram obtidos mediante a hipótese de que a célula unitária não sofresse modificações estruturais. Essa hipótese tem como consequência, que somente a fase de simetria  $C_{3v}$ , entre as ferroelétricas, é estável<sup>(1)</sup>. Para considerar efeitos de modificações estruturais de maneira simples, podemos permitir que o parâmetro  $\alpha_0$ , introduzido na expressão 3.11, sofra variações. Esses valores modificados, denotados  $\alpha$ , são dados na tabela 2<sup>(1)</sup> e foram conseguidos de modo que a função G tenha valores coincidentes nas transições de fase. São mostrados também, na tabela 2, os valores de  $T_d$  dados por 3.31, substituindo  $\alpha_0$  por  $\alpha$ .

QUADRO 2 - TABELA 2

	$C_{3v}$	$C_{2v}$	$C_{4v}$
$\alpha$	2,38	1,80	1,00
$T_d$	320	363	403

Com os valores de  $T_d$  dados na tabela 2, a estabilidade de cada fase tem o domínio de temperatura ( $^{\circ}k$ ) mostrado na tabela 3, que é exatamente o resultado procurado.

QUADRO 3 - TABELA 3

$C_{3v}$	$C_{2v}$	$C_{4v}$	$O_h$
$T < 183$	$183 < T < 279$	$279 < T < 403$	$403 < T$

Finalmente, podemos determinar  $\epsilon(T)$  numericamente para todas as quatro fases, usando 3.27, 3.29, 3.30 e os valores de  $T_d$  dados na tabela 2.

Na fase de simetria  $O_h$ ,  $\epsilon(T)$  é determinado impondo-se a condição de  $\eta_0 = 0$  na expressão 3.27 e 3.30. Os resultados são mostrados nas figuras 6 e 7 e tabela 4 (página 50).

### 3.2 - Campo externo perpendicular à polarização espontânea

Prosseguindo no nosso objetivo da determinação do tensor dielétrico, resta-nos o cálculo das componentes correspondentes às direções perpendiculares à polarização espontânea. Para a fase de simetria  $O_h$ , nada de novo será introduzido além daquelas informações já obtidas no item 3.1. Restam as fases ferroelétricas.

#### 3.2.1 - Fase de simetria $C_{4v}$

Para essa fase, a direção dos eixos principais perpendiculares à polarização espontânea, coincidente com o terceiro eixo principal, são escolhidas arbitrariamente e são equivalentes. Basta-nos portanto, estudar somente uma, escolhida como  $[0,1,0]$ . Nessa condição, o campo externo pode ser escrito como  $\vec{E} = E \vec{j}$ . A presença desse campo tem como característica o rompimento de certas igualdades existentes entre os vários  $n_i$ . Por exemplo, o campo contribui para um aumento de  $n_1$  em detrimento de  $n_4$ . Desta maneira, a igualdade  $n_1 = n_4$ , que antes existia, não mais prevalecerá. As igualdades que ainda persistem são

$$n_1 = n_2, \quad n_3 = n_4, \quad n_5 = n_6 \quad \text{e} \quad n_7 = n_8. \quad 3.32$$

Nosso problema consiste novamente em simplificar  $G = U - TS - \vec{E} \cdot \vec{P}$  em termos das igualdades 3.32, da condição de normalização e daquelas relações obtidas no Apêndice 1. Vamos considerar inicialmente só as simplificações previstas em 3.32. Em 3.1 temos

$$U = - \frac{4A}{3} \left[ (n_1 - n_7)^2 + (n_3 - n_5)^2 \right]. \quad 3.33$$

O termo  $-TS = kT \sum n_i \ln n_i$  pode ser simplificado para

$$-TS = 2kT (n_1 \ln n_1 + n_3 \ln n_3 + n_5 \ln n_5 + n_7 \ln n_7). \quad 3.34$$

Finalmente, somente a componente de  $\vec{P}$  na direção de  $\vec{E}$  contribui para o termo  $-\vec{E} \cdot \vec{P}$ . Esse termo é

$$-\vec{E} \cdot \vec{P} = -2BE (n_1 - n_3 + n_5 - n_7). \quad 3.35$$

Cada contribuição para formar  $P_y$  pode ser vista como a projeção do momento de dipolo elétrico, formado pelo ion  $Ti^{+4}$  em qualquer sítio, na direção de  $\vec{E}$ .  $B$  é a constante de proporcionalidade introduzida no item 3.1. Temos ainda, para simplificação, a condição de normalização e as relações

$$n_1 = n_3 e^{2a\beta E} \quad e \quad n_5 = n_7 e^{2a\beta E}, \quad 3.36$$

deduzidas no Apêndice 1 ( $\beta = 1/kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltamann). Nas expressões 3.36, aparece o parâmetro  $a$  relacionado com o campo externo. (Veja Apêndice 1). Esse parâmetro será determinado posteriormente.

As equações 3.36 permitem uma simplificação para o tratamento algébrico. Como as derivadas serão avaliadas no ponto  $E = 0$ , e como no máximo derivadas segundas estarão envolvidas, podemos expandi-las em série e desprezar todos os termos que envolvam potências iguais ou superiores à terceira.

O sistema de equações que deve ser simplificado é então

$$G(T, n_i, E) = -\frac{4A}{3} \left[ (n_1 - n_7)^2 + (n_3 - n_5)^2 \right] + 2kT (n_1 \ln n_1 + n_3 \ln n_3 + n_5 \ln n_5 + n_7 \ln n_7) - 2BE (n_1 - n_3 + n_5 - n_7), \quad 3.37.a$$

$$n_1 + n_3 + n_5 + n_7 = \frac{1}{2} , \quad 3.37.b$$

$$n_3 = n_1 \left[ 1 - (2a\beta E) + \frac{1}{2} (2a\beta E)^2 \right] \quad 3.37.c$$

$$n_5 = n_7 \left[ 1 + (2a\beta E) + \frac{1}{2} (2a\beta E)^2 \right] \quad 3.37.d$$

As duas últimas equações permitem expressar as duas primeiras, em termos de somente  $n_1$  e  $n_7$ . As duas primeiras sujeitas a essa eliminação, podem ser colocadas em termos do parâmetro de ordem definido por

$$1 + \eta = 8n_1 \left[ 1 - a\beta E + (a\beta E)^2 \right] , \quad 3.38.a$$

$$1 - \eta = 8n_7 \left[ 1 + a\beta E + (a\beta E)^2 \right] . \quad 3.38.b$$

Esse algebrismo culmina com uma expressão para  $G$  em termos de  $\eta$ . Essa expressão de  $G$ , deduzida no Apêndice 2, é

$$G(\eta, T, E, a) = G_0(\eta, T) + \frac{1}{2} G_2(T, a) E^2 , \quad 3.39.a$$

$$G_0 = -\frac{A}{6} \eta^2 + kT \left[ \frac{1}{2}(1+\eta) \ln \frac{1}{2}(1+\eta) + \frac{1}{2}(1-\eta) \ln \frac{1}{2}(1-\eta) - 2 \ln 2 \right] \quad 3.39.b$$

$$G_2 = \frac{a}{kT} \left[ \frac{T - T_c}{T} a - 2B \right] . \quad 3.39.c$$

A condição de equilíbrio permite a determinação de  $a$  se supuzermos que ele se ajuste para minimizar  $G$ . Esse parâmetro foi introduzido relacionado com o campo externo e portanto a minimização de  $G$  relativo a  $a$  é a condição de minimização de  $G$  em presença do campo externo. Paralelo a essa, temos a minimização em  $\eta$ , que nesse caso é o valor calculado com  $E = 0$ , devido à inexistência de acoplamento entre  $\eta$  e  $E$ . As condições de mínimo, são

34.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial a}\right)_T = 0 \quad . \quad 3.40$$

Da primeira condição temos a equação 3.30, e da segunda

$$a_0 = \frac{BT}{T-T_C} \quad . \quad 3.41$$

Com esse resultado em 3.39, obtemos

$$G_2 = - \frac{B^2/k}{T-T_C} \quad . \quad 3.42$$

De 3.17 vemos que  $\chi = -G_2$ , tal que  $-\chi$  dado 3.42, só corresponde ao esperado se  $T > T_C$ , que caracteriza a fase paraelétrica. Isso está consistente com o fato de que o valor  $a_0$  dado em 3.41, corresponde a um máximo para  $G$  se  $T < T_C$ .

A fase ferroelétrica pode ser obtida tomando o módulo de  $T - T_C$  que aparece em 3.39.c.

$$G_2 = \frac{a}{kT} \left[ \left| \frac{T-T_C}{T} \right| a - 2B \right] \quad . \quad 3.43$$

A equação 3.43 satisfaz as condições  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial a^2}\right)_T > 0$ , e

$$a_0 = \frac{BT}{T_C - T} > 0 \quad , \quad 3.44$$

como exigido pelas condições de populações relativas, ou seja, por exemplo devemos ter  $n_1 > n_3$ . Levando 3.44 em 3.43, obtemos



$$\chi = \frac{B^2/k}{T_C - T} \quad . \quad 3.45$$

A partir de 3.45 podemos determinar a função dielétrica pelo mesmo processo trabalhado no item 3.1.

$$\epsilon(T) = 5,2 + \frac{C}{T_C - T} \quad . \quad 3.46$$

em que  $\epsilon_0$ , no caso perpendicular toma o valor de 5,22 ao invés de 5,07 da paralela<sup>(22)</sup>. O resultado 3.46 é mostrado na figura 8 e tabela 4 (pág.50).

