

401

"APLICAÇÕES DO EFEITO JAHN TELLER
PARA FERROELÉTRICOS"

OSCAR JOSÉ LÓPEZ JIMÉNEZ

Tese apresentada ao Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ARTEMIO SCALABRIN

Campinas-S.P. Novembro de 1975

Dedico ao Diretor do
CENTRO LATINOAMERICANO DE FÍSICA, RO-
BERTO BASTOS DA COSTA, por sua cola-
boração na formação de grupos de Fí-
sicos Latinoamericanos.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço ao Prof. ARTEMIO SCALABRIN, pela orientação que dispensou a êste trabalho e pelo estímulo inestimável à iniciação desta pesquisa;

Ao Prof. FERNANDO PENNA, pelas valiosas discussões e sugestões na continuação do trabalho;

Aos professores, técnicos, colegas e demais funcionários do Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" , a esta Instituição meus agradecimentos.

O MEU MUITO OBRIGADO

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO | 5 |
| Capítulo I | 12 |
| Solução Quântica do Hamiltoniano sem Perturbação Externa com Degenerescên- cia no Nível Fundamental para Siste- mas não Conservativos | |
| Capítulo II | |
| Solução Exata do Hamiltoniano para - Sistemas Conservativos e Consideran- do a Simetria de Rotação | 30 |
| Capítulo III | |
| Introdução | 48 |
| Seção A | |
| Propriedades Termodinâmicas | 51 |
| Função de Partição, Polarização Es- pontânea | 51 |
| Susceptibilidade e Permissividade Elé- trica | 53 |
| Aproximação Linear das Frequências | 55 |
| Susceptibilidade na Face de Desordem | 56 |
| Apêndice A | |
| Diagonalização do Hamiltoniano para Sistemas não Conservativos na Direção Q_2 e Q_3 | 57 |
| Seção B | |
| Equação de Auto-Valores | 60 |
| Função de Partição sem Aproximação | 61 |
| Aproximação Linear da Frequência de Tunelamento no Nível Fundamental | 63 |
| Função de Partição na Simetria Tetra- gonal | 65 |
| Energia Livre | 65 |
| Polarização Espontânea e Permissivida- de Elétrica | 66 |
| Energia Interna | 67 |
| Susceptibilidade Elétrica | 68 |
| Permissividade Elétrica | 69 |
| Temperatura Crítica | 70 |

| | |
|--|----------------|
| Campo Local | 71 |
| Energia Livre | 74 |
| Comparação com os Resultados de Blinc e B. Zeks | 75 |
| Gráfico de Energia Mínima de Jahn Teller | 76 e 77 |
| REFERÊNCIA | 78 |

I N T R O D U Ç Ã O

Substâncias ferroelétricas tem-se classificado em três grupos: O primeiro, inclui aqueles representados pelo Sal de Rochelle; o segundo, contendo os do grupo representado pelo fosfato de Potássio Dihidrogenado, e o terceiro, corresponde ao Titanato de Bário.

Estruturas Perovskita, representadas pelo Titanato de Bário, contendo ions Ti^{+4} , no centro de um cubo, Ba^{++} nos vértices e O^{--} nas faces e com mais de dois pontos de transição, tem sido estudada intensivamente. Estes pontos de transição correspondem a mudança de simetria cúbica a tetragonal no ponto Curie (aproximadamente $-120^{\circ}C$), de tetragonal a ortorrômbica em $5^{\circ}C$; e de ortorrômbica a trigonal em $-70^{\circ}C$. Estas simetrias, apresentam para diversas direções, polarização espontânea, que dão origem à ferroeletricidade e que foram explicadas em diversos modelos nos quais, foram encontradas anomalias nas constantes dielétricas. Para o Titanato de Bário, estas constantes não concordam com a maioria dos modelos teóricos, aproximando-se mais nas experiências do modelo eletrônico.

Os problemas que nos apresentam são:

Como incluir a simetria dos materiais?

Qual é o nível fundamental num cristal?

Pode ser tratado como um sistema conservativo?

É válida a equação de auto-valores $(H-E)\psi = 0$ na mudança de simetria?

Que é mais importante na fase ferroelétrica, o campo interno ou externo?

A origem deste fenômeno são dipolos permanentes?

São deslocamento iônicos?

São transições eletrônicas?

Tem mudança de entropia de célula a célula?

O potencial de interação depende da temperatura?

Para responder a estas perguntas pensamos na analogia formal entre Fenômenos magnéticos e elétricos.

1) - Em magnetismo, somente elétrons formam a parte que gira em torno dos núcleos e os momentos magnéticos nucleares são desprezíveis. - Em ferroeletricidade, elétrons e íons contribuem com a magnitude de sua polarização. O comportamento dos íons é importante.

2) - Em magnetismo, o paramagnetismo de momentos permanentes geralmente é predominante sobre o diamagnetismo de momentos induzidos. Em contraste, fenômenos ferroelétricos como seu nome indica, é origina-

do mais por seus momentos induzidos onde a paraeletricidade não é tão importante. Os momentos induzidos são produzidos pelo deslocamento das partículas carregadas; que em magnetismo, são causadas por movimentos circulares dos elétrons.

3) - Para fenômenos ferroelétricos, cálculos comparativos mostram - que campos internos são de muita importância e não podem ser desprezados. Em geral, tais campos são desprezados em diamagnetismo, e paramagnetismo.

Em consequência, a ocorrência de ferroeletricidade depende essencialmente da estrutura cristalina. Todos os cristais ferroelétricos, quase nunca tem centro de simetria e esta simetria muda no ponto de Curie. Se nota que a estrutura é decisiva para a polarização iônica.

A mudança de temperatura, causa mudança na distribuição de carga para cada célula unitária onde os materiais denominados ferroelétricos, são meramente sinônimo de corpos piroelétricos que nos indica que o potencial de interação para cada célula depende unicamente da experiência a ser considerada e da temperatura.

Nos Ferroelétricos, quando não temos campos externos presentes, o centro de gravidade de cargas positivas e negativas são separadas e a polarização elétrica é induzida espontaneamente sendo - que esta polarização não é fixa, variando nas direções cristalinas. - Assim se um campo elétrico é aplicado exibem fenômenos de interesse, que é essencial em Ferroeletricidade.

Estas substâncias, obedecem a lei de Curie Weiss - $\epsilon = A/(T - T_c)$, e a transição de fase passa de estados que tem simetria com polarização espontânea a outro que não tem polarização. Na vizinhança da temperatura de transição ϵ é extremamente grande.

Consideremos primeiro estudos feitos para campos internos, modelos fenomenológicos e microscópicos para estrutura Perovskita.

O valor atribuído ao parâmetro β , $\frac{4\pi}{3}$ (de acordo com a Teoria Clássica) e que corresponde ao fator de Lorentz para uma estrutura cúbica simples de dipolos pontuais, primeiro supõe momentos-constantas para todos os pontos do sólido, sendo o campo efetivo - igual a $\vec{E}_{\alpha} = E + \beta P_{\alpha}$; na posição de cada dipolo produzido pelos demais. O valor de Lorentz não é próprio para o Tratamento Clássico no qual a polarização é produzida pelo deslocamento dos íons. Aqui cada íon permanece fixo e não é afetado pela agitação térmica. O tratamento de propriedades dielétricas é impossível sem considerar o problema estatístico sobre agitação térmica quando os íons são deslocados,

as distâncias das células unitárias mudam.

A teoria de Devonshire⁽¹⁾ para explicar as propriedades Ferroelétricas em termos dos deslocamentos iônicos faz um tratamento macroscópico que, inicialmente é Fenomenológico; tendo como referência o modelo de Mueller⁽²⁾ para a Sal de Rochelle. Esta Teoria, aplicada ao BaTiO_3 , complica-se consideravelmente devido às mudanças de fase nele existentes.

A energia livre desenvolvida por Devonshire deu uma explicação qualitativa do comportamento das mudanças de polarização e deformação da rede, mais não tem concordância com medidas experimentais sobre a magnitude da polarização e constante dielétricas como função da temperatura. A Teoria não pode ser considerada completa, como a de Mueller para a Sal de Rochelle.

Devonshire expressou a energia livre para um cristal como uma expansão da polarização que é invariante sobre a simetria do grupo Oh, desprezando termos de ordem mais alta que P^4 . Os valores dos coeficientes desta expansão, podem ser obtidos dos cálculos experimentais acima do ponto Curie. Também admitiu a relação linear

$$\chi^{-1} = \frac{T - T_c}{C}.$$

A mudança de sinal no coeficiente da expansão foi relacionada em mudanças de fase, atribuindo-se ao Titanato de Bário-a-transição de primeira ordem no ponto 120°C, que contradiz as medidas experimentais do calor específico que não muda bruscamente. Landau mostrou que neste ponto não existem mudanças bruscas e que a mudança é feita de uma forma contínua sendo que para estes materiais é de segunda ordem neste ponto.

Slater⁽³⁾ modificou a Teoria de Devonshire, tomando em consideração a polarização dos íons por distorções e usando valores do campo interno, baseados em cálculos eletrostáticos. Com a suposição do Fator de Lorentz de $4\pi/3$, para todas as posições, foi considerado somente para o deslocamento Ti^{+4} .

Ele mostrou que o deslocamento iônico, não é muito grande e que portanto não contribui para o resultado da Ferroeletricidade. Supostamente, estes deslocamentos são iguais a zero; são tendo a contribuição de dipolos permanentes. A dificuldade que esta Teoria apresenta, é que os momentos dipolares não são somente proporcionais ao campo interno eletrostático para cada íon individual. Tanto a força mecânica como a elétrica, devem contribuir; se tivesse rotação, apareceriam forças de Coriolis e centrífugas equilibrando as forças elétricas. Neste caso, o campo não tem, necessariamente, relação linear.

A tentativa para dar um tratamento microscópico foi proposta por P.G. de Gennes⁽⁴⁾ para KH_2PO_4 (KDP), tomando em consideração frequências de Tunelamento, numa pseudo representação de $S=1/2$ (base de Operadores de Spin). Isto entretanto, não pode ser aplicado para $BaTiO_3$, como veremos adiante.

Blinic, Zeck e Brout⁽⁴⁾,⁽⁵⁾,⁽²³⁾ propuseram este modelo para Ferroelétricos com degenerescência no nível fundamental.

Da própria definição semi-clássica, notamos que é impossível a existência de tunelamento na forma definida pelos autores. Para a existência deste Tunelamento é preciso duas funções de base, um duplete e uma singlete. A solução da equação de Schrödinger depende da simetria considerada e para cada simetria a equação de auto-valores muda.

O modelo microscópico que se propõe para o Titanato de Bário é que os estados quânticos de uma célula unitária, são estatisticamente independentes dos estados das células adjacentes. A média dos dipolos é a mesma para todas as células e, a polarização eletrônica é usada para calcular o campo local sobre elas. Usa-se coordenadas que incluem a simetria na equação de auto-valores $(H - E)\psi = 0$. Para mudanças de simetria, deve ser usada a Teoria de Boris-Podolsky que relaciona o nível fundamental do cristal. A degenerescência é levantada usando o efeito Jahn Teller. Este efeito permite usar o potencial de cargas pontuais para materiais que apresentam deslocamentos internos fora de sua simetria máxima.

Este efeito considera:

a) Que a degenerescência não pode ser removida pela mudança do campo quando o sistema contém um número ímpar de elétrons.

b) Se existe uma configuração de simetria menor no qual a degenerescência eletrônica é removida por um deslocamento do núcleo de sua posição original, a degenerescência é removida pela mudança do campo.

No capítulo I, é dedicado a construir um operador Hamiltoniano para descrever propriedades Ferroelétricas, partindo da existência da base de funções numa representação vetorial, onde as coordenadas de Van Vleck, são expressas como combinações lineares de operadores angulares de $S=1$. Esta Hamiltoniano, é considerada não conservativo supondo que, há mudanças de temperatura de célula a célula e, o potencial de interação pode depender do tempo criando propriedades diferentes para cada uma, não podendo assim, serem tratadas inde

pendentemente. Este Hamiltoniano, pode ser usado no caso estático, quando se usa potencial do efeito de Jahn Teller estático, para excitações internas uniformes, no qual processos estatísticos, possam ser tratados como de equilíbrio. Sendo a contribuição do campo interno muito importante, definimos uma força molecular sobre cada célula com potencial de interação igualmente provável para todas elas. As frequências de Tunelamento aparecem de estados excitados (singlete), invariante e (duplete) no nível fundamental.

Escrevemos este Hamiltoniano na própria base dos harmônicos esféricos para três estados.

O capítulo II, inclui um caso muito particular para um espaço 2×2 com conservação de energia. Usando a Teoria de Boris-Podolsky, ⁽⁸⁾ para achar a solução exata $(H-E)\psi = 0$, com simetria composta de duas partículas, podendo generalizar a mais de duas e para outras simetrias. A base desta representação são as coordenadas de Van-Vleck que são escritas como combinações em forma complexa de $Q^+ = Q_2 + iQ_3$ e $Q^- = Q_2 - iQ_3$. Com isto podemos escrever a base desta representação em forma não diagonal no espaço 2×2 analogamente a um corpo rígido elementar.

A matriz que diagonaliza este Hamiltoniano, é a mesma que se utiliza na cinemática de corpos rígidos e que deixa invariante a energia para todas as células consideradas independentes. Podendo ser utilizado o potencial estático, calculado para esta simetria por Opik e M.H.L. Pryce ⁽⁶⁾ e este Hamiltoniano com perturbação externa, tem analogia com a molécula de amônia. Seguindo o processo que se utiliza com esta molécula, calculamos os autovalores que podem ser analisados com a perturbação externa.

O campo externo, provoca uma separação entre estes níveis, dando uma superposição ao campo interno.

Este Hamiltoniano pode ser usado para sistemas com campo uniforme e aplicar-se os processos estatísticos conhecidos. É auto consistente com as Teorias de Blinc, ⁽²³⁾ Zeks, com a aproximação de Bragg ⁽⁷⁾; a diferença, é que não aparece tunelamento nesta base, não existem transições no mesmo nível e as contribuições do campo interno podem ser obtidas nas experiências.

No capítulo III, usamos o Hamiltoniano com tres modos vibracionais, diagonalizando-o para obter os auto-valores e as propriedades Termodinâmicas.

Calcula-se a função de partição em duas direções Q_2 e Q_3 , mediante uma diagonalização feita no apêndice A; depois, calcula-se os valores médios destes operadores nas direções respectivas e,

obtemos em seguida, as polarizações espontâneas, constantes dielétricas e susceptibilidades.

Na seção B fazemos um estudo da energia livre para um Hamiltoniano de sistemas não conservativos. Na representação irreduzível da simetria tetragonal, minimizamos a energia livre e calculamos algumas propriedades termodinâmicas: campo local, energia livre, polarização espontânea, energia interna.

Estudamos algumas aproximações e encontramos susceptibilidades na simetria tetragonal. Analisa-se o comportamento das constantes dielétricas para atribuir a (B_a, T_i, Q_3) transições de fases de segunda ordem da fase tetragonal à cúbica, onde o calor específico varia continuamente sem mudanças bruscas.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS:

a) Incluir soluções nas equações de Schrödinger, que contêm as simetrias dos meios cristalinos.

b) Nível fundamental para sólidos perovskita, com simetrias tetragonal e cúbica.

$$E_0 = \frac{\mu\rho_0^2}{2} \omega^2 - \frac{\hbar^2}{8\mu\rho_0^2}$$

ρ_0 = distância ao centro de massa

c) Definição de frequência para um sólido no nível fundamental do qual se parte na experiência:

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{\mu\rho_0^2} = \frac{k_B T}{I_m}$$

perto da temperatura crítica, para

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle \approx 0 ;$$

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} \approx \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{k_B}{\mu}} (T - T_0)^{1/2}$$

d) Lei de Curie-Weiss para a susceptibilidade na simetria tetragonal $\chi = - \frac{k_B T \mu^2 N}{V_0^2}$ onde:

$V_0 \approx kT$ no ponto de transição.

V_0 representa interações que dependem da temperatura e dos resultados experimentais.

e) Construção do Hamiltoniano de sistemas conservativos e não conservativos para sólidos perovskita, considerando as células independentes com igualdade de probabilidade de acontecimentos.

