

Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida pelo aluno José Antonio Roversi e
aprovada pela Comissão Julgadora.

Paulo Roberto de Paula e Silva

11/12/1984.

DO CARACTER DA LIGAÇÃO HIDROGÊNICA NOS FERROELÉTRICOS
QUÂNTICOS DO TIPO KDP

por

José Antonio Roversi

Orientador: Prof.Dr. Paulo Roberto de Paula e Silva

Tese submetida ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Uni-
versidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Doutor em
Ciências.

Novembro de 1984

Banca Examinadora:

Dr. Paulo Roberto de Paula e Silva (Orientador-IFGW)

Dr. Ram Sharan Katiyar (IFGW)

Dr. Cláudio Scherer (UFRGS)

Dr. Armando Fernandes da Silva Moreira (IFGW)

Dr. Sílvio Goulart Rosas (USP-SCr.)

Dr. Mário Euzébio Foglio (IFGW)

Dr. Francisco César de Sã Barreto (UFMG)

*Dedico este trabalho a minha família, pela
tolerância e compreensão de minhas infundáveis ausências, pe
las decepções e alegrias vividas ...*

"Não importa quão difícil seja dar definições operativas funcionais para conceitos como simplicidade, harmonia e beleza... todavia é inegável que a busca da simplicidade, da harmonia e da beleza foi um fator extremamente importante, talvez essencial, no surgimento da ciência moderna... Se há uma moral importante nessa história é talvez a de que esses conceitos que resistem a ser definidos operativamente não devem ser descartados de imediato como 'não científicos'. Tal atitude não só revela uma falta de compreensão acerca da natureza da pesquisa científica, como também impede o desenvolvimento de novos e revolucionários paradigmas científicos."

B. Easlea

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao amigo e orientador, Prof.Dr. Paulo Roberto de Paula e Silva, pela sugestão do problema, por sua paciente e efetiva orientação dedicada durante a realização deste trabalho.

A minha esposa, Profa.Dra. Maria Sueli Marconi Roversi, pelo companheirismo, pelo incentivo e encorajamento constantes.

Ao Prof.Dr. Armando Fernandes da Silva Moreira e demais componentes do Grupo de Transição de Fase, pela calorosa acolhida, pelas discussões havidas e pelo ótimo ambiente de trabalho que me proporcionaram.

Aos professores que dedicaram parte de seu tempo me ensinando, confiando em meu futuro.

A todos os colegas e funcionários do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, pelo apoio a mim dispensado.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", à FAPESP e ao CNPq, pela facilitação dos meios que permitiram a efetivação deste trabalho.

E finalmente, a todas as pessoas com que interagi durante a realização deste trabalho, e que de alguma forma team contribuído para torná-lo melhor.

SUMÁRIO

Um estudo da transição de fase ferro elétrica em materiais da família KDP e também no par $\text{PbHPO}_4\text{-PbDPO}_4$, focalizando três quantidades físicas, a saber, Temperatura Crítica T_c , Polarização elétrica espontânea a zero Kelvin P_M , e Constante de Curie C_c , próximo de T_c , é realizado, no quadro de uma Hamiltoniana simplificada. A referida Hamiltoniana contém, ao contrário da Hamiltoniana de De Gennes, um termo onde a energia cinética entra de maneira explícita, um termo de potencial local simétrico anarmônico e um termo de muitos-corpos semelhante à interação de Heisenberg. A análise toda é feita na Aproximação do Campo Molecular, a qual juntamente com a forma do potencial local permitiram a inclusão de todos os níveis de energia da Hamiltoniana local, necessários nos cálculos estatísticos quânticos na determinação das quantidades acima referidas.

Resultados interessantes são obtidos para a importância relativa dos efeitos quânticos na determinação de T_c , P_M e C_c para elementos da família KDP e para o par $\text{PbHPO}_4\text{-PbDPO}_4$. Os resultados da aplicação do modelo por nós considerado bem como do modelo de De Gennes na forma considerada por Tokunaga e Matsubara, a elementos da família KDP, mostram vantagem do primeiro em relação ao segundo modelo, embora ambos os modelos não descrevam quantitativamente os resultados experimentais.

Uma curva é obtida para a influência de uma barreira e um fosso de potencial na determinação de T_c , P_M e C_c . É mostrado classicamente que, a barreira tende a favorecer o ordenamento ferroelétrico, aumentando T_c , enquanto que

o fosso tem tendência exatamente oposta. Também foi mostrado, ainda no quadro da aproximação clássica, que para o caso do poço de potencial dom fosso, existe uma região de valores de V_b , amplitude do fosso, em que o modelo apresenta duas transições de fase uma de 2^a ordem e outra de primeira ordem, cujo valor de T_c é menor.

O estudo do parâmetro quântico γ_s em termos da amplitude do fosso de potencial em $V_s(u)$, revela um decréscimo no seu valor quando esta aumenta.

ABSTRACT

A study of the ferroelectric phase transition in KDP-type materials and $\text{PbHPO}_4 - \text{PbDPO}_4$ pairs was carried out using the framework of a simplified Hamiltonian to explain three physical quantities namely, the critical temperature, T_c , spontaneous electric polarization, P_M , at zero 0°K and the Curie constant, C_c near T_c . Unlike the De Gennes Hamiltonian, the Hamiltonian used has an explicit kinetic energy term, a local symmetric anharmonic potential energy term and a many-body term similar to a Heisenberg interaction. The complete analysis is done using the Molecular Field Approximation (MFA), which together with the chosen form of the local potential, allowed the inclusion of all of the energy levels of the local Hamiltonian that are necessary for the calculation of the statistical quantities used in the determination of the above quantities.

Interesting results are obtained about the relative importance of quantum effects in the determination of T_c , P_M and C_c for KDP-type materials as well as for the $\text{PbHPO}_4 - \text{PbDPO}_4$ pair.

A comparison of the results of our model with that of Tokunaga and Matsubara⁽¹⁶⁾ applied to the above materials, show that the first one describes more closely the experimental observations, though both models failed to account for them quantitatively.

Several curves are obtained for the parameters T_c , P_M and C_c using the potential function with barrier decreasing to dip. It is clear from the curves that the presence of the barrier favors the ferroelectric ordering and increases as the

barrier increases, whereas the presence of the dip has the opposite effect. It has also been shown that there exists a region of values of amplitude, V_b , of dip for which the model predicts two phase transitions, namely one each of 1st and 2nd order. The value of the T_c for the first order phase transition is lower than the second order phase transition.