### 3.2.3 - Fases de simetria $C_{2v}$ e $C_{3v}$

De maneira análoga ao da fase de simetria  $C_{4v}$ , podemos calcular a função dielétrica para as fases de simetria  $C_{2v}$  e  $C_{3v}$ . Vamos suprimir a álgebra por julgá-la desnecessária e colocar somente os resultados finais. Para a fase de simetria  $C_{2v}$  temos dois casos a considerar. Na direção  $[1,0,0]$  dessa fase e na fase de simetria  $C_{3v}$ , o valor encontrado para  $\chi$  é idêntico àquele determinado por 3.42. Tomando o módulo, como feito em 3.43 e substituindo  $T_C$  por  $T_d$ , para prever modificações estruturais, a função dielétrica pode ser escrita como

$$\epsilon(T) = 5,2 + \frac{C}{T_d - T} \quad . \quad 3.47$$

Os resultados dessa expressão são mostrados na figura 8 e tabela 4 (pág.50). Para a direção  $[0,1,\bar{1}]$  da fase de simetria  $C_{2v}$ , o valor de  $G_2$  encontrado é

$$G_2 = \frac{a}{kT} \left\{ \frac{a}{2T} \left[ (1-\eta_0^2) \left( 2 + \ln \frac{1-\eta_0^2}{8} \right) T - (1-\eta_0^2) T_d \right] - (1-\eta_0^2) B \right\} \quad . \quad 3.48$$

Novamente tomando o módulo no termo conveniente, temos

$$\chi = \frac{\frac{B^2}{k}}{T_d - \left[ \frac{2 + \ln \frac{1-\eta_0^2}{8}}{1 - \eta_0^2} \right] T} \quad 3.48$$

Novamente podemos escrever para a função dielétrica

$$\epsilon(T) = 5,2 + \frac{C}{T_d - \left[ \frac{2 + \ln \frac{1-\eta_0^2}{8}}{1 - \eta_0^2} \right] T} \quad 3.49$$

Esse resultado é mostrado na figura 8 e merece alguns comentários. Dada sua situação que julgamos anormal, por apresentar valores muito pequenos, resumimos no Apêndice 3, os cálculos algébricos que conduziram à expressão 3.48. Nessa álgebra, o resultado é obtido pelo fato de havermos desprezado um termo em  $E^2$  na condição de normalização dos  $n_i$ , aqui reproduzida.

$$(\sqrt{2n_1} + \sqrt{2n_7}) = 1 - \frac{1}{2} (2a\beta E)^2 \quad A.3.6$$

O argumento usado para efetuarmos essa simplificação é de que a condição de normalização a ser usada pode ser aquela em ausência de campo externo. Fisicamente, deveríamos esperar uma expressão análoga à 3.47, pois não existe diferença para o campo externo deslocar o íon, nas direções  $[0,1,0]$  e  $[0,1,\bar{1}]$  da fase de simetria  $C_{2v}$ , entre dois sítios quaisquer. E esse argumento leva-nos a uma degenerescência dos resultados nas duas direções. O fato de não havermos obtido essa degenerescência vem, provavelmente, de havermos omitido o termo em  $E$  na expressão A.3.6.

## ESTUDO DINÂMICO DA FUNÇÃO DIELÉTRICA

### CAPÍTULO 4

#### 4.1 - Cálculo da função dielétrica em função da frequência

Para finalizar a parte de cálculos vamos proceder à avaliação da função dielétrica em um tratamento dinâmico.

Restringiremos o estudo à fase de simetria  $C_{4v}$ , com o campo externo paralelo à polarização espontânea. As razões são as seguintes. Para qualquer outra simetria com o campo externo paralelo à polarização espontânea, nenhuma informação extra de significação pode ser conseguida devido à situação bastante semelhante do tratamento, sendo somente uma variação algébrica. Situação semelhante ocorreu no item 3.1. Na condição de campo externo perpendicular à polarização espontânea nosso trabalho não teria muita significação, visto estar o problema não resolvido de maneira satisfatória na condição estática.

Para solução do problema devemos partir de equações dinâmicas que permitam prever as mudanças temporais nas várias probabilidades de ocupação  $n_i$ , em função das probabilidades de transição entre dois sítios quaisquer. Seguindo Mason<sup>(7)</sup>, usaremos a equação de Eyring, que pode ser escrita

$$\alpha_{ij} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta U/kT) , \quad 4.1$$

onde,  $\alpha_{ij}$  é a probabilidade do ion  $Ti^{+4}$  fazer a transição do sítio  $i$  para o  $j$ , por tempo unitário,  $h$  é a constante de Planck e  $\Delta U$  é o valor máximo do potencial visto pelo ion no sítio  $i$  ao tunelar para o sítio  $j$ . Para a fase de simetria  $C_{4v}$ , o problema pode ser bastante simplificado. As equações regendo a dinâmica dos sítios 1 e 8, são

$$\frac{dn_1}{dt} = \sum_{m=2}^8 (n_m \alpha_{m1} - n_1 \alpha_{1m}) , \quad 4.2.a$$

$$\frac{dn_8}{dt} = \sum_{m=1}^7 (n_m \alpha_{m8} - n_8 \alpha_{8m}) . \quad 4.2.b$$

Por comodidade podemos usar a seguinte convenção para os sítios

$$i, j = 1, 2, 3, 4, \quad 4.3.a$$

$$k, l = 5, 6, 7, 8. \quad 4.3.b$$

Por hipótese<sup>(7)</sup>, todos  $\alpha_{ij}$  são iguais e o mesmo ocorrendo com  $\alpha_{kl}$ . Também, todos  $\alpha_{ik}$  e  $\alpha_{ki}$  são iguais, mas sujeitos à restrição  $\alpha_{ki} \neq \alpha_{ik}$ . Essas mesmas igualdades e desigualdades são verificadas para  $n_i$  e  $n_k$ . Na realidade aquelas são consequências dessas. Usando esses fatos em 4.2, temos

$$\frac{dn_1}{dt} = 4 (n_8 \alpha_{81} - n_1 \alpha_{18}) , \quad 4.4.a$$

$$\frac{dn_8}{dt} = 4 (n_1 \alpha_{18} - n_8 \alpha_{81}) . \quad 4.4.b$$

O problema pode ser melhor visualizado fisicamente com ajuda de diagramas. Na figura 9.a vemos a função potencial para o ion  $Ti^{+4}$ . Em presença de um campo externo a situação modifica-se para aquela mostrada na figura 9.b, em que  $\delta$  é a contribuição para o potencial devido ao campo externo. Portanto, vemos da figura 9.b, que o valor máximo visto pelo ion  $Ti^{+4}$ , em presença do campo externo, tem valores diferentes, se ele está no sítio 1 ou 8. O valor de  $\delta$  pode ser calculado da interação dipolo elétrico-campo, ou seja

$$\delta = \vec{\mu} \cdot \vec{F} = \mu F \cos \alpha , \quad 4.5$$

onde  $\vec{\mu}$  é o dipolo elétrico formado pelo ion  $Ti^{+4}$ ,  $\vec{F}$  é o campo elétrico no local do dipolo elétrico e  $\alpha$  é o ângulo entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{F}$ . O campo  $\vec{F}$  é um campo de Lorentz, pois devemos ter no dipolo elétrico uma contribuição devido à polarização do cristal. Então

$$F = E + \beta P_t . \quad 4.6$$

$E$  é o campo externo,  $P_t$  é a polarização total e  $\beta$  é o fator de Lorentz.  $\beta = 4\pi/3$  para dielétricos isotrópicos.  $P_t$  pode ser dividido em duas partes

$$P_t = P_e + P_d . \quad 4.7$$

$P_d$  é a contribuição devido ao ion  $Ti^{+4}$  e  $P_e$  é a contribuição de quaisquer outras fontes de polarização.  $P_e$  está relacionado com  $F$  através de uma polarizabilidade por volume unitário

$$P_e = \gamma F . \quad 4.8$$

Usando 4.8 e 4.7 em 4.6, temos

$$F = \frac{E + \beta P_d}{1 - \gamma\beta} \quad . \quad 4.9$$

Agora estamos em condições de fazer o cálculo dinâmico. A polarização do sistema, devido ao ion  $Ti^{+4}$ , é

$$P_d = 4N \mu \cos\alpha (n_1 - n_8) \quad . \quad 4.10$$

O valor do  $\cos\alpha$  já foi calculado e vale  $1/\sqrt{3}$ . De 4.4 e 4.10, temos

$$\frac{dP_d}{dt} = 32N \mu \cos\alpha (n_8 \alpha_{81} - n_1 \alpha_{18}) \quad . \quad 4.11$$

Tomando  $P_d = P_s + P_o e^{i\omega t}$ , temos

$$i\omega P_o e^{i\omega t} = 32N \mu \cos\alpha (n_8 \alpha_{81} - n_1 \alpha_{18}) \quad . \quad 4.12$$

$P_s$  é a polarização espontânea e  $P_o e^{i\omega t}$  é a polarização induzida por .....  
 $E = E_o e^{i\omega t}$ . Por hipótese  $E_o$  é infinitesimal tal que  $P_o$  também o será.

De 4.1 e 4.5, temos

$$\alpha_{81} = \frac{kT}{h} \exp - \frac{1}{kT} (\Delta U - F\mu \cos\alpha) \quad , \quad 4.13.a$$

$$\alpha_{18} = \frac{kT}{h} \exp - \frac{1}{kT} (\Delta U + F\mu \cos\alpha) \quad . \quad 4.13.b$$

Combinando 4.13 com 4.12, temos

$$\frac{i\omega h}{kT} P_0 e^{i\omega t} e^{\Delta U/kT} = 32N \mu \cos \alpha \left[ (n_1 + n_8) \sinh \frac{F \mu \cos \alpha}{kT} - (n_1 - n_8) \cosh \frac{F \mu \cos \alpha}{kT} \right] \quad 4.14$$

Os valores de  $(n_1 + n_8)$  e  $(n_1 - n_8)$  na equação 4.14 podem ser eliminados usando-se a relação de normalização e a expressão 4.10, respectivamente. Podemos também expandir o "sinh" e o "cosh" em potências de  $E_0$  e  $P_0$  mantendo somente termos em primeira ordem.

$$\sinh \frac{F \mu \cos \alpha}{kT} = \frac{D(E_0 + \beta P_0) e^{i\omega t}}{\beta N \mu \cos \alpha} \cosh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} + \sinh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} \quad , \quad 4.15.a$$

$$\cosh \frac{F \mu \cos \alpha}{kT} = \frac{D(E_0 + \beta P_0) e^{i\omega t}}{\beta N \mu \cos \alpha} \sinh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} + \cosh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} \quad , \quad 4.15.b$$

$$D \equiv \frac{\beta N \mu^2 \cos \alpha}{kT (1 - \gamma \beta)} \quad . \quad 4.15.c$$

Usando 4.15 podemos escrever 4.14 como

$$\begin{aligned} \frac{i\omega h}{kT} P_0 e^{i\omega t} e^{\Delta U/kT} = & 8N \mu \cos \alpha \left\{ \left( \sinh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} - \frac{P_s}{N \mu \cos \alpha} \cos \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} \right. \right. \\ & + e^{i\omega t} \left[ \frac{D(E_0 + \beta P_0)}{\beta N \mu \cos \alpha} \cosh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} - \frac{P_0}{N \mu \cos \alpha} \cosh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} + \right. \\ & \left. \left. - \frac{P_s}{N \mu \cos \alpha} \frac{D(E_0 + \beta P_0)}{\beta N \mu \cos \alpha} \sinh \frac{D P_s}{N \mu \cos \alpha} \right] \right\} \quad . \quad 4.16 \end{aligned}$$

Essa equação pode ser dividida em duas partes, que serão identicamente nulas. Uma dependente e outra independente do tempo.

