

Estudo teórico de sistemas  
de elétrons fortemente correlacionados:  
Aplicação aos multiferróicos

Cesar José Calderon Filho

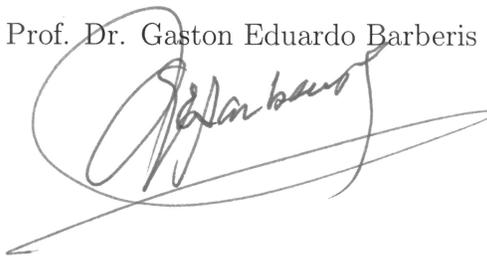
Prof. Dr.: Gaston Eduardo Barberis  
Orientador

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de mestre em física.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Cesar José Calderon Filho e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 14 de março de 2011.

Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Gaston Barberis', is written over a large, horizontal, sweeping stroke that extends across the width of the signature area.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C127e Calderon Filho, Cesar José  
Estudo teórico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados : aplicação aos multiferróicos / Cesar José Calderon Filho. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientadores: Gaston Eduardo Barberis e Pascoal José Giglio Pagliuso.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Multiferróico. 2. Efeito magnetoelétrico. 3. Ising, Modelo de. 4. Forte correlação. I. Barberis, Gaston Eduardo. II. Pagliuso, Pascoal José Giglio. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.  
(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Theoretical study of strongly correlated electron systems : application to multiferroics
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Multiferroic
  2. Magnetoelectric effect
  3. Ising model
  4. Strong correlation
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**  
Prof. Gaston Eduardo Barberis  
Prof. Mucio Amado Continentino  
Prof. Alex Antonelli
- **Data da Defesa:** 04-03-2011
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **CÉSAR JOSÉ CALDERON FILHO, RA 042596** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 04 / 03 / 2011.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis - Orientador do Candidato  
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mucio Amado Continentino – CBPF

Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP



*O físico é uma forma  
de os átomos pensarem  
sobre átomos.*

*Autor Desconhecido*

# Agradecimentos

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se incorre para o agradecimento dos principais ícones que permitiram esta realização é decidir quem incluir. Começemos, pois, do início.

Inicialmente, agradeço aos meus pais, Cesar José Calderon e Márcia Munhoz Calderon por terem sido o apoio contínuo em todos estes anos, não só ao longo do mestrado, mas da vida em si. Agradeço também ao meu irmão, Ricardo Calderon, sempre solidário em me ajudar mesmo em assuntos banais. Devo agradecer aos meus tios Celso e Ana que também sempre me incentivaram como meus “segundos pais”. Por último, devo agradecer aos meus primos Tite, Marcelo e suas respectivas esposas Bruna e Fernanda pelas distrações de final de semana.

Agradeço também aos meus amigos Danilo, Eric, Duda, Thales, Alexandre, Ricardo, Wellington, Lino, Priscila, Ronaldo, Lucas, Antônio, Douglas, Júlio, entre inúmeros outros, por toda a amizade que compartilhamos ao longo desses anos, sejam através de tradicionais cafezinhos, idas ao bandeirão ou alguns poucos happy hour que aconteceram.

Devo também agradecer a Aline, inseparável companheira, que nunca deixou de me apoiar e incentivar ao longo destes anos e sempre tornando muito mais alegre o meu dia-a-dia.

No âmbito institucional, devo primeiramente agradecer o técnico de laboratório Celso Alvez, que sempre me ajudou e auxiliou nas burocracias necessárias durante o mestrado.

Agradeço também ao Prof. Dr. Pascoal Pagliuso pela amizade e pelas discussões valiosas que ocorreram.

Por último, e não menos importante, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gaston E. Barberis, pois a finalização deste trabalho só foi possível graças aos seus ensinamentos transmitidos e sua vasta experiência como pesquisador. Grande parte de meu conhecimento devo direta ou indiretamente a ele, e agradeço pelo ótimo trabalho que realizamos ao longo destes dois anos, e ao que ainda iremos realizar.

Agradeço também à FAPESP pelo apoio financeiro.

---

# Resumo

Na física da matéria condensada, o estudo de sistemas de elétrons fortemente correlacionados é, com certeza, um dos problemas mais interessantes tanto do ponto de vista experimental como teórico, e são estes materiais que tem sido utilizados recentemente em aplicações tecnológicas. Destes compostos, os multiferróicos apresentam um conjunto de propriedades físicas muito rico. Estes materiais apresentam pelo menos duas das seguintes correlações de longo alcance: (anti)ferromagnetismo, ferroelasticidade e ferroeletricidade. Porém, as transições não precisam ser necessariamente correlacionadas, mas quando são, estas ocorrem simultaneamente, e o efeito magnetoelétrico pode ser induzido por campo.

Neste trabalho, foram desenvolvidos cálculos numéricos que simulam o acoplamento magnetoelétrico presente nos multiferróicos minimizando a energia através da técnica de Monte Carlo. Foram desenvolvidos dois modelos muito simples. O primeiro modelo acopla uma rede de Ising 2D com spin  $1/2$  com uma rede de dipolos elétricos também 2D; este acoplamento é tal que a mudança de direção de um dado spin reorienta uma dada componente perpendicular do dipolo elétrico vizinho a este mesmo spin. Assim, para este primeiro modelo, as transições de fase das redes elétrica e magnética ocorrem na mesma temperatura, sendo o hamiltoniano dependente de três parâmetros.

Para o segundo modelo, foram utilizadas novamente duas redes, uma rede de Ising 2D com spin  $1/2$ , e uma rede elétrica que se comporta da mesma maneira que uma rede de Ising 2D. Neste caso, o acoplamento entre o spin e o dipolo elétrico ocorre através de um sistema de dois níveis, gerando a possibilidade de temperaturas de transição independentes para as duas redes. Este segundo modelo também depende de três parâmetros.

# Abstract

In condensed matter physics, the study of strongly correlated electron systems is certainly one of the most interesting problems both from the experimental and the theoretical points of view, also these materials recently being used in technological applications. Among these compounds, the multiferroics show a very rich set of physical properties. These materials have at least two of the following long-range correlations: (anti)ferromagnetism, ferroelasticity and ferroelectricity. However, the transitions need not necessarily to be correlated, but when it happens, they occur simultaneously, and the magnetoelectric effect can be induced by field.

In this work, numerical calculations have been developed to simulate the magnetoelectric coupling present in the multiferroics minimizing the energy through Monte Carlo technique. Two simple models have been developed. The first model couples a spin 1/2 2D Ising magnetic lattice with to a 2D lattice of classic electric dipoles; this coupling is such that the change in the spin direction reorients a perpendicular component of the electric dipole neighbor of this same spin. Therefore, for this first model, the phase transitions of the magnetic and electric lattices occur at the same temperature, and the Hamiltonian is dependent of three parameters.

For the second model, two lattices have been used again, a 2D Ising lattice for the magnetic system and an electric lattice that also behaves as a 2D Ising lattice. In this case, the coupling between the spin and the electric dipole occurs through a two-level system, generating the possibility of the independent transition temperatures for the two systems. This second model also contains three independent parameters.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materiais Multiferróicos</b>	<b>5</b>
2.1	Ferromagnetos e outros materiais magnéticos . . . . .	5
2.1.1	Origens do Ferromagnetismo . . . . .	7
2.2	Materiais Ferroelétricos . . . . .	9
2.2.1	Origens da ferroeletricidade . . . . .	10
2.3	Multiferróicos . . . . .	11
<b>3</b>	<b>O Efeito Magnetoelétrico</b>	<b>15</b>
3.1	Definição do Efeito Magnetoelétrico . . . . .	15
3.2	O efeito magnetoelétrico no espaço quadridimensional . . . . .	16
3.2.1	As relações constitutivas de Dzyaloshinskii . . . . .	16
3.2.2	Troca das variáveis independentes . . . . .	17
3.2.3	O tensor geral de susceptibilidade . . . . .	18
3.2.4	A simetria intrínseca do tensor de susceptibilidade geral . . . . .	19
3.3	O uso da simetria para obtenção do tensor geral . . . . .	20
3.3.1	O Princípio de Newmann e propriedades de simetria . . . . .	20
3.3.2	A transformação de inversão espacial e inversão temporal . . . . .	21
3.3.3	A forma geral dos tensores . . . . .	22
3.3.4	Os 58 grupos pontuais magnetoelétricos . . . . .	23
3.3.5	Coefficiente $\alpha$ e medidas experimentais do efeito magnetoelétrico . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Modelagem do acoplamento magnetoelétrico nos multiferróicos</b>	<b>27</b>
4.1	Modelo de Ising . . . . .	27
4.1.1	O Hamiltoniano de Heisenberg . . . . .	27
4.1.2	A aproximação de Ising . . . . .	30
4.1.3	O Método de Monte Carlo . . . . .	31
4.1.4	O Algoritmo de Metropolis . . . . .	34

4.1.5	Implementando o Modelo de Ising . . . . .	34
4.1.6	Equilíbrio . . . . .	36
4.1.7	Resultados Obtidos para o Modelo de Ising . . . . .	38
4.2	Modelo do Efeito Magnetoelétrico presente nos multiferróicos . . . . .	39
4.2.1	O Primeiro Modelo: Acoplamento Magnetoelétrico independente da Temperatura . . . . .	41
4.2.2	O Segundo Modelo: Acoplamento Magnetoelétrico dependente da Temperatura . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Resultados Obtidos para o Primeiro Modelo</b>	<b>51</b>
5.1	Análise do Modelo . . . . .	51
5.1.1	A ação do parâmetro $\gamma$ . . . . .	52
5.1.2	A ação do parâmetro $\beta$ . . . . .	53
5.2	Termalização . . . . .	54
5.2.1	Caso Ferromagnético . . . . .	54
5.2.2	Caso Antiferromagnético . . . . .	55
5.3	Resultados Obtidos para o caso Ferromagnético . . . . .	56
5.4	Resultados Obtidos para o caso Antiferromagnético . . . . .	62
5.5	A forma do coeficiente $\alpha$ . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Resultados Obtidos para o Segundo Modelo</b>	<b>71</b>
6.1	Termalização . . . . .	71
6.2	Primeiro Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J = \beta$ . . . . .	72
6.2.1	Resultados Obtidos . . . . .	72
6.3	Segundo Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J < \beta$ . . . . .	74
6.3.1	Resultados Obtidos . . . . .	74
6.4	Terceiro Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J > \beta$ . . . . .	77
6.4.1	Resultados Obtidos . . . . .	77
6.5	Quarto Caso: Variação do parâmetro $\beta$ . . . . .	79
6.5.1	Resultados Obtidos . . . . .	79
6.6	A forma do coeficiente $\alpha$ . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Cristais Magnéticos e Grupos de Simetria Pontual</b>	<b>87</b>
A.1	Tensores . . . . .	87
A.2	Simetria Espacial . . . . .	88
A.2.1	Os 32 Grupos Pontuais e matrizes geradoras . . . . .	90

---

A.3	Grupos Pontuais Magnéticos e Simetria de Inversão Temporal . . . . .	91
A.3.1	Inversão Temporal . . . . .	91
A.3.2	Operadores de simetria no espaço-tempo . . . . .	93
<b>B</b>	<b>Eletromagnetismo no espaço quadridimensional</b>	<b>99</b>
B.1	Notação . . . . .	99
B.2	Potenciais eletrodinâmicos e equações de Maxwell . . . . .	100
B.3	O tensor de campo e o tensor de polarização . . . . .	101



# Capítulo 1

## Introdução

No início do século XX, após a descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897, houve um tremendo esforço na tentativa de explicar a estrutura da matéria. Uma tentativa que se revelou fracassada mas que obteve grande impacto na época foi o modelo de Drude, que procurou explicar o funcionamento da condução elétrica e térmica nos metais. Para isso, Drude considerou um gás de elétrons que se movia entre os núcleos dos íons que constituíam o metal. Após as falhas aparentes do modelo de Drude na obtenção do calor específico dos sólidos, Sommerfeld altera a teoria de Drude, utilizando-se agora da distribuição quântica de Fermi-Dirac ao invés da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann utilizada por Drude. Tal modelo corrige algumas falhas substanciais do modelo de Drude. Mas outros erros ainda persistem, levando a elaboração do modelo de estrutura cristalina, onde os elétrons não estariam mais livres no espaço, mas confinados numa estrutura periódica, submetidos a um dado potencial.

Porém, nesses modelos primordiais, a interação entre elétrons não era levada em consideração. Assim, as teorias iniciais não conseguiam explicar o aparecimento de magnetização espontânea em determinados tipos de materiais, embora o paramagnetismo já fosse explicado, por exemplo. Portanto, para resolver a estrutura da matéria de maneira satisfatória, o potencial de interação entre os elétrons deveria ser acrescentado. Mas, ao fazer isto, a presença de certo elétron numa região do espaço altera o comportamento dos demais elétrons. Em termos matemáticos, a função de onda do sistema não pode ser mais fatorizável em funções de onda individuais dos elétrons.

Para explicar o magnetismo não só de materiais paramagnéticos e diamagnéticos, trata-se a interação coulombiana perturbativamente e, levando em conta o princípio de exclusão de Pauli, surge um termo que depende da sobreposição das funções de onda não interagentes dos elétrons. Se esta sobreposição é diferente de zero, estas funções de onda passam a interagir através da chamada interação de troca. Tal interação também depende

da orientação dos spins. Porém, existem outras formas de interação magnética, onde a interação é mediada por um vizinho comum não magnético (entende-se como átomo ou molécula magnética aquele que tem pelo menos um elétron desemparelhado). Este tipo de interação, mais comum que a forma direta descrita acima, é chamada de supertroca. Existem ainda outras formas de interação que dão origem ao magnetismo, mas que não serão tratadas aqui, como a troca indireta e a troca itinerante.

A interação de troca descrita acima é somente uma das possíveis interações que correlacionam os elétrons. Para explicar a supercondutividade, Cooper propôs que um elétron em movimento em um material condutor atrairá cargas positivas próximas, gerando uma deformação na estrutura. Essa deformação, por sua vez, atrai outro elétron, devido a densidade de carga positiva mais elevada. Os elétrons passam a interagir e se esta energia de ligação é mais elevada que a repulsão coulombiana sentida por eles, forma-se o chamado par de Cooper. Esta interação elétron-elétron é mediada, conforme descrito, pela deformação gerada na rede, ou seja, por um fônon. Outro fenômeno que só pode ser explicado com a correlação eletrônica é o efeito Kondo, onde os elétrons de condução interagem com uma impureza magnética localizada em um metal, blindando seu momento magnético.

Com estes exemplos, é observado que a correlação eletrônica introduz diversos fenômenos interessantes que não eram explicados anteriormente. Outro tipo curioso de correlação eletrônica é aquele em que seja possível a existência de mais de uma fase ferrítica (uma fase ferrítica é uma fase que permite a formação de domínios, como por exemplo, o ferromagnetismo e a ferroeletricidade). Tais materiais são denominados multiferríticos.

Os multiferríticos foram crescidos pela primeira vez em 1958, quando íons magnéticos  $3d$  costumavam ser usados para substituir íons com a camada fechada (igual a de um gás nobre) em redes perovskite ferroelectricamente distorcidas [1, 2], dando origem a compostos como o ferroelétrico antiferromagnético  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [3]. Até hoje, são reportados 80 multiferríticos de fase única, e somente dois destes ( $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  e  $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ) são cristais naturais [1].

Em geral, nos multiferríticos, as diferentes fases ferríticas são independentes. Porém, em um multiferrítico onde ocorrem as fases ferroelétrica e (anti)ferromagnética, e estas duas fases estão acopladas, é possível induzir o efeito magnetoelétrico por meio de um campo elétrico ou magnético. O efeito magnetoelétrico é conhecido por gerar polarização (magnetização) pela ação de um campo magnético (elétrico). Dispositivos de microondas, sensores, transdutores e dispositivos heterogêneos de leitura/gravação são algumas das possíveis implementações para o efeito magnetoelétrico. Em geral, nos multiferríticos que exibem esse acoplamento entre as fases ferríticas, o efeito magnetoelétrico é forte, fazendo

com que se tornem compostos altamente indicados para as implementações citadas.

A estrutura deste trabalho será a seguinte. No capítulo 2 serão estudadas as principais características dos multiferróicos ferroelétricos (anti)ferromagnéticos. No capítulo 3 será estudado o efeito magnetoelétrico, que torna interessante o estudo dos compostos multiferróicos; serão vistas também as condições de simetria necessárias para a ocorrência do fenômeno. A seguir, no capítulo 4, serão propostos dois modelos muito simples que simulam o efeito magnetoelétrico que ocorre nestes multiferróicos com acoplamento entre as diferentes fases. Nos capítulos 5 e 6 serão apresentados os principais resultados destes modelos e, por último, serão vistas as conclusões baseadas neste trabalho no capítulo 7.



# Capítulo 2

## Materiais Multiferróicos

O termo ferróico, segundo [2], é usado para descrever todos os tipos de materiais que apresentam formações de domínios (sejam domínios magnéticos, elétricos ou elásticos) e que podem ter a sua orientação alterada com a aplicação de forças externas (como campo magnético, elétrico e tensão mecânica). Existe ainda a classificação de ferróicos primários, onde se encontram os materiais ferromagnéticos, ferroelétricos e ferroelásticos. Por último, existe a classificação de ferróicos secundários como os ferrobielétricos, ferrobimagnéticos, ferrobielásticos, ferroelastoelétrico, ferromagnetoelástico e ferromagnetoelétricos.

Com a definição acima, multiferróico é o material que apresenta pelo menos duas propriedades ferróicas primárias numa mesma fase. Porém, por convenção, na literatura utiliza-se o termo multiferróico para os materiais ferroelétricos e ferromagnéticos (ou com qualquer tipo de ordem magnética) [5]. Neste contexto, este capítulo tratará somente dos multiferróicos ferroelétricos com algum tipo de ordenamento magnético, destacando as principais propriedades de cada fase ferróica separadamente e sua possibilidade de ocorrência em um mesmo material.

### 2.1 Ferromagnetos e outros materiais magnéticos

Um material ferromagnético é aquele em que existem duas diferentes fases magnéticas, sendo que uma pode ser atingida a partir da outra através de uma transição de fase. Uma das fases é paramagnética, sempre para altas temperaturas, não apresentando uma magnetização macroscópica espontânea. A outra fase é denominada ferromagnética (que dá nome ao material) e que apresenta magnetização espontânea, mesmo na ausência de campo magnético; esta fase ocorre para baixas temperaturas. A temperatura de transição que caracteriza o sistema é denominada *temperatura de Curie* ( $T_C$ ). A magnetização espontânea do material significa que estes tendem a concentrar fluxo magnético em seu

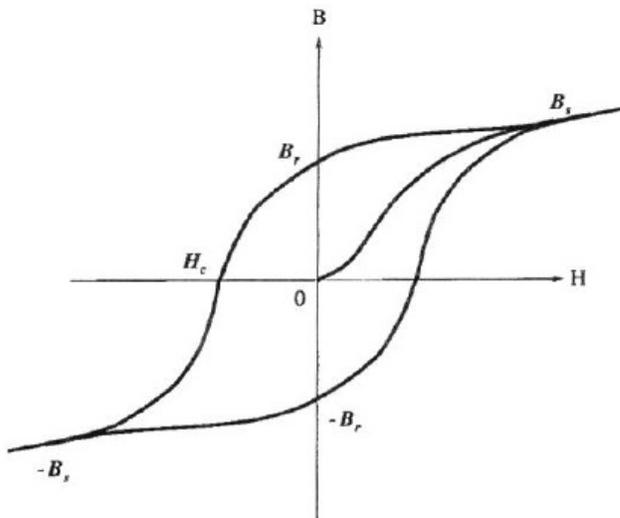


Figura 2.1: *Curva de Histerese para a fase ferromagnética. Extraído de [7].*

interior, gerando uma ampla gama de possibilidades de aplicações como ímãs permanentes, eletroímãs e núcleos de transformadores.

Porém, em geral, uma amostra de material ferromagnético usual não apresenta uma magnetização macroscópica devido a presença de domínios magnéticos (regiões dentro de um material ferromagnético que apresentam magnetização uniforme) orientados em diferentes direções, cancelando a magnetização macroscópica. Neste material, a aplicação de um campo  $\mathbf{H}$  resulta numa curva de histerese do campo magnético  $\mathbf{B}$ , conforme a figura 2.1. O tipo de aplicação de um material ferromagnético é determinado diretamente pela sua curva de histerese: por exemplo, um material que apresenta uma curva de histerese no formato de um quadrado, isto é, a magnetização apresenta dois estados magnéticos estáveis e contrários, pode ser utilizado para armazenamento de dados (através de bits 0 e 1).

Outros tipos de ordem ferromagnética podem surgir nos multiferróicos, como materiais antiferromagnéticos, ferrimagnéticos ou com ferromagnetismo fraco. Os diferentes ordenamentos magnéticos podem ser vistos na figura 2.2. Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos ou íons magnéticos constituintes do material apresentam dipolos magnéticos alinhados antiparalelamente entre si, não apresentando uma magnetização macroscópica (isto faz com que os materiais antiferromagnéticos não sejam tão utilizados tecnologicamente). O termo “ferromagnetismo fraco” é usado para materiais antiferromagnéticos em que os momentos magnéticos apresentam um pequeno desvio do alinhamento antiparalelo; isto resulta em uma fraca magnetização para baixas temperaturas. Já os materiais ferri-

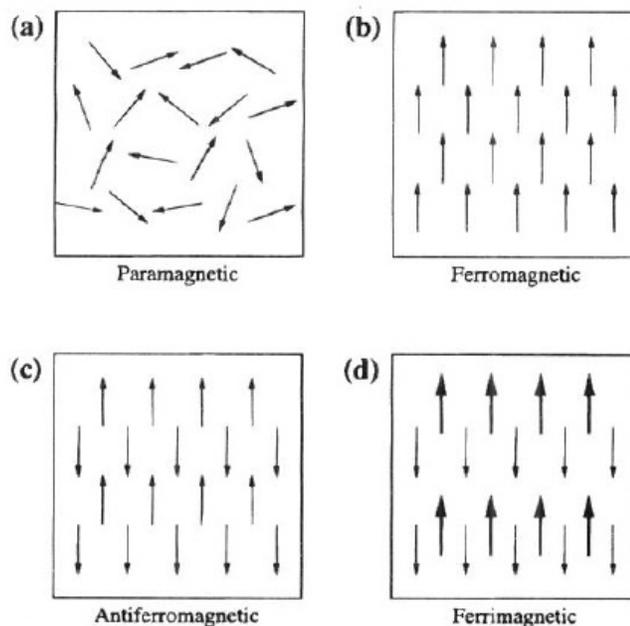


Figura 2.2: Os diferentes tipos de ordenamento magnético: (a) *Paramagnetismo*, (b) *Ferromagnetismo*, (c) *Antiferromagnetismo*, (d) *Ferrimagnetismo*. Extraído de [7].

magnéticos são muito parecido com os antiferromagnéticos, apresentando um alinhamento antiparalelo entre os dipolos magnéticos, porém os dipolos magnéticos apresentam valores diferentes entre os alinhados numa determinada direção e os alinhados na direção oposta, gerando uma magnetização resultante.

### 2.1.1 Origens do Ferromagnetismo

Existem duas teorias fenomenológicas sobre o magnetismo: a teoria de Curie-Weiss e a teoria de bandas de Stoner.

Em seu artigo clássico de 1907, Weiss postulou a existência de um campo interno chamado de campo molecular que age nos materiais ferromagnéticos de forma a alinhar os momentos magnéticos paralelamente. Sabe-se atualmente que este campo molecular é devido a um acoplamento de troca entre os spins dos átomos, fazendo com que a energia de spins paralelos seja menor que para spins antiparalelos (o acoplamento de troca será visto no capítulo 4). Abaixo da temperatura de Curie, o campo molecular é tão forte que torna o material magnetizado mesmo na ausência de um campo externo. Para altas temperaturas, a energia térmica é maior que a energia devido ao campo molecular, gerando uma orientação aleatória dos spins no sistema.

Existem duas discrepâncias da teoria de Curie-Weiss com o observado experimen-

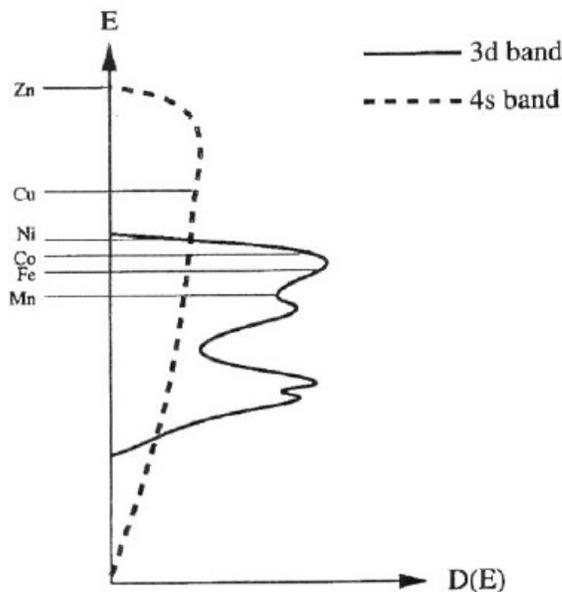


Figura 2.3: Densidade de estados para as bandas 3d e 4s para os metais de transição da primeira linha. As linhas horizontais mostram as posições da energia de Fermi para os diferentes elementos. Extraído de [7].

talmente: o dipolo magnético de cada átomo ou íon deve ser o mesmo para as fases ferromagnéticas e paramagnéticas e o outro fato é de que estes momentos magnéticos devem ser múltiplos inteiros do momento magnético de um spin; estes dois fatos não são verificados experimentalmente. Para explicar os experimentos, deve ser utilizada a teoria de bandas de Stoner.

Na teoria de Stoner, a força fundamental para a origem do ferromagnetismo ainda é o acoplamento de troca. De maneira contrária a energia de troca está o aumento da energia de bandas necessária para transferir um elétron das bandas menos energéticas para as bandas mais energéticas. Esta energia de banda previne metais simples de serem ferromagnéticos, como o Cobre e o Zinco.

Para os elementos de transição como o Fe, Ni e Co, a energia de Fermi está numa região de sobreposição das bandas 3d e 4s (ver figura 2.3). Como resultado da sobreposição, uma parte dos elétrons de valência está ocupando a banda 3d, e outra parte a banda 4s. O efeito da energia de troca na teoria de bandas é de diferenciar a densidade de estados em cada banda para os diferentes alinhamentos de spin, como na figura 2.4. Se a energia de Fermi está dentro da banda 3d, o deslocamento gerado pela energia de troca na densidade de estados irá gerar uma diferença de populações para as diferentes orientações, gerando uma magnetização espontânea. Já para materiais como o Cu e Zn, que apresentam a energia

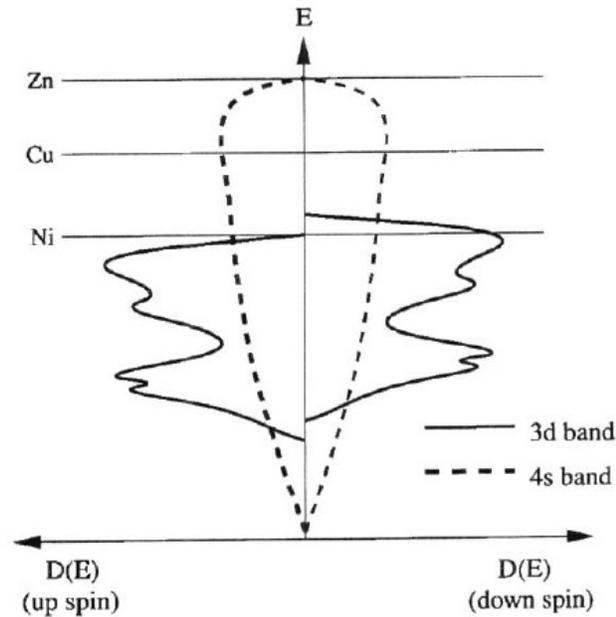


Figura 2.4: Densidade de estados para as bandas 3d e 4s para os metais de transição da primeira linha, com a energia de troca incluída. As linhas horizontais mostram as posições da energia de Fermi para os diferentes elementos. Extraído de [7].

de Fermi acima da banda 3d, não existirá essa diferença de populações, não contribuindo com um momento magnético.

## 2.2 Materiais Ferroelétricos

Uma definição formal de um material ferroelétrico é aquele que apresenta duas fases elétricas, em analogia com os materiais ferromagnéticos. Uma das fases elétricas é aquela em que o material age como um dielétrico comum (onde a polarização surge devido a aplicação do campo elétrico, de maneira semelhante ao paramagnetismo) e a outra é a fase em que ocorre uma polarização espontânea, sem a necessidade de aplicação de um campo elétrico. A primeira fase ocorre em altas temperaturas e a segunda para baixas temperaturas e a temperatura de transição neste caso também é denominada *temperatura de Curie*.

Conforme já dito, os materiais ferroelétricos apresentam inúmeras semelhanças com os materiais ferromagnéticos: apresentam domínios elétricos dentro do material e uma curva de histerese do deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  em função do campo aplicado  $\mathbf{E}$ . As aplicações

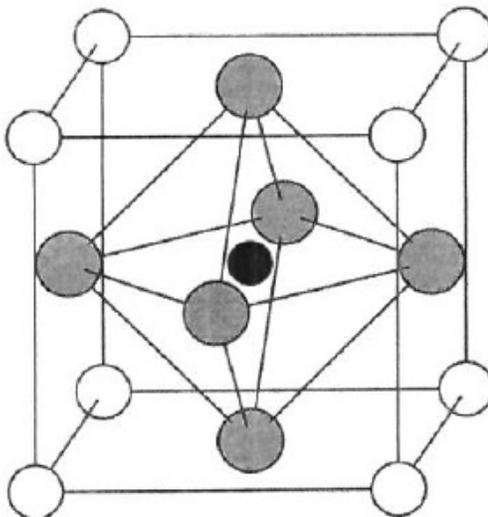


Figura 2.5: *Estrutura Cúbica da Perovskite.* O cátion menor B (em preto) está localizado no centro do octaedro de oxigênio (em cinza). Os cátions maiores A (em branco) ocupam os cantos da célula unitária. Extraído de [7].

destes materiais podem ser em capacitores e em transdutores<sup>1</sup> eletromecânicos, pois a mudança na polarização é acompanhada numa mudança na forma do material.

O material ferroelétrico mais usado e estudado atualmente são os óxidos com estrutura *perovskite*  $ABO_3$ , que apresenta a estrutura da figura 2.5. A estrutura *perovskite* cúbica apresenta um cátion pequeno B no centro do octaedro de oxigênio, com cátions maiores A nos cantos da célula unitária. Abaixo da temperatura de Curie existe uma distorção estrutural para uma fase de mais baixa simetria acompanhada de um deslocamento do cátion B, retirando o mesmo do centro da estrutura. Assim, a polarização surge devido a esse deslocamento de B.