The study of the quantum parameter γ_S in terms of the amplitude of the potential dip reveals a decrease in its value as the amplitude is increased.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	
HAMILTONIANO LOCAL	20
1.1 - Aspectos Gerais sobre os Cristais considerados	
a) Família KDP	20
b) Para Associado PbHPO_4 - PbDPO_4	23
1.2 - Características do Modelo	24
1.3 - Aproximação do Campo Molecular (ACM)	29
1.4 - Parâmetros do Modelo	34
CAPÍTULO II	
MODELOS PS PARA O CASO DO POÇO QUADRADO SIMPLES	39
2.1 - Introdução	39
2.2 - Aproximação Clássica	40
2.3 - Tratamento Estatístico Quântico	42
2.4 - Polarização Elétrica Espontânea - Método Variacional	53
2.5 - Modelo de Tokunaga e Matsubara - Pseudo-Spin	55
2.6 - Aplicação ao Pares KH_2PO_4 - KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 - RbD_2PO_4 e PbHPO_4 - PbDPO_4	60
A. Parâmetros Adimensionais Relevantes	62
B. Valor das Quantidades Físicas do Modelo	75
C. Parâmetros Adimensionais Relevantes e Valor das Quantidades Físicas do Modelo para os Pares RbH_2PO_4 - RbD_2PO_4 e PbHPO_4 - PbDPO_4	80
D. Mistura KH_2PO_4 - KD_2PO_4	83
2.7 - Discussões	88

CAPÍTULO III

MODELO PSM - TRATAMENTO ESTATÍSTICO CLÁSSICO - TRANSIÇÃO DE FASE DE SEGUNDA E DE PRIMEIRA ORDEM	93
3.1 - Introdução	93
3.2 - Transição de Fase de Segunda Ordem	96
3.3 - Potencial Local com Fosso - Transição de Primeira Ordem e Duas Transições	111
3.3.1 - Transição de Primeira Ordem	112
3.3.2 - Região de Existência de Duas Transições de Fase	124
3.4 - A Importância do Limite Clássico na Execução dos Cálculos Quânticos.	128

CAPÍTULO IV

TRATAMENTO ESTATÍSTICO QUÂNTICO PARA $V_s(u)$ COM FOSSO DE POTENCIAL V_b	129
4.1 - Introdução	129
4.2 - Funções de Onda de H	131
4.3 - Comportamento Inicial da Função F	140
4.4 - Determinação de γ_s	146
4.5 - Transição de Primeira Ordem	153
4.6 - Suscetibilidade Elétrica Paralela para $\eta \neq 0$ e $B \neq 0$.	160

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES GERAIS	163
----------------------	-----

APÊNDICE A

I-Função $f_1(\sigma)$	167
II-Função $\phi_2(\sigma)$ e $\phi_4(\sigma)$	170

APÊNDICE B	
Função $\omega(\delta)$	175
APÊNDICE C	
Interação Dipolo-Dipolo	178
APÊNDICE D	
Solução Exata - Rede Unidimensional	180
APÊNDICE E	
Auto-Valores e Funções de Onda de H_0 do Modelo PSM	184
BIBLIOGRAFIA	191

INTRODUÇÃO

O propósito desta tese é discutir o caráter das ligações hidrogênicas nos materiais da família KH_2PO_4 (KDP) e no par PbHPO_4 - PbDPO_4 . Discutimos a transição de fase do tipo ferroelétrica, como aquela que ocorre nestes materiais, levando em consideração apenas as coordenadas associadas ao movimento dos íons leves (hidrogênios ou deutérios), tratando o resto do cristal como um banho térmico. Para relacionar a forte dependência das propriedades elétricas e térmicas da deuteração, incluímos no modelo um acoplamento entre as coordenadas dos íons pesados (K, P, O, As, Pb) e aquelas dos íons leves (H,D) do tipo $P_j(z) = Z^*e u_j$; onde u_j é o deslocamento do íon leve em relação ao centro da ligação, tomado como origem, Z^*e é uma carga elétrica efetiva e $P_j(z)$ é o momento de dipolo elétrico dos íons pesados, ao longo do eixo-C do cristal na molécula j para os materiais da família KDP e no plano A-C para o par associado PbHPO_4 - PbDPO_4 .

Embora as propriedades térmicas, dielétrica, ópticas, eletromecânicas, etc., desses cristais, apresentem características que evidenciam claramente a influência do comprimento das ligações hidrogênicas, no presente trabalho enfocaremos apenas discussões sobre a temperatura crítica T_c , polarização de saturação a zero Kelvin, P_M , e suscetibilidade elétrica χ , realçando seus comportamentos perto de T_c . As discussões se farão em torno de cada par associado, partindo da característica mais peculiar dos ferroelétricos acima citados (família KDP e par PbHPO_4 - PbDPO_4) que é a forte dependência de suas propriedades elétricas e térmicas com relação a substituição dos pro-

tons pelos deutérios, o chamado efeito isotópico (Känzig⁽¹⁾, Jona e Shirane⁽²⁾, Blinç e Zeks⁽³⁾, Lines e Glass⁽⁴⁾).

Mesmo havendo disponível uma quantidade enorme de dados experimentais a respeito das diferentes propriedades desses cristais, não há uma resposta clara a respeito do mecanismo da transição de fase para os diferentes materiais da classe ferroelétricos, tudo indicando que o mecanismo da transição pode mudar muito de um material para outro. Isto dá aos ferroelétricos uma complexidade ainda maior na descrição de suas propriedades, e torna-se ainda maior quando se procura descrever simultaneamente o comportamento de mais que uma propriedade para um mesmo conjunto de parâmetros do modelo.

Em se tratando de estudos teóricos, vários são os modelos sugeridos para explicar o comportamento de materiais da classe dos ferroelétricos.

Devonshire⁽⁵⁾ em sua teoria termodinâmica fenomenológica teve grande sucesso correlacionando diferentes propriedades no comportamento elástico, dielétrico e piezoelétrico de cristais cúbicos ferroelétricos, para qualquer temperatura. Notemos que não se trata de uma teoria microscópica. Devonshire se utiliza de uma expansão da energia livre do cristal em termos da tensão e polarização. Os coeficientes nessa expansão são determinados em termos de certas propriedades do cristal.

Na teoria usual das vibrações cristalinas de Born-von Kármán⁽⁶⁾, os íons da rede são considerados como unidades rígidas sem estrutura. Cochran⁽⁷⁾, através de uma generalização do modelo de Born-von Kármán, para cristais iônicos, considerando os íons como tendo uma estrutura eletrônica, i.e., distinguindo coordenadas eletrônicas e coordenadas de deslocamento dos núcleos, consegue descrever certas propriedades dos

ferroelétricos em termos dos modos normais de vibrações da rede. Em outras palavras, para Cochran a ferroeletricidade está relacionada com a instabilidade de um modo ótico transversal, "soft phonon".

A forte relação entre as transições de fase ferroelétrica (ou antiferroelétricas) e as estruturais⁽⁸⁾ faz com que as transições de fase ferro- ou antiferroelétricas sejam, salvo exceções, acompanhadas de uma transição de fase estrutural, onde a transição de fase de uma simetria mais baixa para uma fase de simetria mais alta é acompanhada pelo aparecimento de uma polarização elétrica espontânea quer da rede como um todo (caso ferro) quer nas sub-redes no caso antiferroelétrico⁽⁴⁾.

As transições de fase ferroelétricas se apresentam num grande número de materiais que, usualmente, têm sido classificados em dois tipos principais. Os "displacivos" (BaTiO_3 , KNbO_3 , SbSI , etc) seriam aqueles onde há deslocamento de uma sub-rede de íons positivos em oposição a deslocamento de outra sub-rede de íons negativos. Os materiais do tipo "ordem-desordem" seriam aqueles onde a polarização aparece ou por distorção (p.e. SrTiO_3) ou por rotação de radicais complexos como p.e. NaNNO_2 , CNH_4 , KDP , etc.