## a) Parte independente do tempo

$$\frac{P_s}{N\mu\cos\alpha} = \tanh \frac{DP_s}{N\mu\cos\alpha} \quad 4.17$$

Uma comparação dessa equação com aquela obtida no capítulo 3 (3.30), permite-nos obter duas informações importantes, os valores de  $D$  e  $\mu$ . Comparando  $\eta_0 = P_s/NB$  com 4.17, temos

$$B = \mu\cos\alpha \quad , \quad 4.18$$

$$D = \frac{T_d}{T} \quad . \quad 4.19$$

Do valor de  $B$  dado em 3.22, obtemos

$$\mu = 5\sqrt{3} \cdot 10^{-18} \text{ ues.cm} \quad . \quad 4.20$$

## b) Parte dependente do tempo

A outra expressão identicamente nula em 4.16 é o coeficiente de  $e^{i\omega t}$ . Se usarmos  $P_s/N\mu\cos\alpha = \eta_0$  e a relação 4.19 podemos obter para susceptibilidade dielétrica  $\chi = P_0/E_0$ , a seguinte expressão

$$\chi = \frac{\frac{T_d}{\beta}}{\left( \frac{T}{1-\eta_0^2} - T_d \right) + \frac{i\omega h}{8kT_d} \frac{\exp(\Delta U/kT)}{(1-\eta_0^2) \cosh T_d/T \eta_0}} \quad . \quad 4.21$$



Comparando essa equação com o valor obtido com  $\omega = 0$ , podemos determinar  $\beta$ . As duas expressões estarão consistentes se

$$\beta = \frac{kT_d}{NB} \quad 4.22$$

Substituindo os valores em 4.22 encontramos  $\omega = 0,15$ . A função dielétrica pode ser escrita usando-se 3.26. O conhecimento de  $\epsilon(\omega, T)$  numa frequência especificada permite a determinação de  $\Delta U$ . Conhecido  $\Delta U$  a equação 4.21 passa a ser toda conhecida, dando-nos então a função  $\epsilon(\omega, T)$  procurada. Essa expressão permite-nos, por exemplo, prever a frequência de relaxação que é caracterizada pela igualdade das partes real e imaginária do denominador da equação 4.21.

Merece ser salientado também que 4.21 é a solução para fase de simetria  $0_h$ , se fizermos  $\eta_0 = 0$ .

## CONCLUSÕES

## CAPÍTULO 5

Várias hipóteses feitas no texto merecem ser comentadas. Neste capítulo final nos propomos a fazer uma avaliação de nossos resultados.

## 5.1 - Invariabilidade estrutural

Para nossos cálculos nesse modelo de oito sítios, fizemos a hipótese de que a célula unitária não sofresse qualquer modificação estrutural em suas várias fases. Isso entretanto não corresponde à realidade e levou ao resultado de que somente a fase de simetria  $C_{3v}$ , dentre as ferroelétricas, é estável. Introduzimos as modificações estruturais permitindo variações num determinado parâmetro e ajustando-o aos dados experimentais<sup>(1)</sup>. A validade desse procedimento é garantida pelo fato de as modificações estruturais serem pequenas<sup>(s)</sup>.

## 5.2 - Função dielétrica com campo externo paralelo à polarização espontânea

Os cálculos são precisos, sendo que um formalismo é rigorosamente seguido. Merece ser comentada somente a determinação das constantes, a partir de dados experimentais. Por exemplo, o valor de  $C$  dado nas equações 3.28 - 3.29 foi obtido de informações como a polarização de satu

ração e o volume celular. Essa última, por exemplo, tem uma dependência funcional fraca com a temperatura<sup>(5)</sup>. Um tratamento mais rigoroso deveria portanto prever essas modificações. Isso de maneira alguma invalida nos resultados, pois mesmo sem esses refinamentos, temos boa concordância com os dados experimentais de Wemple<sup>(4)</sup> mostrados na figura 6, para comparação. Nessa figura, aos dados teóricos de nossos cálculos foi adicionada a contribuição dos fonons. Essa contribuição tem um valor aproximadamente constante de  $30^{(14)}$ .

### 5.3 - Função dielétrica com campo externo perpendicular à polarização espontânea

Nesses cálculos uma modificação matemática foi feita na equação 3.39.c, para que pudéssemos obter os resultados. Mesmo sendo um abuso matemático, alguns argumentos suavizam aquela modificação.

A equação 3.39.c prevê corretamente a função dielétrica na fase paraelétrica, sendo uma indicação da validade do procedimento.

O fato de não termos obtido soluções ferroelétricas provém talvez, do fato de termos considerado em nossas expansões, somente potências até segunda ordem em E. Veja que se um procedimento análogo fosse feito nas teorias fenomenológicas (veja equação 2.20), também não teríamos obtido as soluções ferroelétricas. Uma tentativa de levar a expansão até quarta ordem em E, mostrou-se algebricamente intratável.

Finalmente, aquela modificação específica se justifica pelo fato de que para campo externo perpendicular à polarização espontânea não existe diferença básica entre as fases paraelétrica e ferroelétrica. Como aquela modificação reproduz a fase paraelétrica, isso sugere-nos ser ela correta. Entretanto, um dos resultados da fase  $C_{2v}$  mostrados na figura 7, sugere o oposto visto serem esperados valores maiores que os obtidos.

#### 5.4 - Função dielétrica dinâmica

O cálculo dinâmico, apesar de feito dentro de um formalismo diferente, conduz ao mesmo resultado quando a frequência é feita igual a zero. Isso confirma a validade dos cálculos. Esse modelo não teria muito significado para nossos objetivos sem o conhecimento da função dielétrica estática. Esta foi usada para obtenção de alguns parâmetros naquela. Como exemplo citamos,  $\mu = 5\sqrt{3} \times 10^{-18}$  ues.cm e  $\beta = 0,15$  que podem ser comparadas por exemplo com os valores dados por Mason<sup>(7)</sup>.

Curvas experimentais para esse caso não foram traçadas por falta de informações experimentais, por exemplo, para determinação de  $\Delta U$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, R.A. Nogueira e B. Zēks  
Phys. Rev. B - No prelo
- 2 . L.D. Landau e E.M. Lifshitz  
"Electrodynamics of Continuous Media", Pergamon Press, Oxford (1960)
- 3 . A.F. Devonshire  
Advan. Phys., 3, 85 (1954)
- 4 . S.H. Wemple, M. Didomenico, Jr. e I. Camlibel  
J. Phys. Chem. Solids, 29, 1797 (1968)
- 5 . H.E. Kay, P. Vousden  
Phil. Mag., 40, 1019 (1949)
- 6 . R. Blinc, B. Zēks  
"Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics", North-Holland  
Publishing Company - Amesterdam (1974)
- 7 . W.P. Mason, B.T. Matthias  
Phys. Rev., 74, 1622 (1948)
- 8 . A.F. Devonshire  
Phil. Mag., 40, 1040 (1949)

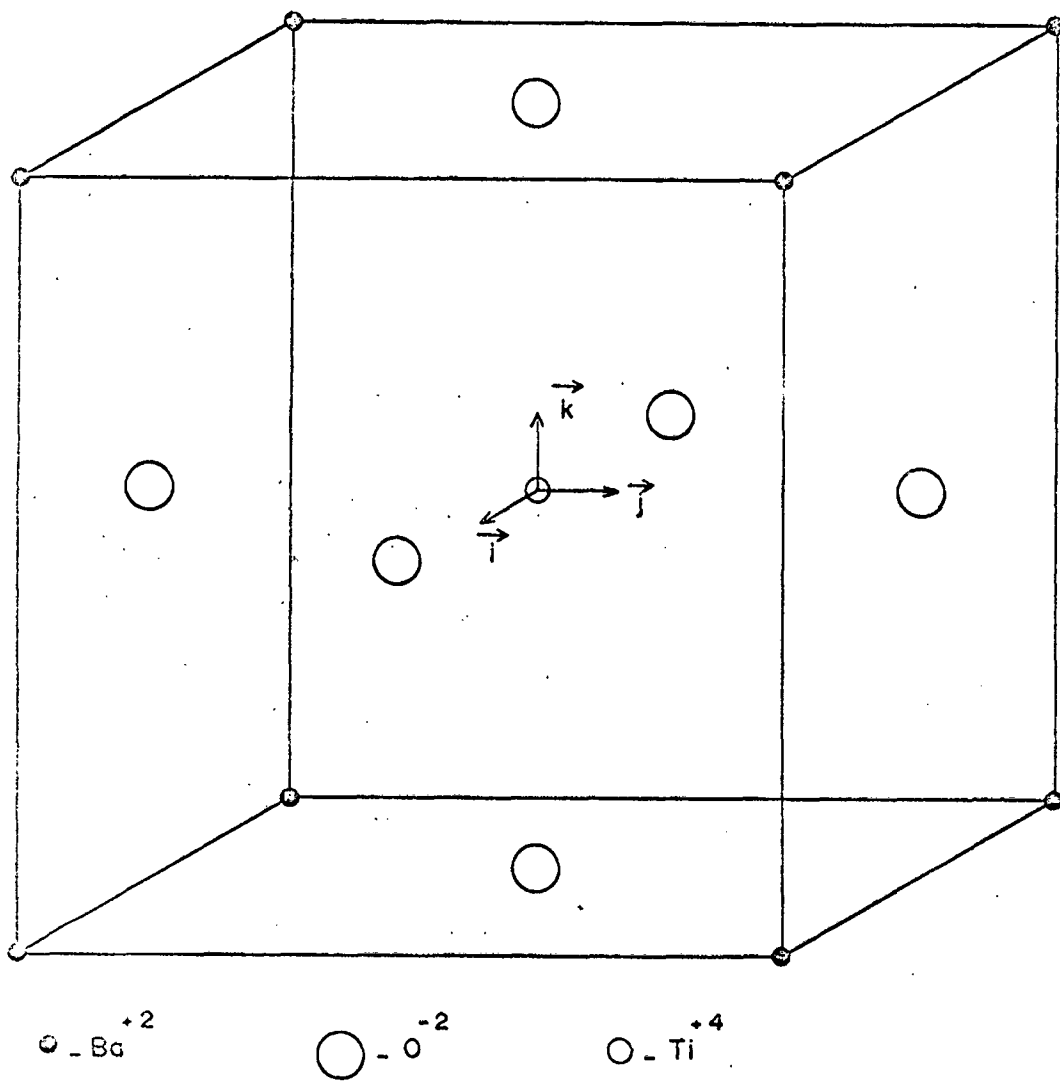
- 9 . W.J. Merz  
Phys. Rev., 76, 1221 (1949)
10. B.C. Frazer, H.R. Danner e R. Pepinsky  
Phys. Rev., 100, 745 (1955)
11. G. Shirane, H.R. Danner e R. Pepinsky  
Phys. Rev., 105, 856 (1957)
12. F. Jona e R. Pepinsky  
Phys. Rev., 105, 861 (1957)
13. W.I. Merz  
Phys. Rev., 91, 513 (1953)
14. A. Scalabrin, A.S. Chaves e S.P.S. Porto  
Proc. Third Int. Conference on Light Scattering in Solids, Campinas,  
Brasil (1975)  
A. Scalabrin  
Tese de doutorado, University of Southern California (1974)
15. J.C. Slater  
Phys. Rev., 78, 748 (1950)
16. L.D. Landau e E.M. Lifshitz  
"Física Estatística", Editorial Reverté S.A., Barcelona (1969)
17. R. Kubo e T. Nagniya  
"Solid State Physics", McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1969)
18. H.D. Megaw  
Trans. Faraday Soc., 42A, 224 (1946)
19. D.F. Rushman e M.A. Strivens  
Trans. Faraday Soc., 42A, 231 (1946)