CAPÍTULO I

Solução Quântica do Hamiltoniano sem Perturbação Externa, com Degerescência no Nível Fundamental (Sistemas não Conservativos). Modelo de Hamiltoniano para uma Célula Considerada Independente

Consideremos primeiramente o Hamiltoniano da rede

$$H_v = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2\mu} + u \frac{\hat{W}_i^2 \hat{Q}_i^2}{2} \right)$$

u = massa reduzida

\hat{W}_i = frequência de vibração da rede

\hat{Q}_i = coordenada generalizada

\hat{P}_i = momento conjugado

Cada átomo, ion ou molécula, tem estados eletrônicos localizados, de modo que, sobre a ação de forças internas, seja por deslocamento dos átomos mudando a simetria do sistema de dipolos permanentes, dando origem a ferroeletricidade^(1,2), ou sobre perturbação externa, estes átomos ou ions serão submetidos a tensões locais provocando vibrações e, conseqüentemente, transições entre estados eletrônicos. O potencial de interação desta rede dependerá das coordenadas eletrônicas e nucleares que chamaremos potencial de acoplamento.

$$V(q_1 \dots q_n | \hat{Q}_1 \dots \hat{Q}_n) \quad (1.1)$$

O Hamiltoniano total de acoplamento será

$$\hat{H} = H_e + H_v + V \quad (1.2)$$

H_e = Hamiltoniano eletrônico

$$H_e = H_e(x_1 \dots x_n, p_1 \dots p_n)$$

onde x_i e P_i são as posições e momentos generalizados eletrônicos.

$$V(x_1 \dots \tilde{Q}_1 \quad \tilde{Q}_2 \dots \tilde{Q}_n)$$

Aqui x_i e \tilde{Q}_i são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

Nesta aproximação \hat{H} de (1.2) dá a solução da equação de Schrödinger. Construiremos um simples modelo não trivial de soluções para o efeito Jahn Teller estático com a existência de um par de soluções $\chi_1 \chi_2$ (estados eletrônicos degenerados) e um estado não degenerado χ_3 ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾, ⁽¹³⁾.

Supondo que exista esta equação de auto-valores

$$H_e \chi_\alpha = E_0 \chi_\alpha \quad (\alpha = 1, 2) \quad (1.3)$$

para estados eletrônicos degenerados. A solução geral pode ser escrita na aproximação de Born-Openheimer, como produto de funções de estados eletrônicos e nucleares ⁽¹⁴⁾, ⁽¹⁵⁾

$$\psi = \sum_{\alpha=1,2} \chi_\alpha(x_1 \dots x_n) \psi_\alpha(\tilde{Q}_1 \tilde{Q}_2 \dots \tilde{Q}_n, t) \quad (1.4)$$

onde t é o tempo, de forma que:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (1.5)$$

para temperatura $T=0$ é tal que a condição de normalização seja satisfeita.

Supondo que:

$$\int \dots \int (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) d\tilde{Q}_1 \dots d\tilde{Q}_n = 1$$

é tal que para a degenerescência

$$\int \dots \int (\chi_1^* \chi_1 + \chi_2^* \chi_2) dx_1 \dots dx_n = 1$$

Estudaremos como se transforma estes operadores mediante a operação do grupo de rotações para determinadas vibrações.

Seja R_α um operador de rotação⁽¹⁶⁾ definido por

$$R_\alpha = \exp\left(\frac{2\pi i \alpha}{3}\right) \quad ; \quad \alpha = 0, +1, -1 \quad (1.6)$$

são as matrizes de transformação na base esférica; α são os mínimos localizados nas vibrações respectivas, ou rotações em torno do eixo de simetria.

Aplicando a operação sobre os estados eletrônicos

$$R_\alpha \chi_\alpha = \exp\left(\frac{2\pi i v_\alpha}{3}\right) \chi_\alpha \quad (1.7)$$

$$v_\alpha = 0 + 1, -1$$

$$\alpha = 1, 2$$

No caso de ser χ_α auto-função estado do operador H_e real, também χ_α^* satisfará a equação

$$R_\alpha^* \chi_\alpha^* = \exp\left(-\frac{2\pi i v_\alpha}{3}\right) \chi_\alpha^*$$

isto é, para $\alpha = 1, 2$ temos

$$v_\alpha = v_1 = v_2 = 0 \quad \text{e} \quad v_1 = 1, \quad v_2 = -1$$

e tal que:

$$\chi_1^* = \chi_2 \quad (1.8)$$

significa que tem a mesma energia satisfazendo a eq. (1.3) e é invariante mediante rotações com os mesmos auto-valores.

Agora apliquemos

$$R_\alpha Q_j = \exp\left(\frac{2\pi i v_j}{3}\right) Q_j \quad (1.9)$$

rotações de $\frac{2\pi v_j}{3}$ em torno do eixo de simetria

$$j = 1, 2, 3$$

$$v_j = 0 \pm 1$$

sendo Q_j as coordenadas nucleares que satisfazem a condição (1.9)

$$\begin{cases} Q_{j0}^* = Q_{j0} \\ Q_{j+}^* = Q_{j-} \end{cases} \quad (1.10)$$

que é feito sobre as variáveis angulares de acordo com a definição de Q_j e se transformam de acordo com a operação do grupo de rotações.

Consideremos agora uma expansão do potencial de acoplamento em função das coordenadas eletrônicas e nucleares⁽¹⁷⁾.

$$V_u(xQ) = V_{00} + \sum_i \frac{\partial V_{\beta i}(xQ)}{\partial x_u^i} \delta x_u^i + \sum_{\beta} \frac{\partial V(xQ)}{\partial Q_u^{\beta}} \delta Q_u^{\beta} \quad (1.11)$$

β = índice de posição para a posição do β éximo núcleo

i = índice de posição do elétron i ésimo e $V_{\beta i}$ potencial coulombiano

$$V_{\beta i} = \frac{q_{\beta} q_i}{R_{\beta i}} \quad (q_{\beta}, q_i \text{ carga efetiva})$$

$$R_{\beta i}^2 = \sum_{u=1}^3 (Q_u^{\beta} - x_u^i)^2 \quad (1.12)$$

Q_u^{β} = coordenada do núcleo

$V_{\beta i}$ = potencial de cargas pontuais no i ésimo elétron devido ao β ésimo núcleo.

Num deslocamento adiabático as coordenadas estão vinculadas pela relação

$$\delta x_u^i = - \delta Q_u^{\beta} \quad (1.13)$$

Substituímos em (1.11)

$$V_u(xQ) = V_{00} + \left[\sum_{i\beta} \left(- \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u^i} + \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^{\beta}} \right) \right] \delta Q_u^{\beta} \quad (1.14)$$

Quando não existe interação alguma todas as células estão em equilíbrio e podemos dizer

$$\frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u^i} = + \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^\beta}$$

esta é a força que age sobre os eletrons i devido ao núcleo β étimo e igualmente a que age sobre os núcleos β devido aos eletrons i , quando existem termos locais ou deformações temos termos de interação onde:

$$\frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u^i} \neq \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^\beta} \quad (1.15)$$

e dão origem a propriedades que discutiremos mais adiante.

A condição de fronteira para cada célula considerada independente é de equilíbrio e a configuração é estável. Se:

$$\frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u^i} = \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^\beta} \quad (1.16)$$

a condição de não equilíbrio é configuração estável:

$$\frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u^i} \neq \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^\beta}$$

Escreveremos o potencial de acoplamento, em termos dos deslocamentos eletrônicos e nucleares e que se transformam de acordo com a operação do grupo de rotações da eq. (1.9):

$$R_\alpha V = \exp\left(\frac{2\pi i v_\alpha}{3}\right) V \quad (1.17)$$

onde

$$\alpha = 0, 1 - 1.$$

Este potencial se transforma da mesma forma que as coordenadas Q_{j+} , Q_{j-} , Q_{j0} , (± 3) às quais V deve ser invariante mediante as operações

de grupo.

Os cálculos dos elementos de matrizes devem ser feitos na base de funções localizadas que são as funções vetoriais definidas na representação de $s=1$, e tal que Q_2 e Q_3 definido segundo Ø pik and M.H.L. Pryce⁽¹⁹⁾ podem transformar-se na base considerada.

A matriz de rotação correspondente ao traço do operador de rotação⁽¹⁶⁾

$$R_\alpha = \sum_{m=-v_m}^{m=v_m} e^{\frac{2\pi i v_m}{3}} \tag{1.18}$$

para $v_m = 0, +1, -1$, e uma base diagonal 3×3 , onde Q_3 e Q_2 são de finidos por⁽⁷⁾

$$\begin{cases} Q_3 = \rho \cos\theta \\ Q_2 = \rho \sen\theta \end{cases} \tag{1.19}$$

A operação $R_\alpha Q_3$ e $R_\alpha Q_2$ é definida por:

para $\langle \rho \rangle = 1$

$$\begin{aligned} R_\alpha Q_3 &= \begin{pmatrix} \cos(\theta - \frac{2\pi}{3}) & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\theta + \frac{2\pi}{3}) \end{pmatrix} \\ R_\alpha Q_2 &= \begin{pmatrix} \sen(\theta - \frac{2\pi}{3}) & 0 & 0 \\ 0 & \sen\theta & 0 \\ 0 & 0 & \sen(\theta + \frac{2\pi}{3}) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{1.20}$$

para $\theta = 0 \pm \frac{2\pi}{3}$ para contrações e

$\theta = \pm \frac{\pi}{3}$ etc para alongações

$\theta = 0$ estado de equilíbrio temos:

$$R_{\alpha} Q_3 = \begin{pmatrix} Q_3^- & 0 & 0 \\ 0 & Q_3^0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3^+ \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

$$R_{\alpha} Q_2 = \begin{pmatrix} Q_2^- & 0 & 0 \\ 0 & Q_3^0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_2^+ \end{pmatrix}$$

Da eq. (1.20) temos:

$$R Q_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

$$R_{\alpha} Q_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Aqui temos uma base, podendo-se escrever

$$R_{\alpha} Q_3 = \begin{pmatrix} Q_3^+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q_3^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3^- \end{pmatrix}$$

Analogamente:

$$R_{\alpha} Q_2 = \begin{pmatrix} Q_2^+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_2^- \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

na representação $s = 1$ (operadores do momento angular).

$$\begin{aligned} \bar{Q}_2 &= \begin{pmatrix} \sqrt{3/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3/2} \end{pmatrix} \\ \bar{Q}_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \bar{Q}_3 &= \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.24)$$

que \bar{e} é equivalente na pseudo representação de $s = 1$

$$\begin{aligned} Q_3 &= \frac{1}{2} (2I - 3 S_z^2) \\ Q_2 &= \frac{1}{2} \sqrt{3} S_z \end{aligned} \quad (1.25)$$

onde

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{matriz unitária.}$$

S_z = operadores do momento angular.

$$S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Os cálculos dos elementos de matrizes são feitos nesta base.

Considerando o Hamiltoniano invariante com as operações do grupo de rotações, num sólido existem N Hamiltonianos equiva -

lentes com N auto-valores, correspondendo estes auto-valores ao calculado em cada c elula com uma dada simetria e que nos dar  as pro-priedades das c elulas consideradas independentes, interagindo com os primeiros vizinhos.

Isto nos permite calcular os elementos de matrizes num espaço elementar onde a solu o da equa o de Schr dinger  

$$\hat{H}\psi \neq E\psi \quad (1.27)$$

N o   necessariamente equa o de auto-valores tendo necessidade de um fator de normaliza o para uma dada simetria. ⁽²⁰⁾

Os elementos de matrizes dever o ser calculados supondo a exist ncia de auto-estados onde o Hamiltoniano descreve o sistema f sico se a representa o   correta numa base normalizada.

Como n o conhecemos um operador que diagonalize este Ha-miltoniano mediante a opera o de rota o para H , isto  ,

$$S^*HS = H'$$

sendo S um operador de rota o, onde s comuta com H , ser  feita uma diagonaliza o.

Como foi dito anteriormente, a solu o exata estar  rela-cionada com o n mero de part culas ou ions para cada c elula e a equa o de Schr dinger depender  do espaço a ser considerado onde a simetria ter  um papel fundamental.

Iniciaremos calculando os elementos de matrizes, supondo uma equa o de auto-valores.

A primeira preocupa o ser  saber o que  

$$H_{\text{Jahn Teller}}^{\text{op}} = ?$$

Os elementos de matrizes do Hamiltoniano ser o diferentes de zero se:

$$\langle \Gamma_\beta | V(\Gamma_\alpha) | \Gamma_\beta \rangle = \int \psi_{\Gamma_\beta}^* V(\Gamma_\alpha) \psi_{\Gamma_\beta} dv \quad (1.28)$$

$\beta = 1, 2, 3$

$$\langle \Gamma_\beta | V(\Gamma_\alpha) | \Gamma_\beta \rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|V|1 \rangle & \langle 2|V|1 \rangle \gamma_0 & \langle 3|V|1 \rangle \gamma_0 \\ \langle 1|V|2 \rangle \gamma_0 & \langle 2|V|2 \rangle & \langle 3|V|2 \rangle \gamma_0 \\ \langle 1|V|3 \rangle \gamma_0 & \langle 2|V|3 \rangle \gamma_0 & \langle 3|V|3 \rangle \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

γ_0 é um fator de redução de Ham⁽²⁰⁾

$$\gamma_0 = e^{-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}}$$

E_{JT} = energia Jahn Teller no nível fundamental separados por uma energia $\hbar\omega$ e ω é a vibração da rede.

Lembrando que os estados se transformam de acordo com as operações do grupo da representação irredutível na simetria considerada, isto é, os elementos diagonais temos $\gamma_0 = 1$ pois não tem transição no mesmo estado. Estes elementos dependem das condições iniciais; os elementos fora da diagonal representam transições de $i \rightarrow j$, onde para a expressão linear do potencial

$$\frac{\partial V_{\beta i}}{\partial x_u} \neq \frac{\partial V_{\beta i}}{\partial Q_u^\beta}$$

como foi definido anteriormente, estes elementos terão um fator de normalização $\gamma_{n_2 n_3}$; onde n_2 e n_3 são números quânticos das vibrações Q_2 e Q_3 na rede⁽²¹⁾.

Os elementos diagonais de acordo com⁽²⁰⁾:

$$\langle \psi_{i, n_2, n_3} | V | \psi_{j, m_2, m_3} \rangle = \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \delta_{ij} \delta_{n_2 n_3} \delta_{m_2 m_3} \quad (1.30)$$

onde m_2, m_3, n_2 e n_3 são estados quânticos; V é um operador potencial de acoplamento que agora chamaremos potencial de Jahn Teller e que unicamente dependerá das coordenadas eletrônicas Q_j , chamadas coordenadas de Van Vleck⁽¹⁸⁾.

Definiremos os elementos de matrizes em primeira aproximação com este fator de normalização chamado fator de Hass:

$$\langle \psi_i | V | \psi_j \rangle = V_{ij} \gamma = V_{ij} = \frac{\hbar \omega}{2} e^{-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega}} \quad (1.31)$$

onde $V_{ij} = \frac{\hbar \omega}{2}$ (ω = vibração da rede) isto é, existe uma separação inicial para $n_1 n_2 = 0$ significando que o espaçamento entre os níveis $i + j$ estarão relacionados com $V_{ij} = \hbar \omega$ e os estados vibracionais⁽²¹⁾.

$$\psi_j = \psi(Q_j) \psi_{n_2}(Q_2 + Q_2^{\text{mínimo}}) \psi_{n_3}(Q_3 + Q_3^{\text{mínimo}}) \quad (1.32)$$

Q_2 e Q_3 são vibrações localizadas na notação de Van Vleck, na simetria tetragonal.

Os elementos diagonais dependem das condições iniciais

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | V | \psi_1 \rangle &= V_{11} = 0 \\ \langle \psi_2 | V | \psi_2 \rangle &= V_{22} = 0 \\ \langle \psi_3 | V | \psi_3 \rangle &= V_{33} = 0 \end{aligned} \quad (1.33)$$

Os elementos diagonais não tem transição no mesmo estado. Para elementos não diagonais estará definido como a probabilidade do estado i ao estado j ($i + j$) ou ($j + i$) e dependem ao menos de um sinal por simetria. O estado 1, 2, e 3 são conhecidos por⁽²⁵⁾:

$$\begin{aligned} X_1 &= |x^2 - y^2\rangle \frac{1}{2^{1/2}} \quad \text{modo } |E\rangle \\ X_2 &= |2z^2 - x^2 - y^2\rangle \frac{1}{6^{1/2}} \quad \text{modo } |E\rangle \\ X_3 &= \frac{1}{3^{1/2}} |x^2 + y^2 + z^2\rangle \quad \text{modo } |A\rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

com a correspondência na notação (Van Vleck)

$$\begin{cases} x_1 \rightarrow Q_2 \\ x_2 \rightarrow Q_3 \\ x_3 \rightarrow Q_1 \end{cases} \quad (1.35)$$

As coordenadas em forma de operadores angulares na pseudo-representação de $s = 1$ são:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_2 &= \frac{1}{2} \sqrt{3} S_z \\ \hat{Q}_3 &= \frac{1}{2} (2 - 3S_z^2) \end{aligned} \quad \rightarrow \begin{cases} [Q_2, Q_3] = 0 \\ Q_2^2 + Q_3^2 = 1 \end{cases}$$

Assim, nosso Hamiltoniano para $T = 0$ n_2 e $n_3 = 0$ da eq. (1.29)

$$\langle i | V | j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} & \frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} \\ -\frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} & 0 & -\frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} \\ \frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} & -\frac{\hbar\omega\gamma_0}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

com o aumento da temperatura notamos que para $T_0 = 1^\circ\text{K}$ (um grau Kelvin) para o primeiro estado excitado as probabilidades de transições são diferentes⁽²⁰⁾.

$$\gamma_{01} \neq \gamma_{10}$$

onde $\gamma_{n_2 n_3}$ são fatores conhecidos como de Ham para estados quânticos n_2 e n_3 dos estados vibracionais Q_2 e Q_3 ⁽²²⁾.