Veremos na presente tese, particularmente no estudo do KDP , Cap. II, que a classificação acima pode ser de caráter insignificante no que respeita ao mecanismo que desencadeia a transição ferrolétrica.

O primeiro modelo teórico proposto para explicar a ferroeletricidade do KH_2PO_4 (KDP), principal representante da chamada classe de "ordem-desordem", é devido a Slater⁽⁹⁾. Esse

modelo é baseado na hipótese de que a transição ferroelétrica no KDP está ligada a um ordenamento dos íons hidrogênicos. Embora esse modelo conseguisse explicar algumas propriedades do KDP, apresentava uma falha drástica: não prevê o efeito isotópico, característica principal do KDP e materiais similares. Em parenteses, queremos notar que qualquer teoria para explicar o efeito isotópico, só pode ter sucesso se a energia cinética dos núcleos for um termo importante na Hamiltoniana do sistema. Esta é a razão pela qual o modelo de Slater não descreve o efeito acima mencionado. Por outro lado tal modelo prevê, de acordo com a classificação de Ehrenfest, uma transição de primeira ordem, como observado experimentalmente⁽¹⁰⁾.

Muitos foram os que tentaram melhorar esse modelo. Takagi e colaboradores⁽¹¹⁾, incluíram nos cálculos estatísticos mais um nível de energia (o modelo de Slater apresenta um único nível de energia). Com esta modificação de Takagi, foi possível uma diferenciação entre diferentes ferroelétricos, que sofrem transição de fase de segunda ordem já que a mudança introduzida por Takagi também alterou a ordem da transição de fase. Schmidt e Uehling⁽¹²⁾, generaliza o modelo de Slater-Takagi, incluindo no modelo todos os níveis de energia consistentes com as 16 configurações possíveis a cada radical PO_4 , quando tomamos apenas duas posições possíveis para os átomos de hidrogênio (ou deutérios) nas ligações hidrogênicas. Ainda nesta direção, Silsbee et. al.⁽¹³⁾, adicionaram um termo de longo-alcance ao modelo de Slater-Takagi. Apesar das diferentes modificações sugeridas ao modelo de Slater, a descrição das características mais marcantes dos ferroelétricos da família KDP e dos ferroelétricos tipo $PbHPO_4$, tais como efeito isotópico e a or-

dem da transição continuavam sem respostas conclusivas.

Por esta mesma época, uma nova idéia estava sendo proposta. Blinc⁽¹⁴⁾ e Blinc e Hadzi⁽³⁾, baseando-se num conceito totalmente diferente, o conceito de tunelamento, assume que os íons leves (hidrogênios ou deutérios) estariam executando movimentos de "tunelamento quântico" entre dois mínimos de um duplo poço de potencial, que existiria ao longo das ligações hidrogênicas, ligando dois radicais PO_4 . No modelo de Blinc apenas os dois primeiros níveis de energias do Hamiltoniano são levadas em consideração, e a frequência de tunelamento é dada pela diferença de energia destes dois níveis.

Nestes últimos 20 anos, tanto o modelo de Schmidt e Uehling como o de Blinc tem sido usado para descrever as propriedades principalmente dos ferroelétricos hidrogenados. De Cennès⁽¹⁵⁾ apresenta o modelo de Blinc numa forma que hoje chamamos de modelo de pseudo-spin. Tokunaga e Matsubara (1966)-(1968)⁽¹⁶⁾ discutem propriedades dinâmicas do modelo pseudo-spin bem como incluem nele um termo de acoplamento pseudo-spin-rede. Tsallis⁽¹⁷⁾ levando em consideração o acoplamento pseudo-spin-rede, discute os "pseudo-magnons" do sistema. Tsallis conclui que a instabilidade cristalina e a transição de fase, no KDP, estão associados ao mesmo fenômeno, quer dizer, a frequência do modo responsável pela instabilidade cristalina ("soft mode") e o parâmetro de ordem vão a zero a mesma temperatura. Conclui ainda de seus resultados, que é possível ter um outro tipo de ferroelétrico, o "ferroelétrico misto", que seria aquele onde a instabilidade cristalina que dispara a transição de fase, induz um comportamento de ordem-desordem nos íons leves (deutérios e hidrogênios).

Nesta última década, as propriedades dinâmicas dos cristais ferroelétricos do tipo KDP tem despertado muito interesse (Blinic e Zeks⁽¹⁸⁾, Cowley⁽¹⁹⁾, Fleury⁽²⁰⁾, Havlin e Sompolinsky⁽²¹⁾, Plascak et.al.⁽²²⁾). Atenção especial sendo dada para o espectro de baixa frequência que, na vizinhança de T_c , tem apresentado como detalhes interessantes os chamados "soft mode" e o pico Central. A suscetibilidade elétrica e constante dielétrica dependente da frequência também tem sido bastante discutida, nas proximidades de T_c , na quadra de diferentes aproximações tais como: RPA ("Random Phase Approximation"⁽²³⁾), frações continuadas de Mori⁽²⁴⁾, funções de Green⁽²⁵⁾, e também Aproximação de Campo Médio (ACM). É predominante nestes estudos o emprego do Hamiltoniano de pseudo-spin para descrever o sistema de íons leves do cristal (hidrogênios ou deutérios), quase sempre se atendo a um sistema de dois níveis. Com rara exceção, temos a inclusão de mais níveis de energia nos cálculos, como é o caso de Havlin et.al.⁽²¹⁾ que inclui 5 deles.

Também recentemente, esforços tem sido feito no sentido de discutir algumas das evidências disponíveis sobre a forma do potencial local $V_S(u)$ visto pelo íons levês (hidrogênios ou deutérios). Neste sentido tem se discutido a dependência do efeito isotópico em termos do comprimento da ligação hidrogênica, $R(O-O)$, o chamado "efeito isotópico geométrico"⁽²⁶⁾.

Com o objetivo de aprofundar o entendimento sobre o caráter das ligações hidrogenicas nos materiais do tipo KDP e $PbHPO_4$, na presente tese, é evitado o truncamento do Hamiltoniano local à apenas dois níveis de energia como no modelo pseudo-spin, bem como são considerados potenciais locais altamente anarmônico. A princípio a anarmonicidade foi introduzida para dar conta dos resultados de difração de neutrons de Bacon e

Pease⁽²⁷⁾. Os referidos autores concluíram através de seus experimentos que no KDP a densidade protônica é praticamente uniforme ao longo da ligação hidrogênica na fase paraelétrica, tornando-se localizada em torno de uma posição afastada do centro da ligação, na fase ferroelétrica. No decorrer de novos cálculos a anarmonicidade passou a ser considerado também por ser uma forma do modelo descrever corretamente uma outra característica principal do KDP, que é a ordem da transição de fase.