20. R. Comes, M. Lambert e A. Guinier  
Solid State Comm., 6, 715 (1968)
21. F. Reif  
"Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", Mc-Graw-Hill,  
New York, N.Y. (1965)
22. M. Dedomenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto e R.P. Bauman  
Phys. Rev., 174, 522 (1968).

QUADRO 4 - FUNÇÃO DIELETRICA

T (°K)	$\epsilon_{11}$ Equação 3.27	$\epsilon_1$ Equações 3.46-3.47
100	6,1	133
120	7,5	145
140	9,9	107
160	13,2	180
180	17,7	205
193	14,1	170
213	18,0	205
233	23,1	239
253	29,7	285
273	38,4	316
279	26,7	231
299	33,5	273
319	42,6	338
339	55,8	442
359	77,0	643
379	120,7	1137



FIGURA 1 - Célula unitária do  $\text{BaTiO}_3$

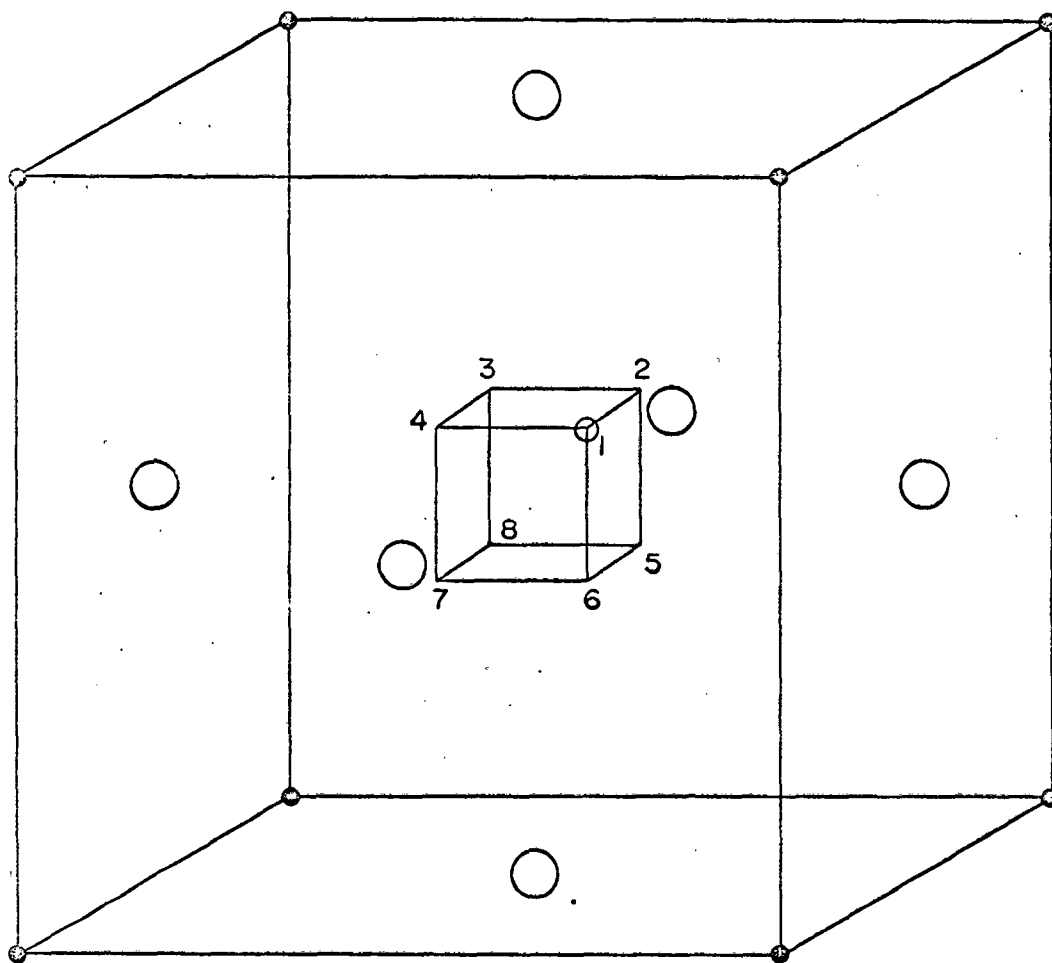


FIGURA 2 - Na célula unitária do BaTiO<sub>3</sub>, o cubo pequeno mostra as posições possíveis para o ion Ti<sup>+4</sup>, previstas por Comes et al<sup>(20)</sup>.

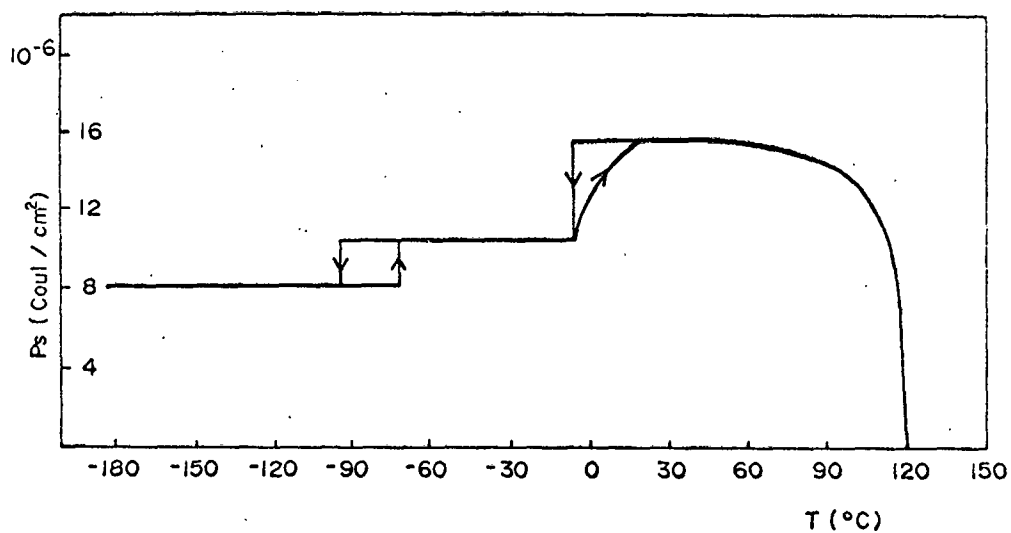


FIGURA 3 - Polarização espontânea obtida experimentalmente por Mertz<sup>(9)</sup>.

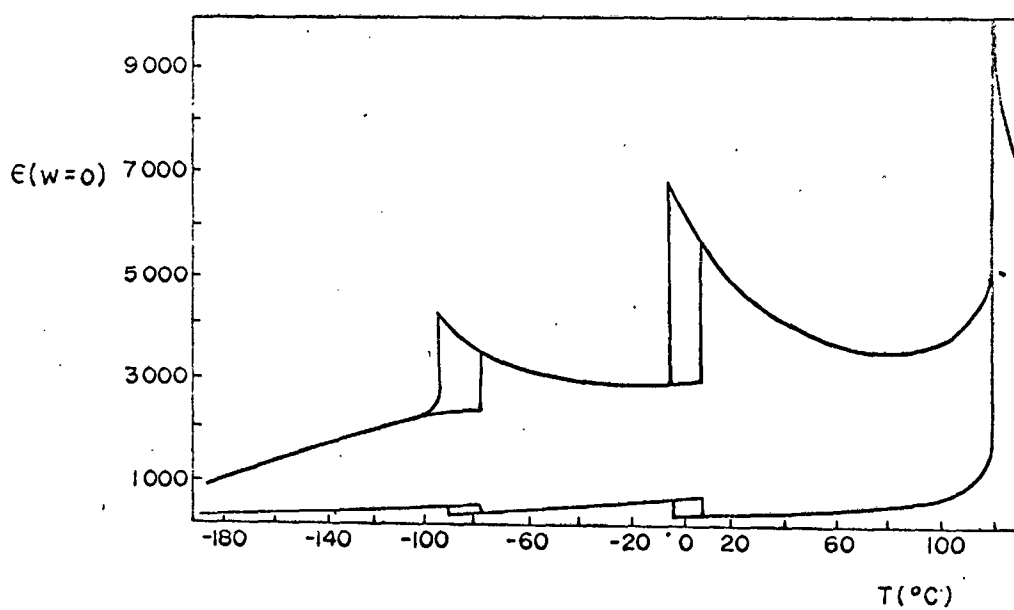


FIGURA 4 - Função dielétrica estática obtida experimentalmente por Mertz<sup>(9)</sup>.