Assim:

$$\begin{aligned} \gamma_{10} &= \gamma_0 \left(\frac{3\Delta E}{4\hbar} + \frac{1}{2} \right) \\ \gamma_{01} &= \gamma_0 \left(\frac{9\Delta E}{4\hbar} - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.37)$$

Aqui $\Delta E = E_{JT}$ é a altura da barreira (ver gráfico). Notamos que depende da temperatura e além disso da expressão semi-clássica de tunelamento e com o aumento da temperatura.

As probabilidades de transições de $1 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 1$; $1 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 1$ existem e não podemos desprezar. Estas transições a temperaturas maiores são igualmente prováveis para os estados e ao considerarmos os elementos de matrizes nos darão a própria definição de tunelamento.

Na espectroscopia Raman estas transições são representa-das como um contínuo com experiência Mössbauer (efeito) as vibra-ções e as interações podem notar-se melhor, podendo ver-se que forma de interação existe.

Assim, o Hamiltoniano com frequência de tunelamento que depende da temperatura sendo quase uniforme para uma dada simetria, poderemos escrever na aproximação (WKB)

$$H_{JT}^{OP} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega & -\Omega \\ \Omega & 0 & \Omega \\ -\Omega & \Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

Escreveremos este Hamiltoniano na pseudo-representação de $S = 1$.

As matrizes do momento angular $S = 1$

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{fazemos } \hbar = 1$$

a equação (1.38) pode ser

$$\hat{H} = J^T = \frac{1}{2}\Omega \left[\sqrt{2} s_x - (s_x^2 - s_y^2) \right]$$

para cada célula.

$$s_x^2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}; s_y^2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$s_x^2 - s_y^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sqrt{2} s_x - (s_x^2 - s_y^2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

que equivale a

$$H^{JT} = -\frac{1}{2}\Omega \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & 0 & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

onde agora definimos como (WKB)

$$\Omega = \frac{\omega}{2} \exp \left(-\frac{1}{2} \int \left[2u(V(Q) - E) \right]^{1/2} dQ \right) \quad (1.40)$$

onde $V(Q)$ potencial de acoplamento eletrônico que pode ser atrativo-repulsivo ou anisotrópico; E (energia total do sistema); Q coordenadas generalizadas.

Assim o potencial \bar{e} numa dada simetria e temperatura, o potencial real, o qual não conhecemos a forma, onde em média a frequência de tunelamento ou as vibrações da rede nos dará informações sobre essas interações, os espectros de espalhamento nos dirão que forma tem ou qualquer outra forma de experiências como

corrente termicamente estimuladas etc.

Para conhecer as propriedades de um sólido, é preciso verificar todas as informações, mediante uma gama de experiências as mais variadas que possam ser feitas e diversas técnicas para obter uma conclusão razoável.

Notamos ademais da equação (1.36) $n_2 = n_3 = 0$ a separação de cada nível e $h\omega$ e estaria relacionado com o nível fundamental.

À medida que a temperatura aumenta, a mistura dos níveis torna-se maior, sendo iguais as probabilidades.

$1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 1,$ e $1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3$ ou $3 \rightarrow 2$ a menos de um sinal, que na pseudo representação de $S = 1$

$$H^{JT} = -\frac{1}{2}\Omega \left[(\sqrt{2} S_x - (S_x^2 - S_y^2)) \right] \quad (1.41)$$

que é equivalente aos elementos de matrizes de (1.38).

A seguinte parte do Hamiltoniano será uma interação devido a deslocamento iônico ou atômico que apresentam assimetria para materiais cristalinos classe perovskita, com dipolos permanentes e que originam ferroeletricidade.

Consideremos agora que existe uma força molecular que depende destas coordenadas e que seja igual para todas as células. Definimos esta força molecular por

$$F^{mol} = V_0 \langle Q_3 \rangle$$

na direção do eixo de simetria, supondo a existência de simetria cilíndrica; V_0 depende unicamente da simetria considerada, sendo diferente para a face e que varia com a temperatura. São através de experiências poderemos obter informação. Esta força molecular pode ser comparável à própria frequência de tunelamento podendo ser

$$V_0 > \Omega \quad , \quad V_0 \gg \Omega \quad , \quad V_0 \approx \Omega$$

ou

$$V_0 \ll \Omega \quad , \quad V_0 < \Omega$$

para determinada simetria.

O Hamiltoniano total sem campo externo devido unicamente a tensões locais pode ser escrito como

$$H^{\text{Total}} = H_i^{\text{JT}} - \vec{F}_i \cdot \vec{Q}_i \quad (1.42)$$

para cada célula e que diagonalizaremos supondo a equação de autovalores.

Quando um campo externo \vec{E} é aplicado anexando a esta força molecular obtemos a perturbação externa. A perturbação externa pode ser uniforme (homogênea) ou anisotrópica (inhomogênea). Pode ser muito forte ou muito fraca, dependendo da intensidade do campo externo e da força molecular, podendo ser

$$F^{\text{mol}} > F_e \quad , \quad F^{\text{m}} < F_e$$

ou

$$F^{\text{mol}} \ll F_e \quad , \quad F^{\text{m}} \gg F_e \quad \text{ou} \quad F^{\text{m}} \approx F_e$$

$$\vec{F}_e = q \vec{E}_{\text{exter.}} \quad (q = \text{carga ejetiva})$$

Ex. campo externo

$$\vec{F}_e = \vec{F}_e = \text{devido ao campo externo}$$

As matrizes que representam os operadores do Hamiltoniano são:

$$\begin{aligned}
 H^{JT} &= -\frac{1}{2}\Omega \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 \vec{F}_e \cdot \vec{Q}_3 &= \begin{pmatrix} \frac{F^m}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -F^m & 0 \\ 0 & 0 & F^m \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\
 H^{\text{molécula}} &= \begin{pmatrix} \frac{F^m}{2} & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & -F^m & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{F^m}{2} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{1.43}$$

na direção da simetria, e substituindo na eq.(1.42) se obtém (1.43).

Notamos que este Hamiltoniano é devido ao campo cristalino, tendo a propriedade de descrever um sistema e representando as interações devidas ao campo cristalino sem perturbação externa. Também é de notar-se que não foi colocada a parte cinética da rede e vamos supô-la igual a zero. As vibrações cristalinas aparecem unicamente relacionadas com a aproximação semi-clássica do tunelamento e estão representadas por transições quânticas de espaçamento $\hbar\omega$, como foi visto na eq. (1.36) para estados vibracionais (1.35) e (1.19).

Por outro lado, vemos que a energia do estado fundamental dependerá da temperatura inicial para uma dada simetria e esta simetria deve relacionar-se com a base correta desta representação.

Na simetria tetragonal serão usadas as coordenadas de Van Vleck, coordenadas cilíndricas $Q_3 = \rho \cos\theta$ e $Q_2 = \rho \sin\theta$ e $\langle \rho \rangle = 1$. Aqui se usará $\langle \rho \rangle = 1$ para fins de normalização não obstante este $\langle \rho \rangle \neq 1$ poderia representar as coordenadas do centro de massa da molécula e variando com a distância, temperatura, frequência, etc.

A simetria cilíndrica nos dá a possibilidade de tratar este Hamiltoniano (1.29) na forma que foi construído é tal que sobre a perturbação tenhamos unicamente uma direção privilegiada, devido às direções do campo externo dependendo, desta forma, só de uma coordenada (ou uma direção).

O tratamento num sólido só pode ser considerado como uma solução quântica da equação $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ e conhecidos todos os autovalores para todas as células consideradas independentes, dar um tratamento estatístico que descreva em média o sistema considerado com as condições de fronteira desejada.

30
CAPÍTULO II

Solução Exata do Hamiltoniano para Sistemas Conservativos e Consi-
derando a Simetria dos Materiais

Escreveremos a equação de Schrödinger em coordenadas po-
lares:

$$\nabla^2 \psi_x(x,y,z) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{c^2}{r} \right) \psi_x(x,y,z) = 0 \quad (2.1)$$

na transformação de coordenadas \bar{e} diferente;

$$\begin{aligned} \text{a) } & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_x(r,\theta,\phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \psi_x(r,\theta,\phi)}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi_x(r,\theta,\phi)}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi_x(r,\theta,\phi) = 0 \end{aligned}$$

onde se observa que:

$$\psi_x(x,y,z) = \psi_x(r,\theta,\phi) \quad (2.2)$$

que \bar{e} é a mesma função de posição. Escreveremos o Hamiltoniano em po-
lares

$$H = \frac{1}{2\mu} \left\{ p_r^2 + \frac{1}{r} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} p_\phi^2 \right\} - \frac{e^2}{r}$$

$$p_r = (h/2\pi i) \frac{\partial}{\partial r} ; \quad p_\theta = \left(\frac{h}{2\pi i} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} , \quad p_\phi = (h/2\pi i) \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.3)$$

Colocando na eq. (2.1)

$$\begin{aligned} \text{b) } & \frac{\partial^2 \psi_r(r,\theta,\phi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi_r(r,\theta,\phi)}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi_r(r,\theta,\phi)}{\partial \phi^2} \\ & + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi_r(r,\theta,\phi) = 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

A dificuldade está na diferença de ψ_x e ψ_r transformada

$$\iiint \psi_x \psi_x^* dx dy dz = \iiint \psi_x \psi_x^* r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1 \quad (2.5)$$

de acordo com Dirac (9)

$$\psi_r \psi_r^* dr d\theta d\phi = 1$$

$$\psi_x = (r^2 \text{sen}\theta)^{-1/2} \psi_r ; \psi_x \alpha \psi_r \quad (2.6)$$

É evidente que o Hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2\mu} \left\{ p_\theta^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 + \frac{p_\phi^e}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \right\} - \frac{e^2}{r}$$

não é o correto. Se substituirmos $\psi_x = (\gamma^2 \text{sen}\theta) \psi_r^{-1/2}$ em

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_x(r, \theta, \phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen}\theta \frac{\partial \psi_x(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial \phi^2} (\gamma, \theta, \phi) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi_x (\gamma, \theta, \phi) = 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

ficará diferente da equação (a). Esta diferença deve-se a:

$$p_r^2 = r^{-1} p_r r p_r r^{-1} p_r r^2 p_r r^{-1}, \text{ etc} \quad (2.8)$$

que não são equivalentes, p_r não comuta com r .

Concluimos que uma transformação implica em transformar o sistema que atua sobre as coordenadas e também o espaço todo, equivalendo escrever o próprio Jacobiano de transformação para cada simetria. Cada simetria dará a correta transformação desejada.

Hamiltoniano para Sistemas Conservativos

Segundo Podolsky um sistema de N partículas deve escrever-se

$$H = \sum_{k=1}^{k=N} T_k(q_k, p_k) + V(q_{11} q_{21} \dots q_n; q_{12} \dots q_n^N) \quad (2.9)$$

onde a energia cinética de uma partícula no estado k é função das

coordenadas e dos momentos $q_{1k} \dots q_{nk} \dots p_{1k} \dots p_{nk}$, $T_k(q_k, p_k)$.

A energia potencial não é função dos momentos e é idêntica à parte clássica. A extensão a sistemas de mais de uma partícula envolve unicamente uma soma.

Para simplificar suponhamos que temos uma única partícula movendo-se no estado k .

A equação de Schrödinger é para n graus de liberdade

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x_2^2} + \dots + \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x_n^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - U_x) \psi_x = 0$$

ψ_x é suposta normalizada tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi_x \psi_x^* dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1 \quad (2.10)$$

Para uma transformação de coordenadas $U_1 U_2 \dots U_n$ está caracterizada pelos coeficientes q_{rs} , no qual a expressão do quadrado é em termos u 's:

$$ds^2 = g_{11} du_1^2 + 2g_{1d} du_1 du_2 \dots g_{22} du_2^2 + 2g_{23} du_2 du_3 \dots g_{nn} du_n^2 \quad (2.11)$$

que é usualmente conhecido como Jacobiano da transformação.

$$g = \begin{pmatrix} g_{11} & q_{12} & q_{13} & q_{1n} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} & q_{2n} \\ g_{n.1} & q_{n.2} & q_{n.3} & q_{n.n} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

g é o determinante dos coeficientes g_{ij} .

A forma correta para equação para H é:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \sum_{r=1}^{n=r} \sum_{s=1}^{s=n} g^{-1/4} p_r g^{1/4} g^{rs} p_s g^{-1/4} + \hat{U} \quad (2.13)$$

Classicamente independe da ordem de fatores e pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \sum_{r=1}^{r=n} \sum_{s=1}^{s=r} g^{rs} p_x p_s + \hat{U} \quad (2.14)$$

$$\psi_x(x_1 x_2 \dots x_3) = \psi_r(u_1 u_2 \dots u_n)$$

A forma de transformação segundo Murnaghan

$$\sum_{r=1}^{r=n} \sum_{s=1}^{s=n} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial u_r} (g^{1/2} g^{rs} \frac{\partial \psi_x}{\partial u_s}) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - U_n) \psi_x = 0 \quad (2.15)$$

e

$$\int \dots \int \psi_x \psi_x^* g^{1/2} du_1 du_2 \dots du_n = 1$$

é coerente, segundo Dirac. Deve normalizar-se

$$\int \int \dots \int \psi_x \psi_x^* g^{1/2} du_1 \dots du_n = \int \dots \int \psi_u \psi_u du_1 du_2 \dots du_n$$

$$\psi_x = g^{-1/4} \psi_u \quad (2.16)$$

que substituindo em:

$$\begin{aligned} & \sum_{r=1}^{r=n} \sum_{s=1}^{s=n} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial u_r} (g^{1/2} g^{rs} \frac{\partial \psi_x}{\partial u_s}) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - U_n) \psi_x \\ &= \frac{1}{2\mu} \sum_{r=1}^{r=n} \sum_{s=1}^{s=n} g^{-1/4} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial u_r} (g^{1/2} g^{rs} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial u_s} g^{-1/4} \psi_u) + \\ & \quad + U_u \psi_u - E \psi_u = 0 \end{aligned}$$

obtendo para H na forma correta. Substituindo o operador diferencial por:

$$\psi_u e(h/2 i) \frac{\partial}{\partial u}$$

obtemos

$$H = \frac{1}{2\mu} \sum_{r=1}^{r=n} \sum_{s=1}^{s=n} g^{-1/4} p_r g^{1/2} g^{rs} p_s g^{-1/4} + U \quad (2.17)$$

Aplicando o resultado a um sistema de duas partículas

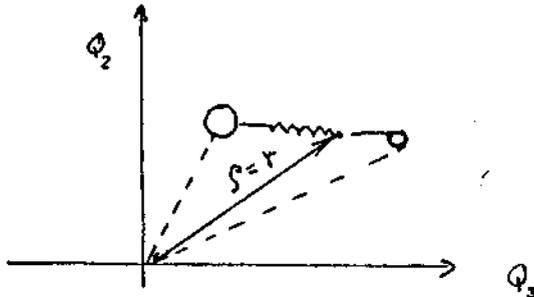


Figura 1

temos $U_1 = r$; $U_2 = \theta$; $g_{11}=1$; $g_{22} = r^2$; $g_{12} = g_{21} = 0$

$n = 2$; $g = r^2$; $g^{11}=1$ e $g^{22} = \frac{1}{r^2}$

Usando-se a equação acima, conclue-se que o operador H é

$$H = \frac{1}{2\mu} r^{-1/2} (p_1 r p_1 r^{-1/2} + p_2 r r^{-2} p_2 r^{-1/2}) + U$$

$$H\psi = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 r^{-1/2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} r^{-1/2} + \frac{\partial}{\partial r} r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} r^{-1/2}\right) \psi + U\psi$$

$$= \frac{1}{2\mu} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{1}{4} r^{-1} \psi + r^{-2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi\right) + U\psi$$

$$= \frac{1}{2\mu} \left\{ \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r^{-2} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \theta}\right)^2 - \frac{h^2}{16\pi^2} r^{-2} \right\} \psi + U\psi$$

$$= \frac{1}{2\mu} \left\{ p_r^2 + r^{-2} (p_\theta^2 - \frac{h^2}{16\pi^2}) \right\} \psi + U\psi$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left\{ p_r^2 + r^{-2} (p_\theta^2 - \frac{h^2}{16\pi^2}) \right\} + \hat{U} \quad (2.19)$$

(8) (9)

Utilizaremos o resultado de Podolsky para resolver nosso sistema em coordenadas polares.

$$Q_3 = \rho \cos \theta$$

$$Q_2 = \rho \sin \theta$$

A dependência temporal está implícita em θ , isto é, podemos escrever:

$$Q_3 = \rho \cos(\omega t + \beta) \quad \text{e} \quad Q_2 = \rho \sin(\omega t + \beta) \quad (2.19)$$