### 2.2.1 Origens da ferroeletricidade

Existem dois modelos fenomenológicos que tentam explicar a origem da ferroeletricidade nas estruturas *perovskites* da figura 2.5. O cátion B deve ser sempre capaz de diminuir sua energia se deslocando em uma das direções  $\langle 111 \rangle$ . Com isto, pode ser dito que o íon B está submetido ao um potencial de poço duplo (isto é, com um ponto de equilíbrio instável no centro da estrutura e dois de equilíbrio estável ao longo de alguma direção  $\langle 111 \rangle$ ).

<sup>1</sup>transdutores, do inglês *transducers*, são dispositivos capazes de transformar um tipo de energia em outro, como auto-falantes que convertem energia elétrica em energia sonora.

O primeiro modelo, o modelo da ordem-desordem [7], define que o cátion B está sempre deslocado ao longo de alguma das diagonais do cubo. Para altas temperaturas, todas as direções  $\langle 111 \rangle$  são permitidas, porém, para baixas temperaturas, somente alguma das direções serão permitidas, alterando a simetria do sistema.

Para o modelo de modo macio (*soft-mode model*) [7], o deslocamento do cátion é estável somente para baixas temperaturas. Acima da temperatura de Curie, existe uma força restauradora que tende a retornar o cátion B a posição central, e conforme a temperatura é reduzida, o fônon associado com essa força restauradora (chamado de *soft-mode phonon*) torna-se fraco até apresentar frequência nula para a temperatura de Curie e o deslocamento ocorre espontaneamente.

## 2.3 Multiferróicos

Multiferróicos são materiais que apresentam ao menos duas das seguintes interações de longo alcance: ferroeletricidade, ferroelasticidade e algum tipo de ordenamento magnético. Materiais piezoelétricos (geram polarização através de deformações no cristal) são tipos de multiferróicos muito conhecidos e de inúmeras aplicabilidades. Porém, por uma simples convenção da literatura, costuma-se utilizar o conceito de multiferróicos para materiais ferroelétricos com algum tipo de ordenamento magnético [5]. A importância destes materiais está em sua aplicabilidade utilizando-se do denominado *efeito magnetoelétrico* (que será estudado adiante no próximo capítulo) que tem um número elevado de aplicações como, por exemplo, dispositivos ferromagnéticos ressonantes controlados por campo elétrico, elementos de memória de múltiplos estados, transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente [7], dispositivos de leitura/gravação onde os dados podem ser escritos eletricamente e lidos magneticamente [6], aplicações nas áreas de sensores e atuadores e spintrônica (onde o controle dos spins via campo elétrico consome menos energia do que o controle magnético) [5], entre outros.

O efeito magnetoelétrico, que será discutido adiante no próximo capítulo, é caracterizado por um tensor denominado  $\alpha$ , que acopla o campo magnético com o campo elétrico quando for expandida a energia livre para sistemas que apresentem o fenômeno (ver equação (3.1)). Porém, este tensor está limitado pelos tensores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética do material por [4]:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \epsilon_{ii} \mu_0 \mu_{jj} \quad (2.1)$$

Portanto, para que o material exiba altos valores do efeito magnetoelétrico, é necessário

que o material também apresente valores elevados para a permeabilidade magnética (o que ocorre em ferromagnéticos) e permissividade elétrica (o que ocorre em ferroelétricos). Por isso, espera-se que os multiferróicos sejam os materiais que exibam o maior efeito magnetoelétrico possível. Veja que isto não faz com que todo multiferróico exiba o efeito magnetoelétrico, mas sim de que existe a possibilidade de exibirem valores maiores do que outros materiais.

Os multiferróicos foram crescidos pela primeira vez em 1958, quando íons magnéticos  $3d$  substituíam íons com estrutura de camada fechada nas estruturas *perovskites* descritas acima, gerando os compostos ferroelétrico antiferromagnético  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  e  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  [3]. Hoje existem mais de 80 multiferróicos com diferentes estruturas como estrutura hexagonal, boracitas, compostos da forma  $\text{BaMF}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )[4] e da família  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) que apresenta uma estrutura derivada da perovskite cúbica acima [9, 10, 11].

Conforme definido acima, para um material ser multiferróico, este deve apresentar ferroeletricidade e algum tipo de ordenamento magnético. Porém, notadamente, existem pouquíssimos materiais que apresentam este tipo de fenômeno, e o assunto já foi abordado em diversos artigos [4, 5, 6, 7, 8]. Abaixo serão listados alguns possíveis “culpados”.

Em um primeiro momento, pode ser pensando que o principal motivo de existirem tão poucos multiferróicos ferroelétricos ferromagnéticos é devido a simetria. Existem somente 31 grupos pontuais magnéticos que permitem magnetização espontânea e outros 31 grupos pontuais magnéticos que permitem polarização espontânea, e somente 13 grupos pontuais são comuns a ambos os conjuntos acima [7] (para uma revisão de como são formados os grupos pontuais magnéticos, ver apêndice A). Assim, somente 13 grupos pontuais dos 122 possíveis podem exibir o fenômeno, porém este número não é de todo insignificante, e vários dos possíveis candidatos a serem multiferróicos de fato não o são [7].

Seguindo adiante, um segundo motivo poderia ser a necessidade de que o material multiferróico seja um isolante, para que seja possível exibir uma polarização espontânea (pois, caso seja aplicado um campo elétrico, não sejam induzidas correntes que tornam impossível a polarização do material). Embora não seja requisito, a maioria dos materiais ferromagnéticos são metais. Assim, pode ser pensando que a falta de multiferróicos ferroelétricos e ferromagnéticos ocorra devido a falta de materiais ferromagnéticos isolantes, porém, se a contagem dos materiais multiferróicos for acrescida da possibilidade de ocorrência da ferroeletricidade com qualquer tipo de ordenamento magnético, este argumento não é mais válido, pois a grande maioria dos materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos são isolantes (este fato serve somente para explicar o porquê a ocorrência de multiferróicos antiferromagnéticos ferroelétricos é maior do que ferromagnéticos ferroelétricos).

O último ponto importante, e talvez o grande responsável, é a regra da camada vazia  $d^0$ . Nas *perovskites* comuns onde ocorrem ferroeletricidade, o cátion B deslocado responsável pelo surgimento da polarização apresenta uma configuração eletrônica correspondente a  $d^0$ . Deste modo, se não existe elétrons na camada  $d$  criando momentos magnéticos localizados, não é possível observar qualquer forma de ordenamento magnético. Assim, a primeira idéia seria substituir este cátion B por outro magneticamente ativo (isto é, com elétrons na camada  $d$ ). Porém, aparentemente, quando a camada  $d$  está parcialmente preenchida, a distorção responsável por remover o centro de simetria desaparece, não sendo possível o surgimento da ferroeletricidade [7]. Assim, a ferroeletricidade e a ordem magnética aparentam ser fenômenos mutuamente excludentes.

Uma das suposições é de que os cátions com alguma ocupação na camada  $d$  devem promover distorções de Jahn-Teller: uma distorção de primeira ordem que mantém o centro de simetria (por exemplo, por um alongamento do octaedro dos oxigênios ligante) e uma distorção de segunda ordem que tende a desaparecer com o centro de simetria através do deslocamento do metal de transição central [4]. Como, em geral, o processo de segunda ordem é bem menor que o de primeira ordem, é necessário encontrar metais de transição em que a distorção de Jahn-Teller de primeira ordem não ocorra. E isso só é possível para cátions com a camada  $d$  vazia. Isto evidencia a dificuldade de se obter multiferróicos ferroelétricos com ordenamento magnético, mas outros mecanismos foram criados de forma a se obter estes tipos de materiais. Exemplos de mecanismos são a dopagem paramagnética, anisotropia estrutural, pares de elétrons isolados numa camada  $s$  que hibridizam e dão origem a uma distorção de Jahn-Teller de segunda ordem, dimensionalidade reduzida, entre outros. Todos estes mecanismos estão descritos em [4]. Recentemente, tem se verificado a possibilidade da frustração magnética gerar o ordenamento elétrico necessário para a ocorrência da ferroeletricidade [8].



# Capítulo 3

## O Efeito Magnetoelétrico

A principal característica que tornam os multiferróicos tão importantes está na presença do efeito magnetoelétrico. Com este efeito, todas as aplicações enunciadas no capítulo anterior poderiam se tornar possíveis. Neste capítulo, será vislumbrado o que é o efeito magnetoelétrico, sua interpretação no espaço quadridimensional e as condições de simetria necessárias para o seu surgimento em cristais magnéticos.

### 3.1 Definição do Efeito Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico é definido pelo acoplamento entre o campo magnético e elétrico na matéria, isto é, a possibilidade de magnetizar a matéria através de um campo elétrico ou de polarizar através de um campo magnético. A energia livre de um sistema com efeito magnetoelétrico deve ser dada por (a convenção de Einstein deve ser adotada):

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \dots \quad (3.1)$$

A equação acima trata somente o efeito magnetoelétrico linear, que será visto neste capítulo; não será visto o caso não linear. Portanto, a polarização do sistema é dada diferenciando a energia livre em relação ao campo elétrico, ou seja:

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad (3.2)$$

Analogamente, a magnetização obtida é de:

$$M_i = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ji} E_j + \dots \quad (3.3)$$

O tensor  $\alpha$  corresponde a indução de polarização devido ao campo magnético e magnetização devido ao campo elétrico.

O efeito magnetoelétrico foi proposto pela primeira vez por Curie em seu famoso artigo de 1894 intitulado “*On the symmetry in physical phenomena*”. Porém, o termo magnetoelétrico foi utilizado pela primeira vez por Debye em 1926 [12] e o termo foi adotado por Van Vleck em 1932 [13]. O termo foi finalmente estabelecido por Dzyaloshinskii em 1959, propondo teoricamente que o efeito magnetoelétrico devesse ocorrer no composto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [14], e verificado experimentalmente por Astrov em 1960 [15].

## 3.2 O efeito magnetoelétrico no espaço quadridimensional

De forma a facilitar o estudo das condições de simetria do efeito magnetoelétrico, é necessário estudar este efeito no espaço quadridimensional. Isto porque o efeito magnetoelétrico leva em consideração a operação de inversão temporal. Assim, nesta seção será vista a forma quadridimensional do tensor de susceptibilidade que irá facilitar o estudo proposto acima. Ao longo desta seção, os índices gregos  $\alpha, \beta, \dots$  serão utilizados para coordenadas espaciais e os índices  $i, j, k, \dots$  serão utilizados para coordenadas no espaço-tempo. Os resultados desta seção e da próxima foram obtidos por O’Dell [17].

### 3.2.1 As relações constitutivas de Dzyaloshinskii

Para resolver qualquer problema de eletromagnetismo na matéria, são necessárias as relações constitutivas do meio onde estão sendo gerados os campos magnético  $\mathbf{B}$ , elétrico  $\mathbf{E}$ , magnético auxiliar  $\mathbf{H}$  e deslocamento  $\mathbf{D}$ . No vácuo, estas relações são muito simples e dadas por [18]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.4)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (3.5)$$

Em geral, as relações constitutivas acima são utilizadas de forma a substituir os campos deslocamento e magnético, pois os campos elétrico e auxiliar magnético apresentam as mesmas condições de contorno: suas componentes tangenciais em qualquer fronteira devem ser contínuas [18].

Para um meio magnetoelétrico, as relações constitutivas que poderiam ser utilizadas são originadas das equações (3.2) e (3.3). Reescrevendo (3.2) para manter na notação

desta seção tem-se (considerando somente a parte linear):

$$P^\mu = P_S^\mu + \epsilon_0 \epsilon^{\mu\nu} E_\nu + \alpha^{\mu\nu} H_\nu \quad (3.6)$$

Desta forma, sabendo que [18]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.7)$$

a relação constitutiva pode ser descrita por:

$$D^\mu = P_S^\mu + \epsilon_0 (\delta^{\mu\nu} + \epsilon^{\mu\nu}) E_\nu + \alpha^{\mu\nu} H_\nu \quad (3.8)$$

A equação anterior é uma das equações constitutivas de um meio magnetoelétrico, usando  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  como variáveis independentes. Da mesma maneira pode ser obtido que:

$$B^\mu = M_S^\mu + \mu_0 (\delta^{\mu\nu} + \mu_0 \mu^{\mu\nu}) H_\nu - \alpha^{\nu\mu} E_\nu \quad (3.9)$$

Para isto, deve ser usado a relação (3.3) e a relação [18]:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (3.10)$$

As relações constitutivas acima são chamadas de *relações constitutivas de Dzyaloshinskii*.

### 3.2.2 Troca das variáveis independentes

Em geral, as relações constitutivas servem para ligar as duas equações de Maxwell a seguir [18]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.12)$$

Porém, utilizando as relações constitutivas de Dzyaloshinskii, o tensor  $\alpha$  relaciona o campo  $\mathbf{E}$  com  $\mathbf{B}$ , assim como  $\mathbf{D}$  com  $\mathbf{H}$ . Entretanto, esta relação já existe através das duas relações de Maxwell acima. Esta dificuldade vem de que, historicamente, são utilizados os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  como variáveis independentes. É proposto em [17] que as variáveis independentes passem a ser os campos vetoriais  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , e as variáveis dependentes os campos de excitação  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$ . Assim, ainda segundo [17], as relações constitutivas devem

ser originada a partir de (excetuando a polarização ou magnetização espontânea):

$$P^\mu = \chi_{(e)}^{\mu\nu} E_\nu + \chi_{(em)}^{\mu\nu} B_\nu \quad (3.13)$$

$$M^\mu = \chi_{(me)}^{\mu\nu} E_\nu + \chi_{(m)}^{\mu\nu} B_\nu \quad (3.14)$$

As relações constitutivas que relacionam  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  com  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  podem ser obtidas da mesma forma que as relações de Dzyaloshinskii.

Assim, as propriedades de um meio qualquer podem ser descritas pelos 4 tensores  $\chi$  acima. Porém, o método de trabalhar com estes 4 tensores não é mais trivial, pois para um meio não magnetoelétrico, as susceptibilidades magnética e elétrica podem ser sempre diagonalizadas pois são tensores simétricos. Com o acréscimo de tensores não simétricos, estes nem sempre são diagonais [17].

Um meio de trabalhar com estes tensores é utilizar o espaço-tempo na teoria eletromagnética de Maxwell, fazendo com que os campos vetoriais  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  percam a sua individualidade e tornem-se um único tensor de campo. Uma revisão das equações de Maxwell no espaço-tempo está feita no apêndice B.

### 3.2.3 O tensor geral de susceptibilidade

Deve ser encontrada a forma da relação constitutiva no espaço quadridimensional. Em geral, deve ser expressado o tensor de polarização  $M_{ij}$  (equação (B.21)) como uma função linear do tensor de campo  $F_{ij}$  (equação (B.15)). Uma forma possível é escrever:

$$\mu_0 c M_{ij} = \frac{1}{2} \xi_{ij}^{rs} F_{rs} \quad (3.15)$$

onde  $\xi_{ij}^{rs}$  é o tensor de susceptibilidade geral, que é adimensional devido a constante multiplicativa  $\mu_0 c$ . Obviamente, como  $F_{rs}$  e  $M_{ij}$  são antissimétricos, é obtido que:

$$\xi_{ij}^{rs} = -\xi_{ij}^{sr} = \xi_{ji}^{sr} = -\xi_{ji}^{rs} \quad (3.16)$$

Usando a relação anterior e os tensores  $M_{ij}$  da equação (B.21) e  $F_{rs}$  da equação (B.15), podem ser obtidos os elementos deste tensor generalizado. Veja, por exemplo, utilizando  $ij = 12$ :

$$M_z = \frac{1}{\mu_0} (\xi_{12}^{12} B_z + \xi_{12}^{31} B_y + \xi_{12}^{23} B_x) + \frac{i}{\mu_0 c} (\xi_{12}^{41} E_x + \xi_{12}^{42} E_y + \xi_{12}^{43} E_z) \quad (3.17)$$

Fazendo todas as escolhas permitidas de  $ij$ , e utilizando as relações (3.13) e (3.14),

chega-se que:

$$[\chi_{(e)}^{\alpha\beta}] = -\frac{1}{\mu_0 c^2} \begin{pmatrix} \xi_{41}^{41} & \xi_{41}^{42} & \xi_{41}^{43} \\ \xi_{42}^{41} & \xi_{42}^{42} & \xi_{42}^{43} \\ \xi_{43}^{41} & \xi_{43}^{42} & \xi_{43}^{43} \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$$[\chi_{(m)}^{\alpha\beta}] = \frac{1}{\mu_0} \begin{pmatrix} \xi_{23}^{23} & \xi_{23}^{31} & \xi_{23}^{12} \\ \xi_{31}^{23} & \xi_{31}^{31} & \xi_{31}^{12} \\ \xi_{12}^{23} & \xi_{12}^{31} & \xi_{12}^{12} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

$$[\chi_{(em)}^{\alpha\beta}] = \frac{i}{\mu_0 c} \begin{pmatrix} \xi_{41}^{23} & \xi_{41}^{31} & \xi_{41}^{12} \\ \xi_{42}^{23} & \xi_{42}^{31} & \xi_{42}^{12} \\ \xi_{43}^{23} & \xi_{43}^{31} & \xi_{43}^{12} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

$$[\chi_{(me)}^{\alpha\beta}] = \frac{i}{\mu_0 c} \begin{pmatrix} \xi_{23}^{41} & \xi_{23}^{42} & \xi_{23}^{43} \\ \xi_{31}^{41} & \xi_{31}^{42} & \xi_{31}^{43} \\ \xi_{12}^{41} & \xi_{12}^{42} & \xi_{12}^{43} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

### 3.2.4 A simetria intrínseca do tensor de susceptibilidade geral

Seja um meio material homogêneo, independente do tempo, linear e não dissipativo de forma os elementos  $\xi_{ij}^{rs}$  sejam constantes. Dessa forma, a diferencial de energia livre deve ser dada por uma diferencial perfeita da forma [17]:

$$dG = -\frac{1}{2c} F^{ij} dM_{ij} \quad (3.22)$$

Utilizando a relação (3.15), segue que:

$$\frac{\partial G}{\partial F_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} F^{ij} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial G}{\partial F_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{ik} g^{jl} F_{kl} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.24)$$

Portanto, pode ser obtido que:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial F_{mn} \partial F_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial F_{rs} \partial F_{mn}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{ir} g^{js} \xi_{ij}^{mn} \quad (3.26)$$

Como  $dG$  é uma diferencial exata, conclui-se que:

$$g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} = g^{ir} g^{js} \xi_{ij}^{mn} \quad (3.27)$$

$$g_{rh} g_{sk} g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} = \xi_{hk}^{mn} \quad (3.28)$$

Em coordenadas cartesianas, sabe-se que  $g^{ij} = g_{ij} = 0$  para  $i \neq j$  e que  $g^{ij} = g_{ij} = 1$  para  $i = j$ . Com isto, obtém-se:

$$\xi_{mn}^{hk} = \xi_{hk}^{mn} \quad (3.29)$$

Portanto, no espaço cartesiano, o tensor geral de susceptibilidade é invariante sob troca dos índices superiores com os inferiores. Desta forma, pode ser visto que os tensores de susceptibilidade  $\chi_{(e)}^{\alpha\beta}$  e  $\chi_{(m)}^{\alpha\beta}$  são simétricos, como esperado na teoria eletromagnética [18]. Para o efeito magnetoelétrico, é obtido que um dos tensores é o transposto do outro, isto é:

$$\chi_{(em)}^{\alpha\beta} = \chi_{(me)}^{\beta\alpha} \quad (3.30)$$

Isto faz com que existam somente 21 elementos do tensor de susceptibilidade geral para serem encontrados: 6 elementos do tensor de susceptibilidade elétrico, 6 elementos do tensor de susceptibilidade magnético e 9 elementos do tensor de susceptibilidade magnetoelétrico. Porém, este número pode ser reduzido ainda mais se o grupo pontual magnético de simetria de um dado cristal for conhecido.

### 3.3 O uso da simetria para obtenção do tensor geral

O tensor geral de susceptibilidade da seção anterior pode ser ainda mais simplificado se for conhecido o grupo pontual magnético do cristal que está sendo utilizado. Para uma revisão dos grupos pontuais magnéticos existentes, ver o apêndice A.

#### 3.3.1 O Princípio de Newmann e propriedades de simetria

O princípio de Newmann sugere que a simetria do cristal irá definir as simetrias de suas propriedades [23]. Portanto, conhecendo a simetria de um dado cristal magnético, é possível estabelecer a forma do tensor de susceptibilidade geral.

No espaço-tempo quadridimensional, pode ser útil utilizar a lei de transformações de tensores acrescentando a coordenada temporal. Desta forma, a lei de transformação do

tensor de susceptibilidade geral é dada por:

$${}'\xi_{rs}^{ij} = \frac{\partial y^i}{\partial x^k} \frac{\partial y^j}{\partial x^l} \frac{\partial x^m}{\partial y^r} \frac{\partial x^n}{\partial y^s} \xi_{mn}^{kl} \quad (3.31)$$

Na equação acima  ${}'\xi_{rs}^{ij}$  é o tensor de susceptibilidade geral no novo sistema de coordenadas  $y^i$  que está conectado ao antigo sistema de coordenadas  $x^i$  por algum tipo de transformação. Assim, pode ser dito que os tensores  ${}'\xi_{rs}^{ij}$  e  $\xi_{rs}^{ij}$  são idênticos se a transformação de coordenadas for uma transformação de simetria do grupo pontual magnético do cristal. Desta forma, o número de elementos do tensor de susceptibilidade pode ser reduzido.

### 3.3.2 A transformação de inversão espacial e inversão temporal

Para a operação de inversão espacial  $\bar{1}$ , sabe-se que  $y^i = -x^i$  para  $i = 1, 2$  e  $3$ , e que  $y^4 = x^4$ . Verificando a equação (3.18), pode ser visto que qualquer elemento do tensor elétrico apresenta dois índices iguais a 4, e os outros dois índices são referentes às coordenadas espaciais. Portanto, para o tensor elétrico:

$${}'\xi_{rs}^{ij} = (+1)(+1)(-1)(-1)\xi_{rs}^{ij} \quad (3.32)$$

$${}'\xi_{rs}^{ij} = \xi_{rs}^{ij} \quad (3.33)$$

Mas isso já é válido segundo o princípio de Newmann. Portanto, a inversão espacial não altera em nada o tensor elétrico. De maneira análoga, o tensor magnético (onde os elementos não apresentam nenhuma índice referente à coordenada temporal) também não é alterado segundo a inversão espacial. Porém, veja que o tensor magnetoelétrico (onde os elementos apresentam um único índice referente à coordenada temporal) deverá ser nulo, pois segundo o princípio de Newmann, se a inversão espacial é uma operação de simetria do sistema, então  ${}'\xi_{rs}^{ij} = \xi_{rs}^{ij}$ . Agora, se o sistema apresentar inversão espacial:

$${}'\xi_{rs}^{ij} = (+1)(-1)(-1)(-1)\xi_{rs}^{ij} \quad (3.34)$$

$${}'\xi_{rs}^{ij} = -\xi_{rs}^{ij} \quad (3.35)$$

Portanto, para respeitar as duas condições impostas, o elemento deve ser nulo. Como este elemento é um elemento geral do tensor magnetoelétrico, todos os elementos são nulos. Conclusão: embora os tensores magnético e elétrico não sejam afetados pela inversão espacial, para que o efeito magnetoelétrico ocorra, o sistema não pode apresentar simetria de inversão espacial.

O procedimento para a inversão temporal é idêntico ao caso anterior. Para a operação de inversão temporal, a transformação é dada da forma  $y^i = x^i$  para  $i = 1, 2$  e  $3$ , e que  $y^4 = -x^4$ . Para os elementos dos tensores magnético e elétrico, que apresentam dois ou nenhum índice referente à coordenada temporal, respectivamente, não ocorre nenhuma alteração, porém, novamente o tensor magnetoelétrico irá se anular, pois os elementos neste tensor apresentam somente um único índice referente a coordenada temporal.

Conclui-se, portanto, que para sistemas que possuam simetria de inversão temporal e/ou inversão espacial, o efeito magnetoelétrico não pode estar presente. Porém, caso o sistema apresente como simetria o produto das duas operações, o sistema poderá apresentar o efeito magnetoelétrico.

### 3.3.3 A forma geral dos tensores

Para simplificar a forma dos tensores magnético, elétrico e magnetoelétrico, é necessário aplicar os operadores de simetria do grupo pontual magnético para obter a forma geral destes tensores. Assim, em [17], O'Dell obteve todas as matrizes de transformação de coordenadas necessárias e utilizou-se do princípio de Neumann para obter a forma desejada dos tensores segundo cada operação. O'Dell resumiu seu resultado em duas tabelas muito práticas, localizadas nas figuras 3.1 e 3.2.

		SYMMETRY TRANSFORMATION															
		$\bar{1}$	$1$	$1$	$\bar{1}$	$2_x$	$\bar{2}_x$	$2_y$	$\bar{2}_y$	$2_z$	$\bar{2}_z$	$\bar{2}_x$	$\underline{2}_x$	$\bar{2}_y$	$\underline{2}_y$	$\bar{2}_z$	$\underline{2}_z$
FORM OF THE MAGNETIC AND ELECTRIC SUSCEPTIBILITY TENSORS		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
FORM OF THE MAGNETO- ELECTRIC SUSCEPTIBILITY TENSOR		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Figura 3.1: Forma geral dos tensores magnético, elétrico e magnetoelétrico segundo as operações de simetria de ordem 1 ou 2. Elementos • indicam que estes elementos são permitidos e elementos . são elementos nulos. Extraído de [17].

Veja que a tabela é prática no sentido de que para obter a forma do tensor para um dado grupo pontual magnético, basta fazer combinações entre as figuras da tabela. Vejamos a praticidade por meio de um exemplo. Seja um cristal magnético com grupo pontual de simetria magnética **mm2** (ver apêndice A). Isto quer dizer que o sistema apresenta as operações  $\bar{2}_x$ ,  $\bar{2}_y$  e  $2_z$ . Pela figura 3.1, pode ser visto que o tensor magnético,

		SYMMETRY TRANSFORMATION							
		$3_z$	$\bar{3}_z$	$4_z$	$\bar{4}_z$	$\bar{4}_z$	$4_z$	$\bar{3}_{111}$	$\bar{3}_{111}$
FORM OF THE MAGNETIC AND ELECTRIC SUSCEPTIBILITY TENSORS	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	•	•	•	•	•	•	•	•	•
FORM OF THE MAGNETO- ELECTRIC SUSCEPTIBILITY TENSOR	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	•	•	•	•	•	•	•	•	•
	•	•	•	•	•	•	•	•	•

Figura 3.2: Forma geral dos tensores magnético, elétrico e magnetoelétrico segundo as operações de simetria de ordem 3 ou 4. Elementos • indicam que estes elementos são permitidos (•–• são elementos forçados a serem iguais e •–o são elementos forçados a terem o mesmo módulo, mas sinais opostos) e elementos . são elementos nulos. Extraído de [17].

assim como o elétrico, devem respeitar as formas

$$\begin{pmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \bullet \\ \cdot & \bullet & \bullet \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \bullet & \cdot & \bullet \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \bullet \end{pmatrix} e \begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \cdot \\ \bullet & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{pmatrix}$$

Para satisfazer simultaneamente estas três formas, o tensor deve ser da forma

$$\begin{pmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{pmatrix}$$

Agora, usando o mesmo procedimento, o tensor magnetoelétrico deve ser da forma:

$$\begin{pmatrix} \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

### 3.3.4 Os 58 grupos pontuais magnetoelétricos

Conforme pode ser visto no apêndice A, existem 90 grupos pontuais magnéticos onde 32 grupos pontuais não apresentam nenhuma forma do operador inversão temporal (nem combinado com outras operações) e 58 grupos pontuais onde a inversão temporal está combinada com alguma outra transformação espacial. Destes, 21 grupos magnéticos ap-

resentam simetria de inversão espacial.

Ainda existem 8 grupos magnéticos hexagonais ( $\bar{6}$ ,  $\underline{6}$ ,  $\underline{6/m}$ ,  $\underline{622}$ ,  $\underline{6mm}$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $\bar{6}m2$  e  $\underline{6/mmm}$ ) que apresentam as transformações de simetria  $\bar{2}_z$  ou  $\underline{2}_z$  conjuntamente com as operações  $3_z$  ou  $\bar{3}_z$ . Segundo as figuras 3.1 e 3.1, os elementos magnetoelétricos devem ser nulos.

Por último, existem 3 grupos cúbicos ( $\underline{432}$ ,  $\bar{4}3m$  e  $\underline{m3m}$ ) que apresentam 3 eixos  $\bar{4}$  ou  $\underline{4}$  perpendiculares entre si. Isto também gera elementos magnetoelétricos nulos.

Em resumo, existem 32 grupos pontuais magnéticos que não permitem a existência do efeito magnetoelétrico. Logo, existem 58 grupos pontuais magnéticos que permitem a existência do efeito.

### 3.3.5 Coeficiente $\alpha$ e medidas experimentais do efeito magnetoelétrico

Nas seções acima, discutiu-se as condições necessárias para que o efeito magnetoelétrico possa ocorrer nos cristais magnéticos. As condições de simetria foram analisadas em termos de um tensor magnetoelétrico denominado  $\chi_{(em)}^{\alpha\beta}$ , porém, na literatura e nos experimentos realizados, o tensor medido é o tensor  $\alpha$ , dado no início deste capítulo. Para realizar os experimentos do efeito magnetoelétrico, aplica-se um campo  $\mathbf{H}$  no material, e não o campo magnético  $\mathbf{B}$ . Isto ocorre pois, em geral, o campo magnético é devido a alguma passagem de corrente em determinada bobina, ou algum outro processo que envolva a corrente elétrica. Assim, o campo  $\mathbf{B}$  gerado pela passagem de corrente depende do material que está sendo utilizado, porém o campo  $\mathbf{H}$  é independente do material. Com isto, em geral, utiliza-se o campo  $\mathbf{H}$  para medidas experimentais de campo.

Mas veja que, de fato, isto não é um problema, pois pela equação (3.14), o efeito magnetoelétrico gera magnetização devido ao campo elétrico através do tensor  $\chi_{(me)}$ , assim como na equação (3.2) o campo elétrico gera magnetização através do tensor  $\alpha$ . Portanto, mesmo que  $\chi_{(me)}$  e  $\alpha$  sejam diferentes, devem respeitar as mesmas condições de simetria do grupo pontual magnético do cristal. Portanto, a forma de  $\alpha$  deve ser dada também pelas tabelas das figuras 3.1 e 3.2.