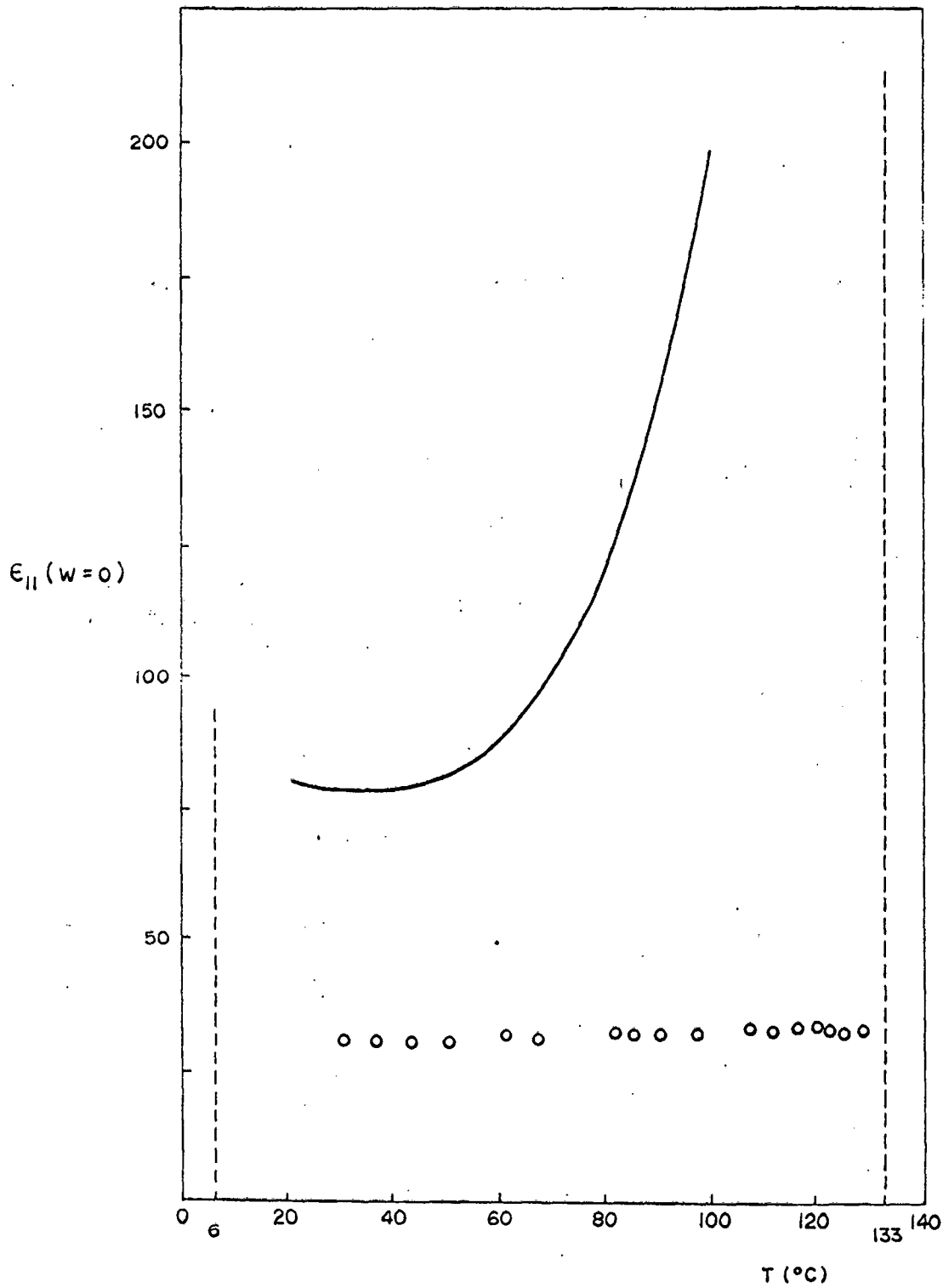


FIGURA 5 - Função dielétrica obtida experimentalmente por Wemple et al<sup>(4)</sup>.  
As bolinhas são a contribuição  $\epsilon_f$  dos fonons, de acordo com Scalabrin<sup>(14)</sup>.

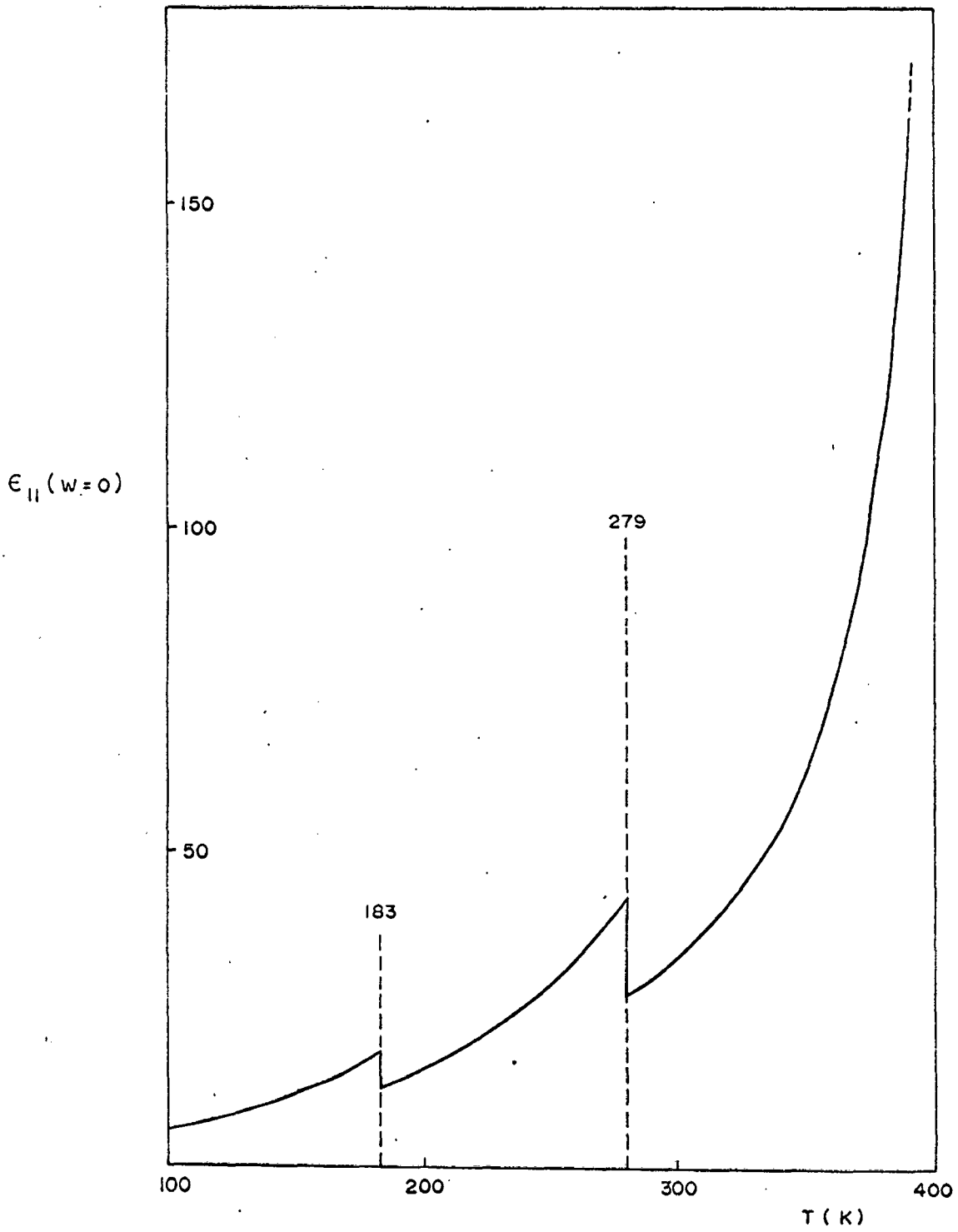


FIGURA 6 - Função dielétrica obtida de nossos cálculos.