β depende das condições iniciais e da polarização respectiva. Da equação (2.21) e (2.22) temos:

$$Q_+ = (Q_3 + iQ_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{operadores})$$

$$Q_- = (Q_3 - iQ_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$[Q^+ Q^-] = [Q_3 + iQ_2, Q_3 - iQ_2] \quad \& \quad Q_2^2 + Q_3^2 = \rho_0^2$$

normalizadas ao valor médio $\langle \rho_0^2 \rangle = 1$

$$[Q^+, Q^+] = 0 = [Q^-, Q^-] = 0 \quad (2.20)$$

O momento angular se conserva de (1.18) e de acordo com a definição clássica

$$Q^+ = \rho \cos(\omega t + \beta) + i \rho \sin(\omega t + \beta)$$

$$= \rho(r) e^{i(\omega t + \beta)} = \rho(r_0) e^{i(\omega t + \beta)}$$

$$\frac{dQ^+}{dt} = \dot{Q}^+ = \rho(r_0) e^{i(\omega t + \beta)} (i\omega)$$

$$Q^- = \rho(r_0) e^{-i(\omega t + \beta)}$$

(2.21)

$$\frac{dQ^-}{dt} = \dot{Q}^- = \rho(r_0) e^{-i(\omega t + \beta)} (-i\omega)$$

$L = \text{momento angular} = P_\theta =$

$$= \mu \left[Q^+ \dot{Q}^- - Q^- \dot{Q}^+ \right] = \mu \left[-\rho_0 e^{i(\omega t + \beta)} i \omega \rho_0 e^{-i(\omega t + \beta)} + \rho_0 i \omega \rho_0 e^{-i(\omega t + \beta)} e^{i(\omega t + \beta)} \right]$$

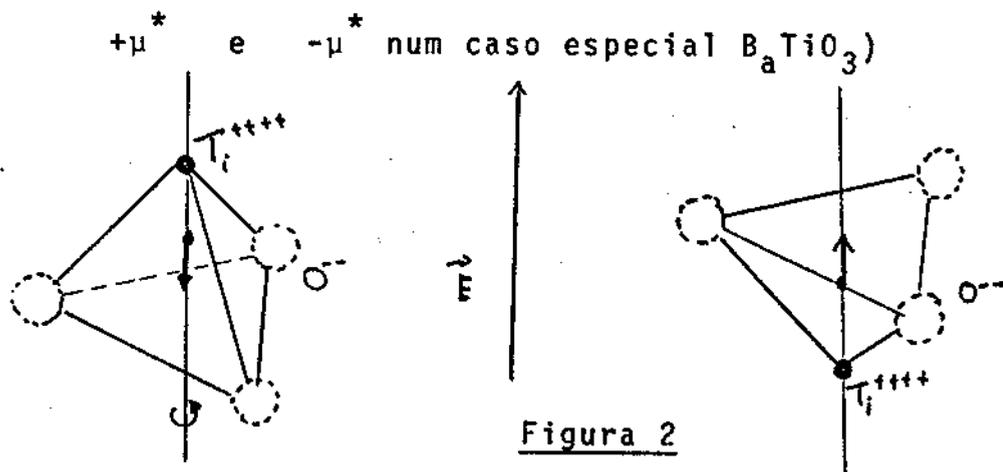
$$= \left[-i \omega \rho_0^2 \mu \right] \left[Q_0^+ Q_0^- + Q_0^- Q_0^+ \right] \left[= (-i \omega) \mu \rho_0^2 \left[Q_0^+, Q_0^- \right] ; \left[Q_0^+, Q_0^- \right] = i \right] \quad (2.22)$$

$$L = P_\theta = (-i \omega) \rho_0^2 \mu = L = -\mu i \omega \rho_0^2 = \mu \omega \rho_0^2$$

onde μ = massa reduzida.

Verificamos que em coordenadas polares acontece a mesma coisa que com a molécula triatômica. Existe um centro de massa que se translada e gira com $P_\theta = \text{constante}$.

Agora vemos que quando aplicamos um campo externo a um sólido \bar{s} existirão duas orientações preferenciais com o campo aplicado, tendo um momento efetivo.



Existem dois estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$ que correspondem a Q^+ e Q^- quando aplicamos o campo externo.

Fixamos uma coordenada Q_1 (do modo A) de modo que sua massa seja muito pesada tal $M \rightarrow \infty$.

Cada célula do $BaTiO_3$ tem cinco átomos, três de oxigênio um de bário e um de titânio. O caso é análogo e podemos pensar como se fosse o caso da molécula de amônia, o titânio vibra "tunelando", e alternando-se com o oxigênio, sendo expulso pelo bário com poten -

cial repulsivo, isto é, existem forças de repulsão e atração e sendo a maior contribuição nesta direção.

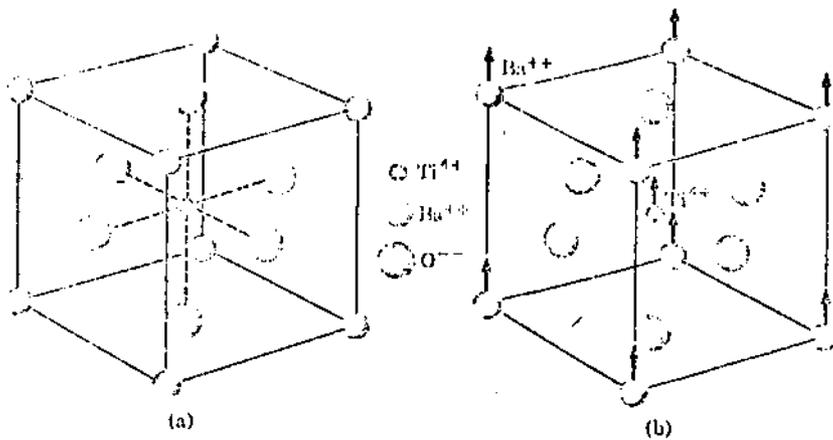


Figura 3

Tipo Perovskita (Titânio de Barium)

Começaremos com uma solução mais simples. Primeiramente utilizaremos o potencial estático

$$V(\rho\theta) = -(A)\rho + \frac{1}{2}M\omega^2\rho^2 + A_3\rho^3 \cos 3\theta \quad (2.33)$$

Aplicamos o operador de rotação R dado por (1.6)

$$R V(\rho, \theta) = -(A)\rho + \frac{1}{2}M\omega^2\rho^2 + A_3\rho^3 e^{i(3\theta + \frac{2\pi\nu_\alpha}{3})}$$

$$R = \exp(2\pi i \nu_\alpha / 3) \quad \nu_\alpha = 0 \pm 1$$

A e A_3 são termos Jahn-Teller na simetria tetragonal (ver apêndice E) M é a massa reduzida.

$$R_\alpha V = V^+(\rho\theta) = -(A)\rho + \frac{1}{2}M\omega^2\rho^2 + A_3\rho^3 \cos(3\theta + \frac{2\pi}{3})$$

$$R_\alpha V = V^-(\rho\theta) = -(A)\rho + \frac{1}{2}M\omega^2\rho^2 + A_3\rho^3 \cos(3\theta - \frac{2\pi}{3})$$

como $V(\rho\theta)$ é real $(V^+)^* = V^-$ $(V^-)^* = V^+$; $Q^+ = Q^-$ (2.33)

Este potencial depende unicamente da coordenada eletrôni-

nica; utilizamos o Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (P_r^2 + r^{-2} (P_\theta^2 - \frac{\hbar^2}{16\pi^2})) + \hat{U} \quad (2.38)$$

$P_r \equiv 0$ não tem translação o núcleo .

Substituindo $P_\theta^2 = \mu^2 \omega^2 \rho_0^4$ da eq. (2.21)

$$\hat{H} = \frac{(P_\theta^2 - \frac{1}{4})}{2\mu\rho^2} + \hat{U} \quad (\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1)$$

$$\hat{H} = \frac{(\mu^2 \omega^2 \rho_0^4 - \frac{1}{4})}{2\mu\rho_0^2} + \hat{U} = \frac{u}{2\rho_0^2} (\omega\rho_0^2) - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} + \hat{U}$$

$$\hat{H} = \frac{u}{2} (\omega\rho)^2 - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} + \hat{U}; \text{ com } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\hat{H} = \left[\frac{u}{2} (\omega\rho_0)^2 - \frac{\hbar^2}{32\mu\pi^2 \rho_0^2} \right] I + \hat{U}$$

$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ para um espaço 2 x 2

escrevemos

$$\hat{U} = \sum_j v_j \begin{pmatrix} 0 & Q_j^+ \\ Q_j^- & 0 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Os elementos diagonais no potencial de acoplamento estão relacionados com as condições iniciais.

Vejamos como faremos a transformação que descreva nosso sistema físico e que deixe invariante nosso Hamiltoniano.

Utilizamos as matrizes de mudança de base como se fosse um corpo rívido elementar. ⁽²⁵⁾

$$W = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\phi}{2}} & i e^{+i\phi/2} \\ e^{-i\phi/2} & -i e^{-i\phi/2} \end{pmatrix}$$

$$W^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & e^{-i\phi/2} \\ i e^{i\phi/2} & -i e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Aplicamos $W^+ U W$, ficando:

$$W^+ U W = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} & e^{-i\phi/2} \\ i e^{i\phi/2} & -i e^{i\phi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & v_{j+}^{Q^+} \\ v_{j-}^{Q^-} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\phi/2} & i e^{i\phi/2} \\ e^{-i\phi/2} & -i e^{-i\phi/2} \end{pmatrix}$$

$$\text{onde } Q^+ = (Q_3 + i Q_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad ; \quad Q^- = (Q_3 - i Q_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$W^+ U W = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} v_{j-}^{Q^-} + v_{j+}^{Q^+} & 0 \\ 0 & v_{-}^{Q^-} + v_{+}^{Q^+} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Assim ficará este operador

$$\tilde{H} = \left[\frac{u}{2} \left[\omega \rho_0 \right]^2 - \frac{\hbar^2}{8\mu \rho_0^2} \right] I + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} v_{j-}^{Q^-} + v_{j+}^{Q^+} & 0 \\ 0 & v_{-}^{Q^-} + v_{+}^{Q^+} \end{pmatrix}$$

Este Hamiltoniano acrescenta resultados muito importantes. Primeiramente dá a informação sobre o centro de massa, e solução exata para um problema bidimensional, incluindo a energia cinética da rede e a conservação do momento angular para sistemas conservativos; dá informação sobre frequência inicial da rede. Pode aplicar-se a todo sistema conservativo a teoria estatística conhecida representando uma situação real, sendo a energia no nível fundamental.

$$E_0 = \frac{u}{2} (\omega \rho_0)^2 - \frac{1}{8\mu \rho_0^2} \quad \text{com } \hbar = 1$$

resultado muito importante e novo para um sólido onde temos conservação de energia.

A frequência pode ser somada ou integrada em valores médios e dar informação que se deseja. Este Hamiltoniano inclui a simetria e é solução auto-consistente com a teoria molecular apresentando uma situação física real.

SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO CONSERVATIVO COM PERTURBAÇÃO EXTERNA

Da equação: $\hat{H}\psi = E\psi$

$$\left(\left(\frac{\mu}{2} (\omega \rho_0)^2 - \frac{\hbar}{8\mu\rho_0^2} \right) 1 + \frac{1}{2} (V_- Q_- + V_+ Q_+) \right) \psi = E\psi \quad (2.41)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad \left(1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right)$$

$\mu = \bar{e}$ a massa reduzida

Temos desta equação dois níveis degenerados os quais podem ser escritos na forma:

$$|\psi\rangle = C^+ |+\rangle + C^- |-\rangle \quad (2.42)$$

$$C^+ = \langle + | \psi \rangle$$

$$C^- = \langle - | \psi \rangle$$

as equações da evolução temporal são:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dC^+}{dt} = H_{11} C^+ \\ i\hbar \frac{dC^-}{dt} = H_{22} C^- \end{cases} \rightarrow \begin{cases} C^+ = a e^{-i \frac{H_{11} t}{\hbar}} \\ C^- = b e^{-i \frac{H_{22} t}{\hbar}} \end{cases} \quad (2.43)$$

com $\hbar = 1$

$$C^+ = a e^{-i H_{11} t} \quad e \quad C^- = b e^{-i H_{22} t}$$

Para a direção Q_3 e Q_2 podemos ter a combinação linear de
 finida tal que:

$$\begin{aligned} Q_0^+ &= (Q_3 + i Q_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ Q_0^- &= (Q_3 - i Q_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{direção } Q_3 \\ \text{direção } Q_2 \end{array} \quad (2.44)$$

e

$$\begin{aligned} Q_0^+ &= Q_2 + i Q_3 \\ Q_0^- &= Q_2 - i Q_3 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{direção } Q_2 \\ \text{direção } Q_3 \end{array}$$

e que cumpra a condição de comutação,

$$|Q_0^+, Q_0^-| = i \quad ; \quad (Q_2, Q_3) = 1 \quad ; \quad |Q^+, Q^+| = |Q^-, Q^-| = 0$$

Na expansão do potencial para forças moleculares V_- e V_+
 são definidos por:

$$V_- = \frac{\partial V}{\partial x_j} \quad (\text{derivada do potencial com respeito aos elétrons});$$

$$V_+ = \frac{\partial V}{\partial Q_j} \quad (\text{derivada do potencial com respeito aos nucleons}).$$

Numa configuração estável $V_- = V_+ = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \lambda$ (um deslocamento
 qualquer) podemos dizer que:

$$\frac{1}{2}(V_- Q_0^- + V_+ Q_0^+) = \frac{\partial V}{\partial \lambda_j} Q_j = F_j^m \quad (\text{campo molecular}) \quad (2.45)$$

valores definidos com F_2^m e F_3^m .

Assim este Hamiltoniano na base diagonal \bar{e}

$$\left[\frac{\mu}{2} (\omega \rho_0)^2 - \frac{\hbar}{8\mu\rho_0^2} \right] I + \begin{pmatrix} F_j^m & 0 \\ 0 & F_j^m \end{pmatrix} = \bar{H} \quad (2.46)$$

tem dois auto-valores iguais

$$F_2^m = v_{oxy} Q_2 \quad e \quad F_3^m = v_{oz} Q_3 \quad , \quad \text{onde}$$

\hat{Q}_2 e \hat{Q}_3 são operadores definidos anteriormente na eq. (2.18).

Chamemos

$$E_0 = \frac{\mu\rho_0^2}{2} \omega^2 - \frac{\hbar}{8\mu\rho_0^2} \quad (2.47)$$

e

$$\mu\rho_0^2 = I_m$$

momento de inércia da molécula

$$\hat{H} = \left(\frac{I_m \omega^2}{2} - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} \right) 1 + \begin{pmatrix} F_j^m & 0 \\ 0 & F_j^m \end{pmatrix} \quad (\kappa = 1)$$

Este Hamiltoniano sem perturbação externa \bar{e}

$$\hat{H} = \left(\frac{I_m \omega^2}{2} - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} + F_j^m \right) 1 = (E_0 + F_j^m) 1 \quad (2,48)$$

1 = matriz unitária (2 x 2) e

F^m = campo de dipolos permanentes.

Vejamos o que acontece com a perturbação do campo externo.

No Hamiltoniano sem perturbação externa existe um momento de inércia definido por $I_m = \mu\rho_0^2$ que é muito importante, pois com a perturbação do campo externo terá precessão ao redor do centro de massa, de modo que os auto-valores possam ser escritos

$$H_{11} = E_0 + F_j^m$$

$$H_{22} = E_0 - F_j^m$$

para direção acima ou abaixo, de acordo com a direção do campo. Com a perturbação externa temos:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\lambda & H_{21} \\ H_{12} & H_{22}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{21} = H_{12} = \vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_{\text{Local}}^i \quad (2.49)$$

$E_{\text{Local}}^{\text{ext}}$ = campo local devido a excitações externas

$$(H_{11}-\lambda)(H_{22}-\lambda) - H_{12}H_{21} = 0$$

$$H_{11}H_{22} - H_{11}\lambda - H_{12}H_{21} = 0$$

$$\lambda^2 - (H_{11}+H_{22})\lambda - H_{12}H_{21} + H_{11}H_{22} = 0$$

$$\lambda_{12} = \left(\frac{H_{11}+H_{22}}{2} \right) \pm \sqrt{\frac{(H_{11}+H_{22})^2}{4} - (H_{12}H_{21} - H_{11}H_{22})} \quad (2.49')$$

$$H_{11} = E_0 + F_j^m$$

$$H_{22} = E_0 - F_j^m$$

$$\rightarrow H_{11}H_{22} = E_0^2 - (F_j^m)^2$$

$$H_{12} = H_{21} = \vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_L$$

Substituímos na equação (2.49')

$$\lambda_{12} = E_0 \pm \sqrt{E_0^2 - (\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_L)^2 - (E_0^2 - (F_j^m)^2)} \quad (2.49'')$$

$$= E_0 \pm \sqrt{E_0^2 - E_0^2 + (F_j^m)^2 + (\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_L)^2}$$

$$\lambda_{12} = E_0 \pm \sqrt{(F_j^m)^2 + (\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_L)^2}$$

$\vec{\mu}^*$ = momento efetivo.

Estes auto-valores são excelentes não tendo tunelamento, unicamente aparecem o campo intrínseco nos materiais, as frequências naturais de vibração; não existe tunelamento no mesmo nível.⁽¹⁵⁾

No nível fundamental aparecem as distâncias ao centro de massa da molécula, as frequências naturais da rede cristalina, nos dá uma informação mais completa da qual se pode partir nas experiências.

$$\text{Como definimos } F_j^m = \frac{\partial V}{\partial \lambda_j} Q_j$$

Q_j = é um operador adimensional;

$\frac{\partial V}{\partial \lambda_j}$ = energia potencial de interação.