Existem vários artigos que tratam sobre a obtenção dos elementos do tensor  $\alpha$ , mas o assunto não será tratado aqui. O assunto está bem tratado em [19]. A figura 3.3 ilustra a forma encontrada para dois elementos do tensor magnetoelétrico no composto multiferrítico  $\text{LiNiPO}_4$ , em [9].

O comportamento dos coeficientes obtidos é bem interessante: acima da temperatura de transição magnética do sistema, os coeficientes são nulos, mas para a temperatura

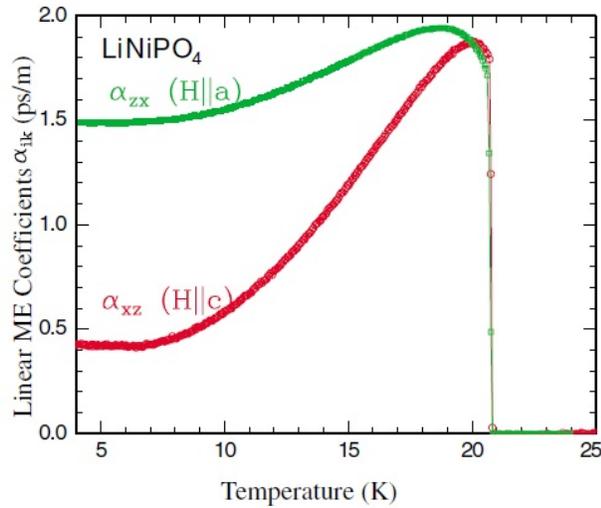


Figura 3.3: Coeficientes magnetoelétricos do composto  $\text{LiNiPO}_4$  em função da temperatura medida pela técnica dinâmica descrita em [19]. O campo magnético aplicada era de 5 kOe. A transição observada acima ocorre na mesma temperatura da transição magnética. Extraído de [9].

crítica do sistema, ocorre uma transição de primeira ordem, até que para temperaturas muito baixas, existe um valor remanente dos coeficientes.



# Capítulo 4

## Modelagem do acoplamento magnetoelétrico nos multiferróicos

Conforme descrito anteriormente, quando existe um acoplamento entre as transições de fase de multiferróicos ferromagnéticos ferroelétricos, o efeito magnetoelétrico pode ser induzido pela ação de campo. Neste capítulo, serão avaliados dois modelos muito simples do acoplamento magnetoelétrico que ocorre nestes materiais. A idéia foi utilizar o conhecido modelo de Ising, com algumas modificações. Portanto, uma parte deste capítulo também será dedicada ao modelo de Ising usual.

### 4.1 Modelo de Ising

#### 4.1.1 O Hamiltoniano de Heisenberg

O paramagnetismo surge em materiais que apresentam átomos ou moléculas com momentos magnéticos intrínsecos, porém independentes uns dos outros. Com a utilização da Física Estatística, é facilmente obtido as principais propriedades. Já o ferromagnetismo é um exemplo de sistema de cooperação, onde a interação entre os constituintes tendem a alinhar os momentos magnéticos atômicos, contra a flutuação térmica. A origem dessa interação é puramente quântica e foi descoberta por Heisenberg em (1926) [25].

A interação obtida por Heisenberg é consequência direta do Princípio de Exclusão de Pauli. Especificamente, este princípio requer que a função de onda total do elétron seja antissimétrica com respeito a troca de coordenadas espaciais e de spin, e isto faz com que a energia seja dependente da orientação dos spins. Este efeito pode ser interpretado como uma forma de interação que tende a alinhar os spins dos átomos.

Uma maneira simples de obter o mesmo resultado é supor um sistema de dois elétrons

sujeitos a um potencial externo devido ao núcleo ligante:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.1)$$

onde os números 1 e 2 se referem as coordenadas espaciais de cada um dos elétrons. O Hamiltoniano acima contém a aproximação de Born-Oppenheimer [26], em que se separa o movimento nuclear do movimento eletrônico.

Caso seja retirada a interação coulombiana, tem-se uma equação separável nas duas variáveis, e escreve-se da forma:

$$H^0\Psi = E^0\Psi \quad (4.2)$$

onde a solução obtida é:

$$\Psi = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) \quad (4.3)$$

$$E^0 = E_i + E_j \quad (4.4)$$

onde  $\psi_i$  são as diferentes soluções de partícula única. Assim, aplicando a teoria de perturbação para calcular o efeito da interação, encontra-se:

$$E = E^0 + \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)d^3r_1d^3r_2 \quad (4.5)$$

$$= E^0 + C_{ij} \quad (4.6)$$

Este resultado é obtido sem levar em conta o princípio de exclusão de Pauli, que requer que a função de onda do elétron seja antissimétrica em relação a troca de coordenadas e de spin dos dois elétrons. Levando este princípio em consideração, as funções de onda total dos dois elétrons podem ser [16]:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) + \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)]\phi_0 \quad (4.7)$$

$$E_S^0 = E_i + E_j \quad (4.8)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2) - \psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)]\phi_1 \quad (4.9)$$

$$E_A^0 = E_i + E_j \quad (4.10)$$

onde  $\phi$  são as funções de onda do spin total dos dois elétrons, onde [16]:

$$|\phi_1^{(1)}\rangle = |++\rangle \quad (4.11)$$

$$|\phi_1^{(2)}\rangle = |--\rangle \quad (4.12)$$

$$|\phi_1^{(3)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad (4.13)$$

são as três possibilidades do spin total ser  $S = 1$  (funções simétricas), e:

$$|\phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \quad (4.14)$$

é a única função de onda para  $S = 0$  (função antissimétrica).

Usando os novos estados acima para o cálculo perturbativo em primeira ordem, facilmente chega-se que:

$$E_S = E^0 + C_{ij} + J_{ij} \quad (4.15)$$

$$E_A = E^0 + C_{ij} - J_{ij} \quad (4.16)$$

onde:

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)d^3r_1d^3r_2 \quad (4.17)$$

é denominada energia de troca entre os dois elétrons. Assim, as energias de tripleto e singleto agora estão diferentes.

Por último, seja reescrito o hamiltoniano (4.1) na forma de um hamiltoniano efetivo:

$$H = C\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + D \quad (4.18)$$

$$H = C\frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \frac{1}{2}C\mathbf{S}_1^2 - \frac{1}{2}C\mathbf{S}_2^2 + D \quad (4.19)$$

e vendo que:

$$\langle \Psi_S | H | \Psi_S \rangle - \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle = C \quad (4.20)$$

tem-se que:

$$H = -2J_{ij}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.21)$$

desprezando o último termo que acrescenta uma constante a energia. Aumentando o

número de spins, acrescentando a possibilidade de um campo magnético externo aplicado e fazendo com que a constante  $J_{ij}$  carregue o fator 2, chega-se no Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \sum_j \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.22)$$

Em geral, a soma para o acoplamento de troca é feito nos primeiros vizinhos, já que (conforme a equação (4.17)) a troca depende da superposição das funções de onda, que é significativa somente para os primeiros vizinhos em geral.

### 4.1.2 A aproximação de Ising

O hamiltoniano (4.22) apresenta inúmeras complicações para cálculos de sistemas com um grande número de partículas interagentes. Uma simplificação feita por Ising em 1925 foi a de supor que o spin está totalmente orientado na direção de quantização e dessa forma o modelo obtido torna-se muito mais simples (mas não menos trivial). Portanto, pode-se reescrever o Hamiltoniano de Heisenberg como:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (4.23)$$

Se somente a interação entre primeiros vizinhos é relevante, o hamiltoniano acima pode ser reescrito da forma:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (4.24)$$

Na equação acima, é suposto que (ao invés dos valores usuais de spin  $\frac{\hbar}{2}$  e  $-\frac{\hbar}{2}$  de spin)  $\sigma_i$  assume os valores de +1 ou -1, e as constantes  $J$  e  $h$  carregam toda a informação energética (isto é, tem unidades de energia). Para o hamiltoniano acima, foi suposto também que o campo magnético aponta na direção de quantização.

O modelo de Ising também tem uma variedade de outras aplicações, como por exemplo: (i) uma indicação de que o sítio  $i$  pode estar ocupado por um átomo do tipo A, ou por um átomo do tipo B, como numa liga binária do tipo AB (vizinhos iguais contribuiriam com uma energia  $-J$ ; vizinhos distintos com uma energia  $+J$ ), e (ii) como um número de ocupação, que assinala a presença ou a ausência de uma molécula numa determinada célula de um “gás de rede”.

Para uma rede unidimensional com interação somente de primeiros vizinhos, pode

ser obtida uma solução analítica sem muita dificuldade, porém (como demonstrado pelo próprio Ising em 1925) a solução unidimensional não apresenta nenhuma transição de fase ou magnetização espontânea (pois a energia livre é analítica em todo intervalo de temperatura, exceto em  $T = 0$ ). Portanto, tornou-se interessante o estudo deste sistema em dimensões mais altas. Diversas técnicas aproximadas foram utilizadas, descobrindo alguns bons resultados qualitativos. Porém, foi em 1944 que Lars Onsager produziu uma solução analítica para o modelo de Ising bidimensional numa rede quadrada sem a aplicação de um campo magnético externo, e com interações de primeiros vizinhos. Desta maneira, obteve-se que a temperatura de transição estava relacionada com a constante de troca da forma:

$$\operatorname{senh}^2\left(\frac{2J}{kT_C}\right) = 1 \quad (4.25)$$

Hoje em dia, com o advento do computador, simulações vem sendo utilizadas para prever comportamentos para diversos sistemas, como também o próprio sistema de Ising. Comprovações do resultado de Onsager, e outros como sistemas tridimensionais, aumento do número de vizinhos vem sendo testados desde então.

Antes de mostrar alguns resultados de simulações para o modelo de Ising, é necessário um aparato básico a qualquer tipo de simulação que é o algoritmo utilizado. Assim, para isso, será utilizada a técnica de Monte Carlo clássica.

### 4.1.3 O Método de Monte Carlo

Numa simulação de Monte Carlo, o objeto que deve ser obtido é a média  $\langle Q \rangle$  de um operador  $Q$  qualquer, em geral (e no nosso caso) no ensemble canônico. Pela Física Estatística [21], tem-se que:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \quad (4.26)$$

$$= \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (4.27)$$

Mesmo para sistemas simples, este cálculo é bastante complicado, pois em geral, a ordem de grandeza do número de constituintes é imensa, gerando um número ainda maior de estados acessíveis (para um litro de gás ideal, por exemplo, tem-se cerca de  $10^{22}$  moléculas, onde cada uma contém cerca de  $10^{27}$  estados quânticos possíveis [20]). Assim, para resolver (4.26), deve-se escolher um subconjunto de estados ao acaso através de uma distribuição de probabilidade  $p_{\mu}$  que é especificada. Portanto, sendo escolhido  $N$  estados

$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ , a média (4.26) calculada é:

$$Q_N = \frac{\sum_{i=1}^N Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{i=1}^N p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}} \quad (4.28)$$

O valor  $Q_N$  é denominado estimador, e caso  $N \rightarrow \infty$ ,  $Q_N \rightarrow \langle Q \rangle$ . Portanto, o que deve ser pensado é como obter estes  $N$  estados, ou seja, como obter a distribuição  $p_{\mu}$ .

Uma escolha simples seria tornar todos os estados igualmente prováveis, porém isto revela uma escolha muito pobre. Vale lembrar também que em determinadas temperaturas, o número de estados acessíveis cai drasticamente. Isto ocorre em geral, para sistemas a baixas temperaturas, em que poucos níveis perto do estado fundamental realmente são ocupados. Em geral, os estados acessíveis tem uma probabilidade maior de ocorrer segundo a própria distribuição de Boltzmann. Assim, uma escolha mais sensata seria escolher os estados para amostragem segundo esta mesma distribuição. Isto também simplifica o estimador, de forma que a equação anterior pode ser reescrita como:

$$Q_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_{\mu_i} \quad (4.29)$$

Assim, o método de Monte Carlo consiste na escolha de um conjunto apropriado de estados ao acaso, segundo a distribuição de Boltzmann. Poderia, a princípio, para escolher este conjunto apropriado, escolher estados ao acaso, e aceitá-los ou rejeitá-los de acordo com a distribuição de Boltzmann, mas em geral isto não se revela uma escolha muito feliz, pois as taxas de aceitação são em gerais muito pequenas para estados genéricos. Ao invés disso, são utilizados processos markovianos.

Um processo markoviano é o mecanismo utilizado pelo Método de Monte Carlo para que, dado um estado  $\mu$ , seja gerado um novo estado  $\nu$  totalmente ao acaso (isto é, não será gerado o mesmo estado  $\nu$  toda vez que o estado inicial foi  $\mu$ ). A probabilidade de gerar este novo estado a partir de um inicial é chamada de probabilidade de transição  $P(\mu \rightarrow \nu)$ , e devem respeitar as seguintes regras:

1. A probabilidade de transição não deve variar com o tempo;
2. A probabilidade de transição deve depender somente dos estados inicial e final;
- 3.

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (4.30)$$

O conjunto de estados gerados segundo esta distribuição de probabilidade é denominado *cadeia de Markov*. Caso seja escolhida a probabilidade de transição correta e se for gerado um número suficientemente grande de estados, ao final, estes estados irão aparecer segundo a distribuição de Boltzmann. A esse processo final dá-se o nome de **equilíbrio**. Para a escolha correta destas probabilidades, são necessárias mais duas condições: a ergodicidade e o balanço detalhado.

De forma breve, a ergodicidade é a possibilidade de que em um processo de Markov qualquer estado seja atingido a partir de um outro estado inicial qualquer, independente do tempo necessário para tal. Já o balanço detalhado se resume no fato de que a taxa de transição com que um estado vai para um estado  $\mu$  para outro  $\nu$  deve ser igual a taxa de transição para ir de  $\nu$  para  $\mu$ . Com isto, já está sendo satisfeita também a condição de equilíbrio. A forma matemática do balanço detalhado é:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu) \quad (4.31)$$

Portanto, pela equação acima, se  $p_\mu$  for proporcional ao fator de Boltzmann, tem-se:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (4.32)$$

Desta maneira, se as probabilidades de transição respeitarem a ergodicidade e a equação acima, o processo de Markov irá atingir o equilíbrio, e a probabilidade de transição será a distribuição de Boltzmann.

Um fato interessante de notar é de que a condição de balanço detalhado (4.31) é sempre respeitada para  $\mu = \nu$ . O que é feito então é escolher valores de  $P(\mu \rightarrow \nu)$  e ajustar  $P(\nu \rightarrow \mu)$  para manter a normalização (4.30). Dessa forma, para obter estas probabilidades de transição é dividi-las em 2 fatores: a probabilidade de seleção, isto é, a probabilidade de um dado estado  $\nu$  ser gerado a partir do estado  $\mu$ ; e a probabilidade de aceitação, ou seja, a probabilidade deste novo estado gerado ser aceito. Matematicamente:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad (4.33)$$

Isto faz com que o algoritmo gere novos estados  $\nu$  ao acaso, dado o estado inicial  $\mu$ , com a probabilidade  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , e depois aceitar segundo  $A(\mu \rightarrow \nu)$ . Para ser obtido um bom algoritmo, é necessário maximizar as taxas de aceitação para que o sistema passe por diversos estados em um curto intervalo de tempo.

O método descrito acima resume de uma maneira muito geral o processo de obtenção dos valores médios das grandezas segundo a distribuição canônica. Para cada tipo de

sistema, deve ser desenvolvido o algoritmo próprio, mas deve ser claro que em geral este algoritmo não é único. Para o modelo de Ising, é utilizado o algoritmo de Metropolis, que serve não tão somente para este mas para diversos outros sistemas.

#### 4.1.4 O Algoritmo de Metropolis

Uma maneira de escolher as probabilidades de transição é fazer com que a probabilidade de seleção seja a mesma para todos os novos possíveis estados  $\nu$  e ajustar a probabilidade de aceitação. Será visto adiante como escolher estes novos estados para o modelo de Ising, mas uma vez visto como obter estes novos estados, eles devem ter a mesma probabilidade de serem gerados. Desta forma, o balanço detalhado pode ser reescrito como:

$$\frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (4.34)$$

A forma usual de maximizar a eficiência de um algoritmo markoviano é fornecer o maior valor possível para uma das taxas de aceitação e ajustar a outra para respeitar o balanço detalhado. Fazendo a hipótese de que o estado  $\mu$  tem menos energia que o estado  $\nu$ , pela equação anterior (4.34), a maior taxa de aceitação deve ser  $A(\nu \rightarrow \mu)$ . Assim, é feito que esta tenha valor 1. Desta forma,  $A(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ . Em resumo, o algoritmo acima é dado por:

$$\begin{aligned} A(\mu \rightarrow \nu) &= e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \text{ se } E_\nu - E_\mu > 0 \\ &= 1 \text{ se } E_\nu - E_\mu \leq 0 \end{aligned} \quad (4.35)$$

A equação acima é o chamado algoritmo de Metropolis. Dessa forma, utilizando esse algoritmo, podem ser retiradas informações acerca do modelo de Ising.

#### 4.1.5 Implementando o Modelo de Ising

O hamiltoniano para o modelo de Ising é aquele dado pela equação (4.24). Veja que se  $J > 0$ , tem-se o favorecimento do alinhamento paralelo dos spins, e se  $J < 0$ , o alinhamento favorecido é o antiparalelo. Para encontrar quanto vale a magnetização do sistema, basta encontrar a função de partição do sistema. Pelo Hamiltoniano da equação (4.24), tem-se:

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp[\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta h \sum_i \sigma_i] \quad (4.36)$$

Para ser obtida a magnetização, pode ser utilizada a relação [21]:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z \quad (4.37)$$

Conforme [20], a magnetização a campo nulo também pode ser obtida pela equação anterior, basta anular o campo magnético para o valor da magnetização obtido. Porém, usando a equação (4.36) em (4.37), tem-se:

$$M = \sum_i s_i \quad (4.38)$$

e assim, este valor da magnetização serve tanto para a presença quanto a ausência de campo magnético. A energia pode ser obtida por um método semelhante a partir da função de partição, mas também é obtida direto do hamiltoniano:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (4.39)$$

Outros dois parâmetros importantes, além da energia e da magnetização, são os valores da susceptibilidade magnética e do calor específico (ou capacidade térmica). Conforme [20] e [21], é possível relacionar a susceptibilidade com as flutuações de  $\langle M \rangle$  da seguinte maneira:

$$\chi = \beta(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (4.40)$$

De forma semelhante, a capacidade térmica é dada por [21]:

$$C = k\beta(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (4.41)$$

Assim, resta saber a geometria da cadeia para a implementação do modelo de Ising. Como será usado no modelo adiante uma rede bidimensional quadrada, o mesmo será proposto aqui. Logo, para este estudo do modelo de Ising, será utilizado uma rede bidimensional quadrada com interações somente de primeiros vizinhos e, para desprezar efeitos de borda, condições periódicas de contorno.

Deve ser obtido agora as probabilidades  $g(\mu \rightarrow \nu)$  de forma a respeitar o balanço detalhado e a ergodicidade, além de, caso seja proposto usar o algoritmo de Metropolis, que a probabilidade para qualquer novo estado seja igual. Para isto, no modelo de Ising, a geração de novos estados pode ser obtida simplesmente invertendo alguns spins. Porém, para que as taxas de aceitação para novos estados de energia mais alta não sejam tão

pequenas, opta-se por inverter um único spin (single-spin-flip) [20]. Portanto, para o modelo de Ising, o algoritmo de Metropolis é dado por:

1. Primeiramente, escolhe-se um estado inicial para o sistema. Neste trabalho, foi escolhido o caso onde a temperatura diverge (isto é, vai para infinito) e, assim, a orientação dos spins é completamente ao acaso.
2. Escolhe-se uma nova temperatura para que o sistema atinja o equilíbrio. O tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio será descrito abaixo.
3. Sorteia-se um spin  $\sigma_i$  ao acaso, e verifica-se a diferença de energia caso este spin seja invertido. Esta diferença será dada por:

$$\Delta E = 2\sigma_i(JS + h) \quad (4.42)$$

onde  $\sigma_i$  é o valor do spin *antes* da inversão e  $S$  é a soma dos spins vizinhos.

4. Caso  $\Delta E \leq 0$ , o spin deve ser invertido. Já se  $\Delta E > 0$ , sorteia-se um número aleatório  $r$ , e se  $r \leq e^{-\beta\Delta E}$ , então o spin também deve ser invertido. Caso contrário, o spin não é invertido. Isto segue o algoritmo de Metropolis
5. Repete-se o procedimento até que o sistema atinja o equilíbrio. A partir do equilíbrio, as grandezas de interesse (como energia e magnetização) podem ser calculadas.

O procedimento final para obter os resultados básicos é conhecer o tempo de equilíbrio do modelo. Isto será descrito adiante.

### 4.1.6 Equilíbrio

O modelo de Ising, conforme descrito, foi feito para cálculos de grandezas tais como a magnetização, a energia, e as grandezas derivadas como a susceptibilidade e o calor específico. Porém, antes de realizar estas medidas, o sistema deve atingir o equilíbrio térmico. Segundo a seção (4.1.3), equilíbrio significa que a probabilidade média de encontrar um sistema no estado  $\mu$  é proporcional ao fator de Boltzmann. Para conseguir um bom valor do estimador (4.29), é necessário que o sistema atinja o equilíbrio e assim, o sistema irá permanecer nele até o final da simulação.

A maneira usual de verificar se o sistema atingiu o equilíbrio é graficar alguma variável de interesse em função do tempo de simulação. No caso do modelo de Ising, costuma-se usar o tempo em passos por posição da rede (*Monte Carlo Step per Site (MCS per Site)*).

Neste trabalho, o aluno implementou o modelo de Ising de uma rede bidimensional quadrada  $100 \times 100$  utilizando o algoritmo de Metropolis conforme descrito acima, para que posteriormente o mesmo modelo fosse utilizado e modificado para gerar uma simulação do efeito magnetoelétrico presente nos multiferróicos. Desta forma, seguem os gráficos obtidos para a termalização do sistema, onde foi utilizado um campo  $h = 0.01J$  (isto é, vale 1% da constante de acoplamento), para que não haja degenerência do estado fundamental (retirando as flutuações indesejadas na temperatura de transição). Vale verificar também que a constante de acoplamento  $J$  funciona como uma unidade de energia, assim a temperatura é dada de forma energética através do produto  $kT$ , que é dado neste caso em unidades de  $J$ , assim como o campo magnético.

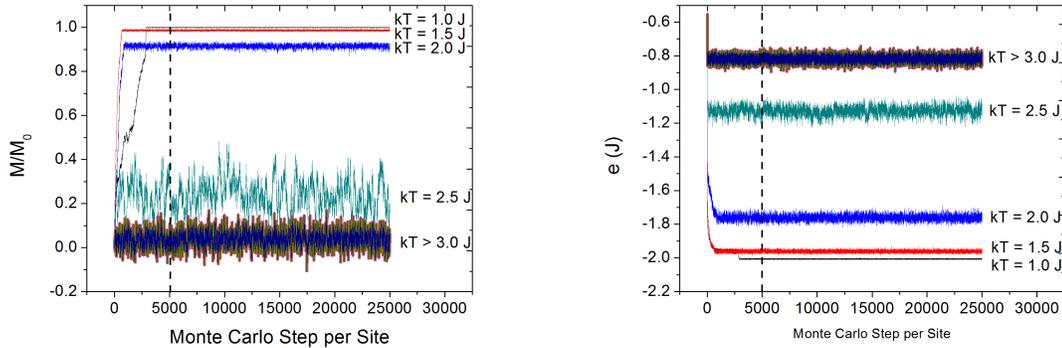


Figura 4.1: *Estudo de termalização da Magnetização por spin e da Energia por spin do sistema  $100 \times 100$  para o modelo de Ising. Pode ser visto que ambos sempre termalizam para algum valor, embora exista uma grande flutuação na magnetização para temperaturas maiores que  $kT = 2.5J$  (que estará relacionada com a susceptibilidade magnética). As temperaturas simuladas foram de  $kT = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$  e  $4.0J$ . A termalização é obtida em 5000 MCS per Site para qualquer temperatura.*

Assim, como é visto pelos gráficos acima, a convergência é obtida para 5000 MCS per Site, embora possa parecer que o equilíbrio não foi atingido, como no caso da magnetização. O que acontece é que a magnetização, para valores acima de  $kT = 2.5J$ , existe muita flutuação, embora oscile em torno de um valor médio bem definido. Portanto, estabelecendo que o equilíbrio é obtido com 5000 MCS per Site, será utilizado 10000 MCS per Site para cada temperatura, onde 5000 MCS per Site serão utilizados para o sistema atingir o equilíbrio, e os outros 5000 para se tirar a média da magnetização e energia através de (4.38) e (4.39), assim como o cálculo de flutuações, fornecendo os valores da susceptibilidade magnética e calor específico (através de (4.40) e (4.41)). Vale ressaltar que, como serão obtidas os valores das grandezas citadas para diferentes valores de tem-

peratura, o estado de equilíbrio da temperatura anterior será o estado inicial da nova temperatura que será simulada em seguida (não é necessário reiniciar novamente o estado de temperatura infinita).

#### 4.1.7 Resultados Obtidos para o Modelo de Ising

Com os métodos descritos acima, é possível obter gráficos interessantes do comportamento de um ferromagneto simples. Da curva de magnetização é possível verificar que existe um intervalo de temperatura onde há uma magnetização espontânea (existe um campo aplicado, mas muito fraco, que não é suficiente para saturar a magnetização, e a magnetização de saturação é, então, espontânea). Nesta região, o material é ferromagnético devido a interação de troca ser mais elevada que as flutuações térmicas. A temperatura de transição (definida como a temperatura onde a magnetização tem metade de seu valor máximo, assim como definido por Onsager) está em torno de  $kT = 2.4J$ , a partir dessa temperatura o material passa a ser paramagnético.

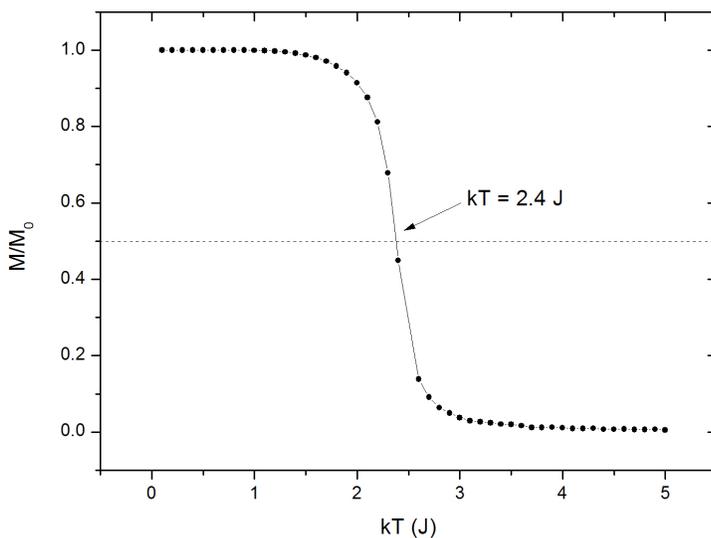


Figura 4.2: Curva da Magnetização por spin em função da temperatura  $kT$  para o modelo de Ising. O valor  $M_0$  equivale a magnetização máxima do sistema. A reta tracejada corresponde ao valor onde a magnetização é metade do valor máximo.

Já a curva de energia se comporta da maneira esperada. Pela equação (4.39), quando a temperatura vai para zero, os spins tendem a ficar todos orientados numa direção específica (conforme o gráfico da curva da magnetização da figura 4.2); logo, para um

spin, existirá 4 vizinhos orientados na mesma direção fornecendo uma energia de  $-4J$ , mais uma pequena parcela devido ao efeito Zeeman, que equivale a  $-0.01J$  (e pode ser desprezada). Desta forma, como existem  $\frac{N}{2}$  pares no material, a energia total seria  $-2NJ$  a temperatura zero, mas uma parte desprezada de efeito Zeeman. Ao final, a energia por spin será então de  $-2J$ , conforme verificado no gráfico da figura 4.3.

Agora, para altas temperaturas, onde os spins estão totalmente ao acaso, a energia devido a troca deve ser nula, assim como a do efeito Zeeman. Portanto, indo para altas temperaturas, a energia deve se anular, o que pode ser verificado também no gráfico da figura 4.3.

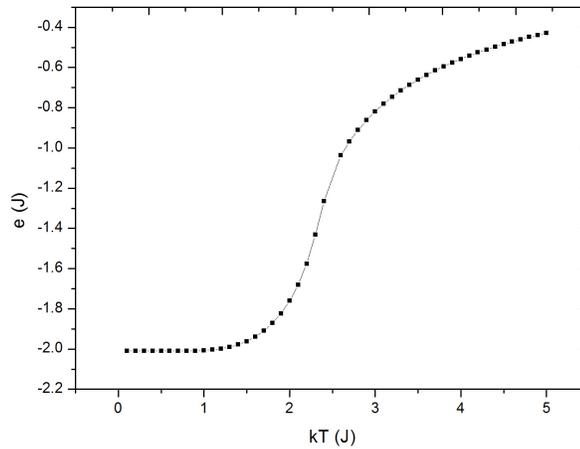


Figura 4.3: *Energia por spin em função da temperatura  $kT$  para o sistema de Ising*

Os gráficos do calor específico (capacidade térmica por spin) e da susceptibilidade magnética também fornecem a temperatura de transição da simulação, já que estas funções não são analíticas na temperatura de transição. Veja que isso fornece uma temperatura de transição idêntica a temperatura de transição no caso da curva magnética na figura 4.2.