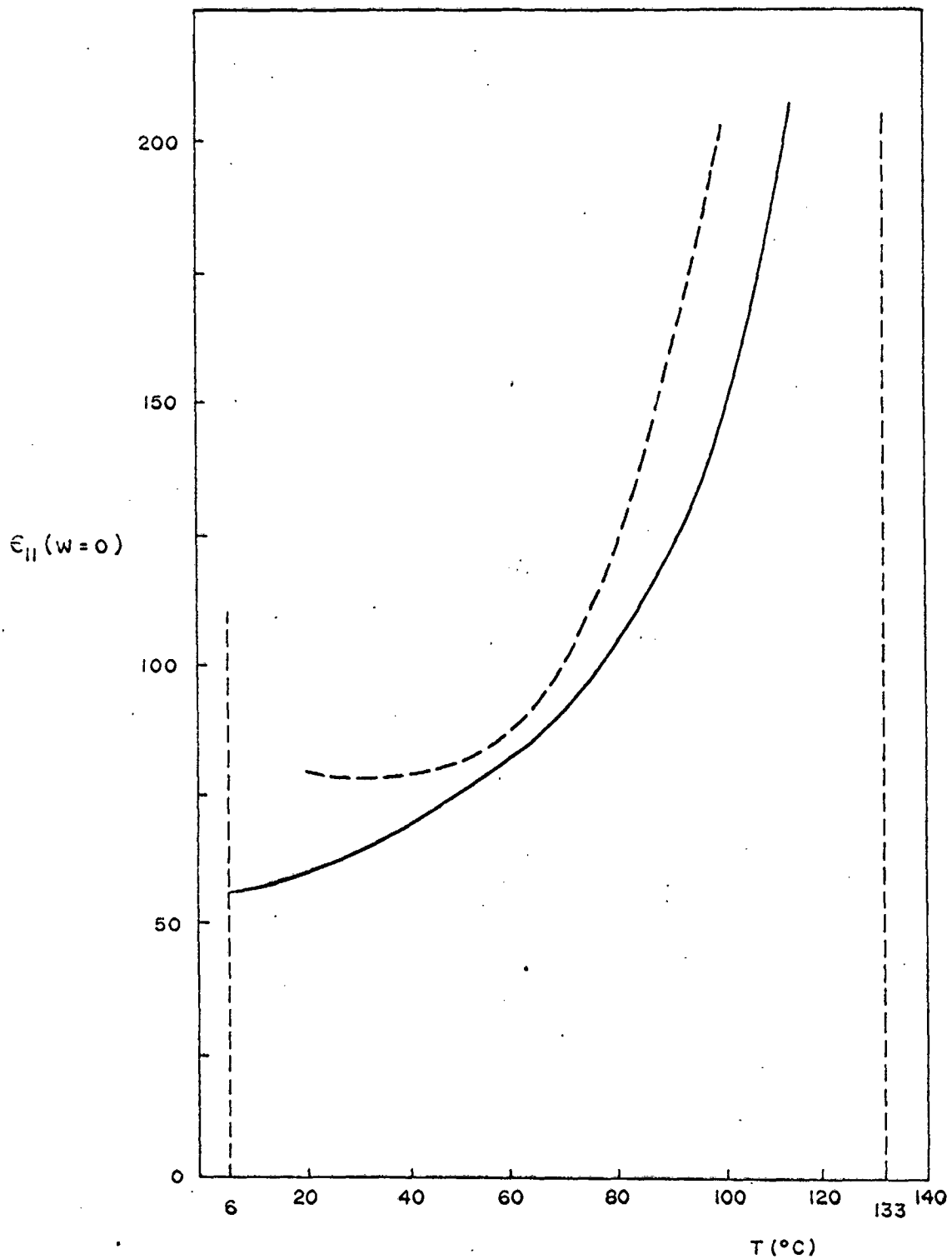


FIGURA 7 - Comparação entre os valores obtidos de nossa teoria (curva contínua) e os dados experimentais de Wemple et al<sup>(4)</sup> (curva tracejada).

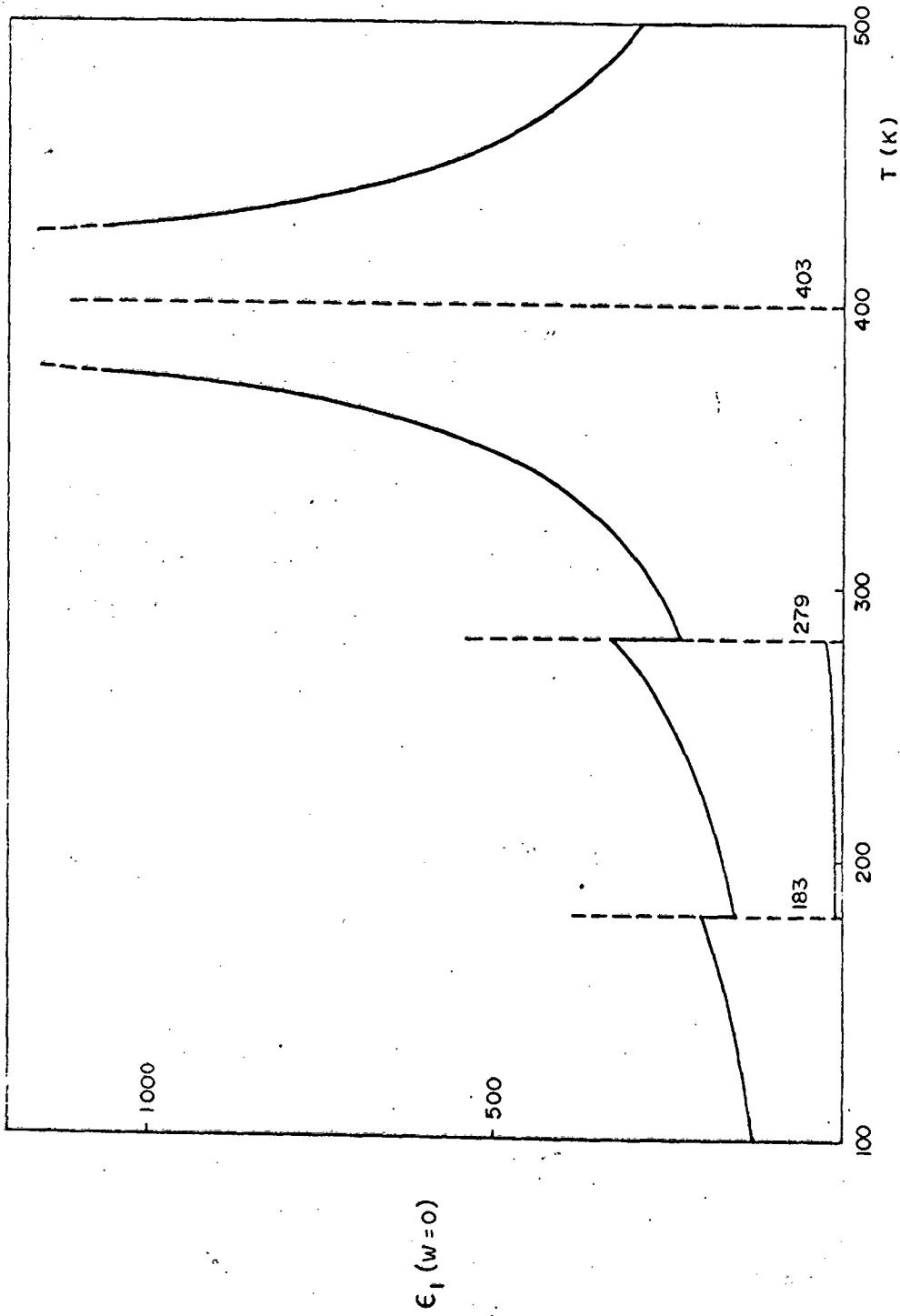


FIGURA 8 - Função dielétrica de nossos cálculos.

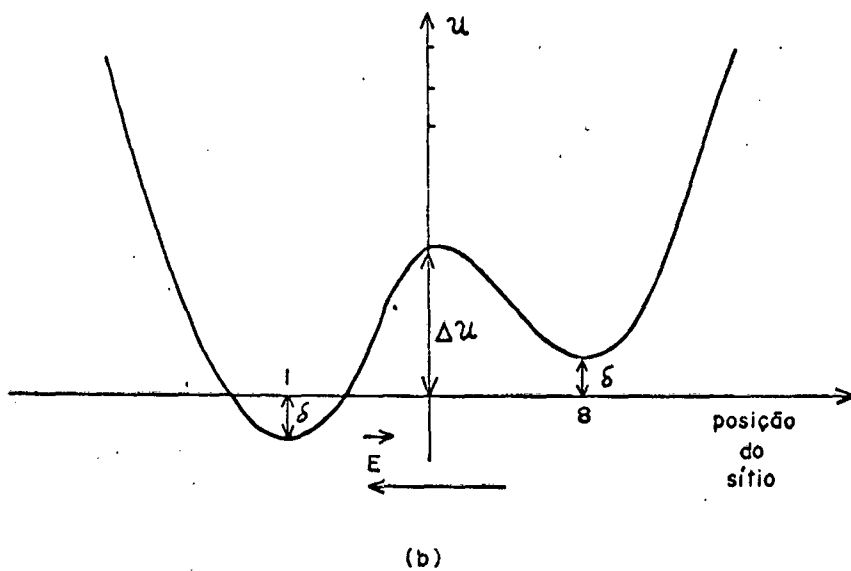
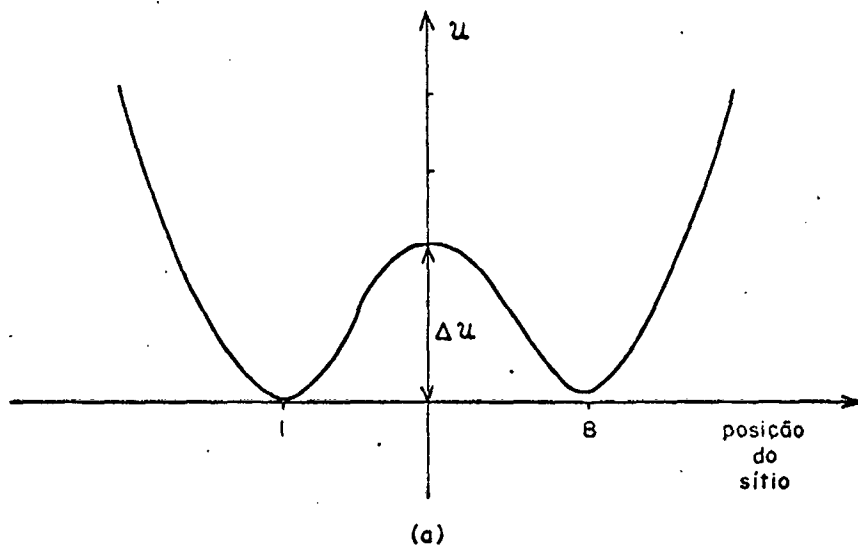


FIGURA 9 - Potencial visto pelo ion  $Ti^{+4}$  ao fazer transições entre os sítios 1 e 8, em ausência (a) e presença (b) de um campo externo.