Para nosso estudo, uma Hamiltoniana genérica da forma

$$H = H(u_1, u_2, \dots, u_N; p_1, p_2, \dots, p_N) \quad ,$$

é considerada. Nesta Hamiltoniana N é o número de ligações hidrogênicas do cristal em consideração, u_i é definido como sendo o deslocamento do i -ésimo íon leve (hidrogênio ou deutério) em relação ao centro da ligação O-H-O como coordenada do sistema e p_i o momento linear correspondente a u_i . Esta Hamiltoniana sendo constituída de uma soma das contribuições de um corpo, H_L , e de uma parte de interação H_I . Como usualmente, aproximamos a parte de interação por uma soma de interações de dois corpos e o Hamiltoniano local H_L , composto por uma parte cinética, $p^2/2m$, onde m é a massa do íon leve (hidrogênio ou deutério) e outra potencial; um potencial local e simétrico $V_s(u)$.

As massas dos íons leves entram no problema explicitamente, na forma $-(\hbar^2/2m)(d^2/du^2)$, correlacionando portanto o efeito isotópico ao efeito quântico, quer dizer um tratamento estatístico clássico da referida Hamiltoniana elimina a possibilidade de considerar o efeito isotópico. O fato da massa

aparecer explicitamente na Hamiltoniana elimina um parâmetro do presente modelo em relação ao modelo pseudo-spin (PD), onde a massa entra de forma implícito - tanto na frequência de "tuneamento" Ω como na constante de acoplamento F_{ij} , eq. (1.20), entre os diferentes pares de pseudo-spins.

A relação entre a energia de ponto zero associada ao termo de energia cinética e a energia de acoplamento do termo de muitos corpos, define o parâmetro quântico do nosso modelo, eq. (1.21), e nos permite classificar os ferroelétricos das famílias KDP e PbHPO_4 como ferroelétricos quânticos⁽²⁸⁾ (FQ). Mencionamos aqui, que classificação similar para o modelo de pseudo-spin^(16,15), colocaria apenas o elemento hidrogenado do par associado KH_2PO_4 - KD_2PO_4 como FQ, contrário do presente modelo onde os dois elementos do par se apresentam como FQ.

Costumeiramente nos modelos microscópicos para os cristais ferroelétricos com ligações hidrogênicas são empregados potenciais locais, $V(u)$, simétricos em relação ao centro da ligação O-H-O, permitindo movimento anarmônico do íon leve ao longo de O-H-O. A forma do potencial local $V_s(u)$ (o índice s significando simétrico) tem sido considerada de importância fundamental na literatura, que tem sido tomada como um critério para a classificação dos cristais ferroelétricos em dois grupos, os já mencionados ferroelétricos do tipo displacivo e os do tipo ordem-desordem. Os do primeiro tipo requerendo potencial local quasi-harmônico de um único mínimo, e aqueles do segundo tipo requerendo um potencial local simétrico com mais de um mínimo. No caso específico dos ferroelétricos da família KDP, tem-se aceitado^(16,15) um $V_s(u)$ de dois mínimos apenas, o chamado potencial de poço duplo, que neste trabalho é visto no modelo PD.

Além da forma de $V_s(u)$, o seu caráter de um ou muitos corpos tem sido objeto de discussões nas últimas décadas; nos materiais da família KDP, desde o trabalho pioneiro de Slater em 1941. Em se tratando de FQ, a forma e a natureza do movimento dos ions leves na ligação O-H-O, ainda são assuntos sujeitos a discussões, como será mostrado mais adiante nesta tese. Além do mais é necessário notar que as ligações hidrogênicas nos FQ da família KDP estão na região crítica (intermediária) entre as ligações hidrogênicas curtas e as longas, ver indicação KDP na fig. (I.4). De acordo com Huggins⁽²⁹⁾, a forma do potencial local vista pelos ions leves na ligação O-H-O é sensível à distância R(O-O), fig.(I.b), (I.c), bem como a qualquer flutuação de carga dos oxigênios. Notemos aqui que a dependência da distância R(O-O) pode tornar-se mais forte próximo do máximo da curva de comprimento de ligação OH versus a distância O-O.

Existem na literatura diversos estudos^(30,31) procurando correlacionar o comprimento da ligação OH com a distância O-O, não apenas em ferroelétricos hidrogenados, mas em qualquer composto com ligação hidrogênica O-H-O.

Estudo neste sentido foi realizado por Ichikawa⁽³⁰⁾, baseando-se num conjunto de 227 ligações hidrogênicas existentes em 79 compostos hidrogenados. Uma das conclusões a que chegou Ichikawa é que na região $2.4 \text{ \AA} < R(O-O) < 2.55 \text{ \AA}$ o potencial local pode ter um fundo achatado tornando-se difícil de distinguir se o mesmo tem um único mínimo ou mais que um mínimo.

Um outro estudo mais recente, Matsushita e Matsubara⁽²⁶⁾, onde se procura distinguir o efeito isotópico em ferroelétricos hidrogenados considerando a correlação entre as

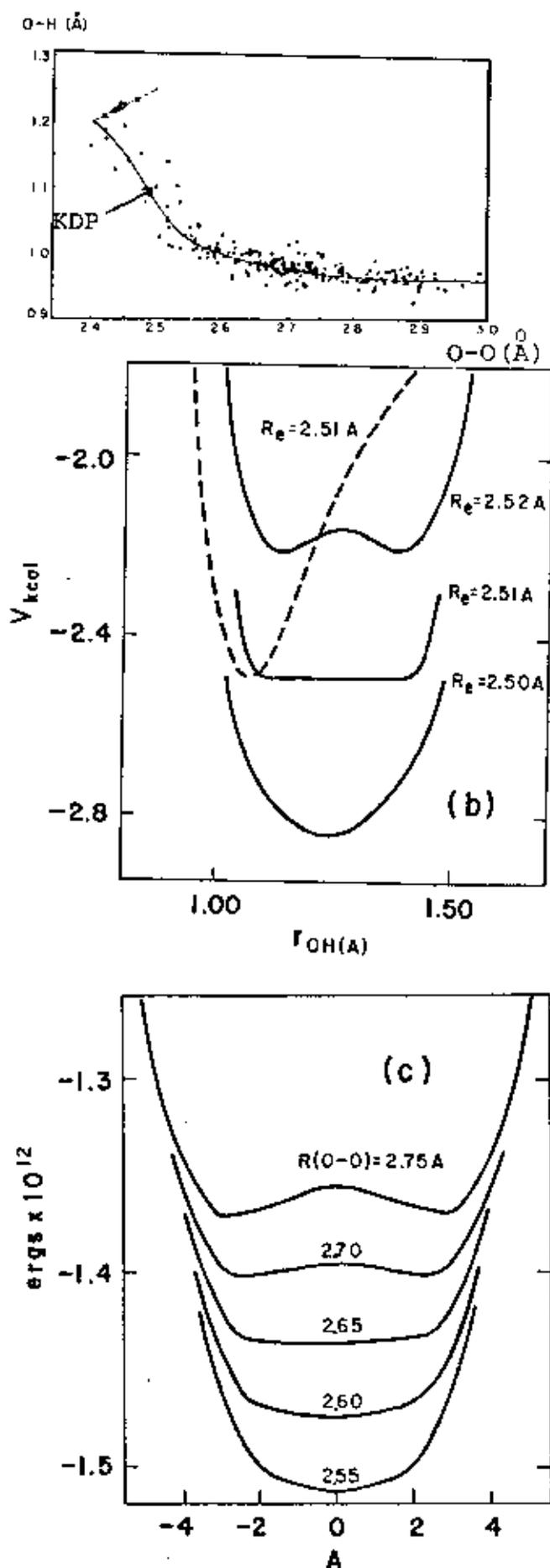


Fig. (I)

(a) Um diagrama da correlação entre as distâncias O-H e O-O nas ligações hidrogenicas O-H-O. Círculo aberto: ligação simétrica; círculo cheio - ligação assimétrica. De Ichikawa⁽³⁰⁾.