## 4.2 Modelo do Efeito Magnetoelétrico presente nos multiferróicos

Sabe-se que o modelo de Ising acima é um modelo rudimentar, mas muito preciso, de um magneto isolante, onde os momentos magnéticos do material (spins) estão localizados numa posição fixa. Nos multiferróicos do tipo ferromagnético ferroelétrico, deve

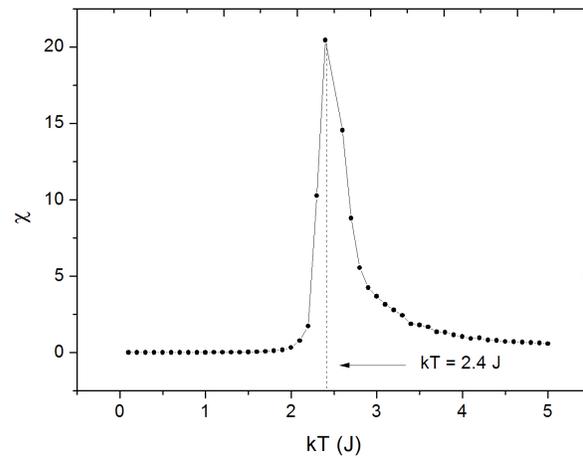


Figura 4.4: *Susceptibilidade magnética por spin em função da temperatura para o modelo de Ising. Veja que existe um ponto de não analiticidade na curva, que fornece a temperatura de transição em torno de  $kT = 2.4$  J.*

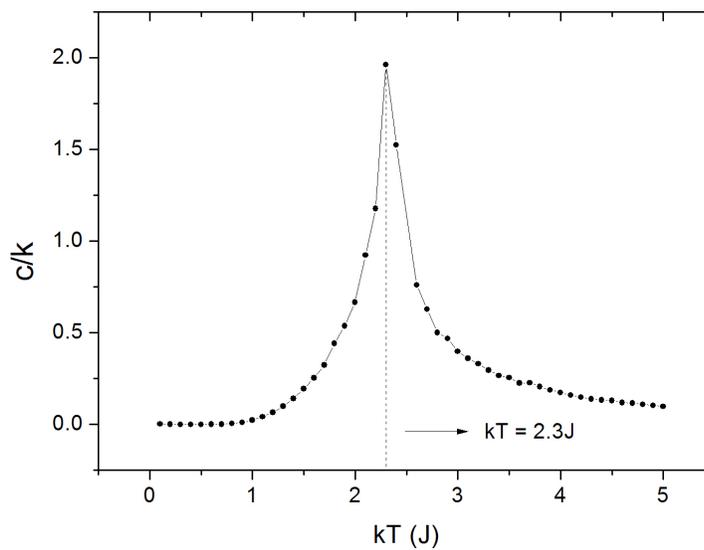


Figura 4.5: *Calor específico por spin em função da temperatura para o modelo de Ising. Veja que existe um ponto de não analiticidade na curva, que fornece a temperatura de transição em torno de  $kT = 2.4$  J.*

existir, além de momentos magnéticos, momentos de dipolo elétrico que podem se orientar espontaneamente ou pela ação de um campo elétrico numa dada direção. Ao longo deste

trabalho, será utilizada a hipótese de que os dipolos elétricos sempre existem no material e a polarização no material é então devido a sua orientação dos mesmos numa dada direção.

Assim, de maneira preliminar, o modelo pressupõe a existência de duas redes separadas, uma rede magnética com momentos magnéticos (spins) que interagem entre si via interação de troca; e uma outra rede de dipolos elétricos que podem ou não interagir entre si. Em um primeiro momento, estas duas redes são independentes caso não exista um acoplamento entre as transições elétrica e magnética no material (para existir uma transição elétrica neste caso em que são independentes, é necessário que os dipolos elétricos interajam de alguma maneira). Porém, quando o acoplamento existe, deve existir alguma interação que acople as duas subredes.

A hipótese principal do modelo que se segue é de que os spins interagem com o meio, através do acoplamento spin-órbita, e esta interação causa deformações na rede, e estas deformações orientam os dipolos elétricos vizinhos a um dado spin. Para uma rede quadrada (geometria da rede que será utilizada neste trabalho), os spins não diferem entre si. Portanto, não existe motivo para que as deformações sejam diferentes em diferentes direções para diferentes spins. Logo, as direções de deformação são idênticas e define-se essa direção como a direção  $\mathbf{x}$ .

Resta somente posicionar as duas redes uma em relação a outra. Será feita a hipótese de que as duas redes apresentam os mesmos parâmetros de rede, mas não coincidam espacialmente. Para respeitar as relações de simetria para a ocorrência do efeito magnetoelétrico, as duas redes devem ser posicionadas de tal forma que um spin apresente um único dipolo elétrico como primeiro vizinho, conforme a figura 4.6 abaixo.

Ao longo do Mestrado, o aluno preparou dois modelos para o acoplamento magnetoelétrico. O primeiro modelo pressupõe que o acoplamento entre o spin e seu dipolo elétrico vizinho é sempre elevado, mesmo em altas temperaturas. O outro impõe uma dependência deste acoplamento com a temperatura, sendo então a generalização do primeiro, embora as redes elétricas dos dois modelos tenham diferenças de implementação, para facilitar o estudo.

### 4.2.1 O Primeiro Modelo: Acoplamento Magnetoelétrico independente da Temperatura

Em resumo, o modelo deve ter duas redes: uma rede magnética com momentos magnéticos (acoplados via interação de troca) e outra rede elétrica com dipolos elétricos. As duas subredes devem estar de tal forma que um spin tenha um único dipolo elétrico como primeiro vizinho (conforme a figura 4.6). Por último, deve existir alguma forma

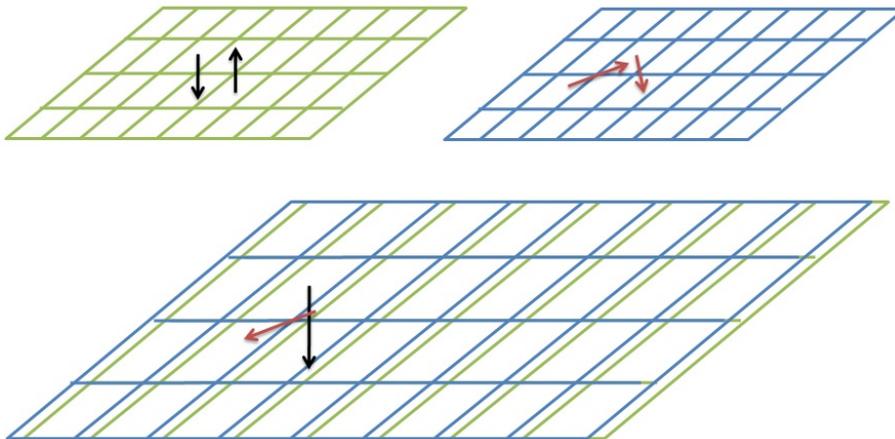


Figura 4.6: *Posicionamento das duas subredes: A subrede magnética (subrede verde, acima à esquerda) com dois spins representados (setas pretas), e a subrede elétrica (subrede azul, acima à direita) com dois dipolos elétricos representados (setas vermelhas). O modo de posicioná-las é de forma que um spin tenha como primeiro vizinho um único dipolo elétrico (rede abaixo). Deve ser lembrado que as orientações dos spins podem ser “up” ou “down” (quantizado), já os dipolos elétricos são grandezas clássicas e podem se orientar em qualquer direção de um sistema tridimensional.*

de interação entre as subredes quando as transições de fase estão também acopladas. A forma de interação entre os spins e os dipolos elétricos é supostamente mediada pelas deformações da rede geradas devido ao acoplamento spin-órbita.

O primeiro modelo proposto utilizando todas as informações acima é de que as deformações (que estão ao longo da direção  $\mathbf{x}$ ) definem uma orientação da componente  $x$  do dipolo elétrico, de forma que um spin “up” orienta a componente  $x$  do dipolo elétrico na direção positiva, e um spin “down” orienta a componente  $x$  na direção negativa (na verdade, define-se a direção positiva do eixo  $\mathbf{x}$  como sendo a direção que a componente do dipolo elétrico na direção paralela da deformação aponta quando o spin vizinho é um spin “up”). Ou seja, uma direção específica de spin define uma direção específica da componente  $x$  do dipolo elétrico. O fato da direção da deformação gerada que orienta os dipolos elétricos ser perpendicular a direção de quantização (eixo  $\mathbf{z}$ ) é totalmente fenomenológico, pois em todos os experimentos (conforme observado em [9] e [22]) a polarização que surge nos multiferróicos é perpendicular a magnetização observada. Pelo fato de que as componentes na direção  $\mathbf{x}$  dos dipolos elétricos gerarem a polarização do material, a rede elétrica será formada somente por estas componentes. Ao gerar uma simulação, serão definidos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  da orientação do dipolo elétrico total para cada posição da sub-

rede (com módulo igual a 1), e o valor do dipolo elétrico em cada posição será dado por  $P_x = \text{sen}\theta|\cos\varphi|$  (como  $0 \leq \theta \leq \pi$ , o valor de  $\text{sen}\theta$  nunca é negativo), e a orientação é dada segundo o spin vizinho.



Figura 4.7: *Deformações geradas na rede devido a orientação de spin (preto). Ao inverter o spin, a componente x do dipolo elétrico (linha vermelha tracejada) é invertida, pois a relaxação do spin altera a forma da rede. Pode ser observado que o spin e o dipolo elétrico não coincidem, mas o spin tem um único dipolo elétrico como primeiro vizinho.*

Deve ser ainda verificado que esta hipótese respeita a condição de simetria necessária para ocorrer o efeito magnetoelétrico. A inversão temporal inverte os momentos magnéticos, assim como a inversão espacial inverte os dipolos elétricos (ver [23]). Assim, por se tratar de um material ferromagnético ferroelétrico, não apresentam nenhuma das duas simetrias separadas. De fato, a simetria que a rede acima apresenta é o produto das duas inversões, e esta sim permite o efeito magnetoelétrico (conforme visto na seção 3.3.2): ao aplicar a inversão temporal, os momentos magnéticos são invertidos, mas pela hipótese inicial de que a direção de spin define a orientação da componente x dos dipolos elétricos, estas são também invertidas. Ao aplicar agora a inversão espacial, as componentes x dos dipolos elétricos voltam na direção inicial e com isso reorientam os spins também na posição original.

Algumas mudanças devem ser acrescentadas para modelar multiferróicos antiferromagnéticos ferroelétricos. No caso ferromagnético, a orientação do spin define a orientação do dipolo elétrico de maneira única. Já no caso antiferromagnético (para uma rede bidimensional quadrada) é possível dividir o sistema em duas subredes magnéticas, e assim, a orientação do dipolo elétrico não passa a depender somente da orientação do spin vizinho, mas também da subrede magnética em que o spin está contido. Ou seja, enquanto em uma subrede o spin “up” faz com que a componente x do dipolo elétrico vizinho se oriente na direção positiva de x, em outra subrede a componente x do dipolo elétrico será orientada na direção negativa de x. Isso torna possível o surgimento de uma polarização não nula, diferente da magnetização que é sempre zero.

Já no caso da simetria, o caso antiferromagnético é mais delicado. Conforme [23], as redes antiferromagnéticas podem ou não apresentar a simetria de inversão temporal.

Veja que neste caso, devido ao acoplamento da subrede magnética com a subrede elétrica, essa simetria não existe, pois embora, ao aplicar a inversão temporal, a rede estendida de Ising antiferromagnética não se altere, ocorre a inversão dos dipolos elétricos (devido ao acoplamento). O mesmo ocorre com a inversão espacial. Na verdade, este sistema apresenta um produto das duas inversões como simetria (assim como no caso ferromagnético), permitindo o surgimento do efeito magnetoelétrico.

O último passo necessário para iniciar a simulação é definir o hamiltoniano a ser utilizado. O hamiltoniano de um sistema multiferróico proposto acima deve conter 3 fatores: a energia magnética  $H_M$  de interação entre os spins, a energia elétrica  $H_E$  de interação entre os dipolos elétricos, e uma energia magnetoelétrica  $H_{ME}$  devido a interação entre os dipolos elétricos e os spins.

Para obter alguns resultados muito simples do modelo proposto acima, será utilizado o já discutido modelo de Ising. Desta forma, será utilizado uma rede magnética bidimensional quadrada 100x100, com interação entre primeiros vizinhos. Portanto, a energia magnética deve ser dada por:

$$H_M = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (4.43)$$

onde  $J > 0$  para o caso ferromagnético, e  $J < 0$  para o caso antiferromagnético.

A rede elétrica também deve ser uma rede bidimensional quadrada 100x100, formada somente pelas componentes x dos dipolos elétricos. A interação entre estes ao longo do eixo x tende a alinhá-los paralelamente, já a interação ao longo do eixo y tende a alinhá-los antiparalelamente, como pode ser observado na figura 4.8. Porém, como é suposto que o material é ferroelétrico, considera-se que a interação ao longo do eixo y é desprezível.

Portanto, a interação que foi considerada é somente entre os primeiros vizinhos ao longo do eixo x. Como a interação de Coulomb não converge (isto é, tem alcance infinito), a interação elétrica foi suposta da mesma forma que a interação magnética da rede de Ising (com a diferença que os vizinhos estão somente ao longo do eixo x). Portanto, a energia elétrica é dada por:

$$H_E = -\beta \sum_{\{i,j\}} P_{ix} P_{jx} \quad (4.44)$$

onde a soma em  $\{i,j\}$  significa somente entre os primeiros vizinhos ao longo do eixo x. Por último, a interação magnetoelétrica surge devido as deformações que orientam as componentes x dos dipolos elétricos, e que são geradas pelos spins. Assim, a energia magnetoelétrica deve ser dependente da deformação gerada. Como a deformação é propor-

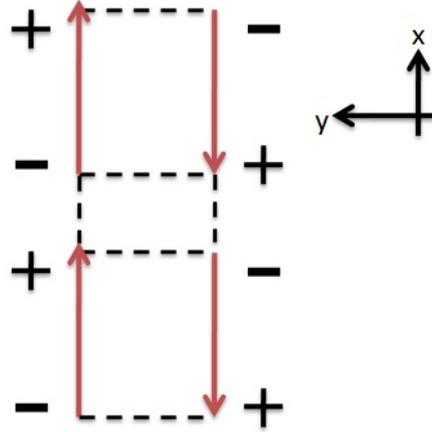


Figura 4.8: *Interação entre as componentes x dos dipolos elétricos. Veja que a interação ao longo do eixo x tende a alinhá-los paralelamente, e a interação ao longo de y tende a alinhá-los antiparalelamente.*

cional a componente x do dipolo elétrico, a energia magnetoelétrica deve ser proporcional a esta componente. A constante de proporcionalidade deve ser idêntica para todos as componentes pois os spins que causam a deformação não diferem entre si. Portanto, a forma da energia magnetoelétrica é:

$$H_{ME} = \gamma \sum_i P_{ix} \quad (4.45)$$

Com isto, o sinal de  $\gamma$  define uma direção preferencial de orientação das componentes x dos dipolos elétricos. Caso o sinal de  $\gamma$  seja positivo, o alinhamento se dá na direção negativa do eixo x. Ocorre o inverso se o sinal de  $\gamma$  for negativo.

Portanto, o hamiltoniano completo a ser utilizado é dado por:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i + \gamma \sum_i P_{ix} - \beta \sum_{\{i,j\}} P_{ix} P_{jx} \quad (4.46)$$

onde deve ser lembrado que os primeiros vizinhos elétricos considerados são somente ao longo do eixo x. As informações de unidades e energia que tornam o sistema consistente são carregados pelas constantes  $J$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $h$ . Os três últimos parâmetros são parametrizados em função de  $J$ .

Da mesma forma que o modelo de Ising usual, o hamiltoniano da equação (4.46) foi estudado utilizando o Método de Monte Carlo, através do algoritmo de Metropolis. O algoritmo usado para a simulação do modelo foi o seguinte:

1. A rede de Ising deve ser inicializada em algum estado conhecido. Neste caso, assim como no modelo de Ising “puro”, escolheu-se o estado onde a temperatura diverge, e assim os spins e os dipolos elétricos estão orientados aleatoriamente. Porém, deve ser lembrado que caso o spin seja “up”, a componente x do dipolo elétrico vizinho deve ser positiva, e caso contrário, negativa. Mas como a orientação dos dipolos é aleatória, os módulos das componentes x são também aleatórios.
2. Seja escolhido um spin aleatoriamente, e assim, calcula-se a diferença de energia caso este seja invertido. Usando o hamiltoniano da equação (4.46), a diferença de energia será:

$$\Delta E = 2\sigma_i(JS_S + h) + 2P_{ix}(\beta S_D - \gamma) \quad (4.47)$$

onde  $\sigma_i$  é o spin escolhido antes da inversão,  $S_S$  é a soma dos 4 spins vizinhos,  $P_{ix}$  é a componente x do dipolo elétrico vizinho ao spin escolhido e  $S_D$  é a soma das componentes x dos dipolos vizinhos de  $P_{ix}$  ao longo de x.

3. Caso  $\Delta E$  seja negativo, o spin deve ser invertido. Caso contrário, sorteia-se um número aleatório  $r$ , e se  $r \leq e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ , o spin também deve ser invertido. Se não, o spin permanece inalterado.
4. Quando o spin é invertido, a componente x do dipolo elétrico vizinho deve ser invertida também, para que o modelo inicial seja mantido.
5. Deve ser repetido o processo até o sistema atingir o equilíbrio.

O algoritmo anterior segue o algoritmo de Metropolis (e portanto, respeita a ergodicidade e o balanço detalhado), com a principal diferença de que existe uma segunda rede acoplada a rede magnética de Ising que causa uma diferença de energia com um termo acrescido em relação ao modelo de Ising “puro”.

O estudo em questão baseou-se em três aproximações simples: a primeira aproximação é aquela em que a energia de interação elétrica é desprezível quando comparada com os demais termos (fazendo então  $\beta = 0$  na equação (4.46)); a segunda aproximação é aquela em que a energia magnetoelétrica é desprezível quando comparada com os outros termos, ou seja, não existe uma preferência energética na direção de orientação dos dipolos elétricos (fazendo então  $\gamma = 0$  na equação (4.46)); por último foi feito que todos os termos são comparáveis e nenhum deles é desprezível. Com isto, conseguiu-se estudar o comportamento da magnetização e da polarização do sistema, e a influência dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  na temperatura crítica. Porém, antes de iniciar a simulação, deve ser estudado o tempo de equilíbrio do sistema (da mesma forma que o modelo de Ising anteriormente).

### 4.2.2 O Segundo Modelo: Acoplamento Magnetoelétrico dependente da Temperatura

O resultado anterior deve ser generalizado para que o acoplamento entre o spin e o dipolo elétrico possa depender da temperatura, isto é, que este acoplamento que define a direção de orientação do dipolo elétrico segundo a orientação do spin vizinho desapareça para temperaturas elevadas. Um modelo possível, e também muito simples, é propor um sistema de dois níveis de energia para a interação spin-dipolo elétrico, onde o estado fundamental corresponde ao alinhamento dos dipolos elétricos na direção positiva de  $x$  se o spin for “up”, ou o alinhamento na direção negativa se o spin for “down”. Já o estado excitado corresponde ao alinhamento na direção negativa se o spin for “up”, ou o alinhamento na direção positiva se o spin for “down”. A diferença de energia entre estes dois níveis é igual a um parâmetro  $\Delta$ , que é ajustável para cada simulação (ver figura 4.9). Caso seja escolhido um valor de  $\Delta$  extremamente elevado ( $\Delta \rightarrow \infty$ ), o primeiro caso é novamente obtido, pois o sistema permanece sempre no estado fundamental para qualquer temperatura.

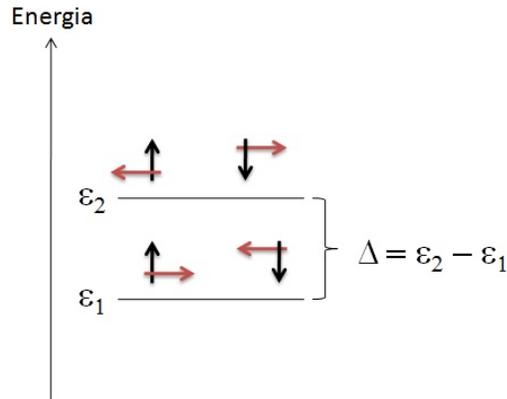


Figura 4.9: Níveis da interação spin-dipolo elétrico para o segundo modelo. A seta preta representa o spin, e a seta vermelha representa o dipolo elétrico vizinho. A direção positiva de orientação do dipolo elétrico é para a direita.

Assim, em princípio, o segundo modelo é idêntico ao primeiro, exceto por essa mudança na interação entre spin-dipolo elétrico. Porém, algumas diferenças foram adicionadas. A principal alteração está na subrede elétrica: ao invés de serem criados dipolos elétricos em direções arbitrárias para depois utilizar somente a projeção ao longo do eixo  $x$ , foi utilizada como rede elétrica uma rede idêntica ao modelo de Ising, onde os dipolos elétricos podem valer  $+1$  ou  $-1$  ao longo do eixo  $x$ . A interação entre os dipolos elétricos é dada ao longo

de  $y$  e  $x$ , assim como o modelo de Ising “puro”. Assim, a energia elétrica é dada por:

$$H_E = -\beta \sum_{\langle i,j \rangle} P_{ix} P_{jx} \quad (4.48)$$

lembrando que a soma em  $\langle i, j \rangle$  é dada para os 4 primeiros vizinhos.

Não foi estudado o efeito da energia magnetoelétrica, que definia uma orientação energeticamente favorável para os dipolos elétricos, e a energia magnética não foi alterada. Além disso, não foi estudado o caso antiferromagnético. Logo, o hamiltoniano completo a ser utilizado é:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i - \beta \sum_{\langle i,j \rangle} P_{ix} P_{jx} + \sum_i \varepsilon_i \quad (4.49)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia devido a interação spin-dipolo.

Neste novo algoritmo, para estudar se o dipolo elétrico ou o spin se inverte será escolhida inicialmente uma das redes e posteriormente estudado a inversão de um componente sorteado aleatoriamente da respectiva rede. Veja que neste caso, a geração de um novo estado independe do estado anterior e, portanto, gera-se uma cadeia de Markov. Todos os estados podem ser obtidos a partir de um estado original através das inversões corretas dos spins e dipolos elétricos necessários e, assim, o sistema respeita a ergodicidade. Por último, o processo respeita o balanço detalhado se a dependência de inversão do spin ou do dipolo elétrico seguir o algoritmo de Metropolis. Dessa forma, o algoritmo de nossa simulação do segundo modelo será:

1. A rede de Ising deve ser inicializada em algum estado conhecido. Neste caso, assim como no modelo de Ising “puro”, escolheu-se o estado onde a temperatura diverge, e assim os spins e os dipolos elétricos estão orientados aleatoriamente.
2. Seja sorteado um número  $A$ , que pode ser 0 ou 1. Se  $A = 0$ , será verificada a inversão do spin; se  $A = 1$ , será verificada a inversão do dipolo elétrico.
3. Caso  $A = 0$ , seja escolhido um spin aleatoriamente, e assim, calcula-se a diferença de energia caso este seja invertido. Usando o hamiltoniano da equação (4.49), a diferença de energia será:

$$\Delta E_1 = 2\sigma_i(JS_S + h) + \sigma_i P_{ix} \Delta \quad (4.50)$$

onde  $\sigma_i$  é o spin escolhido antes da inversão,  $S_S$  é a soma dos 4 spins vizinhos,  $P_{ix}$  é a componente  $x$  do dipolo elétrico vizinho ao spin escolhido. Caso  $\Delta E_1$  seja negativo,

o spin deve ser invertido. Caso contrário, sorteia-se um número aleatório  $r$ , e se  $r \leq e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}$ , o spin também deve ser invertido. Se não, o spin permanece inalterado.

4. Caso  $A = 1$ , será verificado se um dipolo elétrico, escolhido aleatoriamente, será invertido ou não. Para isto, calcula-se a diferença de energia caso este seja invertido. Logo:

$$\Delta E_2 = 2P_{ix}\beta S_D + \sigma_i P_{ix} \Delta \quad (4.51)$$

onde  $S_D$  é a soma dos dipolos elétricos vizinhos. Caso  $\Delta E_2$  seja negativo, o dipolo elétrico deve ser invertido. Caso contrário, sorteia-se um número aleatório  $s$ , e se  $s \leq e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}}$ , o dipolo elétrico também deve ser invertido. Se não, o dipolo elétrico permanece inalterado.

5. Deve ser repetido o processo a partir de 2 até o sistema atingir o equilíbrio.

Falta somente verificar se o modelo respeita as condições de simetria necessárias para a ocorrência do efeito magnetoelétrico: como são propostos materiais ferroelétricos ferromagnéticos, a simetria de inversão espacial e a de inversão temporal não devem estar presentes. Com a possibilidade do desacoplamento entre os spins e dipolos, o sistema não pode mais apresentar o produto das duas simetrias. Portanto, o sistema não apresenta nenhuma das duas simetrias, nem o produto delas, e portanto, também permite a ocorrência do efeito magnetoelétrico.

Para este modelo, estudaram-se os seguintes casos: variou-se o parâmetro  $\Delta$  quando a interação entre os spins era igual a interação elétrica ( $J = \beta$ ), quando a interação magnética era mais forte que a interação elétrica ( $J > \beta$ ), e depois quando a interação elétrica era mais forte que a interação entre os spins ( $J < \beta$ ). Por último, verificou-se a influência do valor de  $\Delta$  para diferentes valores de  $\beta$ .



# Capítulo 5

## Resultados Obtidos para o Primeiro Modelo

A partir do Hamiltoniano (4.46), é possível analisar qualitativamente o modelo. Será verificado que o parâmetro  $\gamma$  atua como um campo local em cada spin, alterando o campo efetivo aplicado em cada um deles. Na rede elétrica,  $\gamma$  pode ser facilmente interpretado como um campo elétrico efetivo ao favorecer o alinhamento em uma dada direção para as componentes x dos dipolos elétricos. O parâmetro  $\beta$ , que é responsável pela interação entre as componentes x dos dipolos elétricos vizinhos pode ser tratado como uma mudança local do acoplamento de troca entre os spins, pois fazendo com que os dipolos elétricos se alinhem em uma dada direção, estes favorecem ainda mais o alinhamento entre os spins, como se o acoplamento entre os spin se elevasse. Neste capítulo, será visto uma análise quantitativa do modelo, e os resultados obtidos, que corroboram com esta interpretação.

### 5.1 Análise do Modelo

Para interpretar fisicamente o modelo proposto, o hamiltoniano completo (4.46) pode ser reescrito na forma de um Ising “puro”, como na equação (4.24), com novos valores da constante de acoplamento e do campo magnético aplicado. Isto será feito usando um resultado derivado da proposta deste modelo para o caso ferromagnético: os sinais da orientação do spin e da componente x do dipolo elétrico vizinho a este spin são sempre os mesmos. Como o spin tem sempre módulo igual a 1, pode ser visto que:

$$P_{ix} = P_{ix} |\sigma_i| = \sigma_i |P_{ix}| \quad (5.1)$$

Usando a relação acima, é possível interpretar fisicamente o modelo para o caso ferro-

magnético. A generalização para o caso antiferromagnético pode ser obtida considerando duas subredes magnéticas diferentes: para a primeira subrede vale o resultado acima da equação (5.1), e para a segunda deve ser acrescentado um sinal negativo devido a inversão no acoplamento spin-dipolo elétrico.

### 5.1.1 A ação do parâmetro $\gamma$

O parâmetro  $\gamma$  introduz um efeito interessante no sistema. Como foi visto, o parâmetro  $\gamma$  favorece o alinhamento das componentes x dos dipolos elétricos numa dada direção que depende do sinal de  $\gamma$ . Como os dipolos elétricos estão acoplados com os spins, ao favorecer o alinhamento dos dipolos numa dada direção, os spins também estão sendo favorecidos a uma direção que depende do sinal de  $\gamma$ . Com isto,  $\gamma$  introduz um campo magnético local aplicado a cada um dos spins, com diferentes valores que dependem da posição. Isto pode ser visto matematicamente, reescrevendo a energia magnetoelétrica conjuntamente com o efeito Zeeman da seguinte maneira (usando a relação (5.1)):

$$\begin{aligned} -h \sum_i \sigma_i + \gamma \sum_i P_{ix} &= -h \sum_i \sigma_i + \gamma \sum_i |P_{ix}| \sigma_i \\ &= -\sum_i (h - \gamma |P_{ix}|) \sigma_i \end{aligned} \quad (5.2)$$

Com isto, cada posição tem um campo magnético efetivo aplicado que vale  $h - \gamma |P_{ix}|$ . Portanto, o parâmetro  $\gamma$  age como um campo elétrico na rede elétrica, privilegiando energeticamente uma direção de alinhamento das componentes x dos dipolos elétricos, e age como um campo magnético local aplicado a cada um dos spins da rede, com diferentes valores. Por  $\gamma$  agir como um campo aplicado, é esperado que a curva de magnetização ou de polarização apresente um alargamento, e com isso uma alteração no valor da temperatura de transição do sistema. Também é esperado que para um certo valor de  $\gamma$ , o campo magnético efetivo se anule (na média). Basta somente obter o valor médio deste campo local e igualar a zero. Com isto, o valor de  $\gamma$  que anula o campo externo, na média, é  $h / \langle |P_{ix}| \rangle$ .

Foi observado que o valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle$  é em torno de 0.38 (somou-se todas as componentes dos dipolos elétricos obtidos e dividiu-se pelo número total de dipolos elétricos, que para uma rede 100x100 é de 10000). Como a mesma rede foi utilizada para todas as simulações (pois foram utilizados os mesmos “seeds” para gerar randomicamente a rede), o valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle = 0.38$  é válido para todas as simulações. Com isto, o valor de  $\gamma$  que anula o campo efetivo será de  $\gamma \approx 0.026J$ , que foi próximo do valor observado na simulação (que será visto em seguida).

Pode ser verificado que este valor médio de  $\langle |P_{ix}| \rangle$  é próximo do valor esperado para uma rede de tamanho infinito. Para visualizar isto, foi feito um gráfico do valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle$  obtido para redes com diferentes tamanhos (sendo  $L$  o tamanho do lado da rede quadrada). Os valores obtidos foram feitos diversas vezes para um mesmo valor de  $L$ , e obtido o valor médio e seu respectivo erro.

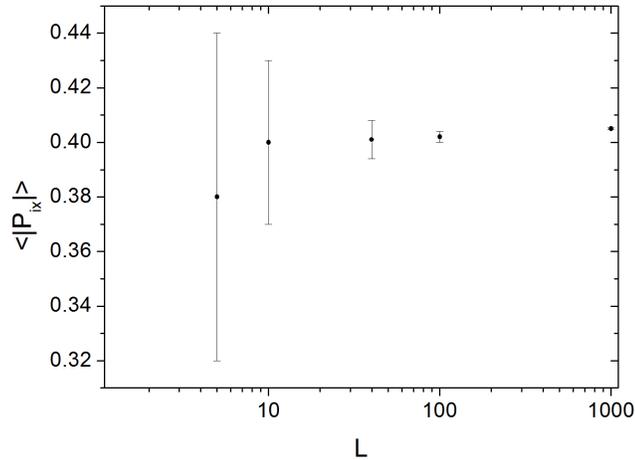


Figura 5.1: *Estudo do valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle$  para diferentes redes com comprimento lateral  $L$ .*

Pode ser visto que o valor obtido para a rede utilizada com  $L = 100$  é próximo do valor esperado.

### 5.1.2 A ação do parâmetro $\beta$

Quando é colocado neste modelo um valor do parâmetro  $\beta$  não nulo, as componentes  $x$  dos dipolos elétricos passam a interagir entre si, e estes podem se ordenar mesmo sem a interação spin-dipolo elétrico. Ao interagirem, os dipolos elétricos facilitam a sua orientação para uma dada direção que deve ser proporcional ao valor de  $\beta$ , e desta forma, facilitam (devido ao acoplamento spin-dipolo elétrico) o alinhamento dos spins. Por isso, é dito que o parâmetro  $\beta$  deve alterar localmente o valor do parâmetro de troca dos spins.