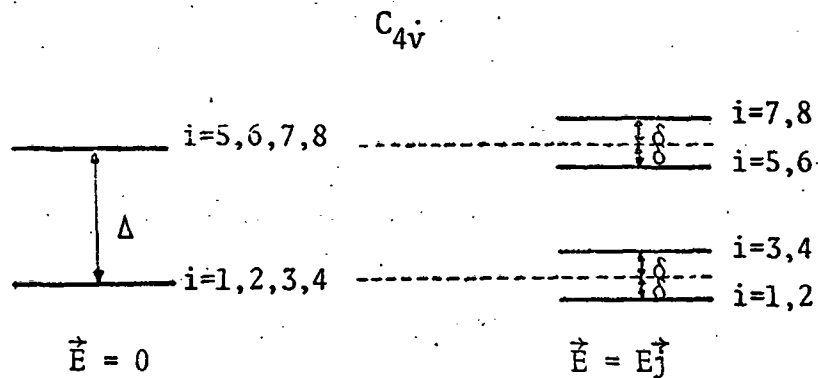


## APÊNDICE 1

Nas várias expressões de  $G(n_i)$ , calculadas no texto, ocorre que em algumas simetrias e dependendo da direção do campo externo, a dependência explícita é em mais de dois  $n_i$  diferentes. Nesse caso, além das condições de normalização e de minimização de  $G$ , devemos obter outras relações entre os  $n_i$ . Isso pode ser conseguido usando as relações de Boltzmann para populações relativas entre dois níveis de energia. No nosso caso as populações são descritas em termos de probabilidade de ocupação.

Na simetria  $C_{4v}$ , somente em presença do campo externo perpendicular à polarização espontânea o problema se enquadra em nossas exigências.

Podemos resolver o problema mais facilmente com ajuda de diagramas.



Aplicando a equação de Boltzmann  $n_1 = n_3 = e^{\beta(U_3 - U_1)}$ , onde  $U_i$  é a energia potencial do sítio  $i$ , ao diagrama acima temos

$$n_1 = n_3 e^{-2\beta\delta} \quad \text{e} \quad n_5 = n_7 e^{-2\beta\delta} \quad . \quad \text{A.1.1}$$

$$\text{onde, } \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{e} \quad 2\delta = U_3 - U_1 = U_7 - U_5 \quad .$$

Naturalmente,  $\delta = \delta(T, E)$ . A função  $\delta$  deve ser ímpar em  $E$ , o que permite escrever  $\delta = -a(T)E + O(E^3)$ , onde  $a(T)$  é uma função da temperatura  $T$  a ser determinada posteriormente. Mantendo somente o termo linear temos

$$\delta = -aE \quad . \quad \text{A.1.2}$$

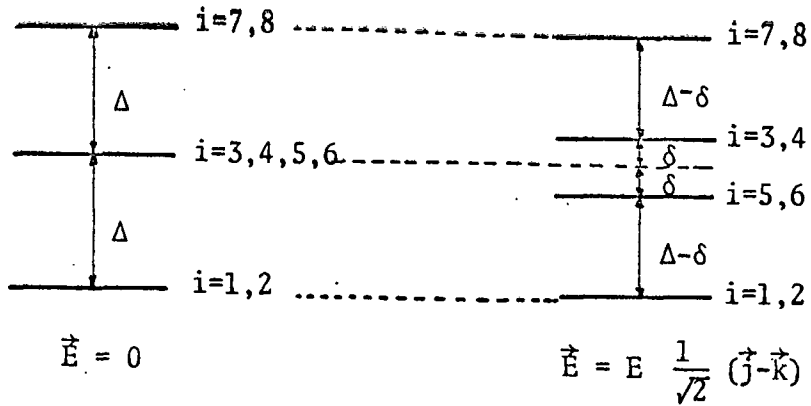
Usando esse valor em A.1.1 temos

$$n_1 = n_3 e^{2a\beta E} \quad \text{e} \quad n_5 = n_7 e^{2a\beta E} \quad . \quad \text{A.1.3}$$

Observe que esse tratamento foi conseguido com a introdução da constante de proporcionalidade  $a$  em A.1.2, que portanto deve ser passível de determinação.

O mesmo tratamento pode ser usado nas outras simetrias. Vamos colocá-los aqui sem maiores comentários por julgarmos que os diagramas dão todas as informações necessárias.

1º caso

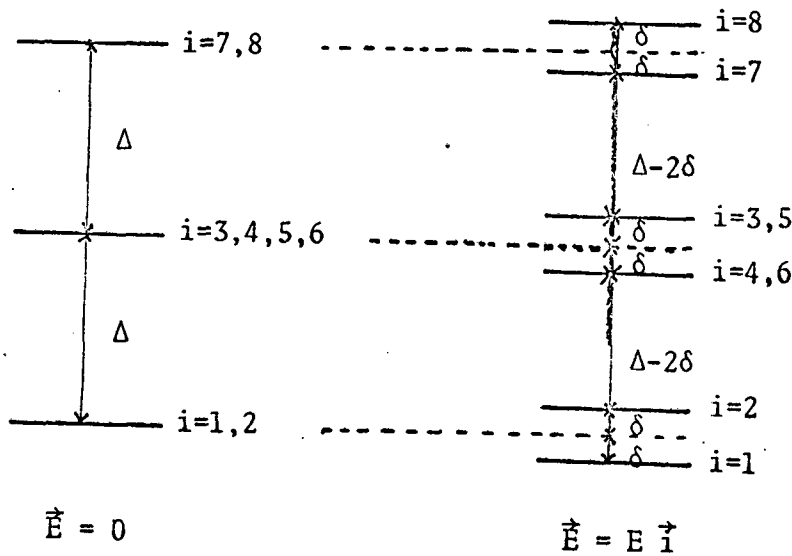


$$n_1 = n_5 e^{-\beta(\Delta-\delta)} \quad , \quad n_5 = n_3 e^{-\beta 2\delta} \quad , \quad n_3 = n_7 e^{-\beta(\Delta-\delta)} \quad . \quad A.1.4$$

As equações acima se reduzem a

$$n_1 n_7 = n_3 n_5 \quad e \quad n_5 = n_3 e^{2\alpha\beta E} \quad . \quad A.1.5$$

2º caso

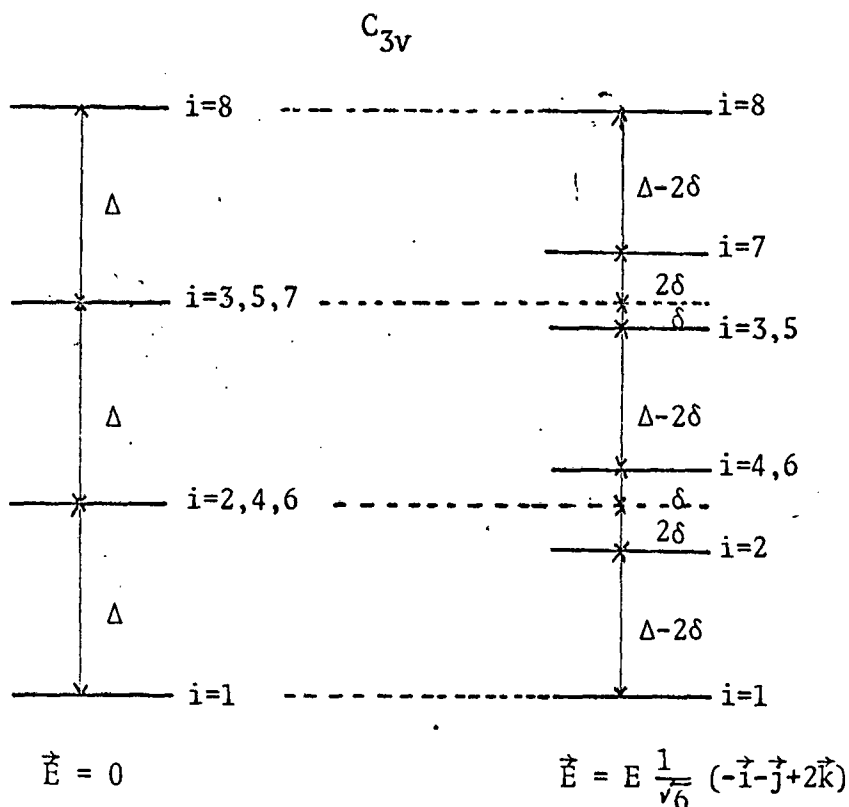


$$n_1 = n_2 e^{-\beta 2\delta} \quad , \quad n_6 = n_3 e^{-\beta 2\delta} \quad , \quad n_7 = n_8 e^{-\beta 2\delta} \quad ,$$

$$n_2 = n_6 e^{-\beta(\Delta-2\delta)} \quad , \quad n_3 = n_7 e^{-\beta(\Delta-2\delta)} \quad . \quad \text{A.1.6}$$

As equações acima se reduzem a

$$n_2 n_7 = n_3 n_6 \quad , \quad n_1 = n_2 e^{2a\beta E} \quad , \quad n_6 = n_3 e^{2a\beta E} \quad , \quad n_7 = n_8 e^{2a\beta E} \quad . \quad \text{A.1.7}$$



$$n_1 = n_2 e^{-\beta(\Delta-2\delta)} \quad , \quad n_6 = n_3 e^{-\beta(\Delta-2\delta)} \quad , \quad n_7 = n_8 e^{-\beta(\Delta-2\delta)} \quad ,$$

$$n_2 = n_6 e^{-\beta 3\delta} \quad , \quad n_3 = n_7 e^{-\beta 3\delta} \quad . \quad \text{A.1.8}$$

As equações acima se reduzem a

$$n_1 n_3 = n_2 n_6, \quad n_1 n_8 = n_2 n_7, \quad n_2 = n_6 e^{3a\beta E}, \quad n_3 = n_7 e^{3a\beta E}. \quad \text{A.1.9}$$

As situações acima são todas trabalhadas com o campo externo perpendicular à polarização espontânea. Para o caso do campo paralelo podemos obter os resultados diretamente do diagrama  $\vec{E} = 0$ , pois o campo paralelo tem como consequência somente uma translação da mesma quantidade  $\delta$ .