A existência de dipolos permanentes implica na existência destas interações que são iguais numa configuração estável,

$$\left[\frac{\partial V}{\partial x_i} = \frac{\partial V}{\partial Q_j} \right] \quad \text{ou} \quad F_j^m = F_i^m$$

quer dizer que o campo age sobre os elétrons e igual e contrário ao dos nucleons.

Esta força pode ser maior ou menor que um campo externo, notando-se a existência de polarização espontânea no meio se

$$F_i^m \gg F_i^{\text{externa}}$$

A matriz densidade será ρ_{ω}^2 e nos dará a distribuição de frequência.

Assim podemos escrever o Hamiltoniano em função das frequências de vibração da rede das frequências devido a excitações externas e das distâncias ao centro de massa da molécula. O campo que faz separa os níveis dando contribuição de forma contínua sobre excitação externa.

$$\hat{H}_0 = \left(\frac{I_m \omega^2}{2} - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} \pm \sqrt{(\omega)^2 + (\vec{\mu} \cdot \vec{E}_L)^2} \right) \quad (2.50)$$

definimos,

$$\omega_j = \frac{V}{\partial \lambda_j} Q_j = F_j^m \equiv \hbar \omega \quad \hbar = 1$$

$$\vec{\mu} = q \cdot Q_j^{\text{min.}}$$

$$\vec{E}_L = \frac{\partial V_E}{\partial \lambda_j} \quad (\text{campo devido a excitações externas})$$

V = potencial

$$qV = \text{energia potencial} \quad ; \quad -q \frac{\partial V}{\partial \lambda_E} = \frac{\partial V}{\partial \lambda_E}$$

$$\vec{\mu} \cdot \vec{E} = q \frac{\partial V}{\partial \lambda_E} Q_j = - \frac{\partial V}{\partial \lambda_E} Q_j = F_j^m(E) = \omega_L \quad (2.51)$$

que são as contribuições de excitações externas; assim ficará para $\omega_L = 0$

$$\hat{H}_0 = \frac{I_m}{2} \omega^2 - \frac{1}{8\mu\rho_0^2} \pm \omega$$

$\omega_L = \text{excitações externas} = 0.$

Completamos o quadrado no Hamiltoniano e temos

$$\hat{H}_0 = \frac{I_m}{2} \left[\left(\omega^2 \pm \frac{2\omega}{I_m} - \frac{1}{4\mu\rho_0^2 I_m} \right) \right] \quad (2.52)$$

Considerando que o espaço considerado é o espaço das fases de modo que a variação do centro de massa seja muito pequena, de modo que seja possível manter esta variação uniforme para as frequências naturais de um sólido, temos

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{\sum_{i=-\omega}^{\infty} e^{-\frac{I_m}{2KT}(\omega_i - \omega_{i0})^2} (\omega_i - \omega_{i0})^2}{\sum_{i=-\omega}^{\infty} e^{-\frac{I_m}{2KT}(\omega_i - \omega_{i0})^2}} \quad (2.53)$$

pode ser integrada num sólido com espectro contínuo

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = - \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma(\omega - \omega_0)^2} d\omega \quad (\gamma = \frac{I_m}{2kT})$$

Integrando

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = - \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} = \frac{1}{2\gamma} = \frac{K_B T}{I_m}$$

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{K_B T}{I_m}} \quad (2.54)$$

Frequência natural de vibração no nível fundamental para ferroelétricos.

A frequência de vibração da rede com excitação externa e conservação da energia pode escrever-se:

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{K_B T}{I_m}} \sqrt{\frac{K_B T}{\mu \rho^2}}$$

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{K_B T}{\mu}}$$

ρ_0 = distância ao centro de massa

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{K_B T}{I_m}}$$

Dimensão de K_B = joule/ $K_{el}v$

$$I_m = \mu \rho_0^2$$

K = constante elástica e \bar{e} joule / cm^2

$$\rightarrow \sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

significa uma força armônica atuando dentro da rede para estes modos normais vibracionais.

Este resultado é também novo para um sólido onde definimos desta forma a frequência de vibração sobre excitações externas

$$\sqrt{\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{K_B T}{I_m}} = \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{K_B T}{\mu}}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\mu \rho_0^2}$$

dependendo do momento de inércia para ρ_0 muito grande $\omega_0 \sim 0$ para

$$\rho_0 \approx 0 \rightarrow \omega_0 \rightarrow \infty$$

com a excitação do campo externo ω_0 terá variação, tendo seu máximo valor nos pontos de maior contribuição dos picos e tendo uma precessão em torno do eixo de simetria considerado.

CAPÍTULO III

INTRODUÇÃO

O tratamento estatístico de um sistema físico pode ser estudado de diversas formas: primeiro, sobre a perturbação externa e sem perturbação, sō com campo interno; segundo, este sistema pode ser considerado como um todo ou como um subsistema. Quando falamos em subsistema devemos especificar a que subsistema nos referimos e que condições de contorno deve satisfazer.

Um subsistema pode ser um pacote de onda, pode ser uma partícula ou ion num determinado estado (k) ou um elētron numa caixa, uma cēlula unitária.

Para descrever este subsistema precisamos conhecer uma mētrica onde possamos conhecer o comportamento das equações de Hamilton e solucionar a equação de Schrödinger $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$, para cada subsistema e calcular os auto-valores de $H\psi = E\psi$. Para isso precisamos de auto-valores normalizados e de operadores que diagonalizem o Hamiltoniano, neste trabalho se possa fazer uma diagonalização para achar os auto-valores de \hat{H} ; para cada estado da cēlula considerada, conhecidos os auto-valores, daremos um tratamento estatístico para as cēlulas consideradas independentes. Sobre perturbação um sōlido pode ser considerado como composto de N cēlulas iguais e com a mesma probabilidade de acontecimento para todas as cēlulas; as ũnicas forças que atuarão sō as que se encontram como primeiro vizinho pois os segundos e terceiros etc. sō terāo sua ação atravēs do primeiro vizinho, isto ē, teremos um potencial de interaçāo independente para cada cēlula e iguais dando independēncia probabilística para todas que nāo sōo mais que a prōpria aproximação do campo molecular (FMA).

Sāo muitas as tēcnicas usadas para ferroeletricos precedi

das de uma sêrie de propriedades bem sucedidas ou não. No entanto o comportamento estatístico quase sempre descreve algumas propriedades termodinâmicas que em primeira aproximação sempre deram resultado; isto não quer dizer que seja o certo já que com estas aproximações eliminaremos termos anarmônicos que podem ser mais importantes que os primeiros e por outro lado é um problema de muitos corpos onde não conhecemos as interações e não podemos arguir nada sobre a ação de forças externas, dependendo da temperatura.

Tanto o campo local como a energia potencial são expressas complicadamente para cada simetria mudam, de modo que a teoria não pode predizer que forma tem o potencial para esta matéria, só a experiência poderá dizer que forma tem estas interações.

Cada partícula se encontra num dado potencial e soluções dependem do número de partícula e da simetria considerada ou do espaço considerado nesta transformação; assim tanto os auto-valores ψ como o elemento de volume no espaço considerado devem transformar-se de modo a poder normalizar os auto-estados na base considerada desta forma teremos uma excelente solução para cada célula. Desse modo o peso estatístico descreve as propriedades sendo definido por: ⁽²⁶⁾

$$P_{ij} = \frac{\langle \psi_j | \rho | \psi_i \rangle}{\sum_j \langle \psi_j | \rho | \psi_j \rangle} = \frac{\rho_{ij}}{\sum_j \rho_{ij}} = \frac{\rho_{ij}}{T_{yp}}$$

T_{yp} = traço da matriz densidade;

P_{ij} = peso estatístico descrito em subsistema.

A média de um operador se escreve de acordo com a estatística

$$\langle \theta \rangle = \frac{\sum_{ip} \langle \psi_i | \theta | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \rho | \psi_i \rangle}{\sum_i \langle \psi_i | \rho | \psi_i \rangle}$$

$$\sum_i \langle \psi_i | \rho | \psi_i \rangle = Z \text{ é função de partição}$$

$$= \sum_{ip} \langle \psi_i | \theta | \psi_p \rangle P_{ip}$$

Notamos que esta média é feita primeiramente sobre os estados (média quântica) e sobre esta média, a média estatística.

Para calcular ρ_{ij} precisamos conhecer o Hamiltoniano \hat{H} .

$$\rho_{ij} = \langle \psi_j | e^{-\beta H} | \psi_i \rangle =$$

$$= e^{-\beta E_i} \langle \psi_j | \psi_i \rangle \text{ para } i=j \text{ e auto-estados,}$$

onde E_i são os auto-valores do Hamiltoniano e

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \text{ (} K_B = \text{constante de Boltzmann e}$$

$T =$ temperatura absoluta)

Se os auto-estados ψ não são ortonormais teremos um termo de normalização que em média não modifica o peso estatístico.

Tendo as médias dos estados para o operador \hat{H} procedemos ao cálculo dos auto-valores diagonalizando os Hamiltonianos, encontrando-se os auto-valores (ver Apêndices A e B). Obtemos a função de partição em duas direções Q_2 e Q_3 .

(Seção A)

Propriedades Termodinâmicas

Cálculo da Função Partição

Para a Direção Q_2 e Campo Externo F_2^m Aqui F_2^m é a força molecular $F_2^m = V_{20} \langle Q_2 \rangle$

Função de partição é a soma das probabilidades dos autovalores na direção correspondente; são diferentes para Q_2 e Q_3 . Aqui as forças são também diferentes $\vec{F}_2 \neq \vec{F}_3$ para cada célula.

$$Z_2 = e^{+\frac{\beta}{2} \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2}} + e^{-\frac{\beta}{2} \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2}} \quad (3.1)$$

Ver Apêndice A.

A média de:

$$\langle Q_2 \rangle = (\beta F_2^m) = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta F_2^m)} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial (\beta F_2^m)} = \left[e^{+\frac{\beta}{2} \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2}} + e^{-\frac{\beta}{2} \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2}} \right] \frac{3F_2^m}{[3(F_2^m)^2 + \Omega^2]^{1/2}} \quad (3.3)$$

$$\langle Q_2 \rangle = \frac{3F_2^m}{[3(F_2^m)^2 + \Omega^2]^{1/2}} \tan h \beta \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2}$$

para $\Omega \ll U_{20}$

$$\langle Q_2 \rangle = \tan h \beta \sqrt{3(F_2^m)^2} = \tan h \beta \sqrt{3(F_2^m)^2} \quad (3.4)$$

A polarização espontânea é

$$P_s = N\mu \langle Q_2 \rangle = N\mu \tan (h\beta \sqrt{3(F_2^m)^2}) \quad (3.5)$$

$$P_s = N\mu \tanh(\beta \sqrt{3(F_2^m)^2}) = N\mu \tanh \beta F_2^m \sqrt{3}$$

$$P_s = N\mu \langle Q_2 \rangle = N\mu \tanh \beta \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2} \quad (3.6)$$

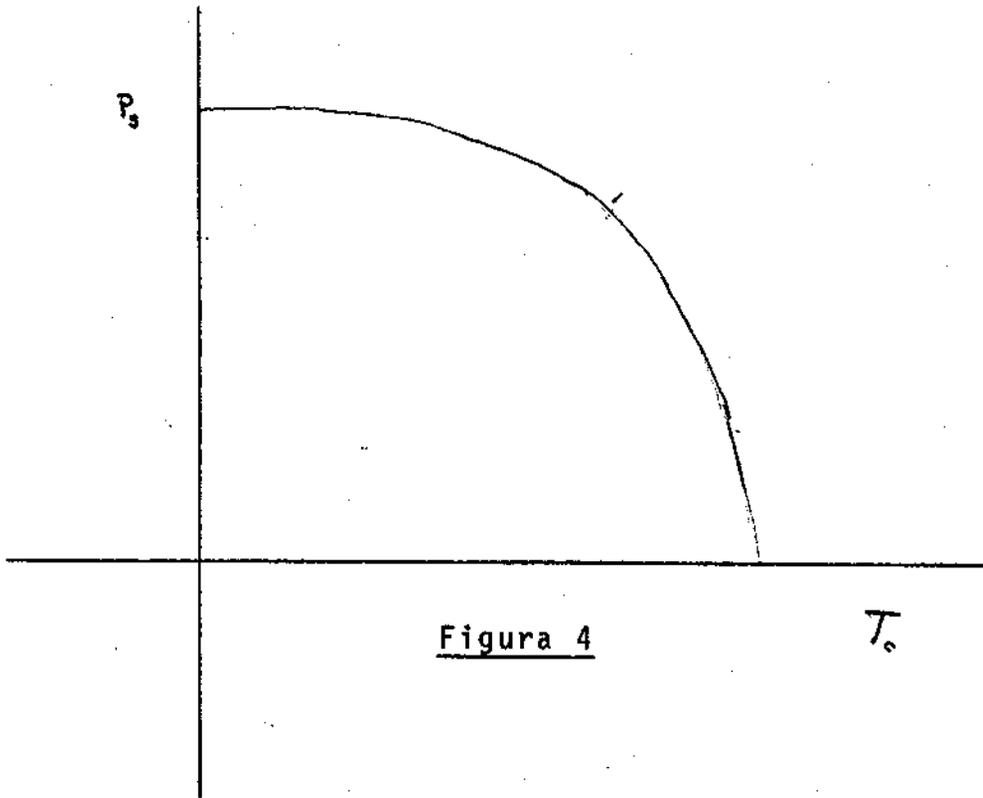


Figura 4

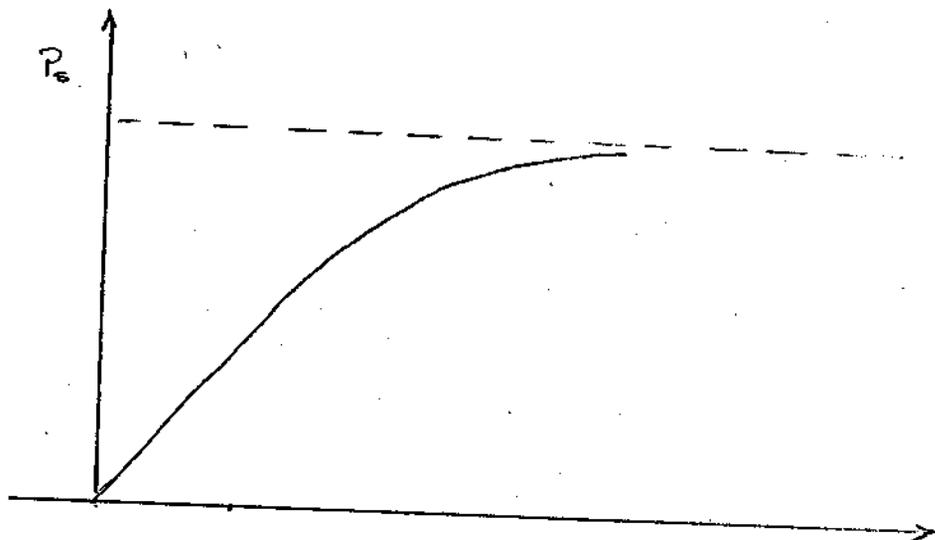


Figura 5

$$\sqrt{3(F_2^m)^2} = \sqrt{3} F_2^m = \sqrt{3} V_{2x}$$

Da definição de susceptibilidade perpendicular:

$$\chi_{1(xy)}^{-1} = \frac{H_i}{\sqrt{\langle Q_{2x} \rangle^2 + \langle Q_{2y} \rangle^2}} = \quad (3.7)$$

para $\Omega \ll V_{20x}$ e $\Omega \ll V_{2y}$

$$\langle Q_{2x} \rangle^2 + \langle Q_{2y} \rangle^2 = 2 \tan^2 h\beta \sqrt{3(F_2)^2}$$

$$\chi_{1(xy)} = \frac{\sqrt{3(F_2)^2}}{\sqrt{2} \tan h \beta \sqrt{3} F_2^m} = \sqrt{3(F_2)^2 + \Omega^2} \cot h\beta \sqrt{3(F_2)^2 + \Omega^2}$$

$$\chi_{1(x,y)}^{-1} = \sqrt{\frac{3}{2}(F_2)^2 + \Omega^2} (\tan h\beta \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2})^{-1} \quad (3.8)$$

para $\Omega \ll F_2^m$

$$\begin{cases} \chi_{x1}^{-1} = \sqrt{\frac{3}{2}} F_{2x}^m \tan h\beta \sqrt{3} F_{2x}^m \\ \chi_{y1}^{-1} = \sqrt{\frac{3}{2}} F_{2y}^m \tan h\beta \sqrt{3} F_{2y}^m \end{cases} \quad (3.9)$$

se:

$$\begin{cases} F_{2x}^m = v_{2x}^0 \langle Q_{2x} \rangle \\ F_{2y}^m = v_{2y}^0 \langle Q_{2y} \rangle \end{cases} \quad (3.10)$$

Desta forma a constante dielétrica fica, ao substituir

$$\epsilon = \epsilon_0 + 4\pi\chi$$

$$\begin{cases} \epsilon_{21}^x = \epsilon_0 + 4\pi(\sqrt{\frac{3}{2}} F_{2x}^m)(\tan h\beta \sqrt{3} F_{2x}^m)^{-1} \\ \epsilon_{21}^y = \epsilon_0 + 4\pi(\frac{3}{2} F_{2y}^m)(\tan h\beta \sqrt{3} F_{2y}^m)^{-1} \end{cases} \quad (3.11)$$

ou

$$\epsilon_{21}^x = \epsilon_0 + 4\pi\sqrt{\frac{3}{2}} F_{2x}^m \cot h\beta \sqrt{3} F_{2x}^m$$

$$\epsilon_{21}^y = \epsilon_0 + 4\pi\sqrt{\frac{3}{2}} F_{2y}^m \cot h\beta \sqrt{3} F_{2y}^m$$

No Apêndice A se calcula

$$E_2 = \pm \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2} \quad \text{na direção } Q_2 \quad (3.12)$$

$$E_3 = \frac{1}{2} (\Omega - F_3^m) \quad \text{na direção } Q_3 \quad (3.13)$$

que equivale a:

$$E_2 = h \omega_{20}$$

$$E_3 = h \omega_{30}$$

com $\hbar = 1$

$$\omega_{20} = \pm \sqrt{3(F_2^m)^2 + \Omega^2} \quad (3.14)$$

$$\omega_{30} = -\frac{1}{2}(\Omega - F_3^m) \quad (3.15)$$

para $\Omega \ll V_{oxy}$ e $F_2^m = V_0 \langle Q_2 \rangle$ (3.16)

$$\omega_{20} = \sqrt{3} V_0 \langle Q_2 \rangle \approx \sqrt{3} V_0 \frac{P}{\mu N} \quad (3.17)$$

proporcional a sua polarização espontânea seguidamente estudamos uma aproximação linear destas frequências. Ao substituirmos P pela eq. (3.6). Esta polarização se deve unicamente a sua estrutura cristalina num sólido e é o que origina a ferroeletricidade.