Utilizando a relação (5.1), é obtido que:

$$\begin{aligned}
-J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \beta \sum_{\{i,j\}} P_{ix} P_{jx} &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \beta \sum_{\{i,j\}} P_{ix} |\sigma_i| P_{jx} |\sigma_j| \\
&= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \beta \sum_{\{i,j\}} |P_{ix}| |\sigma_i| |P_{jx}| |\sigma_j| \\
&= - \sum_{\{i,j\}} (J + \beta |P_{ix}| |P_{jx}|) \sigma_i \sigma_j - \sum_{\langle i,j \rangle \neq \{i,j\}} J \sigma_i \sigma_j \quad (5.3)
\end{aligned}$$

Desta forma, pode ser visto que o parâmetro  $\beta$  altera o acoplamento de troca entre os spins ao longo do eixo x, porém nas outras direções, o acoplamento de troca permanece inalterado. Pode ser feita uma estimativa de qual seria o acoplamento de troca  $J'_{ij}$  entre os spins se estes fossem iguais para todas as direções em um mesmo spin (mas podem ser diferentes para diferentes spins), bastando somar a energia das 4 ligações e dividir por 4. Desta forma, uma estimativa seria:

$$J'_{ij} \approx J + \frac{1}{2} \beta |P_{ix}| |P_{jx}| \quad (5.4)$$

O valor médio então deste acoplamento na rede é:

$$\langle J'_{ij} \rangle \approx J + \frac{1}{14} \beta \quad (5.5)$$

já que os módulos das componentes x dos dipolos elétricos são descorrelacionadas. Como já foi visto, o valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle$  é de 0.38. Portanto, o fator para dividir  $\beta$  é aproximadamente 14. Será visto adiante que isto corresponde com os valores obtidos.

## 5.2 Termalização

### 5.2.1 Caso Ferromagnético

Para iniciar a simulação, é preciso conhecer o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, como foi feito no caso do modelo de Ising “puro”. Vale lembrar, assim como no caso anterior de Ising, foi escolhido um campo magnético aplicado de  $h = 0.01J$  para o sistema ferromagnético, para evitar flutuações perto da transição. Porém, estas flutuações não desaparecem para qualquer valor de  $\gamma$ , como visto na seção anterior. Existe um valor de  $\gamma$  que anula o campo magnético efetivo, na média.

Para este estudo, foi feito o seguinte procedimento: é conhecido que quanto mais fraco o campo aplicado, ou a interação entre os vizinhos, mais lenta é a termalização [20].

Com isto, estima-se que o número de passos máximo necessário para o sistema atingir o equilíbrio será aquele em que o campo efetivo seja menor, para um mesmo valor do parâmetro  $J$ . O valor de  $\gamma = 0.02J$  corresponde a aquele em que o campo efetivo local se anula para  $h = 0.01J$  (conforme será observado adiante). Já o parâmetro  $\beta$ , que atua como um acréscimo no acoplamento de troca dos spins também facilita a termalização; por isso, foi utilizado um valor de  $\beta = 0$ . Em resumo, para a obtenção do tempo máximo de termalização, foi utilizado  $\gamma = 0.02J$ ,  $h = 0.01J$  e  $\beta = 0$ . Uma vez estimado o tempo máximo, pode ser utilizado este mesmo tempo para as diferentes simulações onde os parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  variam.

Para a análise da termalização, foram utilizados os dados obtidos de magnetização do sistema, polarização na direção  $x$ , e energia total. Os gráficos estão dados abaixo, na figura 5.2.

O primeiro fato a ser notado é de que a curva da magnetização e da polarização seguem o mesmo comportamento, conforme é proposto pelo modelo. Também é visível com estes gráficos que a termalização da energia é muito mais rápida do que a da magnetização ou polarização. Isto se deve ao fato de que o algoritmo de Metropolis minimiza diretamente a energia. Assim, com o auxílio dos gráficos da figura 5.2, pode ser visto que, para o sistema atingir o equilíbrio em qualquer temperatura, são necessários 5000 MCS per Site. Como foi dito, este valor equivale ao número máximo de MCS per Site para qualquer outro valor dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$ . Portanto, para a obtenção dos resultados a seguir, foram utilizados 10000 MCS per Site, onde 5000 foram utilizados para o sistema atingir o equilíbrio, e os outros 5000 para a obtenção dos valores médios importantes para o estudo do sistema.

### 5.2.2 Caso Antiferromagnético

Para este caso, não será utilizado um campo magnético externo, pelo fato de que ao aplicar o campo, está sendo favorecido o alinhamento dos spins na direção do campo, independente da subrede magnética que este pertença. Com isto, não será permitido ao sistema polarizar-se totalmente, pois uma das subredes não estará totalmente alinhada em sua direção preferencial, invertendo a orientação da componente  $x$  dos dipolos elétricos. Isto torna-se claro extrapolando para altíssimos campos, fazendo com que todos os spins se alinhem em uma única direção, e assim as componentes  $x$  dos dipolos elétricos adquirem direções alternadas, e a polarização total será nula. Por não aplicar nenhum campo magnético, o valor de  $\alpha$  que anula totalmente o campo local nos spins é  $\gamma = 0$ . Desta forma, o tempo de convergência será máximo se utilizados  $\gamma = \beta = 0$ . Para estudar a termalização da magnetização foi utilizado a magnetização de uma única subrede magnética, mas sempre foi verificado que a magnetização total do sistema era nula. Os

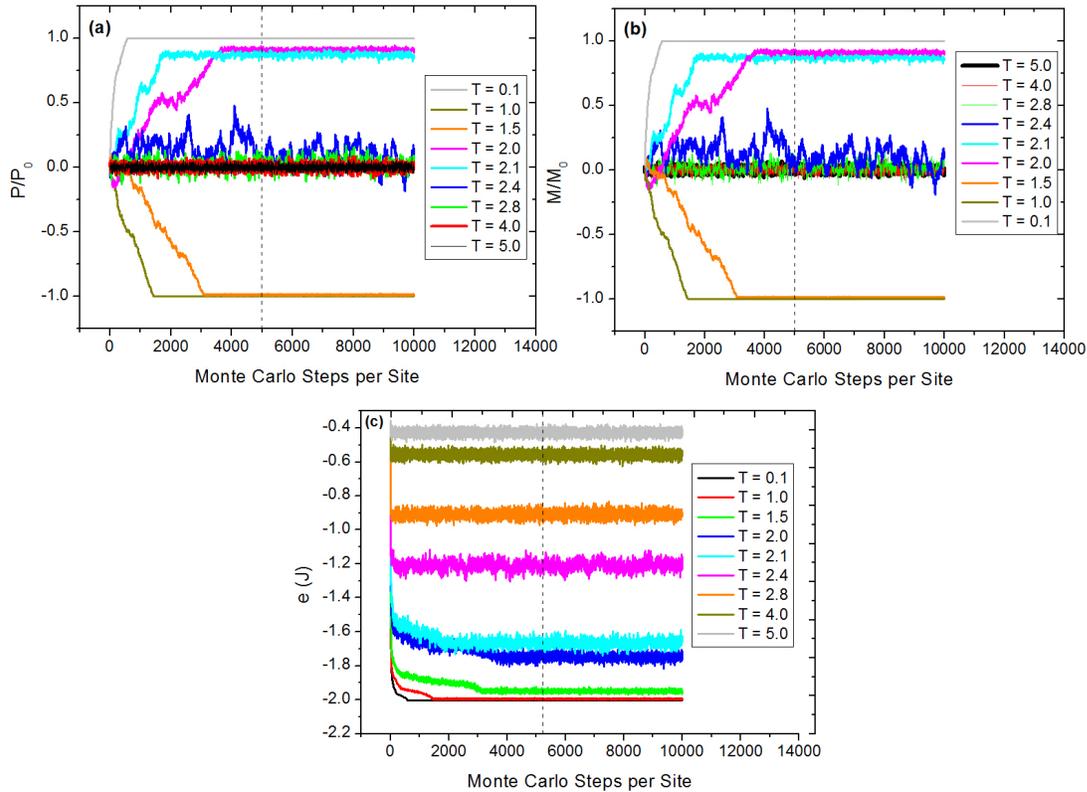


Figura 5.2: Estudo da termalização do primeiro modelo no caso ferromagnético: (a) Polarização normalizada do sistema em função do MCS per Site, (b) Magnetização por spin do sistema em função do MCS per Site, (c) Energia por par spin-dipolo do sistema em função do MCS per Site. Veja que o equilíbrio é obtido se for utilizado 5000 MCS per Site.

resultados obtidos para a termalização do sistema estão localizados na figura 5.3.

Do mesmo modo que o caso anterior, 5000 MCS per Site é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio, e de maneira semelhante, será utilizado 10000 MCS per site.

## 5.3 Resultados Obtidos para o caso Ferromagnético

### Primeira Aproximação: Interação Elétrica Desprezível ( $\beta = 0$ ).

Assim, com o estudo da termalização já feito, alguns resultados básicos podem ser obtidos, seguindo as aproximações propostas na seção 4.2.1. A primeira aproximação

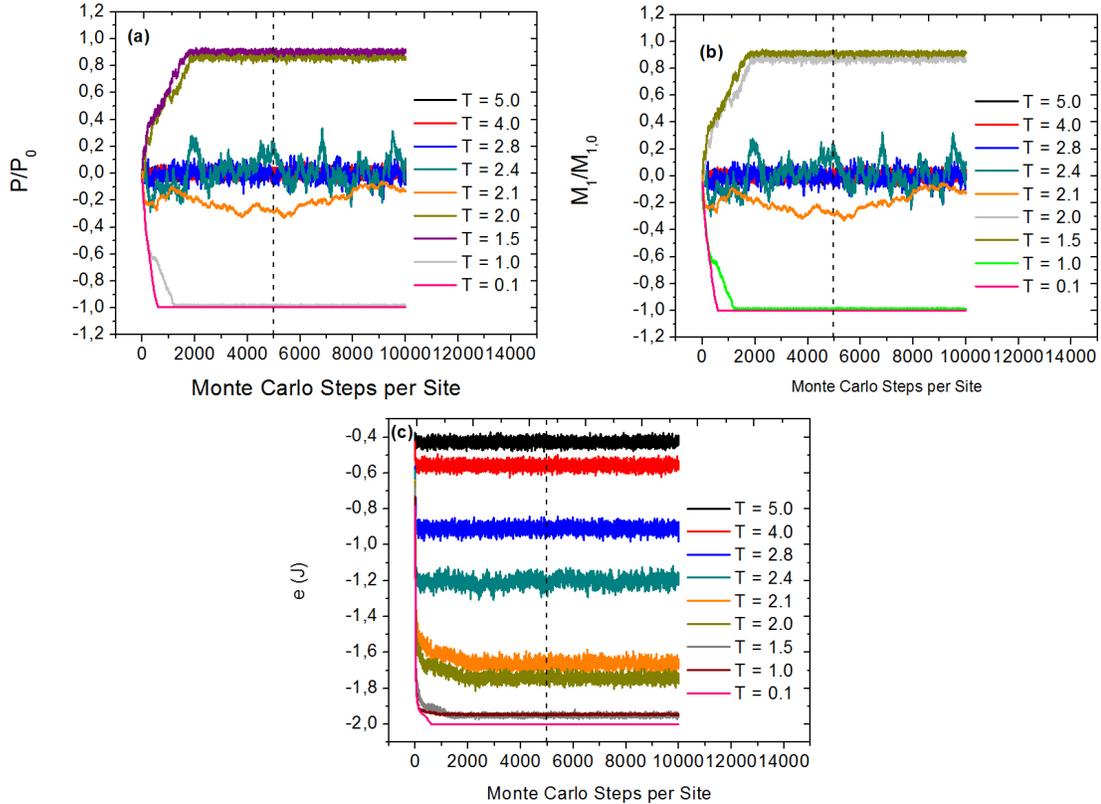


Figura 5.3: *Estudo da termalização do primeiro modelo no caso antiferromagnético: (a) Polarização normalizada do sistema em função do MCS per Site, (b) Magnetização por spin do sistema em função do MCS per Site, (c) Energia por par spin-dipolo do sistema em função do MCS per Site. Veja que o equilíbrio é obtido se for utilizado 5000 MCS per Site.*

feita foi aquela em que a energia de interação elétrica é desprezível, ou seja, pode ser feito  $\beta = 0$ . Vale ressaltar mais uma vez que o campo magnético aplicado era de  $h = 0.01J$  para o caso ferromagnético. Foram obtidos os seguintes resultados, presentes na figura 5.4.

Anteriormente, foi visto que o parâmetro  $\gamma$  funciona como um campo magnético local aplicado em cada um dos spins. Este fato pode ser verificado “experimentalmente” com os gráficos obtidos: conforme o valor de  $\gamma$  aumenta em módulo, ocorre um alargamento da curva de magnetização, como seria esperado caso fosse elevado o valor do campo externo. Isto também leva a uma temperatura de transição maior. O único valor em que isto não ocorre é para  $\gamma = 0.02J$ , onde a temperatura de transição é a menor possível, e onde

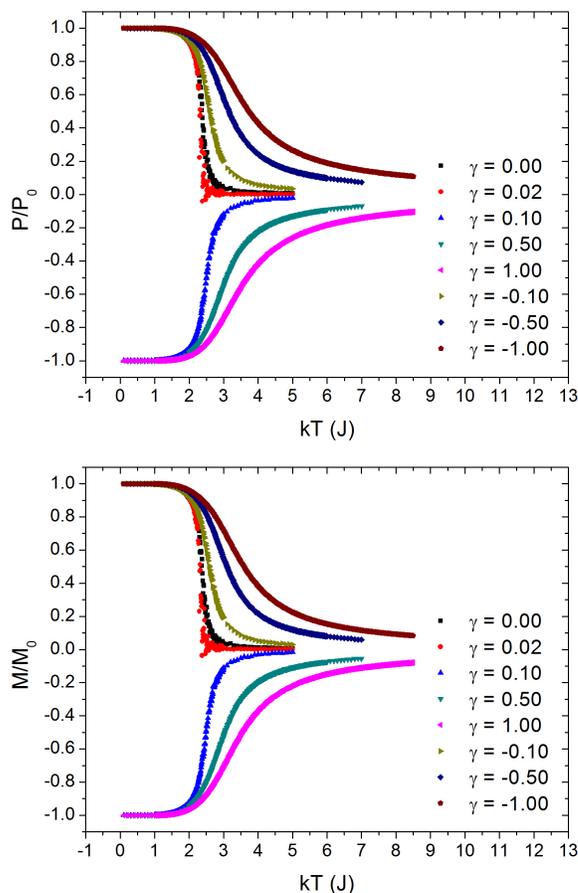


Figura 5.4: Curva de Polarização normalizada (acima) e Magnetização por spin (abaixo) em função da temperatura, variando o parâmetro  $\gamma$  para o primeiro modelo no caso ferromagnético.

ocorre o surgimento de flutuações próximo a transição de fase. Isto pode ser explicado (como já foi na seção anterior) pelo cancelamento do campo magnético efetivo, na média.

Veja também que um valor positivo de  $\gamma$  favorece o alinhamento das componentes x dos dipolos elétricos no sentido negativo, e isto implica em um alinhamento dos spins na direção “down”. O inverso ocorre para um valor negativo de  $\gamma$ . Por último, é também visível que a curva de polarização segue a curva de magnetização, como esperado.

A partir dos gráficos anteriores, foi construído também um gráfico para os valores da temperatura de transição para diferentes valores do parâmetro  $\gamma$ , que se encontra na figura 5.5. A temperatura de transição foi tomada como o valor da temperatura onde a magnetização vale metade do seu valor máximo. Pelo fato da curva de polarização seguir a curva de magnetização, a temperatura de transição dos dois sistemas são idênticas.

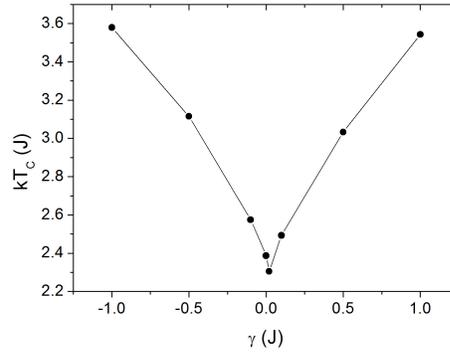


Figura 5.5: Temperaturas de transição magnética  $kT_C$  em função do parâmetro  $\gamma$  para o primeiro modelo no caso ferromagnético. A menor temperatura crítica do sistema corresponde com  $\gamma = 0.02J$ .

### Segunda Aproximação: Interação Magnetoelétrica Desprezível ( $\gamma = 0$ ).

Em seguida, foi estudado o caso em que a interação magnetoelétrica pode ser desprezada, ou seja,  $\gamma = 0$ . Neste caso, o campo local para cada spin nunca é nulo, e portanto, as flutuações perto da transição nunca aparecem. Os resultados obtidos aparecem na figura 5.6.

É verificado que ocorre somente um deslocamento das curvas, e não um alargamento como ocorre com as curvas variando o parâmetro  $\gamma$ . Isto é explicado pelo fato de que  $\beta$  altera somente a constante de troca do sistema, e não o campo magnético aplicado em cada um dos spins.

De modo análogo ao item anterior, foram obtidas as temperaturas de transição do sistema, para diferentes valores de  $\beta$  (ver figura 5.7).

Embora a variação seja bem mais sutil quando comparada com a variação da curva devido ao parâmetro  $\gamma$ , também é visível o aumento da temperatura de transição com o aumento do parâmetro  $\beta$ . Isto é esperado, pois ao elevar o valor do parâmetro  $\beta$ , os dipolos elétricos passam a interagir mais fortemente, facilitando o seu alinhamento. Com isto, os spins também apresentam uma certa facilidade em seu alinhamento, permanecendo alinhados para temperaturas mais altas, e isto aumenta a temperatura de transição.

As temperaturas críticas variando o parâmetro  $\beta$  podem ser estimadas utilizando a relação (4.25), substituindo o valor de  $J$  pelo valor médio de  $J'_{ij}$ , estimado na equação (5.4), usando o valor de  $\langle |P_{ix}| \rangle = 0.38$  obtido anteriormente para a rede utilizada. Com

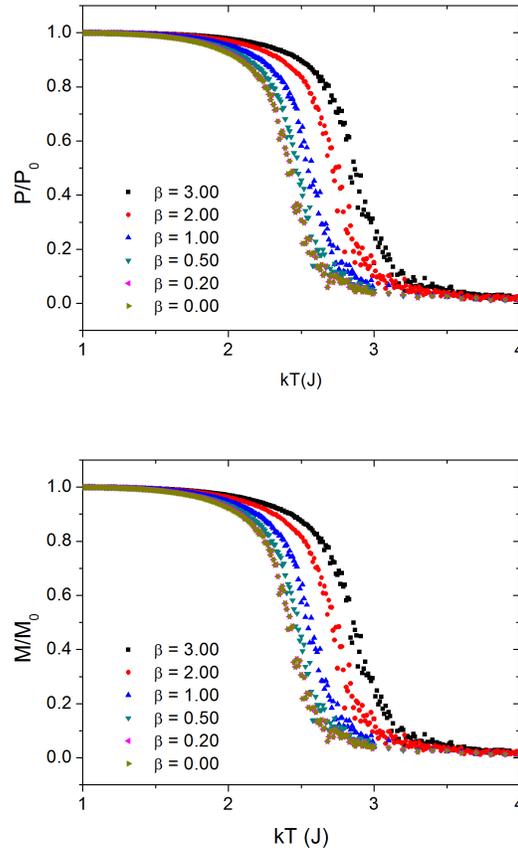


Figura 5.6: Curva de Polarização normalizada (acima) e Magnetização por spin (abaixo) em função da temperatura, variando o parâmetro  $\beta$  para o primeiro modelo no caso ferromagnético.

isto, segue que:

$$kT_C \approx \frac{2J + \frac{1}{7}\beta}{\sinh^{-1}1} \quad (5.6)$$

Porém, esta equação não leva em conta a ação do campo magnético. Assumindo que para um campo magnético constante, a ação deste é somente acrescentar uma constante aos valores da temperatura de transição para diferentes valores do acoplamento de troca, esta constante pode ser estimada encontrando a diferença da temperatura obtida pela simulação e pela equação acima para  $\beta = 0$ . Assim, neste caso, essa constante tem um valor em torno de  $0.1J$  (o valor teórico é de  $2.3J$  e a temperatura de transição obtida pela simulação é de  $2.4J$ ). Portanto, a estimativa das temperaturas de transição levando em

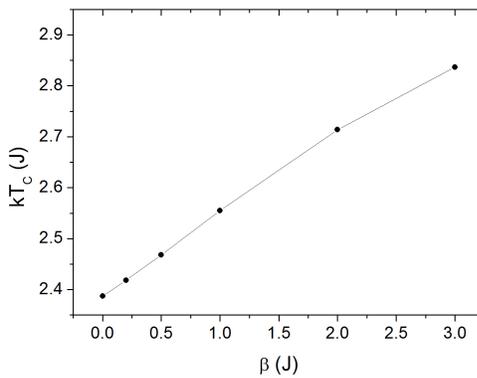


Figura 5.7: *Temperaturas de transição magnética  $kT_C$  em função do parâmetro  $\beta$  para o primeiro modelo no caso ferromagnético.*

conta a ação do campo é:

$$kT_C \approx \frac{2J + \frac{1}{7}\beta}{\sinh^{-1}1} + 0.1J \quad (5.7)$$

Gravando os valores obtidos pela simulação e os valores estimados pela equação anterior, obtem-se o gráfico da figura 5.8.

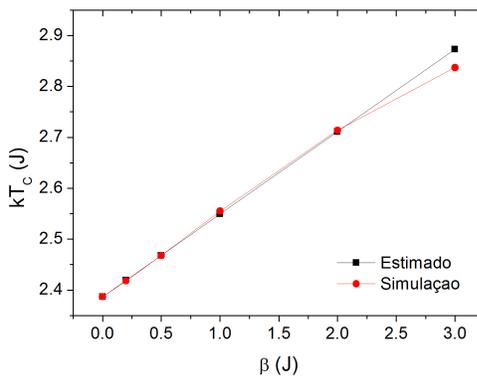


Figura 5.8: *Comparação entre as curvas de temperaturas críticas obtidas via simulação do primeiro modelo no caso ferromagnético e via estimativa dada pela equação (5.7).*

Pode ser visto pelo gráfico da figura 5.8 que a estimativa realizada em (5.7) é bem próximo dos valores obtidos, verificando assim a interpretação física de  $\beta$ , um parâmetro que altera localmente o acoplamento de troca entre os spins.

### Terceira Aproximação: Variação de $\gamma$ e $\beta$ .

Por último, foi estudado o caso em que todas as parcelas dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  são relevantes. A verificação da curva de magnetização (ou polarização), neste caso, fica dificultada, devido a enorme possibilidade de valores para  $\gamma$  e  $\beta$ . Por isso, optou-se somente graficar as temperaturas de transição, obtendo o seguinte gráfico da figura 5.9.

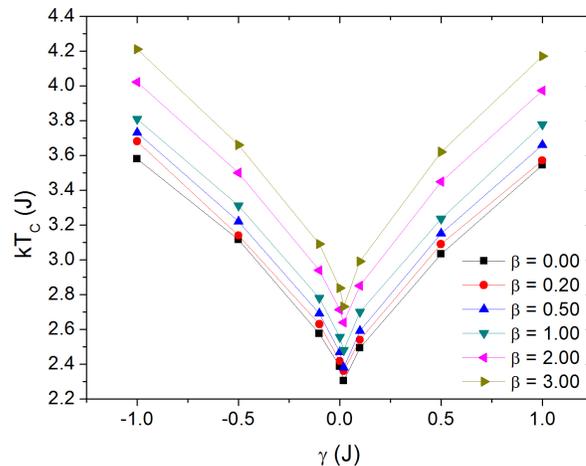


Figura 5.9: Temperaturas de transição magnética  $kT_C$ , variando os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  para o primeiro modelo no caso ferromagnético.

É possível estimar os valores esperados destas temperaturas de transição utilizando a equação (5.7), bastando somente alterar o valor da constante aditiva  $0.1J$ , que deve ser diferente para cada valor do parâmetro  $\gamma$ . Utilizando então a curva em que  $\beta$  é igual a zero, as constantes aditivas podem ser encontrada para os diferentes valores de  $\gamma$ , e assim, as temperaturas podem ser estimadas. O resultado se encontra nos gráficos da figura 5.10.

## 5.4 Resultados Obtidos para o caso Antiferromagnético

### Primeira Aproximação: Interação Elétrica Desprezível ( $\beta = 0$ ).

Neste caso, não existe um campo externo aplicado, para que assim seja possível ao material polarizar-se totalmente. Com isto, o único valor de  $\gamma$  que anula o campo efetivo aplicado é quando o mesmo é nulo, e isto é exato. Portanto, para valores de  $\gamma$  diferente de zero, é esperado que as flutuações não apareçam. O resultado obtido neste caso encontra-se no gráfico da figura 5.11. A subrede magnética representada neste gráfico é aquela em

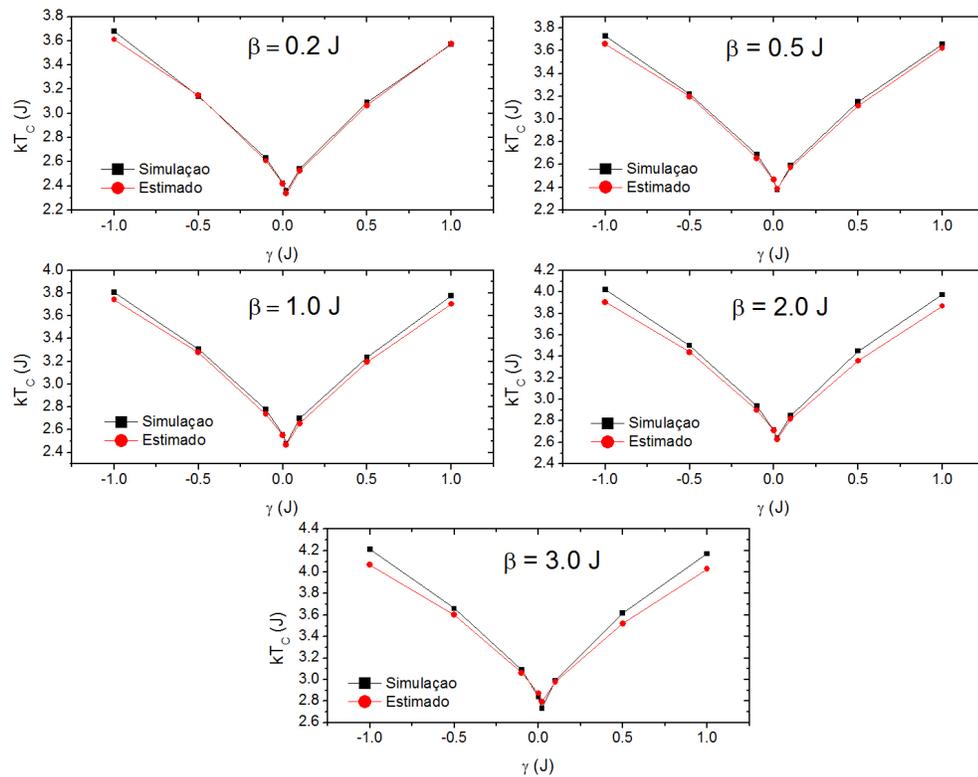


Figura 5.10: Comparação entre as curvas de temperaturas críticas obtidas via simulação do primeiro modelo no caso ferromagnético e via estimativa dada pela equação (5.7), onde foi alterado somente a constante aditiva, utilizando uma “calibração” com a curva  $\beta = 0$ .

que os sinais entre o spin e o dipolo elétrico vizinho são idênticos.

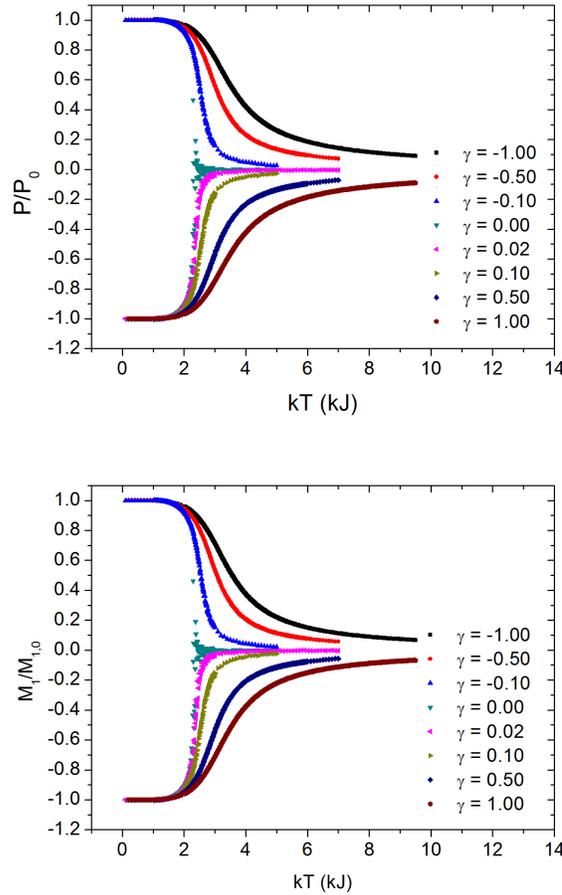


Figura 5.11: Curva de Polarização normalizada (acima) e Magnetização de uma das subredes magnética por spin (abaixo) em função da temperatura, variando o parâmetro  $\gamma$  para o primeiro modelo no caso antiferromagnético. A subrede magnética representada é aquela em que o sinal da orientação do spin e da componente  $x$  do dipolo elétrico vizinho são os mesmos.

Pode ser utilizado a mesma interpretação da ação do parâmetro  $\gamma$  descrita no início do capítulo, com uma ligeira modificação. A relação (5.1) pode ser usada na subrede em que a orientação do spin e do dipolo elétrico apresentam o mesmo sinal; na outra subrede, deve aparecer um sinal negativo, já que os sinais são invertidos entre o spin e a componente  $x$  do dipolo elétrico. Desta forma, para a subrede de spins “up”, o campo magnético local gerado pelo parâmetro  $\gamma$  será para cima, facilitando a sua orientação. De maneira semelhante, para a subrede de spins “down”, o campo magnético local deve ser para baixo, também facilitando a sua orientação. Isto é intuitivo, pois o fato de existir um ordenamento da polarização numa direção definida deve facilitar o alinhamento dos

spins em suas respectivas subredes, fazendo com que os campos locais sejam apontados em diferentes direções.