Para  $C_{2v}$  temos  $n_1 = n_3 e^{-\beta\Delta}$  e  $n_3 = n_8 e^{-\beta\Delta}$ , que podem ser combinadas para dar

$$n_3^2 = n_1 n_8. \quad \text{A.1.10}$$

Para  $C_{3v}$  temos  $n_1 = n_2 e^{-\beta\Delta}$ ,  $n_2 = n_7 e^{-\beta\Delta}$  e  $n_7 = n_8 e^{-\beta\Delta}$ , que podem ser combinadas para dar

$$n_2^3 = n_1^2 n_8 \quad \text{e} \quad n_7^3 = n_1 n_8^2. \quad \text{A.1.11}$$

## APÊNDICE 2

Sendo dado  $G = G(n_1, n_3, n_5, n_7)$  para a fase de simetria  $C_{4v}$ , nos propomos nesse apêndice a simplificá-la somente em função do parâmetro de ordem  $\eta$ . Para isso usamos a condição de normalização e as relações A.1.3. Como argumentado no texto podemos usar A.1.3 na forma expandida

$$n_3 = n_1 \left( 1 - t + \frac{1}{2} t^2 \right) , \quad \text{A.2.1.a}$$

$$n_5 = n_7 \left( 1 + t + \frac{1}{2} t^2 \right) , \quad \text{A.2.1.b}$$

$$t \equiv 2a\beta E , \quad \text{A.2.2}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} , \quad \text{A.2.3}$$

Usando A.2.1 podemos expressar a condição de normalização como

$$4n_1 \left( 1 - \frac{t}{2} + \frac{t^2}{4} \right) + 4n_7 \left( 1 + \frac{t}{2} + \frac{t^2}{4} \right) = 1 \quad \text{A.2.4}$$

Ao invés de introduzirmos diretamente o parâmetro de ordem, podemos definir uma mudança de variáveis que permitirá tornar a álgebra mais simples. Essa mudança de variáveis e suas inversas, são

$$x = 4n_1 \left(1 - \frac{t}{2} + \frac{t^2}{4}\right) , \quad \text{A.2.5.a}$$

$$y = 4n_7 \left(1 + \frac{t}{2} + \frac{t^2}{4}\right) , \quad \text{A.2.5.b}$$

$$n_1 = \frac{x}{4} \left(1 + \frac{t}{2}\right) , \quad \text{A.2.6.a}$$

$$n_7 = \frac{y}{4} \left(1 - \frac{t}{2}\right) , \quad \text{A.2.6.b}$$

O parâmetro de ordem em termos de  $x$  e  $y$  é definido por

$$\eta = x - y . \quad \text{A.2.7}$$

Também, pela condição de normalização, temos

$$x + y = 1 . \quad \text{A.2.8}$$

As relações inversas de A.2.7 e A.2.8 são

$$x = \frac{1}{2} (1 + \eta) , \quad \text{A.2.9.a}$$

$$y = \frac{1}{2} (1 - \eta) . \quad \text{A.2.9.b}$$

Usando as expressões A.2.6 - A.2.9 temos

$$n_1 - n_7 = \frac{1}{4} \left(\eta + \frac{t}{2}\right) , \quad \text{A.2.10.a}$$

$$n_1 + n_7 = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{t}{2} \eta\right) . \quad \text{A.2.10.b}$$

Vamos agora trabalhar cada termo de G individualmente.

$$a) \text{ Primeiro termo : } T_1 = -\frac{4A}{3} [(n_1 - n_7)^2 + (n_3 - n_5)^2]$$

Usando A.2.1 podemos eliminar  $n_3$  e  $n_5$ . Depois, com uso de A.2.10 chegamos a

$$T_1 = -\frac{A}{6} \eta^2 - \frac{A}{24} t^2 . \quad \text{A.2.11}$$

$$b) \text{ Segundo termo : } T_2 = 2kT (n_1 \ln n_1 + n_3 \ln n_3 + n_5 \ln n_5 + n_7 \ln n_7).$$

$n_3$  e  $n_5$  podem ser eliminados por A.2.1. Depois disso colocamos  $T_2$  em função de  $x$  e  $y$  usando as identidades abaixo e as equações A.2.6.

$$n_1 \ln n_1 + n_7 \ln n_7 = \left(\frac{x}{4} \ln \frac{x}{4} + \frac{y}{4} \ln \frac{y}{4}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x-y}{4} + \frac{x}{4} \ln \frac{x}{4} - \frac{y}{4} \ln \frac{y}{4}\right)t + \frac{t^2}{32} ,$$

$$n_1 \ln n_1 - n_7 \ln n_7 = \left(\frac{x}{4} \ln \frac{x}{4} - \frac{y}{4} \ln \frac{y}{4}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x+y}{4} + \frac{x}{4} \ln \frac{x}{4} + \frac{y}{4} \ln \frac{y}{4}\right)t + (x-y) \frac{t^2}{32} .$$

Finalmente podemos usar A.2.7-A.2.10 para chegar a

$$T_2 = kT \left[ \frac{1}{2} (1+\eta) \ln \frac{1}{2} (1+\eta) + \frac{1}{2} (1-\eta) \ln \frac{1}{2} (1-\eta) - 2 \ln 2 \right] + kT \frac{t^2}{8} . \quad \text{A.2.12}$$

$$c) \text{ Terceiro termo : } T_3 = -2BE (n_1 - n_3 + n_5 - n_7) .$$

Usando A.2.1 e A.2.10 temos

$$T_3 = -\frac{1}{2} B E t . \quad \text{A.2.13}$$

O resultado procurado é obtido somando A.2.11 - A.2.13 e substituindo A.2.2



$$G(n) = -\frac{A}{6} n^2 + kT \left[ \frac{1}{2} (1+n) \ln \frac{1}{2} (1+n) + \frac{1}{2} (1-n) \ln \frac{1}{2} (1-n) \right] +$$

$$- 2kT \ln 2 - \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{A}{3} - kT \right) \beta^2 a^2 + B\beta a \right] E^2 .$$

A.2.14

## APÊNDICE 3

Neste apêndice desenvolveremos a álgebra que conduz à susceptibilidade na direção  $[0,1,\bar{1}]$  da fase de simetria  $C_{2v}$ . Nessa condição temos

$$n_1 = n_2 \quad , \quad n_3 = n_4 \quad , \quad n_5 = n_6 \quad , \quad n_7 = n_8 \quad . \quad \text{A.3.1}$$

O termo de interação entre o campo externo e a polarização tem a seguinte forma

$$-\vec{E} \cdot \vec{P} = -2 B E (n_5 - n_3) \quad . \quad \text{A.3.2}$$

Combinando A.3.2 com 3.33 e 3.34 temos a expressão de G em termos dos  $n_i$ . Dispomos ainda da condição de normalização e das relações A.1.5. As duas expressões dadas em A.1.5 nos permitem, mantendo somente termos de  $E^2$ , escrever

$$n_3 = \sqrt{n_1 n_7} \left(1 - \frac{t}{2} + \frac{t^2}{8}\right) \quad , \quad \text{A.3.3.a}$$

$$n_5 = \sqrt{n_1 n_7} \left(1 + \frac{t}{2} + \frac{t^2}{8}\right) \quad , \quad \text{A.3.3.b}$$

$$t \equiv 2a\beta E .$$

A.3.4

As expressões A.3.3 nos permitem eliminar a dependência que  $G$  e a condição de normalização têm em  $n_3$  e  $n_5$ . Essa eliminação é conseguida usando-se as seguintes relações

$$(n_5 - n_3) = \sqrt{n_1 n_7} t , \quad \text{A.3.5.a}$$

$$(n_5 + n_3) = 2\sqrt{n_1 n_7} \left(1 + \frac{t^2}{8}\right) , \quad \text{A.3.5.b}$$

$$\begin{aligned} n_3 \ln n_3 &= \sqrt{n_1 n_7} \ln \sqrt{n_1 n_7} - \frac{1}{2} \sqrt{n_1 n_7} (1 + \ln \sqrt{n_1 n_7}) t + \\ &+ \frac{1}{8} \sqrt{n_1 n_7} (2 + \ln \sqrt{n_1 n_7}) t^2 , \end{aligned} \quad \text{A.3.5.c}$$

$$\begin{aligned} n_5 \ln n_5 &= \sqrt{n_1 n_7} \ln \sqrt{n_1 n_7} + \frac{1}{2} \sqrt{n_1 n_7} (1 + \ln \sqrt{n_1 n_7}) t + \\ &+ \frac{1}{8} \sqrt{n_1 n_7} (2 + \ln \sqrt{n_1 n_7}) t^2 . \end{aligned} \quad \text{A.3.5.d}$$

O uso de A.3.5.b nos permite escrever a condição de normalização como

$$(\sqrt{2n_1} + \sqrt{2n_7})^2 = 1 - \frac{1}{2} \sqrt{n_1 n_7} t^2 . \quad \text{A.3.6}$$

O valor de  $G$  é

$$\begin{aligned} G &= -\frac{4A}{3} \left[ (n_1 - n_7)^2 + n_1 n_7 t^2 \right] + 2kT (n_1 \ln n_1 + 2\sqrt{n_1 n_7} \ln \sqrt{n_1 n_7} + \\ &+ n_7 \ln n_7) + \frac{1}{2} kT \sqrt{n_1 n_7} (2 + \ln \sqrt{n_1 n_7}) t^2 - 2BEt \sqrt{n_1 n_7} . \end{aligned} \quad \text{A.3.7}$$

Se o termo em  $t^2$  for desprezado em A.3.6, podemos fazer a mudança de variáveis

$$\sqrt{2n_1} = x \quad \text{e} \quad \sqrt{2n_7} = y \quad , \quad \text{A.3.8}$$

para escrever

$$G = -\frac{4A}{3} \left[ \frac{1}{4} (x^2 - y^2)^2 + \frac{1}{4} x^2 y^2 t^2 \right] + 2kT \left( \frac{x^2}{2} \ln \frac{x^2}{2} + 2 \frac{xy}{2} \ln \frac{xy}{2} + \frac{y^2}{2} \ln \frac{y^2}{2} \right) + \frac{1}{2} kT \frac{xy}{2} (2 + \ln \frac{xy}{2}) t^2 - B E t xy \quad . \quad \text{A.3.9}$$

Definindo o parâmetro de ordem  $\eta = x-y$  podemos obter

$$G = G_0 + \frac{1}{2} G_2 E^2 \quad , \quad \text{A.3.10}$$

onde  $G_0$  é o valor obtido fazendo  $E = 0$  e já obtido, em por exemplo 3.11, e o valor de  $G_2$  é dado por

$$G_2 = \left[ -\frac{2A}{3} \frac{1}{16} (1-\eta^2)^2 + \frac{kT}{8} (1-\eta^2) \cdot (2 + \ln \frac{1-\eta^2}{8}) \right] 4a^2 \beta^2 + - B(1-\eta^2) a\beta \quad . \quad \text{A.3.11}$$

Essa expressão pode ainda ser simplificada para se obter a expressão 3.48.