(b) Curvas de potencial para o movimento cooperativo, mostrando a alta sensibilidade da forma do potencial em termos da distância de equilíbrio $R_e = O-O$, na região onde o fundo do poço tem curvatura menor. A curva tracejada representa a curva de potencial para o movimento de um proton incluído no mesmo sistema. De Reid⁽³³⁾.

(c) Curva de energia potencial para pontes de hidrogênio para várias distâncias O-O fixadas, assumindo que as interações variam com a distância como numa molécula de OH. De Huggins⁽²⁹⁾.

distâncias $R(O-O)$ e $R(O-H)$, mostram que na região $2.4 \text{ \AA} < R(O-O) < 2.55 \text{ \AA}$ as flutuações de $R(O-O)$ podem ser importantes - vide fig. (8-a) da referência 26.

A ordem de grandeza da flutuação de carga dos íons oxigênios foi observada por Blinc⁽³²⁾, através de um experimento de RQN do ^{75}As no KH_2AsO_4 , onde as flutuações de carga foram associadas com o movimento do hidrogênio.

Em resumo podemos afirmar que as vibrações de ponto zero do modo O-O considerado por Reid⁽³³⁾ conjuntamente com o problema da flutuação de carga dos oxigênios e as polarizabilidades iônicas⁽¹⁾ provavelmente darão um caráter de muitos-corpos do potencial, ou em outras palavras, $V_S(u)$ pode ser dependente da temperatura, uma vez que as quantidades acima mencionadas o são. Esta dependência da temperatura poderia, por exemplo, ser similar àquela do trabalho de Mason⁽³³⁾ para o sal de Rochelle.

Mesmo que a idéia de um potencial local efetivo seja aceita para os ferroelétricos do tipo KDP, a expansão na distância O-O observada por Ubbelohde et al⁽³⁴⁾ no KDP, quando os prótons são substituídos por deutérios, e também as variações das distâncias O-O, com a deuteração, de muitos outros materiais hidrogenados como mostrado por Ichikawa⁽³⁰⁾ (fig. 2) e Matsushita⁽²⁶⁾ (fig. 10), parecem indicar que a forma de $V_S(u)$ efetivo para O-D-O pode ser diferente daquela do potencial local para O-H-O. Mesmo assim, nesta tese não consideraremos a possibilidade de que o potencial local efetivo visto pelo deutério seja diferente daquele visto pelo prótons, uma vez que a nossa análise está centralizada na presença ou ausência de uma barreira central no potencial local efetivo.

Assim buscando discutir algumas das evidências disponíveis sobre a forma de $V_s(u)$, em particular considerando a existência ou não existência de uma barreira central no referido potencial para o movimento dos íons leves ao longo da ligação O-H-O, dois potenciais locais altamente anarmônicos foram por nós considerados. O primeiro considerado foi o potencial sem barreira o mais simples possível que é o potencial quadrado também considerado por Pirene⁽³⁵⁾ conforme fig. (1.3a). Para o segundo potencial, utilizamos também um poço de potencial quadrado com uma barreira central quadrada de profundidade e largura ajustável. Esta barreira central pode ser positiva ou negativa. Quando negativa gera o que passamos a chamar de potencial quadrado com fosso, fig. (1.3c).

A escolha de $V_s(u)$, quadrada simples, foi baseada nos fatos:

- a) dados de Raios-X e de difração de Neutrons de Bacon e Pease⁽²⁷⁾ indicarem que a distribuição protônica é praticamente constante ao longo da ligação hidrogênica para a fase paraelétrica ($T > T_c$).
- b) trabalhos de Reid⁽³³⁾ e Huggins⁽²⁹⁾ interpretados a luz da fig. (I.a), mostrando que os elementos da família KDP estão próximo da região crítica, onde o fundo do poço de potencial de acordo com Reid e Huggins deve ser mais achatado.
- c) pode-se considerar, dentro da aproximação por nós utilizada, Aproximação do Campo Molecular (ACM), todos os níveis de energia do Hamiltoniano, no cálculo das médias estatísticas. Quer dizer pode-se evitar truncamento como aquele que é feito no modelo de pseudo-spins, considerando ape

nas dois níveis de energia.

- d) considerar exatamente toda a característica anarmônica do potencial com uma única aproximação, a ACM.

O potencial com fosso foi incluído neste trabalho devido ao fato de termos a possibilidade de descrever, em termos de dois parâmetros exatos, que descrevem respectivamente a profundidade e largura relativas do fosso, uma transição de primeira ordem, como aquela que é experimentalmente encontrado no KDP. Também é possível, pelo menos no quadro da Aproximação Clássica, descrever duas transições, uma de segunda ordem e outra de primeira ordem. Como é sabido no caso de duplo poço (barreira positiva) apenas transições de segunda ordem são permitidos.

Com nossas escolhas de potenciais locais $V_s(u)$, esta tese foi organizada da seguinte maneira:

No capítulo I é discutida a Hamiltoniana por nós empregada para descrever uma transição de fase do tipo ferro elétrico, em materiais hidrogenados do tipo KDP e $PbHPO_4$. É uma Hamiltoniana análoga àquela de Lines⁽³⁶⁾ com a exceção do potencial local. Ainda nesse Capítulo fazemos uma descrição da aproximação usada, a (ACM), no nosso contexto. Como última seção do Capítulo I apresentamos o conjunto de parâmetros importantes do modelo e fazemos uma correlação entre aqueles do modelo de pseudo-spin de Tokunaga e Matsubara⁽¹⁶⁾, (PD), mostrando que este último apresenta um parâmetro livre a mais que o anterior.

No Capítulo II é feito um estudo comparativo entre o modelo proposto nesta tese para o caso do poço de potencial quadrado simples, o modelo PS, e o modelo de Tokunaga e Matsubara, o modelo PD, baseado em três quantidades físicas: a tem-

peratura crítica, T_c , a polarização dielétrica espontânea a zero Kelvin, P_M e a constante de Curie C_c , perto da temperatura crítica.

Como um estudo preliminar da função de partição local Z_L da eq. (1.13), é apresentado na seção (2.2) um tratamento Mecânico-Estatístico Clássico, com o resultado que a Hamiltoniana da eq. (1.6) reproduz a ACM de Weiss quando aplicada à Teoria de Langevin para dipolos clássicos⁽³⁷⁾, com a conclusão que no limite $\gamma \rightarrow 0$, a transição de fase obtida é da segunda ordem com a temperatura crítica dada por

$$KT_c(\text{clássico}) = W/12$$

onde, W está definido na eq. (1.16).