Também foram adquiridos os valores da temperatura de transição em função do parâmetro  $\gamma$ , que está localizado no gráfico da figura 5.12.

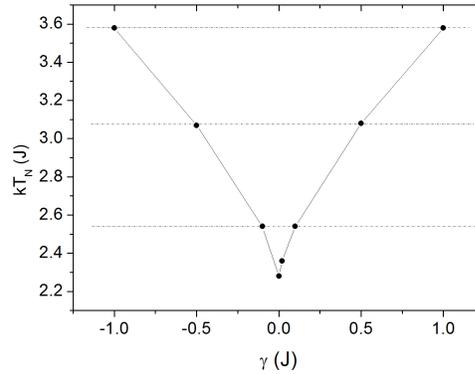


Figura 5.12: *Temperaturas de transição magnética  $kT_N$  em função do parâmetro  $\gamma$  para o primeiro modelo no caso antiferromagnético. A menor temperatura crítica do sistema corresponde com  $\gamma = 0$ .*

Veja que é interessante notar que na ausência de campo externo aplicado, o parâmetro  $\gamma$  tem um efeito simétrico na temperatura de transição, o que é esperado. Uma mudança no sinal de  $\gamma$  altera somente a preferência de orientação dos spins, mas sem alterar o seu módulo, a sua ação sobre a rede deve ser idêntica. Portanto, a transição magnética ocorre na mesma temperatura para um mesmo valor do módulo de  $\gamma$ , o que se inverte é a orientação da polarização do sistema.

### Segunda Aproximação: Interação Magnetoelétrica Desprezível ( $\gamma = 0$ ).

Nesta segunda aproximação, é permitido aos dipolos elétricos interagirem devido ao parâmetro  $\beta$ , porém não existe nenhum campo magnético, aplicado sobre os spins (nem o campo externo, nem o campo local gerado pelo parâmetro  $\gamma$ ). Com isto, é esperado que existam flutuações no sistema perto da temperatura de transição pois o parâmetro  $\beta$  irá somente alterar o acoplamento de troca entre os spins localmente. Pelo fato de spins vizinhos terem um acoplamento diferente aos seus respectivos dipolos elétricos, ao usar a relação (5.1) em (5.3), um dos spins deve apresentar um sinal negativo, de forma que o

valor médio da troca passe a ser:

$$\langle J'_{ij} \rangle \approx J - \frac{1}{18}\beta \quad (5.8)$$

onde o sinal negativo surge devido ao descrito acima. Isto é interessante, pois como o sistema é antiferromagnético, a constante de troca deve ser negativa, portanto, o parâmetro  $\beta$  serve ainda como reforço do acoplamento, e não para diminuir a troca entre os spins, como pode ser pensado em um primeiro momento. Porém, como  $\beta$  somente altera a troca, as flutuações devem persistir para qualquer valor de  $\beta$ . Os resultados obtidos estão localizados no gráfico da figura 5.13.

Pode ser visto, como não existe um campo magnético externo aplicado, e devido as flutuações da rede, que a polarização pode ser orientada em uma ou outra direção, pois não existe uma preferência. Pode ser verificado no gráfico que para  $\beta = 0.5J$ , o sentido da polarização se inverteu aos demais casos. Mas pode ser visto também que em todos os valores de temperatura as flutuações foram altas, justamente pelo fato de não existir uma preferência por uma ou outra direção.

Para estimar as temperaturas críticas, pode ser utilizado o valor da constante de troca obtido na equação (5.8), e utilizando a estimativa do caso ferromagnético que  $\langle |P_{ix}| \rangle = 0.38$ , é obtido que:

$$kT_N \approx \frac{2J - 1/7\beta}{\sinh^{-1}(-1)} \quad (5.9)$$

onde não é necessário acrescentar uma constante aditiva neste caso pois o valor do campo efetivo é nulo.

Portanto, o gráfico das temperaturas críticas obtidas pela simulação conjuntamente com os valores estimados encontram-se no gráfico da figura 5.14.

Pode ser verificado que os valores obtidos estão muito próximos dos valores estimados.

### Terceira Aproximação: Variação de $\gamma$ e $\beta$ .

Analogamente ao caso ferromagnético, podem ser obtidas as temperaturas de transição para os diferentes valores de  $\gamma$  e  $\beta$  e as respectivas estimativas, utilizando a curva em que  $\beta = 0$  para a “calibração” devido aos efeitos de campo local que aparecem para valores de  $\gamma$  diferente de zero. O resultado está localizado na figura 5.15.

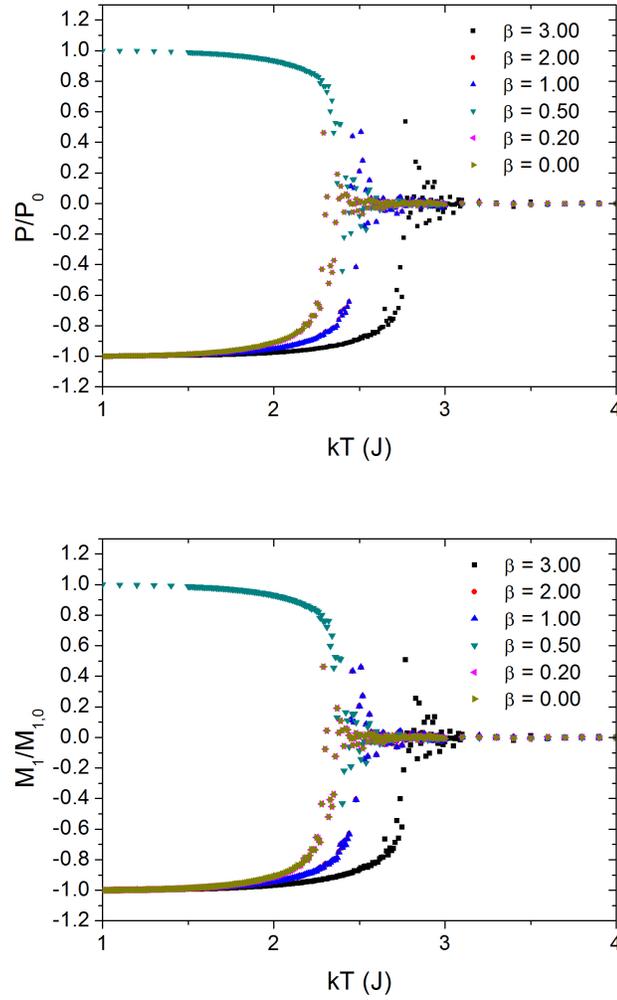


Figura 5.13: *Curva de Polarização normalizada (acima) e Magnetização por spin (abaixo) em função da temperatura, variando o parâmetro  $\beta$  para o primeiro modelo no caso anti-ferromagnético.*

## 5.5 A forma do coeficiente $\alpha$

Para este modelo, ainda pode ser obtido o valor do elemento  $\alpha_{xz}$ , que representa a aplicação de um campo magnético na direção  $z$  e uma polarização medida na direção  $x$ . A partir da equação 3.2, é possível mostrar que:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i - P_i^S}{H_j} \quad (5.10)$$

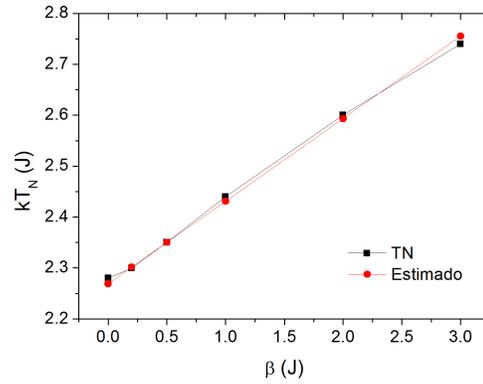


Figura 5.14: Temperaturas de transição magnética  $kT_N$  em função do parâmetro  $\beta$  e temperaturas críticas estimadas utilizando a equação (5.9) para o primeiro modelo no caso antiferromagnético.

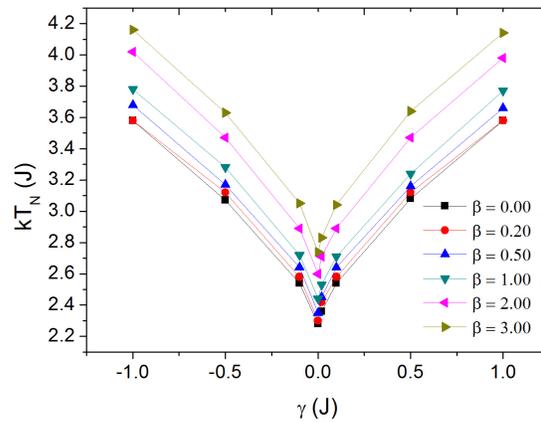


Figura 5.15: Temperaturas de transição magnética  $kT_N$ , variando os parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  para o primeiro modelo no caso antiferromagnético.

se o campo elétrico aplicado for nulo. Portanto, para obter o coeficiente  $\alpha_{xz}$  acima basta aplicar um valor de campo magnético  $\mathbf{h}$ , e subtrair do valor da polarização espontânea obtida acima. O resultado obtido se encontra na figura 5.17, onde o coeficiente  $\alpha_{xz}$  foi normalizado pela polarização máxima do sistema (portanto, a sua unidade será de  $J^{-1}$ ).

O gráfico obtido foi para o caso ferromagnético com valores especificados de  $\gamma$  e  $\beta$ , mas foi observado que este mesmo comportamento acontece para diferentes valores de  $\gamma$  e  $\beta$ .

Veja que o gráfico da figura 5.17 é semelhante a da figura 3.3, com algumas distinções que merecem atenção: embora a queda do valor do coeficiente  $\alpha$  para os dois modelos

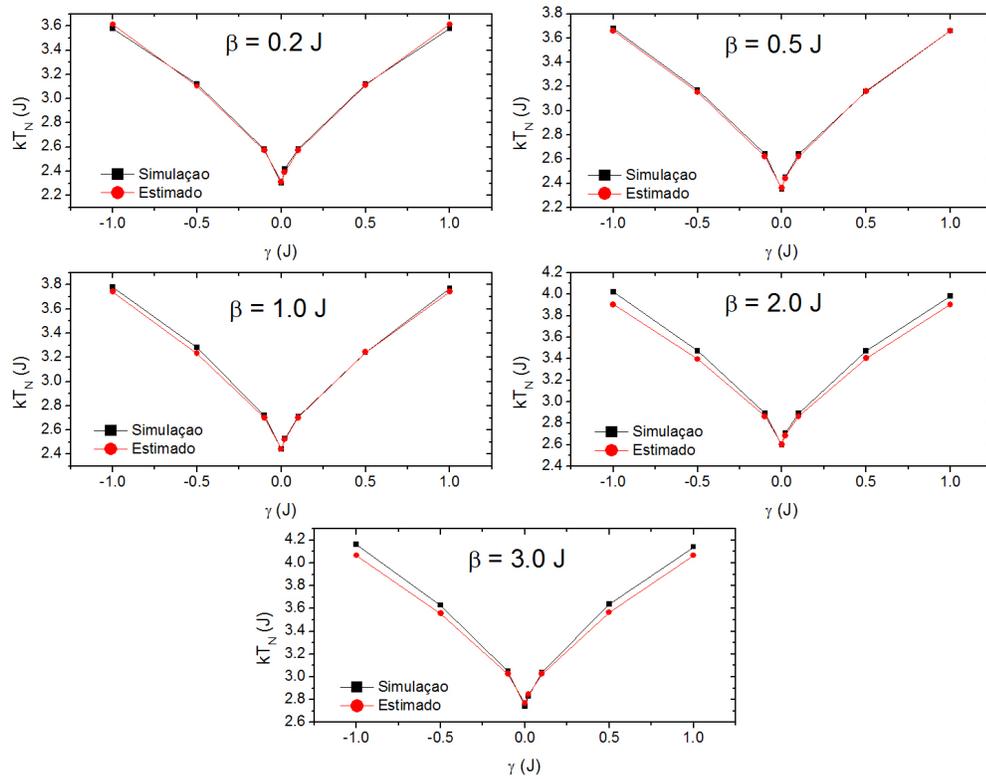


Figura 5.16: Comparação entre as curvas de temperaturas críticas obtidas via simulação para o primeiro modelo no caso antiferromagnético e via estimativa dada pela equação (5.9), onde foi alterado somente a constante aditiva, utilizando uma “calibração” com a curva  $\beta = 0$ .

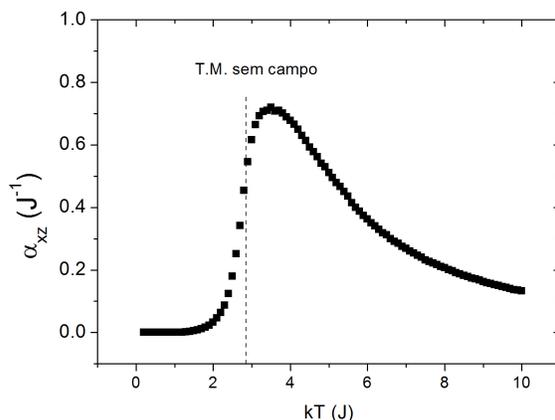


Figura 5.17: Forma do coeficiente  $\alpha_{xz}$  em função da temperatura para o caso ferromagnético para o primeiro modelo, com  $\gamma = -0.10J$  e  $\beta = 1.00J$ . A linha tracejada equivale a temperatura de transição magnética sem a aplicação do campo externo. O valor de campo utilizado foi de  $h = 1.00J$ .

aconteça na transição, a transição em nosso modelo é de segunda ordem, já o observado experimental é de primeira ordem, isto implica que deve ser criado um outro modelo que force esta transição de fase ser de primeira ordem; outra diferença é que não existe um valor remanente do coeficiente para baixas temperaturas, e isto pode ocorrer devido a existência de domínios magnéticos em materiais reais, além de outras formas de interações magnéticas mais complicadas que as assumidas neste modelo. Veja, porém, que a idéia deste modelo é apresentar a interação magnetoelétrica que ocorre dentro dos multiferróicos de forma muito elementar, e isto o modelo cumpre bem. Dessa forma, resultados podem ser obtidos de maneira muito simples. Obviamente, muitas modificações devem ser feitas para que o modelo siga rigorosamente o observado experimental, mas sempre de modo a tornar o modelo ainda mais complexo.

# Capítulo 6

## Resultados Obtidos para o Segundo Modelo

Neste capítulo estão localizados os resultados do segundo modelo em 4 abordagens: foi alterado o valor do parâmetro  $\Delta$  para os casos  $J = \beta$ ,  $J < \beta$  e  $J > \beta$ ; também foi verificado a alteração do parâmetro  $\beta$  com um valor de  $\Delta$  fixo. Em todos os casos, o campo externo aplicado era nulo, para saber o comportamento da rede sem a aplicação do campo. Porém, antes de apresentar os resultados obtidos, é necessário realizar um estudo da termalização do sistema.

### 6.1 Termalização

O estudo da convergência neste caso é extremamente mais complicado. A análise feita no capítulo anterior, de modo a obter o tempo de termalização mais lento do sistema, não pode mais ser aplicada aqui. Portanto, cada caso com diferentes valores dos parâmetros  $\beta$  e  $\Delta$  deve ser estudado separadamente. Não é interessante, entretanto, apresentar graficamente todos os resultados do tempo de termalização para os diferentes valores dos parâmetros utilizados. Dessa maneira, os valores dos números de passos necessários para que o sistema atinja o equilíbrio estão localizados na tabela 6.1.

Pode ser observado que para valores de  $\Delta$  maiores que  $1.0J$ , a termalização do sistema era extremamente lenta, pois a aceitação de novos estados era dificultada pela enorme diferença de energia devido ao elevado valor do parâmetro  $\Delta$ .

$\Delta$	$\beta$	MCS per Site	$\Delta$	$\beta$	MCS per Site
0.0	1.0	5000	1.0	0.5	50000
0.2	1.0	5000	0.5	0.0	10000
0.5	1.0	10000	0.5	0.2	10000
1.0	1.0	50000	0.5	0.4	10000
0.0	2.0	5000	0.5	0.6	10000
0.2	2.0	5000	0.5	0.8	10000
0.5	2.0	12000	0.5	1.2	10000
1.0	2.0	50000	0.5	1.4	10000
0.0	0.5	5000	0.5	1.6	10000
0.2	0.5	5000	0.5	1.8	10000
0.5	0.5	10000			

Tabela 6.1: Tabela do número de passos necessários para o sistema atingir o equilíbrio no segundo modelo.

## 6.2 Primeiro Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J = \beta$

Aqui, neste caso, foram utilizados valores de  $\beta$  e  $J$  constantes e iguais. Como o parâmetro  $J$  é a nossa unidade de energia, será feito que  $J = \beta = 1$ , e dessa maneira, foram verificados os dados para diferentes valores de  $\Delta$ .

### 6.2.1 Resultados Obtidos

Agora, com a possibilidade dos dipolos elétricos não acompanharem mais o spins para temperaturas elevadas (isto é, quando a energia térmica é maior que a energia de acoplamento), as curvas de polarização e magnetização não precisam ser mais idênticas e estão localizadas na figura 6.1

É interessante notar que a curva de polarização segue a curva de magnetização em todos os casos exceto onde não existe correlação ( $\Delta = 0J$ ). Como não existe nenhum campo magnético externo aplicado no sistema, a direção de orientação do spin e do dipolo elétrico é aleatória, conforme verificado no gráfico 6.1.

Dos gráficos acima, podem ser extraídos os valores da temperatura de transição para as duas redes, notando aqui que as temperaturas de transição para as duas redes ainda são idênticas.

É visível que existe um aumento na temperatura de transição de ambas as redes conforme aumenta-se o valor do parâmetro  $\Delta$ . Isto mostra que o acoplamento spin-dipolo elétrico da maneira suposta acima auxilia na manutenção de um ordenamento magnético

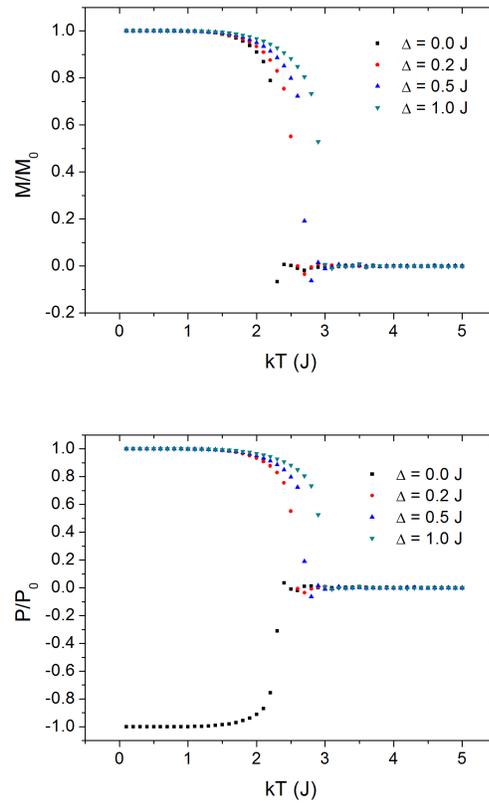


Figura 6.1: Curva de magnetização por spin (acima) e curva de polarização por dipolo elétrico (abaixo) em função da temperatura para o primeiro caso do segundo modelo.

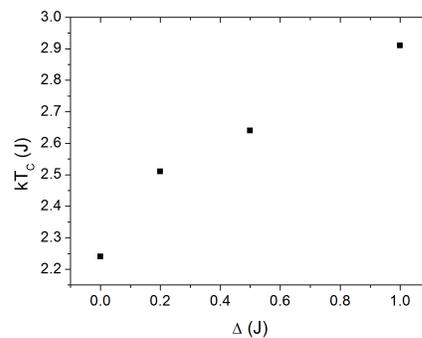


Figura 6.2: Temperaturas de transição elétrica e magnética em função do parâmetro  $\Delta$  para o primeiro caso do segundo modelo. É interessante verificar que existe um aumento da temperatura crítica conforme o valor de  $\Delta$  aumenta.

e elétrico, aumentando as temperaturas de transição de ambas as redes.

## 6.3 Segundo Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J < \beta$

Este caso é interessante, pois as temperaturas de transição das duas redes passam a ser diferentes entre si. Para complementar o estudo deste modelo, os gráficos de calor específico e de susceptibilidade magnética também serão verificados, e ambos sempre normalizados (de forma que o maior pico da curva sempre vale 1).

### 6.3.1 Resultados Obtidos

Para este caso, preferiu-se manter o valor de  $\beta = 2J$ . Agora, com a possibilidade dos dipolos elétricos não acompanharem mais os spins para temperaturas elevadas (isto é, quando a energia térmica é maior que a energia de acoplamento), as curvas de polarização e magnetização não são mais idênticas, e, de fato, diferem bastante uma da outra.

As curvas de magnetização e polarização para diferentes valores do parâmetro  $\Delta$  estão localizadas na figura 6.3.

Pode ser visto que a curva magnética sofre uma distorção, de modo a se aproximar da curva de polarização, que permanece praticamente inalterada. Na verdade, a curva de polarização também tende a se aproximar da curva de magnetização, diminuindo a sua temperatura de transição, conforme pode ser visto na figura 6.4. Assim, pode ser visto que conforme o parâmetro  $\Delta$  aumenta o seu valor, existe uma tendência das duas curvas se sobrepor uma na outra, recaindo no primeiro modelo. Porém, curvas com valores de  $\Delta$  mais elevados não foram possíveis de serem obtidas, pois o tempo de convergência era extremamente longo.

Para completar este caso, resta verificar as curvas de susceptibilidade magnética e de calor específico, que estão nos gráficos das figuras 6.5 e 6.6.

Veja que, inicialmente, a curva de calor específico apresenta dois picos distintos, um para cada transição (as temperaturas de transição obtidas por esses gráficos são idênticas as temperaturas de transição obtidos pelos gráficos de magnetização e polarização), já a curva de susceptibilidade apresenta um único pico bem distinto, relacionado com a transição magnética. Porém, para valores de  $\Delta \geq 0.5J$ , a curva de susceptibilidade passa a apresentar dois picos, cada um para as diferentes transições, evidenciando que realmente ocorre a correlação entre o spin e o dipolo elétrico (no caso em que  $\Delta = 1.0J$ , os picos são próximos, mas é possível visualizar um pequeno “patamar” perto da temperatura de transição magnética).

Também pode ser observado pelo calor específico e de susceptibilidade magnética que

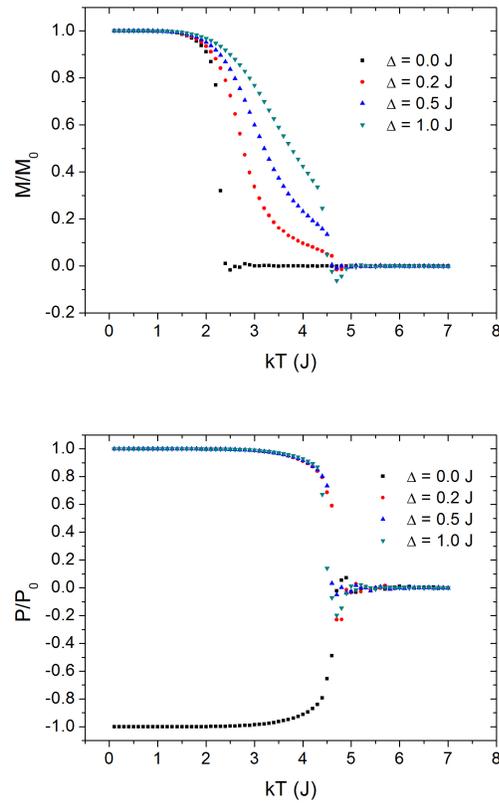


Figura 6.3: Curva de magnetização por spin (acima) e curva de polarização por dipolo elétrico (abaixo) em função da temperatura para o segundo caso do segundo modelo. A curva magnética é distorcida enquanto a curva de polarização permanece praticamente inalterada.

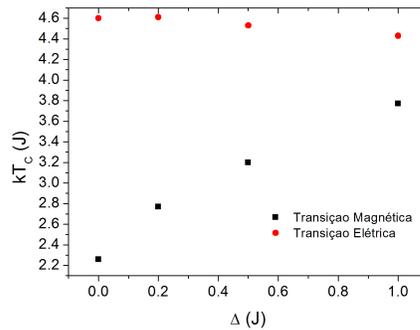


Figura 6.4: Temperaturas de transição elétrica e magnética em função do parâmetro  $\Delta$  para o segundo caso do segundo modelo.

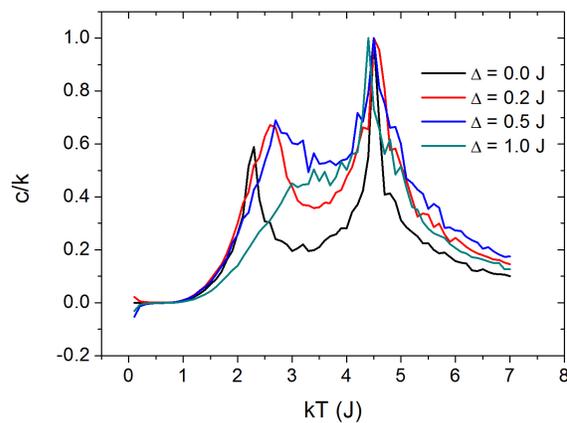


Figura 6.5: Curva normalizada de calor específico dividido pela constante de Boltzmann  $k$  em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro  $\Delta$  para o segundo caso do segundo modelo.

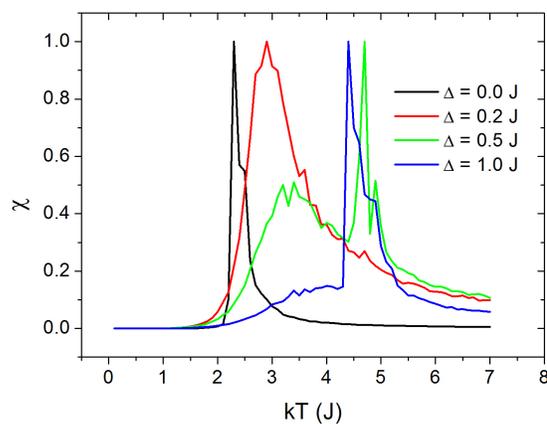


Figura 6.6: Curva normalizada de susceptibilidade magnética em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro  $\Delta$  para o segundo caso do segundo modelo.

as temperaturas de transição das duas redes tendem a se aproximar (através da aproximação dos picos observados nas curvas).

## 6.4 Terceiro Caso: Variação do parâmetro $\Delta$ , com $J > \beta$

Novamente, foi alterado o valor do parâmetro  $\Delta$  em diversos casos, mantendo agora  $\beta$  fixo em  $0.5J$ . Também aqui serão vistos os gráficos normalizados de calor específico e de susceptibilidade magnética.

### 6.4.1 Resultados Obtidos

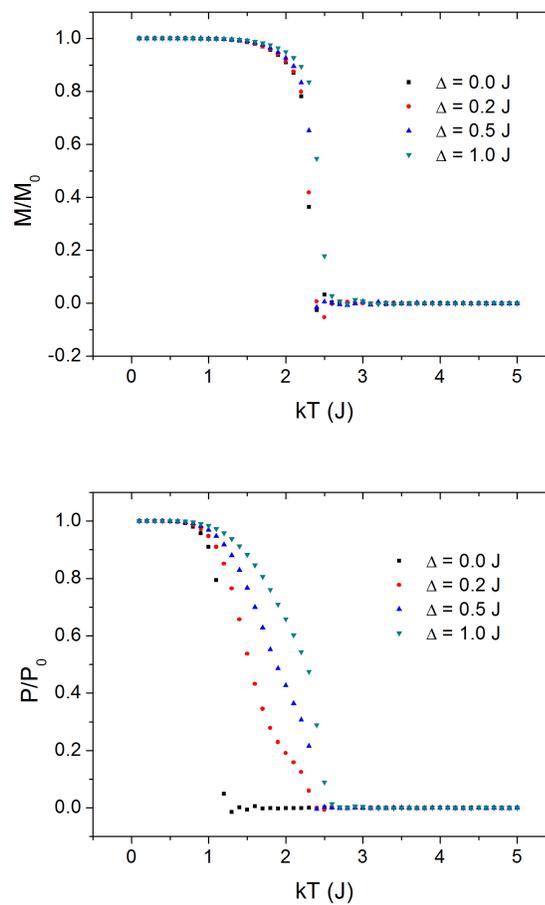


Figura 6.7: Curva de magnetização por spin (acima) e curva de polarização por dipolo elétrico (abaixo) em função da temperatura para o terceiro caso do segundo modelo. Agora, a curva magnética não apresenta distorções, diferentemente da curva de polarização.

O que ocorre neste caso é o inverso do caso analisado anteriormente: como a interação magnética é mais intensa, não sofre nenhum tipo de deformação e permanece praticamente

inalterada. já curva de polarização sofre deformações, numa tendência de acompanhar a curva de magnetização, devido ao acoplamento entre o spin e o dipolo elétrico. Como este acoplamento não é forte o suficiente, não consegue fazer com que a curva de polarização siga exatamente a curva de magnetização, deformando-a.

A curva de temperatura crítica pode ser novamente obtida neste caso, ressaltando novamente que conforme os valores de  $\Delta$  aumentam, as temperaturas críticas tendem a se aproximar de modo a recair no modelo anterior.

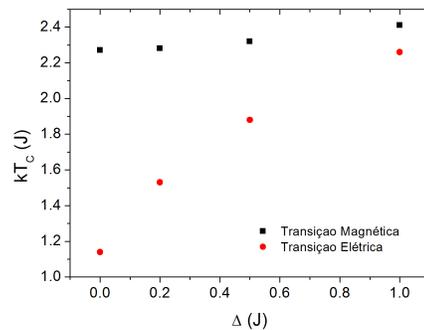


Figura 6.8: Temperaturas de transição elétrica e magnética em função do parâmetro  $\Delta$  para o terceiro caso do segundo modelo. Pode ser visto que as temperaturas de transição são muito próximas para o caso  $\Delta = 1.0J$ .

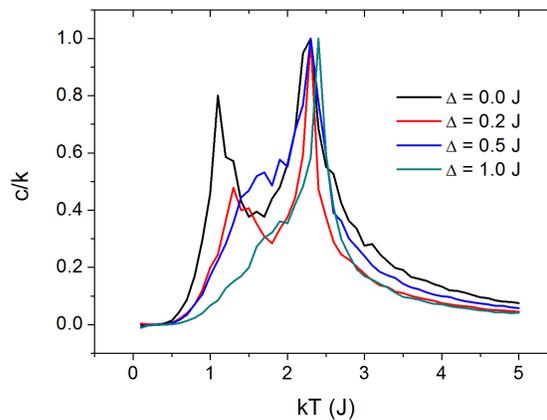


Figura 6.9: Curva normalizada de calor específico dividido pela constante de Boltzmann  $k$  em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro  $\Delta$  para o terceiro caso do segundo modelo.