Vemos o que acontece com:

$$\omega_{20} \approx \sqrt{3} V_0(xy) \frac{P}{\mu^* N} \quad (3.18)$$

da eq. (3.5) e (3.6)

$$P = \mu^* N \sqrt{P_x^2 + P_y^2}$$

$$= \mu^* N \sqrt{2} \tanh \beta \sqrt{3} V_0 |\langle Q_2 \rangle| ;$$

na aproximação ~~tan h~~ linear

$$= \mu^* N \sqrt{2} \beta \sqrt{3} V_0 |\langle Q_2 \rangle|$$

para $|\langle Q_2 \rangle| = 1$ (3.19)

$$P = \mu^* N \sqrt{6} V_0$$

substituimos acima

$$\omega_{20} = \sqrt{3} V_0^2 \sqrt{6} \frac{1}{k_B T}$$

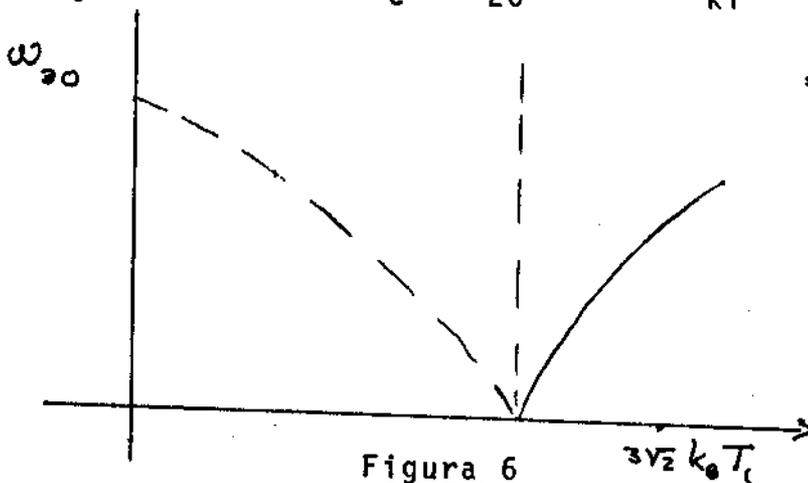
$$\omega_{20} = 3 \sqrt{2} V_0^2 \frac{1}{k_B T} \quad \text{com } \hbar = 1$$

Depende da aproximação desejada e da simetria a ser considerada.

$$\omega_{30} = 3 \sqrt{2} \frac{V_0^2}{k_B T} \tag{3.20}$$

para

$$V_0 = kT \quad \text{e} \quad T \rightarrow T_c \rightarrow \omega_{20} = 3 \sqrt{2} \frac{(kT)^2}{kT} = 3 \sqrt{2} k(T) = 3 \sqrt{2} k_B T_c \tag{3.21}$$



Para $F^m \ll \Omega^2$ temos da eq. (6.6)

$$\begin{aligned}
 \langle Q_{2x} \rangle &\equiv 0 && \text{para desordem } F^m \approx 0 ; \text{ na fase tetragonal} \\
 \langle Q_{2y} \rangle &\equiv 0 && \text{para desordem } F^m \approx 0 \\
 \langle Q_{3z} \rangle &\neq 0 && \text{desordem (na fase cúbica)} \\
 \langle Q_{3z} \rangle &\approx \frac{1 - \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}{1 + 2 \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

para a fase cúbica a polarização espontânea \bar{e} :

$$P_{3z} = N\mu^* \langle Q_{3z} \rangle = N\mu \frac{1 - \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}{1 + 2 \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}$$

sem $\beta \approx 0$ este termo \bar{e} $T \rightarrow \infty$ vemos que: $P_s = 0$ para a fase cúbica nos dá uma singular susceptibilidade na face paraelétrica que era de se esperar.

$$\begin{aligned}
 \chi_1^{-1} &= \frac{H}{|\langle Q_3 \rangle|} = \Omega \frac{1}{1 - \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega} (1 + 2 \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega) \\
 \chi^+ &= \frac{1}{\Omega} \frac{1 - \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}{1 + 2 \cos h \frac{1}{2} \beta \Omega}
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

susceptibilidade elétrica na fase cúbica.

Apêndices A (Diagonalização do Hamiltoniano para Sistemas não Conservativos)

$$H^{ip} = H^{TT} - F_3^m \vec{Q}_3^\alpha = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & 0 & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_3^m/2 & 0 & 0 \\ 0 & -F_2^m & 0 \\ 0 & 0 & \frac{F_1^m}{2} \end{pmatrix} \quad (1.A)$$

(a)

$$\langle Q_3 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta F_3^m)} \quad (b)$$

na direção de Q_3 .

$$\langle Q_2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta F_2^m)} \quad (c)$$

na direção, Q_2 .

Diagonalizaremos na direção Q_3 e teremos, supondo a existência da equação de auto-valores

$$\alpha U = \lambda_0 U$$

para soluções não triviais

$$\begin{bmatrix} \frac{F_1^m}{2} - \lambda_0 & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & -(F_2^m + \lambda_0) & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{F_3^m}{2} - \lambda_0 \end{bmatrix} = 0 \quad (1.2A)$$

Fazendo-se os cálculos obtemos os auto-valores

$$\lambda_{30} = -\frac{1}{2}(\Omega - F_3^m)$$

$$\lambda_{0,1,2} = \frac{1}{4}(\Omega - F_3^m) \pm \sqrt{9\Omega^2 + 6F_3^m\Omega + 9(F_3^m)^2} \quad (e) \quad (1.3A)$$

Na direção Q_2

$$H^{op} = H^{JT} - F_2^m \cdot \tilde{Q}_2 \quad (1.4A)$$

aqui:
$$\begin{cases} F_2^m = v_0 \langle Q_2 \rangle \\ F_3^m = v_0 \langle Q_3 \rangle \end{cases}$$

$$F^m \cdot \tilde{Q}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} F^m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -F^m \end{pmatrix}$$

$$H_e^{JT} F_e^m \cdot Q_2 = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} F^m & -\frac{1}{2} \Omega & \frac{1}{2} \Omega \\ -\frac{1}{2} \Omega & 0 & -\frac{1}{2} \Omega \\ \frac{1}{2} \Omega & -\frac{1}{2} \Omega & +\frac{3}{2} F^m \end{pmatrix} \quad (1.5A)$$

Diagonalizamos e temos:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} F^m - \lambda_0 & -\frac{1}{2} \Omega & \frac{1}{2} \Omega \\ -\frac{1}{2} \Omega & (-\lambda) & -\frac{1}{2} \Omega \\ \frac{1}{2} \Omega & -\frac{1}{2} \Omega & (\frac{\sqrt{3}}{2} F^m - \lambda) \end{bmatrix} \equiv 0$$

$$-(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m + \lambda) \left[-(\frac{\sqrt{3}}{3} F^m - \lambda) - (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right]$$

$$(-\lambda) \left[-(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m + \lambda_0) (\frac{\sqrt{3}}{2} F^m - \lambda_0) - (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right]$$

$$+(\frac{\sqrt{3}}{2} (\frac{F^m}{2} - \lambda)) \left[+(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m + \lambda_0) (\lambda) - (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right] = 0$$

$$(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m + \lambda) \left[(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m + \lambda) \lambda + (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right]$$

$$+(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{F^m}{2} - \lambda) \left[(\frac{3}{2} F^m + \lambda_0) \lambda - (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right] + \lambda \left[(\frac{\sqrt{3}}{2} F^m)^2 - \lambda_0^2 - (\frac{1}{2} \Omega)^2 \right] = 0$$

Diagonalizamos na direção Q_2

$$\vec{F}_2^m = v_{20} \langle Q_2 \rangle \quad (1.6A)$$

$$v_{20} \langle Q_2 \rangle \neq v_{30} \langle Q_3 \rangle \neq \vec{F}_2 \neq \vec{F}_3$$

$$H^{op} = H^{JT} = \vec{F}_2 \cdot \vec{Q}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & 0 & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sqrt{3}F_2^m/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}F_2^m \end{pmatrix}$$

$$Q_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad e \vec{F}_2 = v_{20} \langle Q_2 \rangle \quad (1.7A)$$

Soluções Não Triviais

$$\begin{bmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}(F_2^m + \lambda) & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & -\lambda & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & (-\frac{\sqrt{3}}{2}F_2^m - \lambda) \end{bmatrix} = 0$$

Solução:

$$3\lambda \left[\frac{3}{4}(F_2^m)^2 - \lambda^2 \right] + 3\lambda \left(\frac{1}{2}\Omega \right)^2 = 0$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{1}{2}\Omega \right)^2 + \frac{3}{4}(F_2^m)^2 = \frac{1}{4} [3(F_2^m)^2 + (\Omega)^2] \quad (1.8A)$$

$$\lambda = \pm \frac{1}{2} \sqrt{3(F_2^m)^2 + (\Omega)^2}$$

(Seção B)

Diagonalizamos o Hamiltoniano para cada Célula

$$\tilde{H}_{JT} \tilde{F}^m \cdot \tilde{Q}_3 = H^{mol} = \begin{pmatrix} F^m/2 & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & -F^m & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{F^m}{2} \end{pmatrix}$$

Da equação de auto-valores temos:

$$\begin{bmatrix} F^m/2 - \lambda & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega \\ -\frac{1}{2}\Omega & -F^m - \lambda & -\frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & -\frac{1}{2}\Omega & \frac{F^m}{2} - \lambda \end{bmatrix} = 0$$

$$\rightarrow \lambda_{12} = \frac{1}{4} (\Omega - F^m) \pm \sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}$$

$$\lambda_3 = -\frac{1}{2} (\Omega - F^m)$$

A função de partição de cada célula é a soma das probabilidades com estado de energias E_{12} e E_3 ,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3}$$

isto é, a soma sobre todos os estados para cada célula $\psi_i = |i\rangle$

$$Z = \langle 1 | e^{-H^m} | 1 \rangle + \langle 2 | e^{-H^m} | 2 \rangle + \langle 3 | e^{-H^m} | 3 \rangle .$$

A função de partição sem aproximação nenhuma, onde para cada célula os auto-valores são e resultam da diagonalização do Hamiltoniano (2.28)

$$E_3 = -\frac{1}{2} (\Omega - F^m) .$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{4}(\Omega - F^m) \pm \sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}$$

a função de partição \bar{e} para estes auto-valores

$$Z = \text{Tr } e^{-\hat{\mathcal{X}}} = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$\hat{\mathcal{X}}$ = operador

E_i = auto-valores para cada célula

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \\ &= e^{-\beta\left\{-\frac{1}{2}(\Omega - F^m)\right\}} + e^{-\frac{\beta}{4}\left\{\Omega - F^m + \sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}\right\}} \\ &\quad + e^{-\frac{\beta}{4}\left\{\Omega - F^m - \sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}\right\}} \end{aligned}$$

Chamemos:

$$\epsilon_1 = (\Omega - F^m)$$

$$\epsilon_2 = \sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}$$

A média na direção Q_3 é

$$\langle Q_3 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta F^m)}$$

$$Z = e^{-\frac{\beta}{2}\epsilon_1} + e^{\frac{\beta}{4}(\epsilon_1 \pm \epsilon_2)}$$

$$Z = e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1} \left(1 + e^{\frac{\beta}{4}\epsilon_2} + e^{-\frac{\beta}{4}\epsilon_2} \right)$$

que é

$$Z = e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1} \left(1 + 2 \cosh \frac{\beta}{4} \epsilon_2 \right)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial(\beta F^m)} = e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1} (1+2 \cos h \frac{\beta}{4} \epsilon_2)$$

$$+ e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1} (\frac{1}{2} \operatorname{sen} h \frac{\beta}{4} \epsilon_2) \frac{\partial \epsilon_2}{\partial F^m} ;$$

$$\epsilon_1 = \Omega - F^m + \frac{\partial \epsilon_1}{\partial F^m} = -1$$

$$\epsilon_2 = \frac{\sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}}{\partial F^m} \rightarrow \frac{\partial \epsilon_2}{\partial F^m} = \frac{\frac{1}{2}(6\Omega + 18F^m)}{\sqrt{9\Omega^2 + 6F^m\Omega + 9(F^m)^2}}$$

$$Q_3 = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta F^m)} = -\frac{e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1}}{Z} \left[\frac{3}{4}(1+2\cos h \frac{\beta}{4}\epsilon_2) + \frac{1}{Z} \frac{e^{\frac{3}{4}\beta\epsilon_1} (3\Omega + 9F^m) \operatorname{sen} h \frac{\beta}{4} \epsilon_2}{\epsilon_2} \right]$$

$$\langle Q_3 \rangle = -\frac{3}{4} + \frac{3\Omega + 9F^m}{2\epsilon_2} \left(\frac{\operatorname{sen} h \frac{\beta}{4}\epsilon_2}{1+2 \cos h \frac{\beta}{4}\epsilon_2} \right)$$

valor médio na direção do eixo de simetria.

Utilizamos a condição de ser $\beta\epsilon_2$ muito pequeno. Temos

$$\operatorname{sen} h \beta\epsilon_2 \approx \beta\epsilon_2$$

e

$$\cos h \beta\epsilon_2 \approx 1$$

com esta aproximação a equação do valor médio fica:

$$\langle Q_3 \rangle = -\frac{3}{4} + \frac{3\Omega + 9F^m}{2\epsilon_2} \frac{(\frac{\beta}{4}\epsilon_2)}{1+2 \cos h \frac{\beta}{4}\epsilon_2}$$

$$\langle Q_3 \rangle = -\frac{3}{4} + \frac{3\Omega + 9F}{2\epsilon_2} \frac{\frac{\beta}{4}\epsilon_2}{1+2}$$

$$\langle Q_3 \rangle = -\frac{3}{4} + \frac{\Omega + 3F^m}{8} \beta$$

$F^m = V_0 \langle Q_3 \rangle$. Substituindo o valor de $\langle Q_3 \rangle$

$$F^m = V_0 \left(-\frac{3}{4} + \frac{\Omega + 3F^m}{8} \beta \right)$$

Resolvendo:

$$F^m \left(1 - \frac{3}{8} \beta V_0 \right) = \frac{1}{4} V_0 \left(\frac{\Omega \beta}{2} - 3 \right)$$

$$F^m = \frac{\frac{1}{4} V_0 \left(\frac{\Omega \beta}{2} - 3 \right)}{1 - \frac{3}{8} \beta V_0} \quad \text{no limite } F^m \rightarrow 0$$

$$+ \frac{1}{4} V_0 \left(\frac{\Omega \beta}{2} - 3 \right) = 0$$

$$\frac{\Omega}{2} = \frac{3}{\beta} = 3 k_B T_0$$

que é o que deve se esperar no sólido; para o nível fundamental

$$F^m \rightarrow \infty$$

$$\rightarrow 1 - \frac{3}{8} \beta V_0 \rightarrow 0$$

$$1 = \frac{3}{8} \beta V_0$$

$$\rightarrow V_0 = \frac{8}{3} \frac{1}{\beta} = \frac{8k_B T}{3}$$

máximo valor das interações

$$V_0 = \frac{8k_B T}{3}$$

varia com a temperatura e depende da simetria considerada.