Na seção (2.3) é feito um Tratamento Estatístico Quântico exato de Z_L , tendo em mente o propósito de encontrar a solução auto-consistente para o valor médio térmico, \bar{u} , do operador deslocamento u , bem como determinar cuidadosamente a ordem da transição de fase. Como resultado verificamos que a transição de fase no caso do modelo PS é de segunda ordem, bem como obtivemos uma curva de T_c em função de γ^* , fig. (2.3), que mostra a região possível de valores de γ consistentes com uma transição de fase com T_c diferente de zero. Ainda na seção (2.3) é considerada a suscetibilidade elétrica estática paralela e uniforme, ao longo do eixo-c na fase paraelétrica para valores arbitrários de temperatura acima de T_c . A constante de Curie C_c , próximo do ponto crítico, eq. (2.3), tem um valor complementar diferente de C_f , constante de Curie no limite de altas temperaturas onde os dipolos são clássicos e quase livres na região $T \gg T_c$. A susceptibili

lidade pode ser substituída pela expressão clássica

$$\chi = C_f / (T - T_0)$$

onde C_f está definido na eq. (2.11), e T_0 é a temperatura paraelétrica⁽³⁸⁾ que seria obtida pela extrapolação de reta $1/\chi$ da região de altas temperaturas. Na fig. (2.4) é representado o comportamento de C_c/C_f em função de γ^* . O fato que C_c é diferente de C_f é outra manifestação da importância do efeito quântico.

É necessário ressaltar que precauções devem ser tomadas ao se extrapolar a expressão da suscetibilidade do regime de altas temperaturas, para temperaturas próximas de T_c , onde os efeitos quânticos são importantes. Como um resultado da aplicação do modelo PS ao par associado KDP-DKDP obtivemos que T_c do KDP é menor que T_0 , um resultado que parece favorecer o acoplamento imaginário considerado por Scarparo et. al.⁽³⁹⁾.

Tanto no modelo PS quanto no PSM considerados nesta tese, é possível obter a dependência na temperatura da polarização dielétrica espontânea, $P(T)$, na fase ferroelétrica em termos de uma expressão fechada. Assim na seção (2.4) a nossa discussão é restringida a dependência da polarização máxima P_M a $T = 0K$. Nesta seção a discussão de P_M é feita através da utilização do método variacional. O resultado assim obtido é idêntico ao obtido no Capítulo IV, onde é realizado o cálculo exato, fig. (2.5), mostrando assim a boa escolha da nossa função de onda variacional, eq. (2.40).

Na seção (2.5) uma breve discussão do trabalho de Tokunaga e Matsubara⁽¹⁶⁾ é apresentada, objetivando uma análise comparativa entre os dois modelos; entre o mo

delo PS e o modelo PD. Tokunaga e Matsubara obtiveram no quadro da ACM uma transição de segunda ordem para o modelo PD para valores arbitrários do parâmetro quântico q , o intervalo $0 < q < 1$. O parâmetro quântico q é equivalente ao parâmetro γ^* do modelo PS.

Na seção (2.6) uma análise comparativa dos modelos PS e PD e apresentada através da aplicação de ambos os modelos ao par associado KDP-DKDP. Resultados obtidos para $\bar{C}_c(D)$, $\bar{P}_M(D)$, para o modelo PS e PD sob as mesmas circunstâncias dão uma ligeira vantagem ao modelo PS, onde tais resultados são mais próximos dos seus respectivos valores experimentais. Devemos mencionar aqui um fator relevante nas comparações acima: o fato do modelo PD contar com um parâmetro a mais que o PS, permitiu-nos a escolha do resultado mais favorável ao modelo PD. Ainda na seção (2.6b) é obtido como subproduto, valores aceitáveis para a largura a do poço de potencial $V_s(u)$, e a carga efetiva Z^*e , com os resultados

$$a = 1.66 \text{ \AA}^0 \quad e \quad Z^* = 0.99 \quad .$$

Como comparação lembramos que o comprimento da ligação hidrogênica do KDP vale $2.49 \text{ \AA}^{(27)}$.

Na seção (2.6c) é mostrado a dependência isotópica de T_c , C_c e P_M para ambos os modelos. Tais resultados também, com exceção dos resultados sobre P_M , são favoráveis ao modelo PS.

No quadro da ACM ambos os modelos descrevem apenas transição de Fase Ferroelétrica de segunda ordem. No modelo PD, de acordo com Tokunaga e Matsubara⁽¹⁶⁾, a aproximação de "cluster" também descrevem uma transição de fase de se-

gunda ordem para valores arbitrários do parâmetro $N (= \epsilon_1/\epsilon_0)$, com ϵ_0 e ϵ_1 as energias mais relevantes do problema; uma transição de primeira ordem ocorre no modelo de Slater⁽⁹⁾ onde tem-se o limite $n \rightarrow \infty$.

No Capítulo III, as mesmas propriedades discutidas no Capítulo II, são tratadas no caso do modelo PSM no quadro de Aproximação de Mecânica Estatística Clássica, em termos dos parâmetros que descrevem a largura relativa e altura relativa do fosso ou barreira de potencial denotados por η e B e definidos respectivamente nas eqs. (1.18) e (1.19).

Na seção (3.2) é mostrado que uma barreira no potencial local faz com que a temperatura crítica seja aumentada com relação aquela com $V_b = 0$, atingindo um valor máximo de $1 + \eta + \eta^2$, para $B \gg 1$. Também é mostrado que não produz mudança na ordem da transição, sendo para qualquer valor de B , de segunda ordem.

A temperatura paraelétrica T_0 , obtida por extrapolação da reta $1/\chi$, do regime de altas temperaturas, apresenta nos limites $B \gg 1$ e $B \ll 1$ os comportamentos

$$KT_0 = \frac{1}{12} W [1 + (\eta - \eta^3)B], \text{ para } B \ll 1$$

e

$$KT_0 = \frac{1}{12} W (1 + \eta + \eta^2), \text{ para } B \gg 1.$$

Na seção (3.3) é obtida para $V_b < 0$, a região de η e B consistente com uma transição de primeira ordem. Nesta seção é visto que pelo menos no quadro da ACM, podemos ter de acordo com os valores de η e B mudança da ordem da transição. É visto que quando temos duas transições a de temperatura

crítica mais elevada é de segunda ordem enquanto que aquela de temperatura crítica mais baixa é de primeira ordem, fig. (3.4).

Finalmente no Capítulo III, é visto que T_0 no caso $V_b < 0$, tem para os limites $B \ll 1$ e $B \gg 1$ os comportamentos

$$KT_0 = \frac{W}{12} [1 - (\eta - \eta^3)B] , \text{ para } B \ll 1$$

e

$$KT_0 = \frac{W}{12} \eta^2 , \text{ para } B \gg 1 ,$$

reproduzindo o resultado do poço quadrado simples para $B = 0$ ($V_b = 0$) e mostrando que para $B \gg 1$ os resultados deverão ser os mesmos de um poço quadrado de largura igual ao do fosso de potencial.

No Capítulo IV é feita uma análise Mecânico-Quântica no caso do modelo PSM, para o caso de $V_b < 0$ apenas, já que o objetivo aqui é descrever uma transição de primeira ordem. Na seção (4.1) e (4.2) são obtidas as funções de onda da Hamiltoniana do modelo e é também desenvolvida uma sistemática para a determinação dos auto-valores correspondentes.