Note que a curva de calor específico mostra as duas transições para valores de  $\Delta = 0.0J$

e  $\Delta = 0.2J$ . Para valores de  $\Delta$  mais elevados, as temperaturas de transição são próximas, e os picos de transição passam a se sobrepor.

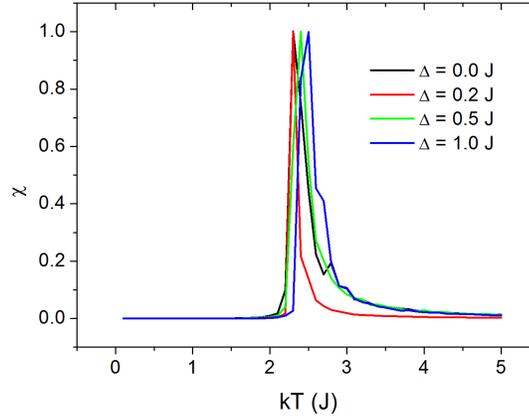


Figura 6.10: Curva normalizada de susceptibilidade magnética em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro  $\Delta$  para o terceiro caso do segundo modelo.

Veja que o gráfico de susceptibilidade apresenta um único pico para todos os diferentes valores de  $\Delta$ . Isto é explicado pelo fato de que quando a transição elétrica torna-se intensa o suficiente para tornar visível um pico na curva de susceptibilidade magnética, os picos se colapsam em um único pico pela proximidade das transições.

## 6.5 Quarto Caso: Variação do parâmetro $\beta$

Para este último caso, ficou-se o valor do parâmetro  $\Delta$  em  $0.5J$ , e variou-se os valores do acoplamento elétrico  $\beta$ .

### 6.5.1 Resultados Obtidos

As curvas de magnetização e polarização foram divididas em duas partes: no caso em que a interação elétrica é mais intensa e no caso em que a interação magnética é mais intensa.

É interessante notar novamente que existe uma tendência natural da curva com valor de interação mais fraca tentar acompanhar a curva de interação mais intensa, sofrendo deformações. O mais interessante neste caso, porém, é notar que o sistema exibe uma polarização mesmo para o caso em que a constante de interação elétrica é nula. Portanto, esta polarização surge naturalmente devido ao acoplamento entre o spin e o dipolo elétrico.

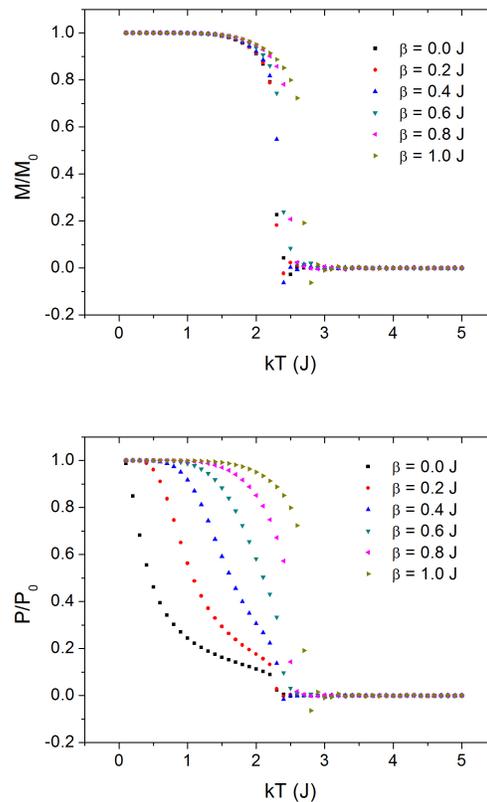


Figura 6.11: *Curva de magnetização por spin (acima) e curva de polarização por dipolo elétrico (abaixo) em função da temperatura para o quarto caso do segundo modelo, com interação magnética mais intensa.*

Dessa forma, é possível que estes tipos de sistemas possam exibir ordenamento ferroelétrico mesmo quando não existe interação entre os dipolos elétricos. A interação magnética, conjuntamente com a interação spin-dipolo elétrico é responsável por tal ordenamento.

Já nos gráficos da figura 6.12, a situação se inverte: a curva de magnetização passa a tentar acompanhar a curva de polarização, pois a rede elétrica apresenta uma interação mais intensa, e, dessa forma, surgem deformações na curva de magnetização. Já na curva de polarização, existe um deslocamento devido a alteração do parâmetro de troca do sistema elétrico.

Os dados obtidos podem ser resumidos em um gráfico das temperaturas de transição, localizados na figura 6.13.

O que pode ser observado é uma tendência linear da temperatura de transição elétrica, seguindo a lei de Onsager, dada pela equação 4.25, sofrendo uma pequena alteração quando as interações magnética e elétrica tem valores próximos. Já as temperaturas

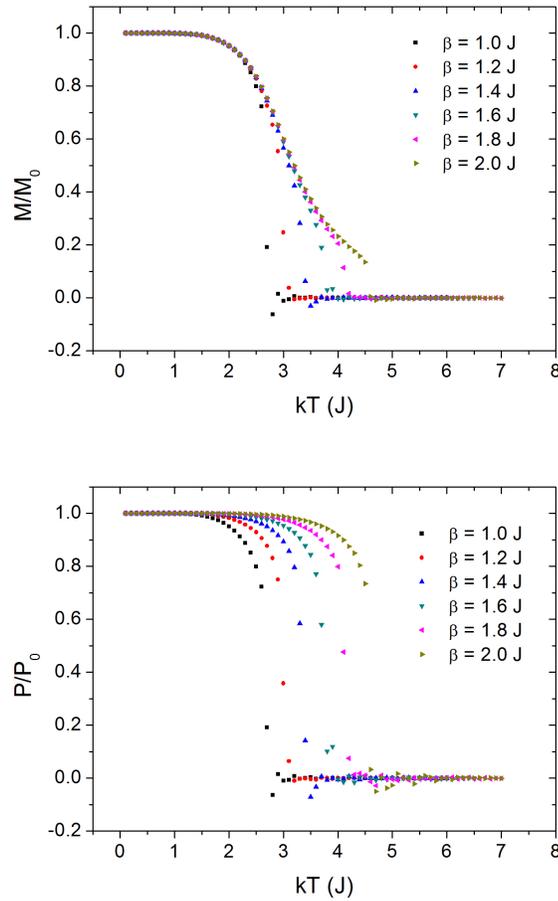


Figura 6.12: *Curva de magnetização por spin (acima) e curva de polarização por dipolo elétrico (abaixo) em função da temperatura para o quarto caso do segundo modelo, com interação magnética menos intensa.*

de transição magnética tendem a se saturar tanto para baixos valores de  $\beta$  quanto para altos valores de  $\beta$ .

## 6.6 A forma do coeficiente $\alpha$

Novamente, para este modelo pode ser encontrado a forma do coeficiente  $\alpha$ . Mesmo alterando significativamente este segundo modelo em relação ao primeiro, a forma do coeficiente  $\alpha_{xz}$  é muito parecida. A diferença substancial do primeiro modelo com este segundo é de que se tornou possível o sistema apresentar diferentes temperaturas críticas, além de um valor menor do que o observado no primeiro modelo.

Veja que a transição seguida pelo coeficiente  $\alpha$  é também de segunda ordem e ocorre

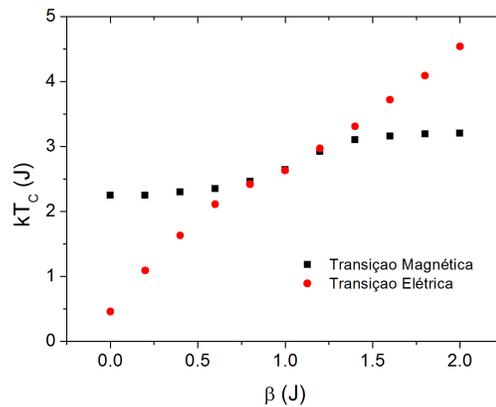


Figura 6.13: Temperaturas de transição elétrica e magnética em função do parâmetro  $\beta$  para o quarto caso do segundo modelo. Desta vez, a rede magnética apresenta saturações na temperatura de transição para altos e baixos valores de  $\beta$ , mas um comportamento linear para a rede elétrica.

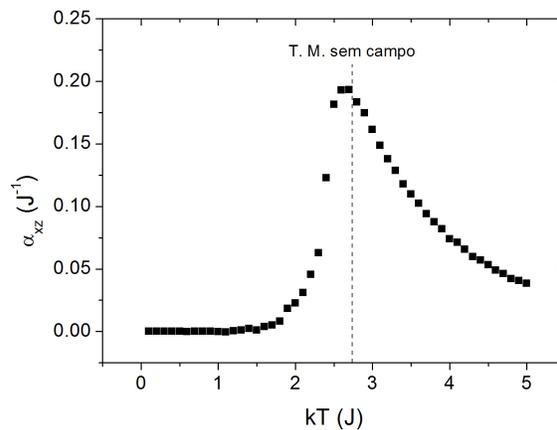


Figura 6.14: Forma do coeficiente  $\alpha_{xz}$  em função da temperatura para o caso ferromagnético para o segundo modelo, com  $\beta = 0.50J$  e  $\Delta = 0.50J$ . A linha tracejada equivale a temperatura de transição magnética sem a aplicação do campo externo. O valor de campo utilizado foi de  $h = 1.00J$ .

na mesma temperatura da transição magnética. O resultado acima foi observado para diferentes valores de  $\beta$  e  $\Delta$ .

# Capítulo 7

## Conclusões

Os multiferróicos, tema principal desta dissertação, são materiais que apresentam mais de uma fase ferrítica em um mesmo material. O principal interesse no estudo destes compostos está na possibilidade dos mesmos apresentarem um alto coeficiente magnetoelétrico, que torna fisicamente possível a polarização por meio de um campo magnético, e a magnetização através de um campo elétrico. O valor deste coeficiente está limitado a um valor proporcional ao produto da permissividade elétrica com a permeabilidade magnética, e estes apresentam valores altos para materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, respectivamente. Porém, como este valor é somente um limitante superior, não é obrigatório que os multiferróicos apresentem o efeito magnetoelétrico.

Uma das questões mais intrigantes até hoje é por que existem tão poucos multiferróicos? Inicialmente, pensava-se que questões de simetria poderiam tornar a ocorrência destes materiais muito pouco provável, mas mesmo onde as condições de simetria são favoráveis, raramente o material é multiferróico. Outro ponto é de que um multiferróico deve ser isolante, para que seja possível a este material polarizar-se. Em geral, materiais ferromagnéticos são metais, mas isto não é um fato obrigatório. Mesmo assim, em geral, materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos são isolantes em sua grande maioria, e pouquíssimos destes que apresentam a condição de simetria favorável são multiferróicos. Por último, imagina-se que o íon magnético promove distorções na rede cristalina que não removem o centro de inversão do composto, não permitindo ao material polarizar-se. Assim, um material multiferróico deve ocorrer em condições muito especiais e por isso são tão raros.

O fato de que materiais multiferróicos possam apresentar um alto valor no coeficiente magnetoelétrico justifica o seu estudo. Inúmeras aplicações do efeito magnetoelétrico são conhecidas: transdutores, armazenamento de dados, entre outros já citados ao longo desta dissertação. Desta maneira, o estudo de materiais multiferróicos deve implicar no estudo

do efeito magnetoelétrico. Este efeito é um fenômeno mais geral que a multiferroicidade, e pode aparecer em materiais que não são multiferróicos, mas que apresentam algum tipo de acoplamento entre o campo elétrico e magnético em sua energia livre. Se utilizado o espaço quadridimensional, o efeito magnetoelétrico é derivado do fato que o campo elétrico e magnético são diferentes aspectos de um mesmo campo eletromagnético, e desta forma, ao aplicar um campo eletromagnético em um material, este polariza-se em um sentido mais geral (isto é, a polarização e magnetização são também diferentes aspectos de um mesmo tensor de polarização geral). Com isto, é verificado que existem 58 grupos pontuais magnéticos que permitem a ocorrência do fenômeno.

Com isso em mente, foram propostos dois modelos que tentaram simular o efeito magnetoelétrico que ocorre nos materiais multiferróicos para que seja possível a existência de um acoplamento entre as diferentes fases ferróicas. A principal hipótese deste modelo é de que o spin, ao inverter sua orientação, deforma o meio através do acoplamento spin-órbita, tornando possível a inversão de uma componente perpendicular do dipolo elétrico vizinho. Esta inversão pode ser independente da temperatura (isto é, a inversão da componente  $x$  do dipolo elétrico vizinho ocorre sempre quando o spin é invertido) ou ser dependente da temperatura, através de um sistema de energia de dois níveis, tornando possível o desacoplamento do spin e do dipolo elétrico para altas temperaturas.

Para o primeiro modelo, devido a interação ser independente da temperatura, a transição das redes elétrica e magnética ocorrem na mesma temperatura. O mais curioso neste modelo, porém, são o efeito dos parâmetros utilizados. O parâmetro  $\gamma$  é responsável por favorecer uma direção de orientação das componentes  $x$  dos dipolos elétricos, funcionando como um campo elétrico na rede elétrica. O seu efeito na rede magnética é de alterar localmente o campo magnético aplicado, alterando também a temperatura de transição magnética e causando um alargamento na curva de magnetização. O parâmetro  $\beta$ , responsável pela interação entre os dipolos elétricos, altera o acoplamento de troca entre os spins na direção em que os dipolos elétricos interagem. Assim, seu efeito é de deslocar a curva de magnetização, alterando também a temperatura de transição. Devido a interação spin-dipolo elétrico estar sempre presente, as curvas de magnetização e polarização se sobrepõem.

Para o segundo modelo, como a interação agora depende da temperatura via um sistema de dois níveis, as transições elétrica e magnética podem ocorrer em diferentes temperaturas. O principal parâmetro deste novo modelo é a diferença entre os níveis de energia  $\Delta$ . Caso o valor de  $\Delta$  seja elevado, é possível recair no primeiro modelo, e a temperatura de transição das duas redes serão idênticas. O segundo parâmetro deste modelo é novamente a interação entre os dipolos elétricos  $\beta$ . É interessante notar que

ao alterar a constante de acoplamento  $\beta$ , a temperatura de transição magnética também é alterada, mas em um intervalo bem menor do que com o parâmetro  $\Delta$ . De fato, as temperaturas de transição magnética apresentam duas assíntotas horizontais que limitam a temperatura de transição.

Embora os dois modelos apresentem diferenças fundamentais para valores baixos de  $\Delta$ , o valor do parâmetro  $\alpha_{xz}$  parece ser próximo para os dois modelos, tirando a diferença da temperatura de transição elétrica. Se for subtraída uma constante da temperatura do segundo modelo de modo que a temperatura de transição do segundo modelo e do primeiro modelo nos gráficos 5.17 e 6.14 sejam iguais, o gráfico obtido está localizado na figura 7.1. Além disso, o coeficiente obtido pelo segundo modelo foi renormalizado para que os picos apresentem o mesmo valor, tudo isto somente para critério de comparação.

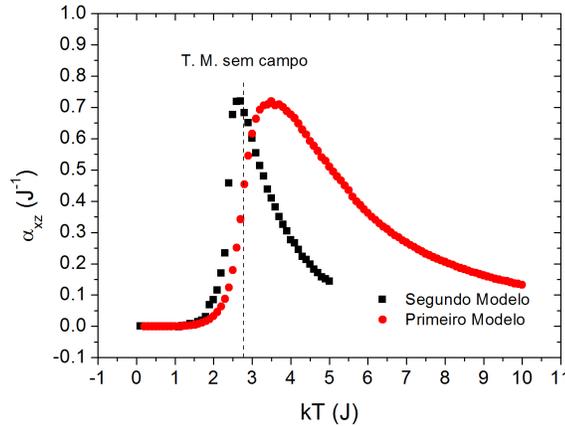


Figura 7.1: Forma do coeficiente  $\alpha_{xz}$  em função da temperatura para os dois modelos propostos. Houve um deslocamento da curva e uma renormalização da curva no segundo modelo para que as transições dos dois modelos ocorressem na mesma posição e apresentassem o mesmo tamanho dos picos para critérios de comparação.

Veja que a forma da curva de ambos os modelos são extremamente parecidas, porém o segundo modelo apresenta um pico com uma largura menor e mais próximo da temperatura de transição elétrica, fazendo com que o segundo modelo torne-se mais próximo de uma transição de primeira ordem que o primeiro modelo, mas ainda seja de segunda ordem.

Conclui-se, portanto, que estes dois simples modelos explicam de maneira satisfatória (mas não completa) a interação magnetoelétrica que ocorre nos multiferróicos. Mas os resultados acima podem ser pensados de maneira inversa: foi verificado que o parâmetro  $\gamma$  (que age como um campo elétrico na rede elétrica) altera o campo magnético local para

cada spin e surge o ordenamento magnético; dessa forma, é também possível imaginar que o campo magnético externo aplicado em cada spin funcione como um campo elétrico efetivo para cada dipolo elétrico da rede elétrica, isto devido ao acoplamento entre o spin e o dipolo elétrico. Para o segundo parâmetro,  $\beta$ , verificou-se que o fato dos dipolos elétricos interagirem modifica a constante de troca dos spins. Mas pode ser pensando que o fato dos spins interagirem um com os outros e pelo acoplamento existente entre o spin e o dipolo elétrico, exista uma interação entre os dipolos elétricos devido ao acoplamento de troca dos spins. Isto explica porque existe ordenamento elétrico mesmo para  $\beta = 0$ .

É interessante analisar que em nenhum dos modelos acima imaginou-se um modelo quântico para o dipolo elétrico. Também em nenhum momento foi utilizado a técnica de Monte Carlo Quântico. Outra possibilidade é a de aumentar a dimensionalidade do sistema, pois sistemas de Ising tridimensionais podem apresentar transições de primeira ordem, mesmo para um acoplamento fraco na direção vertical, gerando planos que fracamente se interagem. Talvez a utilização destas duas técnicas levassem a resultados melhores e resultados ainda mais coerentes. Porém, talvez trouxesse complicações totalmente desnecessárias para o estudo do problema físico em si. É um ponto que pode ser verificado por estudos futuros. O que deve ser destacado aqui é de que, de fato, o modelo proposto explica satisfatoriamente os fenômenos que podem ocorrer em um material multiferróico em que ocorre o efeito magnetoelétrico.

# Apêndice A

## Cristais Magnéticos e Grupos de Simetria Pontual

### A.1 Tensores

Sejam dois sistemas de coordenadas retangulares com eixos  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$  e  $Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3$ , respectivamente, que apresentam uma origem em comum, mas diferentes orientações. Seja também  $\cos^{-1}l_{ip}$  o ângulo entre  $Ox'_i$  e  $Ox_p$ . Portanto, os nove coeficientes  $l_{ip}$  especificam a orientação de um sistema, dado o outro sistema como referência. Vale também ressaltar que os coeficientes não são independentes entre si, já que a orientação de um sistema em relação ao outro apresenta 3 graus de liberdade (por exemplo, os ângulos de Euler). Também deve ser verificado que [24]:

$$l_{ik}l_{pk} = \delta_{ip} \quad (\text{A.1})$$

Assim, defini-se tensor como a quantidade que transforma de acordo com:

$$T'_{ijk\dots n} = l_{ip}l_{jq}l_{kr}\dots l_{nu}T_{pqr\dots u} \quad (\text{A.2})$$

onde o número de sufixos de  $T$  determina a ordem do tensor.

Sabe-se que o vetor posição é um tensor de ordem 1. Ou seja, sabe-se que  $x'_i = l_{ip}x_p$ . Usando a relação (A.1), é obtido que:

$$x_i = l_{pi}x'_p \quad (\text{A.3})$$

Portanto, na definição de tensor pode ser feita a seguinte substituição:

$$T'_{ij\dots n} = \frac{\partial x'_i}{\partial x_p} \frac{\partial x'_j}{\partial x_q} \dots \frac{\partial x'_n}{\partial x_u} T_{pq\dots u} \quad (\text{A.4})$$

$$T'_{ij\dots n} = \frac{\partial x_p}{\partial x'_i} \frac{\partial x_q}{\partial x'_j} \dots \frac{\partial x_u}{\partial x'_n} T_{pq\dots u} \quad (\text{A.5})$$

A primeira equação se refere a tensores contravariantes e o segundo se refere a tensores covariantes. Embora a distinção de ambos torne-se importante somente para sistemas curvilíneos, para coordenadas retangulares, não há distinção entre eles. Um exemplo de um vetor contravariante é o deslocamento infinitesimal  $d\mathbf{x}$  pois, pela regra da cadeia:

$$dx'_i = \frac{\partial x'_i}{\partial x_p} dx_p \quad (\text{A.6})$$

Já um exemplo de um vetor covariante é o gradiente  $\nabla\phi$ , pois novamente pela regra da cadeia:

$$\frac{\partial\phi}{\partial x'_i} = \frac{\partial x_p}{\partial x'_i} \frac{\partial\phi}{\partial x_p} \quad (\text{A.7})$$

Embora um tensor “verdadeiro” se transforme segundo a relação (A.2), existem várias grandezas físicas que se transformam segundo a relação:

$$T'_{ijk\dots n} = |l| l_{ip} l_{jq} l_{kr} \dots l_{nu} T_{pqr\dots u} \quad (\text{A.8})$$

onde  $|l|$  é o determinante da matriz 3x3 formada pelos cossenos diretores  $l_{ip}$ . Estes tensores são chamados de tensores axiais, enquanto os tensores da relação (A.2) são denominados tensores polares.

## A.2 Simetria Espacial

As operações de simetria podem ser classificadas em termo de rotações de ordem  $n$  e eixos de rotação-inversão de ordem  $n$ . Por exemplo, se um objeto apresenta uma simetria em que para um dado eixo, ao rotacionar um ângulo  $\theta$ , o objeto permanece inalterado, é dito que este eixo é de ordem  $n$ , onde  $\theta = \frac{2\pi}{n}$ , onde  $n$  deve ser um número inteiro. Caso o objeto permaneça inalterado quando aplicado uma rotação de ordem  $n$  seguida de uma inversão de coordenadas em determinado ponto, o eixo é denotado como sendo  $\bar{n}$ .

Assim, todas as operações de simetria de um sistema podem ser descritas por estes dois tipos de eixo. Existem operações de simetria usuais que são definidas por planos de

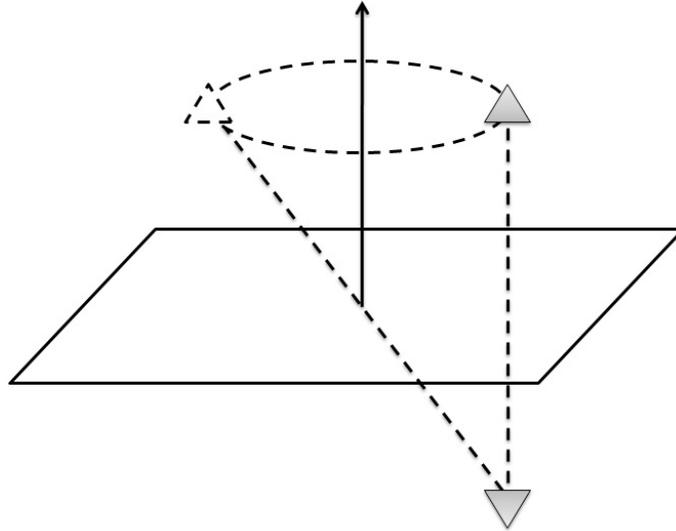


Figura A.1: *Simetria através de um plano de reflexão. A simetria de um plano de reflexão é equivalente a operação  $\bar{2}$ , isto é, uma rotação de  $\pi$  seguida de uma inversão de coordenadas.*

reflexão, em que o sistema permanece inalterado caso sofra uma reflexão em relação a este plano. Por exemplo, seja um sistema que possui um eixo de rotação ou rotação-inversão (ou ambos) de ordem  $n$  (a ordem dos dois tipos de eixos podem ser diferentes). A direção deste eixo é definida como sendo a direção vertical. Podem existir dois tipos de planos de simetria para um sistema: planos que contém o eixo, chamados de planos verticais, e um plano perpendicular a este mesmo eixo, denominado plano horizontal. Veja que se encontrarmos o vetor normal de qualquer um destes planos, a operação de reflexão pelo plano é dada simplesmente por uma operação  $\bar{2}$  usando o vetor normal, conforme a figura A.1. Para diferenciar estes dois tipos de plano, denota-se  $\bar{2}_{\perp}$  o plano vertical (o símbolo  $\perp$  serve para mostrar que o eixo da operação é perpendicular ao eixo de rotação ou rotação-inversão do sistema) e a operação de simetria para o plano horizontal é denotada  $\bar{2}_z$  (onde  $z$  indica que o eixo da operação é o próprio eixo de rotação ou rotação-inversão). Às vezes o símbolo  $m$  (do inglês *mirror*) é utilizado no lugar da operação  $\bar{2}_{\perp}$ .

Para obter a rede cristalina que caracteriza o cristal que está sendo estudado é necessário conhecer não somente a rede geométrica de simetria como também as posições dos átomos, íons ou moléculas constituintes do mesmo. Assim, a simetria de uma rede cristalina é descrita considerando que o cristal é formado por um conjunto infinito de repetições do mesmo arranjo e encontrando assim as operações de simetria permitidas, isto é, operações que transformam a rede infinita nela mesma. Porém existem certas restrições devido a repetição infinita da rede: isto permite somente eixos de rotação e rotação-inversão de

ordem 1, 2, 3, 4 e 6. Para redes finitas, a aplicação de operações de simetria deixam ao menos um ponto na sua posição original e, desta forma, todos os eixos e planos de simetria devem apresentar pelo menos um único ponto de intersecção. Caso isto não aconteça, ou seja, sejam aplicados operação de simetria com eixos ou planos não coincidentes, a rede finita irá ser translacionada, e não permanece mais inalterada. Por isso, os grupos de operações de simetria de redes finitas são denominados de *grupos pontuais*.

Para redes estendidas, além da simetria da rede finita, obtida verificando a simetria de uma única célula unitária, as operações de simetria devem ser completadas acrescentando a possibilidade de translações. Com isto, tem-se todo o conjunto de operações de simetria espacial do cristal. Portanto, o conjunto de operações da rede estendida é denominado de *grupo espacial*.

A cristalografia clássica, porém, se preocupa com o grupo pontual específico de cada cristal. Este grupo pontual obviamente é um sub-grupo do grupo espacial de simetria do mesmo, ou seja, é o sub-grupo onde estão ausentes todas as simetrias de translação. Isto ocorre devido ao fato de que as simetrias em cristais apresentam um período muito pequeno que não pode ser detectado com técnicas simples, e os elementos de simetria aparente são os do grupo pontual. Em resumo, a simetria macroscópica de um cristal depende do seu grupo pontual e não de seu grupo espacial.

### A.2.1 Os 32 Grupos Pontuais e matrizes geradoras

Um cristal monoaxial é aquele em que existe um único eixo de ordem  $n$  de simetria. Assim, para cada ordem  $n$  de simetria, existem três possibilidades:  $n$ ,  $\bar{n}$  e  $\frac{n}{n}$  (isto é, apresenta no mesmo eixo um eixo de rotação de ordem  $n$  e um eixo de rotação-inversão de ordem  $n$ ). Porém, é facilmente verificado que  $\frac{1}{1} = \bar{1}$  e também que  $\frac{3}{3} = \bar{3}$ . Desta forma, existem 13 possibilidades de grupos pontuais monoaxiais: 1, 2, 3, 4, 6,  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ ,  $\frac{2}{2}$ ,  $\frac{4}{4}$  e  $\frac{6}{6}$ . Os três últimos ainda podem ser denotados por  $\frac{2}{m}$ ,  $\frac{4}{m}$  e  $\frac{6}{m}$ , onde  $\frac{m}{m}$  indica a presença de um plano de reflexão perpendicular ao eixo de simetria. Acrescentando a possibilidade de cristais poliaxiais, o número total de grupos pontuais existentes são de 32 grupos [23].

Pode ser visto que embora existam grupos pontuais com um grande número de operações de simetria, não é necessário empregar todos os operadores de simetria para obter o grupo completo. Como todas as operações de simetria são obtidas a partir da multiplicação de outros dois elementos, o grupo pontual pode ser obtido pela multiplicação de alguns elementos do grupo. A estes elementos dá-se o nome de elementos geradores.

Em qualquer tipo de grupo, os elementos podem ser relacionados com operadores lineares. Por exemplo, uma operação de simetria 3 pode ser relacionada com a matriz de rotação de  $120^\circ$ . Isto é chamado de *representação do grupo*. Assim, as matrizes geradoras

se referem as matrizes correspondentes aos elementos geradores do grupo pontual. Para os 32 grupos pontuais, existem um conjunto total de 9 matrizes geradoras possíveis [23].

Para finalizar, a tabela dos 32 grupos pontuais clássicos, com a nomenclatura internacional e as operações de simetria de cada grupo está localizada na tabela A.1.

## A.3 Grupos Pontuais Magnéticos e Simetria de Inversão Temporal

### A.3.1 Inversão Temporal

Será acrescentado agora a possibilidade de ocorrer nos materiais a inversão temporal. Esta descrição é necessária para se trabalhar com cristais magnéticos que apresentam magnetização espontânea, pois como o spin está associado com o momento angular, ao ser aplicado a operação de inversão temporal o spin inverte de sentido.