Para a face tetragonal temos a função de partição e

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3}$$

se $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ são auto-estados do operador \hat{H} .

$$e^{-\beta H^m} |1\rangle = e^{-\beta E_1} |1\rangle,$$

$$e^{-\beta H^m} |2\rangle = e^{-\beta E_2} |2\rangle$$

$$e^{-\beta H^m} |3\rangle = e^{-\beta E_3} |3\rangle$$

para $\Omega \ll V_0$ que equivale a $\Omega \ll F^m$; $\Omega \ll V_0 \langle Q_3 \rangle$.

A frequência tem valores positivos e negativos. Para ser válida esta aproximação temos que ter

$$\begin{cases} + \Omega \ll + V_0 \\ - \Omega \ll - V_0 \end{cases}$$

de λ_{12} e λ_3 aproximamos tal que:

$$\lambda_{12} = \frac{1}{4} \left[(\Omega - F^m) \pm 3F^m \sqrt{1 + \frac{9\Omega^2}{9F^m} + \frac{9F^m\Omega}{9F^m}} \right]$$

$$\lambda_3 = -\frac{1}{2} (\Omega - F^m)$$

$$\lambda_{12} = \frac{1}{4} \left[(\Omega - F^m) \pm 3F^m \right]$$

Nesta raiz o termo que mais contribue em λ_{12} é

$$\lambda_{12} = -F^m.$$

Temos que a função de partição será a soma destas probabilidades para determinados auto-valores e somados sobre os estados.

$$Z = e^{+\beta F^m} + e^{+\frac{\beta}{2}(\Omega - F^m)} + e^{+\frac{\beta}{2}(-\Omega - F^m)}$$

$$Z = e^{\beta F^m} + 2e^{-\frac{\beta}{2}F^m} \left[\frac{e^{+\frac{\beta}{2}\Omega} + e^{-\frac{\beta}{2}\Omega}}{2} \right]$$

$$Z = \exp \beta F^m + 2 \exp(-\frac{\beta}{2}F^m) \cosh \frac{\Omega}{2}$$

Fase Tetragonal

A função de partição \bar{e}

$$Z = \exp(\beta F_e^m) + \exp(-\frac{1}{2}\beta F_e^m) \cosh \frac{1}{2}\beta\Omega \quad (a)$$

$$F_e^m = V_0 < Q_3 > = \text{campo local}$$

$< Q_3 >$ = valor médio do deslocamento local, na notação de Van Vleck;

V_0 = potencial cristalino, depende da temperatura e só pode ser obtido experimentalmente. É diferente para cada simetria.

A polarização $P = N\mu < Q_3 >$ (espontânea)

μ = momento dipolar efetivo;

N = número de células num cristal

$$F_e^m = V_0 \frac{P}{\mu N}$$

$\mu = Q_3^{(\text{mínimo})} e$

e = carga efetiva

$Q_3^{\text{mín}}$ = \bar{e} o mínimo das superfícies de energias para cada simetria

A energia livre de acordo com a definição \bar{e} :

$$G = - NkT \ln Z$$

$$e^{-\beta G} = \sum_{i=1}^{\infty} Z_i = NZ$$

a soma das probabilidades dos auto-valores limitados para cada célula ϵ_1, ϵ_2 e ϵ_3 .

$$\rightarrow G = - NkT \ln Z \quad (b)$$

Z = função de partição da eq. (2.1)

$$G = - NkT \ln(xp) - NkT \ln |1 + 2\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2}\beta\Omega| \quad (b.1)$$

$$x = \frac{V_0\beta}{\mu N} \quad (b.2)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (K = \text{constante de Boltzman})$$

$$G = - NkT \ln p - NkT \ln(1 + 2 \exp(-\frac{3}{2} \chi p) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega) \text{ derivando em rela\c{c}\~{a}o a } p$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = - NkT \chi + (NkT) 3 \chi \frac{\exp(-\frac{3}{2} \chi p) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}{1 + 2 \exp(-\frac{3}{2} \chi p) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega} \quad (b.3)$$

Vemos que o campo $E=0$ se $\frac{\partial G}{\partial p} \equiv 0$ (minimizando)

para $\exp(-\frac{3}{2} \chi p) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega = 1$ (vemos que a eq. (b.3) \~{e} nula)

$$P = \frac{2}{3} \frac{1}{\chi} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega .$$

P = polariza\c{c}\~{a}o espont\~{a}nea; substituimos o valor de χ em P .

$$P = \frac{2}{3} \frac{k_B T \mu N}{V_0} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \quad (\mu = \text{momento efetivo})$$

Notamos que esta polariza\c{c}\~{a}o depende da temperatura inicial onde a energia livre tem seu valor m\~{i}nimo e campo $E = 0$.

Para uma temperatura maior, a frequ\~{e}ncia de tunelamento depender\~{a} da temperatura e tender\~{a} a aumentar de acordo com o potencial do meio naquele instante, sendo que a frequ\~{e}ncia de tunelamento depender\~{a} da frequ\~{e}ncia dos modos vibracionais e estes s\~{a}o obtidos, das transi\c{c}\~{o}es dos estados qu\~{a}nticos; agora podemos dizer como aumenta a partir de um certo n\~{i}vel com a temperatura.

Vemos o que acontece com a constante diel\~{e}trica $\epsilon(\omega)$, no m\~{i}nimo de energia. Supondo v\~{a}lidas as equa\c{c}\~{o}es de Maxwell dentro de um meio, temos para a susceptibilidade paralela do campo que:

$$\epsilon = \epsilon_0 + 4\pi \left(\frac{P}{E_{\text{ext}}} \right) = \epsilon_0 + 4\pi \frac{2}{3} \frac{kT}{V_0} \frac{\mu N}{E_{\text{ext}}} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega$$

Da defini\c{c}\~{a}o da energia interna $\langle \mu \rangle = kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$; poderemos calcular o ponto m\~{i}nimo;

$$Z = \exp(\beta F^m) + 2 \exp(-\frac{1}{2} \beta F_e^m) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega, \quad F_i^m = F_i^m(T_0)$$

Supomos que $F^m(T_0)$ é uniforme numa temperatura

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \exp(\beta F^m) \left(-\frac{F^m}{kT^2}\right) + \frac{F^m}{kT^2} \exp\left(-\frac{\beta F^m}{2}\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega$$

fixamos $F^m \approx$ constante.

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{F^m}{kT^2} \left\{ \exp(\beta F^m) - \exp\left(-\frac{\beta F^m}{2}\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right\}$$

$$- \frac{\Omega}{kT^2} \left(\exp\left(-\frac{1}{2} \beta F^m\right) \sinh \frac{1}{2} \beta \Omega \right)$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{F^m}{kT^2} \frac{\left\{ \exp(\beta F^m) - \exp\left(-\frac{\beta F^m}{2}\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right\}}{\left\{ \exp(\beta F^m) + 2 \exp\left(-\frac{1}{2} \beta F^m\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right\}}$$

$$- \frac{\Omega}{kT^2} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \beta F^m\right) \sinh \frac{1}{2} \beta \Omega}{\exp(\beta F^m) + 2 \exp\left(-\frac{1}{2} \beta F^m\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}$$

$$\frac{\langle u \rangle}{kT^2} = -\frac{F^m}{kT^2} \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{3}{2} \beta F^m\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega + \Omega \sinh \frac{1}{2} \beta \Omega\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{3}{2} \beta F^m\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}$$

a energia interna para temperatura T, tendo seu mínimo para

$$\exp\left(-\frac{3}{2} \beta F^m\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega = 1$$

e substituindo, teremos:

$$\langle u \rangle_{\text{mínimo}} = -\frac{\Omega \sinh \frac{1}{2} \beta \Omega}{3}$$

Da equação (b.3) e derivando esta, obtemos:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = -(NkT)(-3x)^2 \frac{\left(-\frac{3}{2}xp\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}{\left[1 + 2 \exp\left(-\frac{3}{2}xp\right) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega\right]^2}$$

No ponto mínimo obtemos a expressão para a susceptibilidade elétrica-

ca a partir de sua definição

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = - (NkT) x^2 \frac{1}{9} = - NkT x^2$$

$$(x) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)^{-1} = - \frac{1}{NkT x^2} = - \frac{1}{NkT \left(\frac{V_0^2}{(kT)^2} \right) \frac{1}{2N^2}} = - \frac{\mu^2 N k_B T}{V_0^2}$$

$$x^2 = \frac{V_0^2 \beta^2}{\mu^2 N^2} = \frac{V_0^2}{(kT)^2} \frac{1}{\mu^2 N^2}$$

A susceptibilidade elétrica $\bar{\epsilon}$, na fase tetragonal

$$\chi_{\text{elétrica}} = - \frac{k_B T \mu^2 N}{V_0^2}$$

no ponto de energia mínima. Notamos que isto acontece para a face onde a temperatura de transição de duas fase, estão em equilíbrio; esta transição, segundo Landau, ⁽²⁴⁾ é de primeira ordem e o calor específico muda bruscamente.

No caso de transição de segunda ordem, segundo Landau, o calor específico muda de uma forma contínua e não tem mudanças bruscas, isto é, o grupo de simetria menor muda a um grupo de simetria maior sem coexistência das duas fases. A mudança é feita dentro da mesma fase e a mudança desta simetria pode corresponder a uma singular representação irredutível.

Temos para $V_0 \approx kT$

$$x = - \frac{\mu^2 N}{kT}$$

Na face tetragonal podemos ter dipolos induzidos tanto na direção do campo como em sentido contrário. Este campo que dá origem ao deslocamento das camadas eletrônicas de acordo com Lorentz ,

pode ser escrito:

$$E_{\alpha f} = E + \gamma P_{\alpha}$$

P_{α} é a polarização interna devido ao campo interno. Escrevemos:

$$|\chi| = \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right|$$

$$P = |\chi| (E + \gamma P_{\alpha}) = \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right| E + \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right| \gamma \chi_{\alpha} E_{\alpha}$$

$$\chi_{\alpha} E_{\alpha f} = \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right| E + \left| -\frac{\gamma \mu^2 N}{kT} \right| \chi_{\alpha} E_{\alpha}$$

Fazendo $T_c = \frac{\gamma \mu^2 N}{k}$ = temperatura crítica

$$\gamma = \text{fator de proporcionalidade} \neq \frac{4\pi}{3}$$

se $E_{\alpha} \sim E$ temos:

$$\left(\chi_{\alpha} - \frac{\gamma \mu^2 N}{k} \frac{1}{T} \chi_{\alpha} \right) E = \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right| E$$

$$\chi_{\alpha} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) = \left| -\frac{\mu^2 N}{kT} \right|$$

para a região paraelétrica + e ferroelétrica e -

O módulo de $|\chi|$

$$\chi_{\text{paraelétrica}} = \frac{\mu^2 N}{k} \frac{1}{T - T_c} ; T > T_c$$

$$\chi_{\text{ferroelétrica}} = \frac{\mu^2 N}{k} \frac{1}{T_c - T} ; (T_c < T)$$

$$\chi = \frac{\mu^2 N \gamma}{\gamma k} \frac{1}{T_c - T} = \frac{T_c}{\gamma (T_c - T)}$$

Substituímos $T_c + T_E$; a permissividade é:

$$\epsilon = \epsilon_0 + 4\pi\alpha = \epsilon_0 + \frac{4\pi T_E}{\gamma (T_E - T)}$$

T_E reduz-se ao efeito de dipolos permanentes;

$$\frac{\mu^2 N \gamma}{k} = T_E$$

O comportamento ferroelétrico se deve na aparência a sua polarização espontânea como efeito do campo interno.

Esta permissividade pode mudar em virtude da expansão térmica com a temperatura e lembrando que o número de partículas por unidade de volume depende desta expansão, sendo expressões mais complicadas.

Gráfico de Energia Livre $\propto P^2$

$$G = -NkTxp - NKT \ln(1+2xp(-\frac{3}{2}xp) \cos h \frac{1}{2}\beta\Omega)$$

No ponto mínimo vemos que

$$G = -\frac{NkT}{KT} \left(\frac{V_0}{\mu N}\right)P - NkT \ln 3$$

$$-\frac{\partial G}{\partial T} = -NkV_0 = Nk \ln 3 \text{ (estado no nível fundamental)}$$

$U_0 = Nk \ln 3$ é coerente com três estados vibracionais e a energia interna no ponto mínimo, dependendo da temperatura no ponto mínimo é

$$\langle u \rangle = -\frac{\Omega}{3} \operatorname{sen} h \frac{1}{2} \Omega \beta$$

Expandimos G em função P^2 ; se derivamos

$$\frac{\partial G}{\partial P} = -\frac{V_0}{\mu} + \frac{V_0}{\mu} \equiv 0$$

Vemos que no ponto mínimo o campo é $(-\frac{V_0}{\mu})$ e o gráfico da energia livre é uma reta.

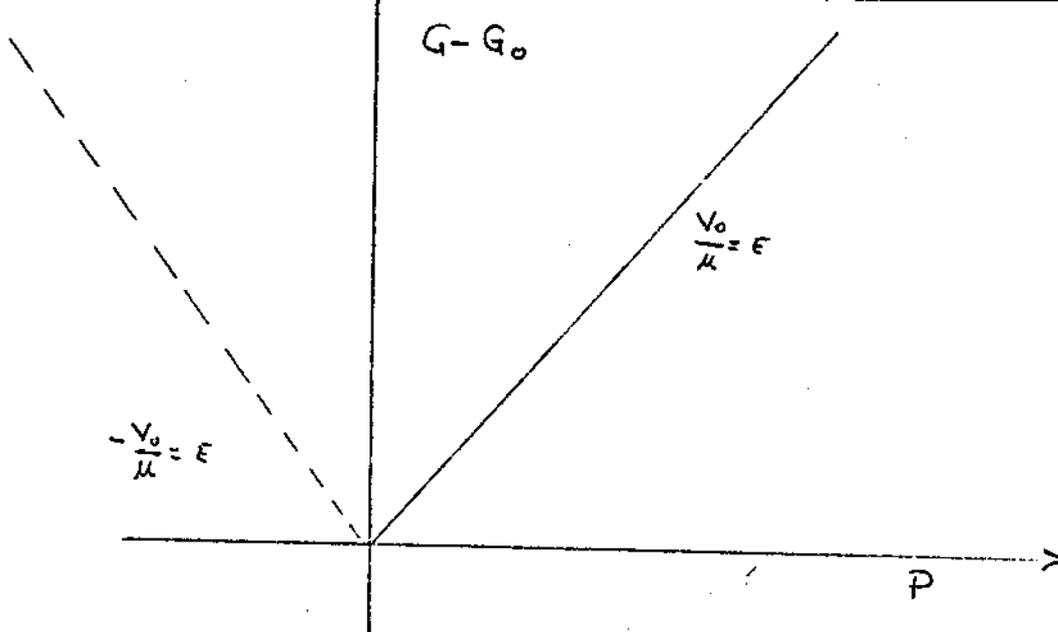


Figura 7

Com Simetria de Inversão os Termos Ímpares não Existem

$$G_0 = NkT \ln 3$$

Todos os estados estão no nível fundamental para $U_0 = Nk \ln 3$.

Da expressão $\chi_{e|e} = - \frac{kT \mu^2 N}{V_0^2}$, o termo V_0 depende da simetria considerada sendo diferente V_0 para cada simetria e é função da temperatura.

A mesma conclusão pode ser feita para a "constante dielétrica" $\epsilon(T, V_0)$

$$\epsilon \approx \epsilon + 4\pi \frac{2}{3} \frac{kTN}{V_0 E} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega$$

$N = V =$ volume do cristal $\bar{v} = V_e$
 $=$ volume elementar da célula

$$N = \frac{V}{\bar{v}}$$

$E =$ campo externo uniforme

$v_0 =$ depende da simetria.