Na seção (4.3) discutida a concavidade da função $F (=P/Np_s)$ para $\alpha \ll 1$, com o objetivo de obter os valores de η , B , θ que fazem a concavidade inicial ser voltada para cima e conseqüentemente, mostrando em que intervalo de valores dos parâmetros do modelo temos a possibilidade de transição de primeira ordem.

Na seção (4.4) é obtido o comportamento de γ_s , valor do parâmetro quântico acima do qual não há transição de

fase, em termos dos parâmetros η e B . É mostrado que o fosso de potencial, no potencial local, provoca uma diminuição de γ_s , passando de um valor da ordem de 10^{-2} no caso de $B = 0$, para um valor da ordem de $10^{-6} - 10^{-7}$ no caso de $B \neq 0$ e no intervalo de valores consistentes com uma transição de primeira ordem no caso clássico. Quer dizer, a presença de um fosso de potencial reduz consideravelmente a região de existência da fase ferroelétrica. Este é um fato já esperado, uma vez que o fosso de potencial é mais estreito que o potencial, que é a largura a , conseqüentemente a energia de ponto zero E_c é maior, então exigindo menos energia térmica, para o mesmo valor de W , para desestabilizar a ordem da fase ferroelétrica.

Na seção (4.5), com os valores de γ_s determinado para cada η e B escolhido é obtida a região onde é possível uma transição de primeira ordem.

No Capítulo V, são resumidas as conclusões principais desta tese, já que as mesmas foram sendo discutidas e apresentadas em cada um dos Capítulos precedentes.

Nos Apêndices A e B derivamos as expressões para a obtenção de T_c , P_M apresentados no Capítulo II. No Apêndice D é obtida uma solução exata para o caso de uma rede unidimensional com interações entre primeiros vizinhos apenas. Como já esperado, não temos neste caso transição de fase com $T_c \neq 0K$. Finalmente no Apêndice E são obtidos as equações para cálculo de auto-valores, no caso do poço quadrado simples com fosso.

CAPÍTULO I

O HAMILTONIANO LOCAL

1.1. Aspectos Gerais sobre os Cristais Considerados

a) Família KDP

A presença de atividade ferroelétrica em materiais da família KDP foi descoberta por Busch e Scherrer⁽⁴⁰⁾ no KDP e o primeiro modelo molecular para descrever suas propriedades térmicas e elétricas foi proposto por Slater⁽⁹⁾ em 1941, baseando-se na hipótese de que a transição ferroelétrica no KDP estaria ligada ao ordenamento dos prótons nas ligações hidrogênicas.

A característica principal dos ferroelétricos do tipo KH_2PO_4 (KDP) é a forte dependência, das suas propriedades elétricas e térmicas, da substituição dos hidrogênios por deutérios o chamado efeito isotópico.^(1-4, 40)

Os cristais da família KDP são todos uniaxiais e tetragonais na fase paraelétrica. Na fase ferroelétrica são ortorrômbicos⁽⁴¹⁾ ou monoclônicos, com a polarização elétrica espontânea paralela ao eixo-c, enquanto que os dados de difração de neutrons no experimento de Bacon e Pease⁽¹⁶⁾, para o KDP, mostram os movimentos dos hidrogênios restritos quase que completamente ao plano a-b⁽⁴²⁾, ao longo da ligação O-H-O. Aparentemente este é um resultado curioso em vista do forte efeito isotópico que se detecta para diversas propriedades termodinâmicas destes cristais, tais como T_C , C_C , P_M , etc. Na tabela III-1 apresentamos valores da razão $T_C(D)/T_C(H)$ para alguns cristais da referida família.

Bacon e Pease concluíram também de seu experimento com neutrons no KDP que a distribuição da densidade "protônica" é praticamente uniforme ao longo de toda ligação, na fase paraelétrica, tornando-se localizada numa posição afastada do centro da ligação na fase ferroelétrica. Também constataram que a suposição de valência +1 e -3 respectivamente para o potássio e fósforo (K^{+1} e P^{-3}) conjugada aos deslocamentos destes íons ao longo do eixo-c conduzia a um valor para a polarização de saturação muito próximo do valor experimental. Também verificaram que a hipótese de valência +1 e -3 respectivamente para os íons K e P, associada aos deslocamentos das posições de equilíbrio desses íons ao longo do eixo-c do cristal KDP, conduzia a uma polarização de saturação de $4.7 \mu\text{c}/\text{cm}^2$, da mesma ordem do valor observado experimentalmente que é de $5.1 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ (4). De acordo com Jona e Shirane (2) o mesmo cálculo, baseado na hipótese de que a configuração eletrônica dos íons fossem: P^{+5} , K^{+1} e O^{-2} o valor obtido para a polarização de saturação é $5.0 \mu\text{c}/\text{cm}^2$, produzindo uma concordância melhor com os dados experimentais do ponto de vista numérico. No entanto esta não é a única diferença produzida, pois a polarização de saturação troca de sinal também. Mais precisamente, a polarização é dirigida dos oxigênios cujos hidrogênios estão mais próximos para aqueles onde os hidrogênios estão mais distantes, contrário ao resultado de Bacon e Pease cujo sentido é exatamente o oposto. Como citado por Jona e Shirane, a configuração de deslocamentos foi determinada por Unterleitner e colaboradores (43) através de dispersão anômala de raios-X, com o resultado de que a assinalamento de carga feito por Jona e Shirane (2) é que é consistente com os experimentos.

Dados experimentais de difração de raios-X e de neutrons⁽⁴¹⁾ mostram que o íon X (= P, A_g) nos elementos da família KDP estão ligados a 4 oxigênios, distribuídos nos vértices de um tetraedro regular⁽²⁾, com os centros desses tetraedros formando uma rede tetragonal ou ortorrômbica/monoclínica do tipo do diamante, conforme o cristal se encontre respectivamente na fase para ou ferroelétrica. A ligação entre os grupos XO₄, feita através de uma ligação hidrogênica, se coloca de forma que, cada ligação hidrogênica sempre liga em oxigênio superior de um tetraedro com um oxigênio inferior de um outro tetraedro vizinho⁽¹⁾.

Na fase ferroelétrica, conforme as experiências de difração de neutrons, os protons estão arranjados ordenadamente, de tal modo que os hidrogênios estão ligados aos oxigênios superiores ou inferiores, com os íons A (=C_s,K,Rb) e X (=A_g,P) sofrendo deslocamentos opostos ao longo do eixo-c relativos a posição que ocupavam na fase paraelétrica, conduzindo a uma polarização espontânea respectivamente na direção -c ou +c.

Na próxima seção é apresentada uma hamiltoniana capaz de permitir movimentos de grandes amplitudes para os hidrogênios ou deutérios, em torno do centro da ligação, de maneira a induzir uma polarização efetiva nula como ocorre na fase paraelétrica, bem como ordenar, numa posição fora do centro da ligação, os átomos ou íons de H ou D para temperaturas abaixo de um T* ($\leq T_c$ = temperatura de transição de fase) considerando a característica principal dos cristais da família KDP, que é o efeito isotópico.

b) Par Associado PbHPO_4 - PbDPO_4

Nesta subseção, apresentaremos algumas das características do par PbHPO_4 - PbDPO_4 , que nortearam a descrição comparativa de T_c , P_M e C_c do par mencionado, com dois elementos da família KDP, conforme seção 2.6.