A teoria mais completa sobre o spin é devido ao tratamento relativístico de Dirac. Entretanto, quando a velocidade do elétron é baixa quando comparada com a velocidade da luz, o spin deve ser acrescentado “a mão”, segundo o desenvolvimento de Pauli. Como três coordenadas espaciais e uma coordenada temporal não são suficientes para especificar completamente o estado do elétron, acrescenta-se uma componente de spin  $s$ . Segundo a teoria de Pauli, a variável  $s$  só poderia apresentar dois valores possíveis para o elétron:  $s = +1$  ou  $s = -1$ . Portanto, o estado do elétron pode ser tratado como o par de funções:

$$\psi_1 = f_1(x_1, x_2, x_3, 1, t) \quad (\text{A.9})$$

$$\psi_2 = f_2(x_1, x_2, x_3, -1, t) \quad (\text{A.10})$$

Pela relação (A.2), um tensor de ordem 0, chamado de escalar, é invariante sob todas as rotações do sistema de coordenadas. Mesmo  $\psi_1$  e  $\psi_2$  sendo números (em geral, complexos), estes não são funções escalares no sentido de serem independentes da escolha do sistema de coordenadas. Sob uma transformação de coordenadas,  $\psi_1$  e  $\psi_2$  se transformam de uma maneira bem complicada. Esta transformação é mais fácil de ser visualizada se for utilizado um espaço bidimensional de spin em que  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são componentes ortogonais de um *spinor* de primeira ordem representado por [16]:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Dizer que a função acima é um spinor é dizer que este obedece a lei de transformação

Sistema	Grupo	Operadores de Simetria
Triclinico	<b>1</b>	1
	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
Monoclinico	<b>2</b>	1, $2_z$
	<b>m</b>	1, $\bar{2}_z$
	<b>2/m</b>	1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$
Ortorrombico	<b>222</b>	1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$
	<b>mm2</b>	1, $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$
	<b>mmm</b>	1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$
Tetragonal	<b>4</b>	1, $2_z$ , $\pm 4_z$
	$\bar{4}$	1, $2_z$ , $\pm \bar{4}_z$
	<b>4/m</b>	1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 4_z$ , $\pm \bar{4}_z$
	<b>422</b>	1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $2_{xy}$ , $2_{-xy}$ , $\pm 4_z$
	<b>4mm</b>	1, $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$
	<b>42m</b>	1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm \bar{4}_z$
<b>4/mmm</b>	1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $2_{xy}$ , $2_{-xy}$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \bar{4}_z$	
Trigonal	<b>3</b>	1, $\pm 3_z$
	$\bar{3}$	1, $\bar{1}$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{3}_z$
	<b>32</b>	1, $3(2_\perp)$ , $\pm 3_z$
	<b>3m</b>	1, $3(\bar{2}_\perp)$ , $\pm 3_z$
	<b>3m</b>	1, $\bar{1}$ , $3(2_\perp)$ , $3(\bar{2}_\perp)$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{3}_z$
Hexagonal	<b>6</b>	1, $2_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm 6_z$
	$\bar{6}$	1, $\bar{2}_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{6}_z$
	<b>6/m</b>	1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{3}_z$ , $\pm 6_z$ , $\pm \bar{6}_z$
	<b>622</b>	1, $6(2_\perp)$ , $2_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm 6_z$
	<b>6mm</b>	1, $2_z$ , $6(\bar{2}_\perp)$ , $\pm 3_z$ , $\pm 6_z$
	<b>6m2</b>	1, $3(2_\perp)$ , $3(\bar{2}_\perp)$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{6}_z$
<b>6/mmm</b>	1, $\bar{1}$ , $6(2_\perp)$ , $2_z$ , $6(\bar{2}_\perp)$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 3_z$ , $\pm \bar{3}_z$ , $\pm 6_z$ , $\pm \bar{6}_z$	
Cubico	<b>23</b>	1, $3(2)$ , $4(\pm 3)$
	<b>m3</b>	1, $\bar{1}$ , $3(2)$ , $3(\bar{2})$ , $4(\pm 3)$ , $4(\pm \bar{3})$
	<b>432</b>	1, $9(2)$ , $4(\pm 3)$ , $3(\pm 4)$
	<b>43m</b>	1, $3(2)$ , $6(\bar{2})$ , $4(\pm 3)$ , $3(\pm \bar{4})$
	<b>m3m</b>	1, $\bar{1}$ , $9(2)$ , $9(\bar{2})$ , $4(\pm 3)$ , $4(\pm \bar{3})$ , $3(\pm 4)$ , $3(\pm \bar{4})$

Tabela A.1: Tabela com os 32 grupos pontuais clássicos.

de spinores. Por exemplo, para uma rotação própria do sistema de coordenadas em um ângulo  $\theta$  em torno de um eixo com cossenos diretores iguais a  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$ , o spinor transforma segundo [16]:

$$\psi'_\alpha = \lambda_{\alpha\beta}\psi_\beta \quad (\text{A.12})$$

onde

$$\lambda = \begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\theta - im_3\text{sen}\frac{1}{2}\theta & (m_2 - im_1)\text{sen}\frac{1}{2}\theta \\ (-m_2 - im_1)\text{sen}\frac{1}{2}\theta & \cos\frac{1}{2}\theta - im_3\text{sen}\frac{1}{2}\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

De maneira análoga, o operador de inversão temporal  $R$  deve ser também representado por uma matriz 2x2. Porém, já que a inversão temporal é uma operação discreta (não é uma operação contínua como  $\lambda$ ), cada termo da matriz  $R$  deve ser um número ao invés de uma função. A primeira escolha óbvia seria:

$$R\psi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.14})$$

já que troca  $\psi_1$  e  $\psi_2$  da mesma maneira que é invertido o spin. Porém, esta representação de  $R$  não comuta com o operador  $\lambda$ , que atua em um subespaço diferente. Portanto, para  $R$  comutar com  $\lambda$ , é necessário tomar  $R$  tal que [23]:

$$R\psi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{bmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Conseqüentemente, o operador  $R$  inverte  $|\psi_1|^2$  com  $|\psi_2|^2$ .

### A.3.2 Operadores de simetria no espaço-tempo

Para estudar a simetria de cristais segundo a inversão temporal, além dos operadores de simetria espacial, é necessário saber que tanto o spin como a corrente elétrica são invertidos quando aplicado a inversão temporal, porém a carga elétrica permanece invariante.

Cristais não magnéticos são simétricos sob inversão temporal, portanto o operador  $R$  é um operador de simetria. Para cristais magnéticos que apresentam magnetização espontânea,  $R$  não é um operador de simetria, mas isto não impede de existir um operador de simetria que seja o produto de  $R$  com algum outro operador de transformação espacial. Assim, será definido o operador  $\underline{n}$  como sendo o operador  $Rn$ . Obviamente, o operador  $\overline{n}$  corresponde a  $R\overline{n}$ .

Por último, resta verificar como são gerados os grupos pontuais magnéticos a partir dos 32 grupos pontuais clássicos obtidos anteriormente. Seja portanto um destes grupos pontuais anteriores com os operadores de simetria  $S_0 \equiv 1, S_1, S_2, \dots, S_n$ . Assim, o grupo de simetria no espaço-tempo pode conter operadores somente do grupo  $S_0 \equiv 1, S_1, S_2, \dots, S_n$ , do grupo  $RS_0 \equiv R, RS_1, RS_2, \dots, RS_n$  ou de ambos os grupos. Diretamente, pode ser observado o seguinte fato: se  $R$  é um operador de simetria do sistema, então o grupo de simetria do sistema no espaço-tempo deve conter todos os  $2n + 1$  elementos; se  $R$  não for operador de simetria do sistema (válido para todos os sistemas que apresentam magnetização espontânea), então o grupo pontual deve incluir o operador identidade  $S_0 \equiv 1$ , e pelo menos outros  $n$  elementos entre os elementos  $S_1, S_2, \dots, S_n$  e  $RS_1, RS_2, \dots, RS_n$ . Os grupos da primeira categoria são idênticos como grupos não magnéticos e já obtidos exceto pelo acréscimo da operação  $R$ . Portanto, existem 32 grupos pontuais não magnético, mais outros 32 grupos pontuais que não apresentam a operação  $R$  como operação de simetria, nem combinado com outra operação (estes podem ser considerados magnéticos). Resta descobrir como são formados os grupos magnéticos que levam  $R$  combinado com outras operações.

Sejam os operadores de simetria clássicos de um grupo particular  $G$  denotados por  $S_g$ , onde o sufixo  $g$  indica todos os valores permitidos do grupo pontual estudado. Sejam também os operadores de simetria do grupo pontual magnético  $M$  gerado a partir de  $G$  (aqui serão estudados os grupos que não contém o operador  $R$  como operador de simetria) denotados por  $S_h$  e  $\underline{S}_i = RS_i$ , onde todos os operadores  $S_h$  são do tipo  $S_g$  e todos os operadores  $\underline{S}_i$  são do tipo  $RS_g$ . Desta forma, pode ser escrito que:

$$G \ni S_g, S_h, S_i \quad (\text{A.16})$$

$$M \ni S_h, \underline{S}_i \quad (\text{A.17})$$

Será demonstrado agora que os índices  $i$  e  $h$  do grupo pontual magnético devem ser excludentes, isto é, não podem ser iguais dentro do mesmo grupo  $M$ . Seja suposto que  $h$  e  $i$  não são mutualmente excludentes para pelo menos um único valor de  $i$ . Portanto,

$$\underline{S}_i = RS_h \quad (\text{A.18})$$

e se a ordem de  $S_h$  for  $\mu$ , tem-se que:

$$\underline{S}_i S_h^{\mu-1} = RS_h S_h^{\mu-1} = R \quad (\text{A.19})$$

Porém, como  $M$  é um grupo que não deve conter  $R$ , o resultado é falso. Portanto, os

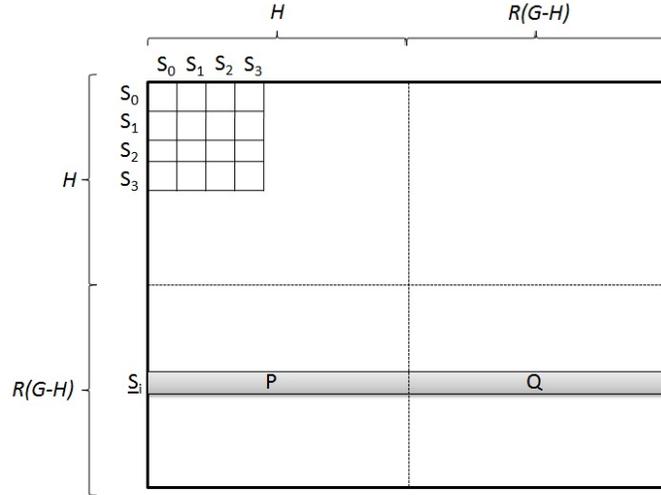


Figura A.2: Tabela de Multiplicação do Grupo Magnético  $M$ .

índices  $h$  e  $i$  devem ser sempre diferentes. Dessa maneira, para formar  $M$ , deve ser tomado os elementos  $S_h$  e  $S_i$  de  $G$  de modo que  $S_h$  e  $RS_i$  formem um grupo. Veja que o produto entre dois operadores  $S_h$  deve ser um operador  $S_g$ , e portanto nunca pode ser da forma  $RS_g$ . Portanto, os elementos  $S_h$  em  $M$  formam um subgrupo, que será denotado por  $H$ , assim como deve ser um subgrupo de  $G$ . O último passo é ver que tipo de subgrupo os elementos  $S_h$  deve formar de modo que  $M$  seja realmente um grupo. Será visto adiante que uma condição necessária e suficiente para que  $M$  seja um grupo é ter que o subgrupo  $H$  seja de ordem 2 (a ordem de um subgrupo é dada dividindo o número de elementos totais do grupo pelo número de elementos do subgrupo, este resultado sempre será um número inteiro).

Seja a tabela de multiplicação do grupo magnético  $M$  dada na figura A.2. Como os índices  $i$  e  $h$  são mutuamente excludentes, é possível separar os elementos  $S_h$  dos elementos  $\underline{S}_i$ , como mostra a figura A.2. O produto formado pela multiplicação de um elemento particular  $\underline{S}_i$  do conjunto  $R(G - H)$  com qualquer outro elemento do grupo  $M$  deverá estar nos retângulos  $P$  e  $Q$ . Como  $M$  é um grupo, a correspondência dos elementos de  $M$  com estes produtos deve ser de um-para-um, sem faltar nenhum. Pode ser denotado então que:

$$M = P + Q \quad (\text{A.20})$$

$$P + Q = H + R(G - H) \quad (\text{A.21})$$

onde o símbolo  $=$  denota a correspondência um-para-um sem repetir.

Mas deve ser observado que os elementos de  $P$  não devem ser elementos de  $H$ , já que estes são da forma  $RS_g$ . Como também  $R$  comuta com todos  $S_g$ , tem-se que:

$$\underline{S}_k \underline{S}_i = S_k R R S_i = S_k S_i \quad (\text{A.22})$$

e portanto, os elementos de  $Q$  não podem ser elementos de  $R(G - H)$ . Disso decorre que:

$$P = R(G - H) \quad (\text{A.23})$$

$$Q = H \quad (\text{A.24})$$

Assim, conclui-se que o número de elementos de  $H$  deve ser o mesmo número de elementos de  $R(G - H)$ . Portanto,  $H$  deve ser um subgrupo de  $G$  de ordem 2. De maneira similar pode ser verificado que  $H$  ser de ordem 2 implica que  $M$  é um grupo [23]. Portanto, não é somente necessário que  $H$  seja um subgrupo de ordem 2 de  $G$  como também todos os subgrupos de ordem 2 de  $G$  satisfazem a condição de  $M$  ser um grupo. Existem, porém, alguns casos em que o grupo  $M$  formado é inadmissível, devido a presença do operador  $R$ . Isto ocorre se o operador  $S_i$  for de ordem ímpar, pois  $\underline{S}_i^\mu = R^\mu S_i^\mu = R S_i^\mu = R$  também fará parte de  $M$  (sendo  $\mu$  a ordem de  $S_i$ ). Somente três operadores de simetria clássicos tem ordem ímpar: 1, +3 e -3. Desta forma, somente grupos contendo  $R(+3)$  ou  $R(-3)$  devem ser descartados (o operador 1 deve sempre fazer parte de  $H$ ). Isto irá gerar mais 58 grupos magnéticos [23]. Portanto, tem-se um total de 90 grupos magnéticos (58 + 32 grupos clássicos) e 32 grupos não magnéticos (que apresentam a operação de simetria  $R$ ).

Em resumo, os grupos pontuais magnéticos podem ser gerados dos grupos pontuais clássicos da seguinte maneira: para cristais magnéticos deve ser tomado o grupo clássico do cristal gerando então 32 grupos magnéticos ou a partir dos grupos pontuais clássicos, obter todos os possíveis subgrupos  $H$  de ordem 2; para cada um destes subgrupos é possível formar um grupo pontual magnético da forma  $M = H + R(G - H)$ , exceto se no conjunto de elementos  $G - H$  estiver contido a operação +3 ou -3 (estes grupos devem ser descartados). Portanto, serão gerados mais 58 grupos magnéticos. No total, são obtidos 90 grupos magnéticos.

Segue abaixo a tabela A.2 que apresenta os 90 grupos pontuais magnéticos com suas operações de simetria e nomenclatura internacional.

Sistema	Grupo	Operadores de Simetria
Triclinico	<b>1</b>	1
	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
Monoclinico	<b>2</b>	1, $2_z$
	$\underline{2}$	1, $\underline{2}_z$
	<b>m</b>	1, $\bar{2}_z$
	$\underline{m}$	1, $\underline{\bar{2}}_z$
	<b>2/m</b>	1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$
	$\underline{2/m}$	1, $\underline{1}$ , $\underline{2}_z$ , $\underline{\bar{2}}_z$
	$\underline{2/m}$	1, $2_z$ , $\bar{1}$ , $\bar{2}_z$
	$\underline{2/m}$	1, $\bar{2}_z$ , $\underline{1}$ , $\underline{2}_z$
Ortorrombico	<b>222</b>	1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$
	$\underline{222}$	1, $2_z$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$
	<b>mm2</b>	1, $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$
	$\underline{mm2}$	1, $2_z$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$
	<b>2mm</b>	1, $\bar{2}_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$
	$\underline{mmm}$	1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$
	$\underline{mmm}$	1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$
	$\underline{mmm}$	1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\bar{1}$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$
	$\underline{mmm}$	1, $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{1}$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$
	Tetragonal	<b>4</b>
$\underline{4}$		1, $2_z$ , $\pm \underline{4}_z$
$\bar{4}$		1, $2_z$ , $\pm \bar{4}_z$
$\bar{4}$		1, $2_z$ , $\pm \bar{4}_z$
<b>4/m</b>		1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 4_z$ , $\pm \bar{4}_z$
$\underline{4/m}$		1, $\bar{1}$ , $2_z$ , $\bar{2}_z$ , $\pm \underline{4}_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$
$\underline{4/m}$		1, $2_z$ , $\pm 4_z$ , $\bar{1}$ , $\bar{2}_z$ , $\pm \bar{4}_z$
$\underline{4/m}$		1, $2_z$ , $\pm \bar{4}_z$ , $\bar{1}$ , $\bar{2}_z$ , $\pm 4_z$
<b>422</b>		1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $2_{xy}$ , $2_{-xy}$ , $\pm 4_z$
$\underline{422}$		1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\pm \underline{4}_z$
$\underline{422}$		1, $2_z$ , $\pm 4_z$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$
<b>4mm</b>		1, $2_z$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$
$\underline{4mm}$		1, $2_z$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm \underline{4}_z$
$\underline{4mm}$		1, $2_z$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$
$\bar{4}2m$		1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm \bar{4}_z$
$\bar{4}2m$		1, $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$
$\underline{4}m\bar{2}$		1, $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\pm \underline{4}_z$
$\underline{4}m\bar{2}$		1, $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $2_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$
<b>4/mmm</b>		1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $2_{xy}$ , $2_{-xy}$ , $\bar{2}_x$ , $\bar{2}_y$ , $\bar{2}_z$ , $\bar{2}_{xy}$ , $\bar{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \bar{4}_z$
$\underline{4/mmm}$		1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $\underline{\bar{2}}_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$
$\underline{4/mmm}$	1, $\bar{1}$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $\underline{2}_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$	
$\underline{4/mmm}$	1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $2_{xy}$ , $2_{-xy}$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $\underline{\bar{2}}_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$	
$\underline{4/mmm}$	1, $\bar{1}$ , $\underline{2}_x$ , $\underline{2}_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $\underline{\bar{2}}_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$	
$\underline{4/mmm}$	1, $\bar{1}$ , $2_x$ , $2_y$ , $2_z$ , $\underline{2}_{xy}$ , $\underline{2}_{-xy}$ , $\underline{\bar{2}}_x$ , $\underline{\bar{2}}_y$ , $\underline{\bar{2}}_z$ , $\underline{\bar{2}}_{xy}$ , $\underline{\bar{2}}_{-xy}$ , $\pm 4_z$ , $\pm \underline{\bar{4}}_z$	

Trigonal	<b>3</b>	$1, \pm 3_z$
	$\bar{3}$	$1, \bar{1}, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z$
	$\bar{3}$	$1, \bar{1}, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z$
	<b>32</b>	$1, 3(2_\perp), \pm 3_z$
	$\bar{3}2$	$1, 3(2_\perp), \pm 3_z$
	<b>3m</b>	$1, 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z$
	$\bar{3}m$	$1, 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z$
	$\bar{3}m$	$1, \bar{1}, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm \bar{3}_z$
	$\bar{3}m$	$1, \bar{1}, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm \bar{3}_z$
	$\bar{3}m$	$1, \bar{1}, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm \bar{3}_z$
Hexagonal	<b>6</b>	$1, 2_z, \pm 3_z, \pm 6_z$
	$\bar{6}$	$1, \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \underline{6}_z$
	$\bar{6}$	$1, \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}$	$1, \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{6}_z$
	<b>6/m</b>	$1, \bar{1}, 2_z, \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}/m$	$1, \bar{1}, \underline{2}_z, \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm \underline{6}_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}/m$	$1, \bar{1}, 2_z, \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}/m$	$1, \bar{1}, \underline{2}_z, \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm \underline{6}_z, \pm \bar{6}_z$
	<b>622</b>	$1, 6(2_\perp), 2_z, \pm 3_z, \pm 6_z$
	$\bar{6}22$	$1, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \underline{6}_z$
	$\bar{6}22$	$1, 6(\bar{2}_\perp), 2_z, \pm 3_z, \pm 6_z$
	<b>6mm</b>	$1, 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm 6_z$
	$\bar{6}mm$	$1, \underline{2}_z, 3(\bar{2}_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm \underline{6}_z$
	$\bar{6}mm$	$1, 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \pm 3_z, \pm 6_z$
	$\bar{6}m2$	$1, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}2m$	$1, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \underline{6}_z$
	$\bar{6}m2$	$1, 3(\bar{2}_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \underline{6}_z$
	$\bar{6}m2$	$1, 3(\bar{2}_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{6}_z$
	<b>6/mmm</b>	$1, \bar{1}, 6(2_\perp), 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \bar{6}_z$
	$\bar{6}/mmm$	$1, \bar{1}, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, 3(\bar{2}_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm \underline{6}_z, \pm \bar{6}_z$
$\bar{6}/mmm$	$1, \bar{1}, 6(\bar{2}_\perp), 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \bar{6}_z$	
$\bar{6}/mmm$	$1, \bar{1}, 6(2_\perp), 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \bar{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \bar{6}_z$	
$\bar{6}/mmm$	$1, \bar{1}, 6(2_\perp), 2_z, 6(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm 6_z, \pm \underline{6}_z$	
$\bar{6}/mmm$	$1, \bar{1}, 3(2_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, 3(\bar{2}_\perp), 3(\bar{2}_\perp), \underline{2}_z, \pm 3_z, \pm \bar{3}_z, \pm \underline{6}_z, \pm \bar{6}_z$	
Cubico	<b>23</b>	$1, 3(2), 4(\pm 3)$
	<b>m3</b>	$1, \bar{1}, 3(2), 3(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3})$
	$\bar{m}3$	$1, \bar{1}, 3(2), 3(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3})$
	<b>432</b>	$1, 9(2), 4(\pm 3), 3(\pm 4)$
	$\bar{4}32$	$1, 3(2), 6(\bar{2}), 4(\pm 3), 3(\pm \bar{4})$
	$\bar{4}3m$	$1, 3(2), 6(\bar{2}), 4(\pm 3), 3(\pm \bar{4})$
	$\bar{4}3m$	$1, 3(2), 6(\bar{2}), 4(\pm 3), 3(\pm \bar{4})$
	<b>m3m</b>	$1, \bar{1}, 9(2), 9(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3}), 3(\pm 4), 3(\pm \bar{4})$
	$\bar{m}3m$	$1, \bar{1}, 3(2), 6(\bar{2}), 3(\bar{2}), 6(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3}), 3(\pm 4), 3(\pm \bar{4})$
	$\bar{m}3m$	$1, \bar{1}, 9(2), 9(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3}), 3(\pm 4), 3(\pm \bar{4})$
	$\bar{m}3m$	$1, \bar{1}, 3(2), 6(\bar{2}), 6(\bar{2}), 3(\bar{2}), 4(\pm 3), 4(\pm \bar{3}), 3(\pm 4), 3(\pm \bar{4})$

Tabela A.2: Tabela com os 90 grupos pontuais magnéticos.

# Apêndice B

## Eletrromagnetismo no espaço quadridimensional

Neste apêndice será feita uma breve revisão das equações de Maxwell no espaço quadridimensional onde serão obtidos alguns importantes resultados que foram utilizados nos capítulos desta dissertação (estes resultados podem também ser obtidos em [18]). Este apêndice também serve para especificar a notação que foi utilizada no capítulo 3.

### B.1 Notação

A primeira notação que deve ser citada é a utilização de índices gregos  $\alpha, \beta, \dots$  para coordenadas espaciais, e de  $i, j, k, \dots$  para coordenadas no espaço-tempo. Será utilizado também  $x^i$  para denotar as coordenadas de um dado ponto no espaço-tempo de forma que:

$$x^1 \equiv x \tag{B.1}$$

$$x^2 \equiv y \tag{B.2}$$

$$x^3 \equiv z \tag{B.3}$$

$$x^4 \equiv ict \tag{B.4}$$

Outra notação importante é o símbolo da derivada em relação a coordenada  $x^k$ . Esta notação é dada por:

$$A_{i,k} \equiv \frac{\partial A_i}{\partial x^k} \tag{B.5}$$

Por último, deve ser lembrado que um espaço quadridimensional deve ser caracterizado

pelo sua métrica  $g_{ij}$  do espaço-tempo. Desta forma, o elemento de linha  $ds$  é tal que:

$$ds^2 = g_{ij}dx^i dx^j \quad (\text{B.6})$$

Portanto, para o caso cartesiano, onde  $g_{ij}$  é diagonal com um único autovalor igual a +1, tem-se que:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2 \quad (\text{B.7})$$

como é esperado [18].

Ao longo de todo este apêndice (assim como as equações acima), a convenção de Einstein deve ser levada em consideração.

## B.2 Potenciais eletrodinâmicos e equações de Maxwell

As equações de Maxwell utilizando os potenciais  $\mathbf{A}$  e  $\phi$ , usando o calibre de Lorentz, podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{J} \quad (\text{B.8})$$

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{B.9})$$

Essas equações mostram que os potenciais eletrodinâmicos respeitam equações muito similares. Veja que se forem definidas as grandezas  $\Omega$  (potencial vetor generalizado) e  $\Gamma$  (corrente generalizada), tal que:

$$\Omega_1 = A_x, \Omega_2 = A_y, \Omega_3 = A_z, \Omega_4 = \frac{i\phi}{c} \quad (\text{B.10})$$

$$\Gamma_1 = J_x, \Gamma_2 = J_y, \Gamma_3 = J_z, \Gamma_4 = ic\rho \quad (\text{B.11})$$

as duas equações (B.8) e (B.9) podem ser reescritas em uma única equação da forma:

$$g^{mn} \Omega_{i,mn} = -\mu_0 \Gamma_i \quad (\text{B.12})$$

onde a métrica foi utilizada para supor espaço-tempo curvo. A condição do calibre de Lorentz pode ser escrita na forma:

$$g^{mn} \Omega_{m,n} = 0 \quad (\text{B.13})$$

## B.3 O tensor de campo e o tensor de polarização

A teoria eletromagnética descrita acima não é de muito interesse pois os potenciais não são quantidades observáveis, diferentes dos campos eletromagnéticos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ . Estes, no espaço quadridimensional, são unificados num único tensor  $F_{ij}$ , que é dado pelo rotacional de  $\Omega_i$ . Isto, no espaço-tempo, é dado da forma:

$$F_{ij} = c\delta_{ij}^{kl}\Omega_{l,k} \quad (\text{B.14})$$

Na equação acima,  $\delta_{ij}^{kl}$  é o delta de Kronecker generalizado, onde assume +1 ou -1 se os índices de cima forem permutações pares ou ímpares dos índices abaixo, respectivamente; caso contrário, o delta vale zero. Desta forma, é obtido que:

$$[F_{ij}] = \begin{pmatrix} 0 & cB_z & -cB_y & -iE_x \\ -cB_z & 0 & cB_x & -iE_y \\ cB_y & -cB_x & 0 & -iE_z \\ iE_x & iE_y & iE_z & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

A equação (B.15) mostra claramente que os campos elétrico e magnético tornam-se unificados no espaço-tempo no tensor de campo. Estes são somente diferentes aspectos de um campo geral eletromagnético.

As equações de Maxwell podem ser obtidas usando este tensor de campo acima, trocando o potencial generalizado pela corrente generalizada usando a equação de Maxwell obtida acima (B.12). As equações de Maxwell para o tensor de campo pode ser verificado em [18].

Resta somente obter um tensor de polarização no espaço-tempo, que equivale a generalização da magnetização e da polarização em um material. Seja então  $f_{ij}$  o tensor de excitação definido por:

$$\mu_0 c f_{ij} = F_{ij} \quad (\text{B.16})$$

onde, no vácuo

$$[f_{ij}] = \begin{pmatrix} 0 & H_z & -H_y & -icD_x \\ -H_z & 0 & H_x & -icD_y \\ H_y & -H_x & 0 & -icD_z \\ icD_x & icD_y & icD_z & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

Veja que [18]:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (\text{B.18})$$

$$\mathbf{E} = \mu_0 c^2(\mathbf{D} - \mathbf{M}) \quad (\text{B.19})$$

Desta forma, uma forma de generalizar para o espaço quadridimensional é escrever:

$$F_{ij} = \mu_0 c(f_{ij} + M_{ij}) \quad (\text{B.20})$$

onde  $M_{ij}$  é o tensor de polarização. Este tensor pode ser escrito como (no caso de coordenadas cartesianas):

$$[M_{ij}] = \begin{pmatrix} 0 & M_z & -M_y & icP_x \\ -M_z & 0 & M_x & icP_y \\ M_y & -M_x & 0 & icP_z \\ -icP_x & -icP_y & -icP_z & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.21})$$

Com isto, pode ser compreendido que o efeito magnetoelétrico é um fenômeno que surge na eletrodinâmica quadridimensional sem nenhuma necessidade de acréscimo teórico. O tensor de polarização depende da aplicação de um campo eletromagnético, representado pelo tensor de campo. Assim como o campo magnético e elétrico são diferentes aspectos de um único campo, a magnetização e polarização são diferentes aspectos de uma mesma polarização. Com isto, nada impede de um campo elétrico induzir magnetização ou a indução de polarização pela ação de um campo magnético.

# Bibliografia

- [1] GA Smolenskii, IE Chupis, Sov. Phys.-Usp. **25**, 475 (1982).
- [2] H Schmid, Ferroelectrics **162**, 317 (1994).
- [3] GA Smolenskii, AI Agranovskaya, VA Isupov, Sov. Phys.-Solid State **1**, 149 (1959).
- [4] M Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 123 (2005).
- [5] NA Spaldin, SW Cheong, R Ramesh, Physics Today **October**, 38 (2010).
- [6] W Eerenstein, ND Mathur, JF Scott, Nature **442**, 759 (2006).
- [7] NA Hill, J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
- [8] SW Cheong, M Mostovoy, Nature Materials **6**, 13 (2007).
- [9] D Vaknin, JL Zarestky, JP Rivera, H Schmid, Phys. Rev. Let. **92**, 207201-1 (2004).
- [10] J Li, W Yao, S Martin, D Vaknin, Solid State Ionics **179**, 2016 (2008).
- [11] J Li, W Tian, Y Chen, JL Zarestky, JW Lynn, D Vaknin, Phys. Rev. B **79**, 144410 (2009).
- [12] P Debye, Z. Phys. **36**, 300 (1926).
- [13] JH Van Vleck, *The theory of electric and magneto susceptibilities*, (Oxford University Press, London, 1932).
- [14] IE Dzyaloshinskii, J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR) **37**, 881 (1959). (Reprinted in English Translation, Soviet Phys. JETP) **10** 628.
- [15] DN Astrov, Soviet Phys. JETP **11**, 708 (1960).
- [16] C Cohen-Tannoudji, B. Diu, F.Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley, 1977.

- 
- [17] TH O'Dell, *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media*, (North-Holland Publishing Company, Amsternad, 1970).
- [18] JD Jackson, *Classical Electrodynamics*, Third Edition, John Wiley, New York (1999).
- [19] JP Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 165 (1994).
- [20] MEJ Newman, GT Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, (Clarendon Press, Oxford, 1999).
- [21] F Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, 1965.
- [22] N Hur, S Park, PA Sharma, S Guha, SW Cheong, *Phys. Rev. Let.* **93**, 107207-1 (2004).
- [23] RR Birss, *Symmetry and Magnetism*, Second Edition, North-Holland Publishing Company, 1966.
- [24] JF Nye, *Physical Properties fo Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1960.
- [25] W Heisenberg, *Z. Physik* **38**, 411 (1926).
- [26] M Born, JR Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).