Estudemos agora o campo local \bar{j} que cumpre a teoria fenomenológica de Devonshire, isto é,

$$E = W' P_\alpha + \zeta P_\alpha^3 \text{ para a direção } \alpha. \quad (27)$$

$$P_{\alpha} = \frac{2}{3} \frac{N}{U_0 \beta} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega$$

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

e Ω = frequência de tunelamento definido anteriormente;

$$E_{Local}^{\alpha} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_0 P_{\alpha} + \left(\frac{\partial^4 G}{\partial P^4} \right)_0 P_{\alpha}^3$$

$$\left(\frac{\partial^2 D}{\partial P^2} \right)_0 = \text{expressão calculada no ponto mínimo}$$

$$= -NkT (-3x)^2 \frac{\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}{\left[1 + 2 \exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right]^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_0 = -NkT x^2 \text{ (no ponto mínimo) (a)}$$

$$\left(x = \frac{V_0}{\mu NkT} \right)$$

$$\frac{\partial^4 G}{\partial P^4} = - \frac{(NkT) (-3x)^4}{4} \frac{\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}{\left[1 + 2 \exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right]^2}$$

$$+ \frac{(NkT) (-3x)^4 (\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega)^2}{\left[1 + 2 \exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right]^3}$$

$$+ NkT (-3x)^4 \frac{2 (\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega)^2}{\left[1 + 2 \exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right]^3}$$

$$- 6NkT \frac{(-3x)^4 (\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega)^3}{\left[1 + 2 \exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \right]^4}$$

em

$$\exp(-\frac{3}{2}xp) \cosh \beta \Omega' = 1$$

Teremos, substituindo na equação anterior

$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial P^4}\right) = -\frac{13}{4} NkT \chi^4$$

Substituídos, no campo local ⁽²⁷⁾

$$E_{Local}^{\alpha} = -NkT \left(\frac{V_0^2}{N^2 \mu^2 (kT)}\right) P_{\alpha} + \left(-\frac{13}{4} NkT\right) \left(\frac{V_0^4}{(\mu NkT)^4}\right)$$

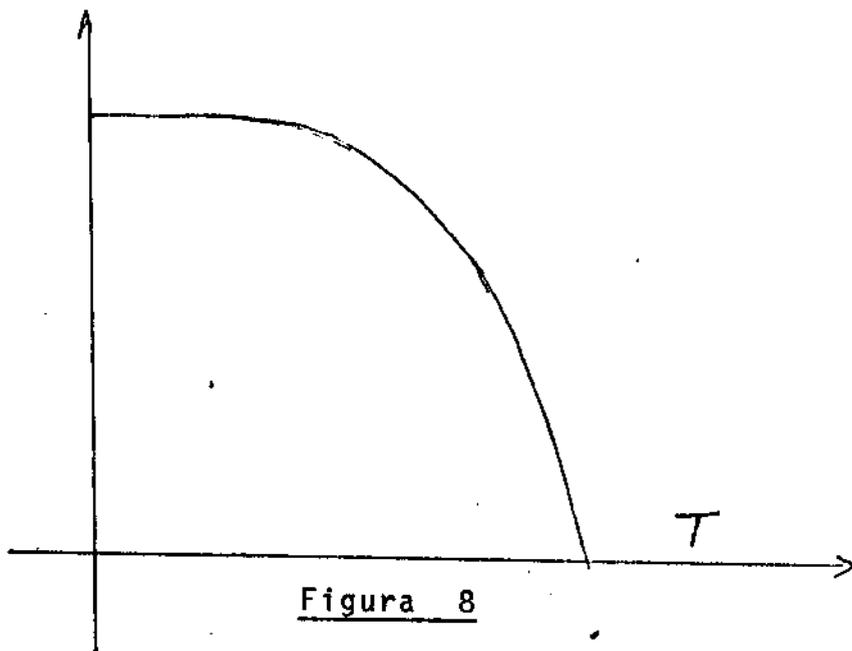
$$E_{Local}^{\alpha} = -\frac{V_0^2}{kT \mu^2 N} P_{\alpha} - \frac{13}{4} V_0^4 \frac{1}{\mu^4 N^3 (kT)^3} P_{\alpha}^3$$

Aqui P_{α} é definido p:

$$P_{\alpha} = \frac{2}{3} \frac{kT \mu N}{V_0} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega$$

com $V_0 = kT$

$$\begin{cases} E_L = -\frac{kT}{\mu^2 N} P_{\alpha} - \frac{13}{4} \frac{kT}{\mu^4 N^3} P_{\alpha}^3 \\ P_{\alpha} = \frac{2}{3} \frac{N}{V_0} \ln \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega \end{cases}$$



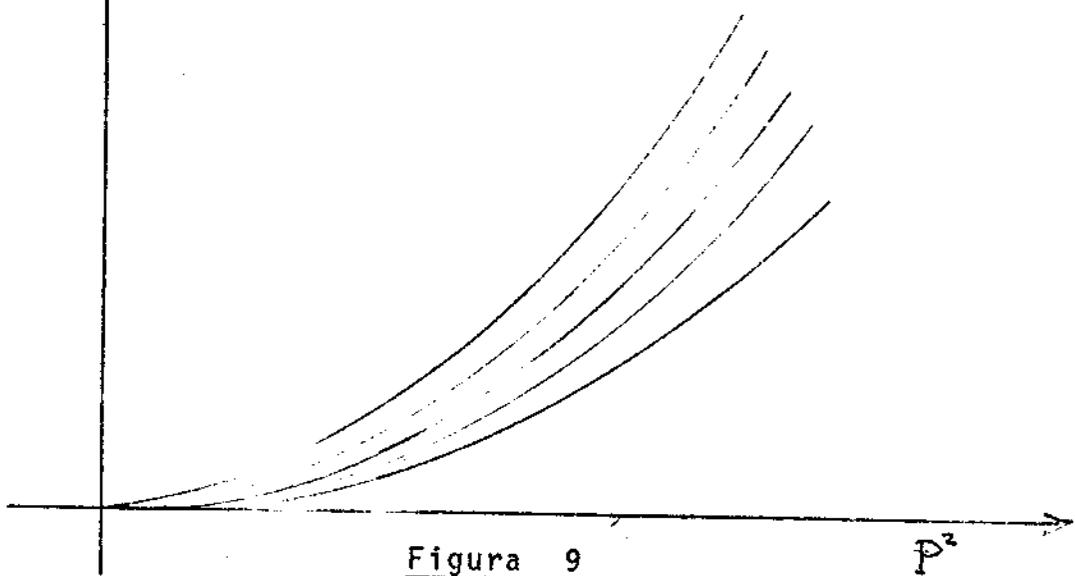


Figura 9

Características Ferroelétricas com Transição de Fase de Segunda Ordem

$$G - G_0 = \frac{1}{2} W' P_\alpha^2 = \frac{\chi^{-1}}{2} P_\alpha^2 = \frac{k}{2} \left(\frac{T_c - T}{\mu^2 N} \right) P^2$$

para

$$T < T_c \rightarrow \frac{T_c - T}{\mu^2 N} > 0$$

Note uma analogia com os resultados de R. Blinc RB- \bar{Z} e ks onde foram usados o pseudo espaço $S=1/2$ e minimizada a energia livre com (23)

$$H = (\Omega, 0, \sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle)$$

Blinc e \hat{Z} eks

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle S_i^x \rangle = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{H} \tanh \left(\Omega^2 + \left(\sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle \right)^2 \right)^{1/2} \\ \langle S^y \rangle = 0 \\ \langle S^z \rangle = \frac{\sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle}{H} \tanh h \beta H \end{array} \right.$$

Aproximação (MFA)

$$H = \left[\Omega^2 + \left(\sum_i J_{ij} \langle S_i^z \rangle \right)^2 \right]^{1/2}$$

Usando as coordenadas de Van Vleck neste modelo na direção Q_2 temos da eq. (3.4) os valores médios nas direções respectivas;

$$\langle Q_{2x} \rangle = \frac{3F_{2x}^m}{\sqrt{3(F_{2x}^m)^2 + \Omega^2}} \tanh \beta \sqrt{3(F_{2x}^m)^2 + \Omega^2}$$

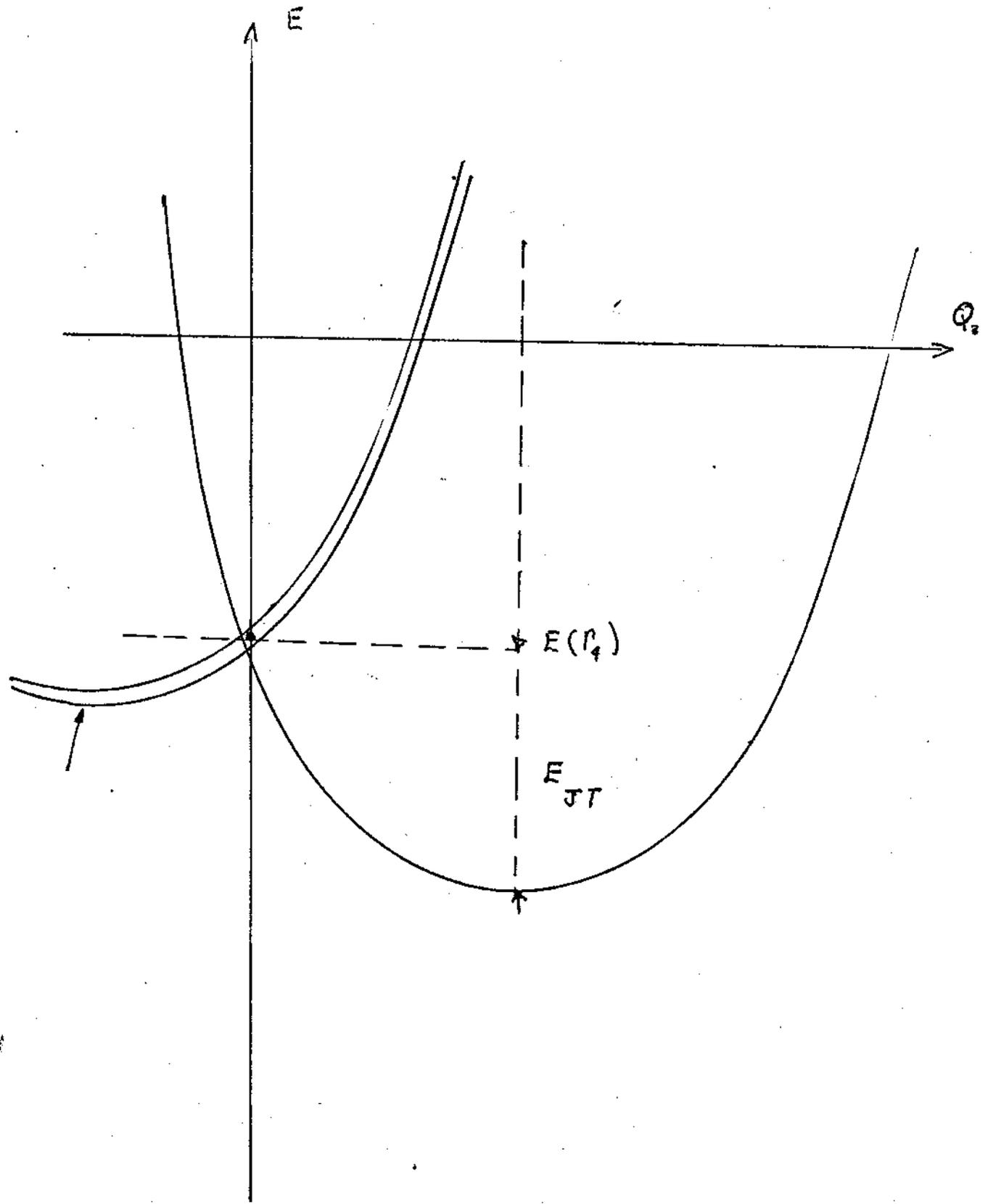
$$\langle Q_{2y} \rangle = \frac{3F_{2y}^m}{\sqrt{3(F_{2y}^m)^2 + \Omega^2}} \tanh \beta \sqrt{3(F_{2y}^m)^2 + \Omega^2}$$

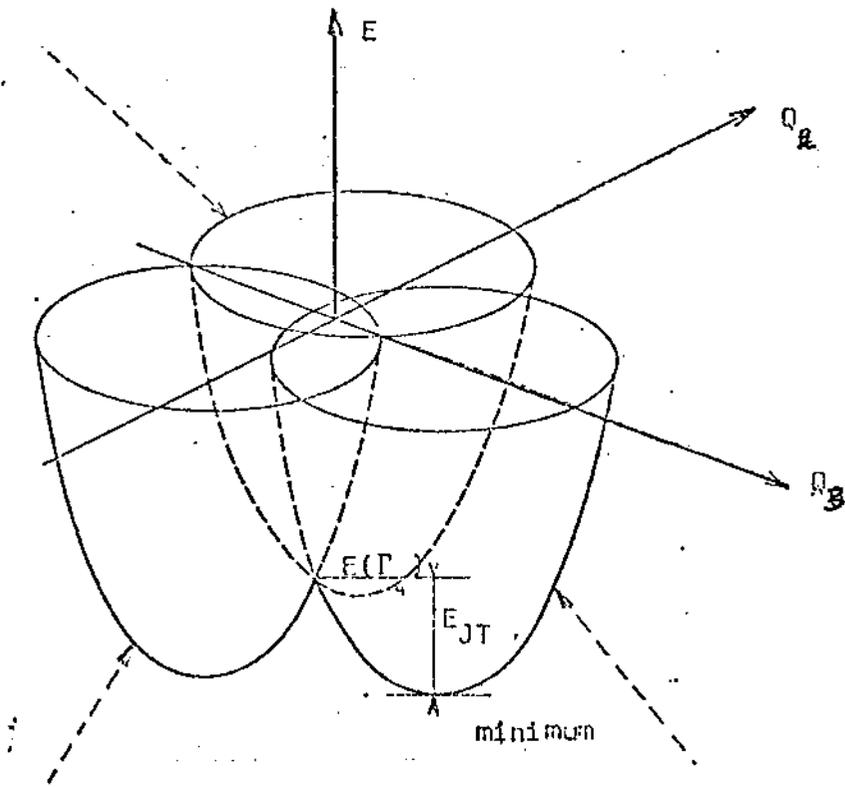
$$\langle Q_{3z} \rangle = \frac{\exp(\beta F_{3z}^m) - \exp(-\frac{1}{2}\beta F_{3z}^m) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}{\exp(\beta F_{3z}^m) + 2 \exp(-\frac{1}{2}\beta F_{3z}^m) \cosh \frac{1}{2} \beta \Omega}$$

$\langle Q_{3z} \rangle$:

Esta média deve ser calculada de acordo com a eq. (a) da Seção B, na direção Q_3 e diagonalizada nesta direção (ver Apêndices).

GRAFICO do Apendice-C-





REFERÊNCIAS

- (1) A.F - Devonshire - Phil - Mag - 40 - 1040 - 1944.
Advanc-in Phys - 3 - 89 - (1954)
- (2) H - Mueller - Phys - Rev 47 - 175 (1935);
57, 829, 842 (1940); Z - Krist - 99 -
122 (1938); Ann - Ny - Acad - Sci - 40 - 321 (1940)
- (3) J- C- Slater - Phys - Rev - 78 - 748 (1950) B_aTiO_3
- (4) P - G - Genes - Solid - State - Communications.
Vol - 1 - pp - 132 - 137 1963 - Pergamon - States.
- (5) R - Blinc - J - Phys - Chem - Solids - 13 - 204 (1960)
- (6) Āpik and M - H - L - Pryce F - R - S - 1957.
Proc. Roy - Soc - A - 238 - 425.
O'Brien - Proc. Roy - Soc - A - 281 - 323 (1964)
- (7) W - Bragg - and E - Williams - Proc - Roy - Soc
(London) A - 145 - 609 - (1934)
- (8) Boris Podolsky - Phys - Review - 812 - Volume - 32 (1928)
- (9) P - A - M - Dirac - Proc. Roy - Soc - A - 113 - 621 (1927)
- (10) T - B - Bersuker - Phys - Letters - Vol - 20 - nº 6
Pag - 589 (1966).
- (11) John - H - A - Teller - E - 1937 - Proc. Roy - Soc - A - 161-
220.
- (12) M - C - M - O'Brien - Proc. Roy - Soc - A - 281 - 323 (1964)
- (13) WK B (mētodo) L.I. Schiff (Mecānica Quāntica)
2 da ed - pag, 184 - Mc - Graw - Hill - New York - 1955.
- (14) I - B - Bersuker Soviet Phys - Jetp - 16 - 933 - 1963
- (15) M - D - Sturge - Efeito Jahn Teller em Solidos
Solid - State D Physics - Volume - 20 1967.
- (16) Quantum - Theory of. Molecules and Solids Slater.
- (17) R P F e y man - Physics - Rev - 3 40 - Vol - 56 1939
- (18) Van Vleck - J - H - 1939 - J - Chem - Phys - 3 - 803 - e
807 (1935), 7 - 72 - (1939) Physica 26, 544 (1960).
- (19) W - Moffitt and W - Thorson - Phys - Rev
108 - 1251 (1957).
- (20) Frank - S - Ham -
Phys - Review - Vol - 138 - nº 6 A
A - 1727 - 14 - junho - 1965

- (21) H - C - Longuet - Higgins - U - Öpik - M - H - L - Pryce
and - H - Sack - Proc. Roy. Soc. - A - 244 - 1958.
- (22) I - B - Bersuker - Soviet Phys. -
JETP - 16 - 933 - 1963.
- (23) R - Blinc - B - Zeks - Adv. Phys. - 21 - 693 (1973).
- (24) L - D - Landau and E - M - Lifsthiz -
Statistical - Physics - 2 da - edição.
- (25) Goldstein - Mecânica - Clássica; H. Goldstein.
Cinemática do Corpo Rígido.
- (26) K. Huang - Mecânica Estatística.
- (27) Kittel Introduction - to - Solid - State -
Physic.
- (28) K - P - Sinha - A - P - B Sinha -
Indian - J - Pure - Appl - Phys - Vol - 2 - March - 1964.
- (29) André Nahmani - Tese de Doutoramento apresentada na
Universidade de Grenoble - (21 dezembro - 1971).
- (