As propriedades ferroelétricas do PbHPO_4 e seu análogo deuterado foram descobertas por Negran et al⁽⁴⁴⁾. Dados de raios-X dos referidos cristais, indicam, a temperatura ambiente, atividades ferroelétricas com polarização espontânea não-nula, numa estrutura cristalina monoclinica, com $a = 4.688$, $b = 6.649$, $c = 5.781\text{Å}$ e $\beta = 97.11^\circ$. Dados de difração de neutron para o PbDPO_4 , por Negran⁽⁴⁴⁾, bem como medidas piezoelétricas⁽⁴⁴⁾, indicam um grupo espacial não-centrossimétrico, com um ordenamento dos deutérios nas ligações O-D-O e um eixo polar no plano a-c. Medidas de constantes dielétricas⁽⁴⁴⁾ do par em questão, mostraram a existência de transições de fase de segunda ordem para $T_c = 308\text{ K}$ e $T_c = 450\text{ K}$ para o PbHPO_4 e PbDPO_4 respectivamente. A fig. (1.1) representa uma projeção do plano a-c da estrutura cristalina do PbDPO_4 ⁽⁴⁴⁾ para temperatura abaixo de T_c , como determinada por difração de neutrons.

No par KbHPO_4 - PbDPO_4 , cada grupo PO_4 está ligado a dois outros vizinhos, não a quatro como nos materiais da família KDP, por meio de ligações hidrogênicas de tal maneira a formar cadeias infinitas unidimensionais de tetraedros PO_4 sem ligações hidrogênicas entre elas. Assim, a rede das ligações é unidimensional, em oposição a rede hidrogênica do KDP que é tridimensional. Este fato faz mais atrativo o estudo do par PbHPO_4 - PbDPO_4 . Por exemplo o modelo de Slater-Takagi aplicado neste contexto resulta na solução de um modelo Ising unidimensional. O modelo PS, no

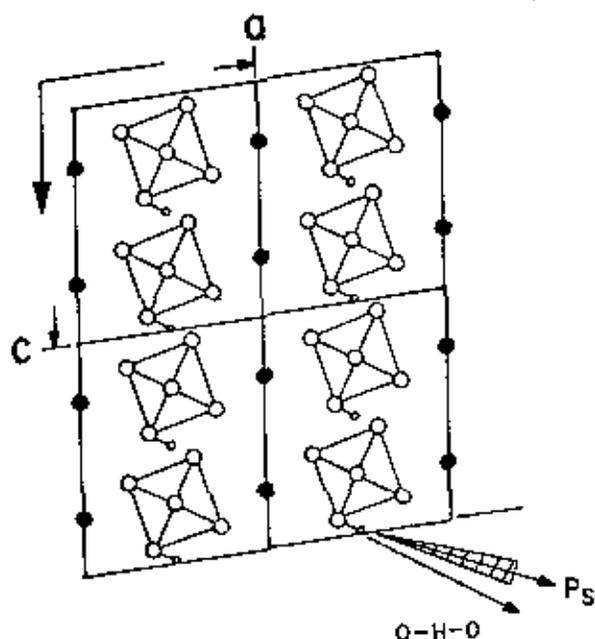


Fig. (1.1) Projeção da estrutura cristalina do par $\text{PbHPO}_4\text{-PbDPO}_4$ no plano $a\text{-}c$. Os círculos menores são prótons e/ou deutérios. Os círculos cheios são átomos de Pb e os tetraedros são radicais PO_4 . A direção de P_s relativa a direção O-H-O também é mostrado.

quadro do apêndice D, i.é., tratamento estatístico clássico e interação entre primeiros vizinhos, aplicado no contexto do par $\text{PbHPO}_4\text{-PbDPO}_4$ não apresenta transição de fase para o referido par.

O caráter unidimensional do referido par mais o largo efeito isotópico, comparável aos da família KDP, foram os motivos da inclusão do par acima mencionado na análise comparativa apresentada no Capítulo II desta tese.

1.2. Características do Modelo

Vamos considerar neste modelo que os cristais da fa

mília KDP podem ser vistos como uma superposição de várias sub-redes: uma delas constituída de íons leves (protons ou deutérios), e as outras por íons pesados (como K^{+1} , C^{+1} , Rb^{+1} , Pb^{+2} , $(PO_4)^{-3}$, $(AsO_4)^{-3}$, ...). Vamos considerar que existe um único íon leve por célula unitária e que ele se move num potencial local (criado pelos outros íons e independente da temperatura). O KDP realmente tem oito e o par $PbHPO_4$ - $PbDPO_4$ tem quatro íons leves por célula unitária. A diferença vem do fato de o KDP ter dois íons leves por moléculas. Apesar disto o modelo tem ainda haver com a realidade física.

No sentido de fixar nossas idéias parece melhor especificar as suposições do hamiltoniano microscópico, que são as consideradas a seguir:

- a) O movimento anarmônico dos íons leves em $V_S(u)$, ao longo da ligação O-H ... O no plano a-b não é afetada pela aplicação de um campo elétrico ao longo do eixo-c do cristal, pelo menos ao ponto de mudar substancialmente o caráter do potencial local $V_S(u)$. Ao longo desta linha, as coordenadas transversais à ligação O-H ... O são também ignoradas. Em outras palavras, os íons leves não interagem diretamente com o campo aplicado e não contribuem para a polarização elétrica macroscópica.
- b) Com o objetivo de reduzir o número de parâmetros ajustáveis do modelo, a massa dos íons leves aparecem explicitamente por meio do termo de energia cinética $-(\hbar^2/2m)d^2/du^2$. Com isso a descrição do efeito isotópico aparece ligado diretamente à uma análise quântica do problema.
- c) Supomos uma forte correlação de curto alcance entre os quatro íons leves mais próximos ligados a um mesmo radical

BO_4^{-3} ($B = P, As, \dots$) conduzindo a uma redução no número de coordenados dos íons leves para um em cada molécula do cristal em consideração.

- d) Considerando uma interação forte de curto alcance entre os dipolos do complexo $A-BO_4$, da rede de íons pesados e as coordenadas associadas aos íons leves correspondentes, eliminamos as coordenadas dos íons pesados através de uma relação do tipo

$$P_z(j) = Z^*e u_j \quad (1.1)$$

onde $P_z(j)$ é o dipolo elétrico do íon pesado na molécula j , Z^*e é uma constante com a dimensão de carga elétrica e u_j é a coordenada do íon leve ao longo da ligação O-H-O, medida a partir do seu centro.

- e) Os íons leves interagem entre si através da mediação direta da interação dipolo-dipolo existente entre os dipolos elétricos dos íons pesados, fig. (1.2), conduzindo a um termo de energia de acoplamento da forma $-\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} u_i u_j$ (ver apêndice C).

A hamiltoniana do sistema na presença de um campo elétrico $\vec{E} = E\hat{z}$ ao longo do eixo-c do cristal é escrita na forma

$$= \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m} + V_s(u_j) \right] - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} u_i u_j - Z^*eE \sum_j u_j \quad , \quad (1.2)$$

onde o último termo vem da eq.(1.1) e a quantidade E deve ser interpretada como o campo interno no local j . Os índices i e j

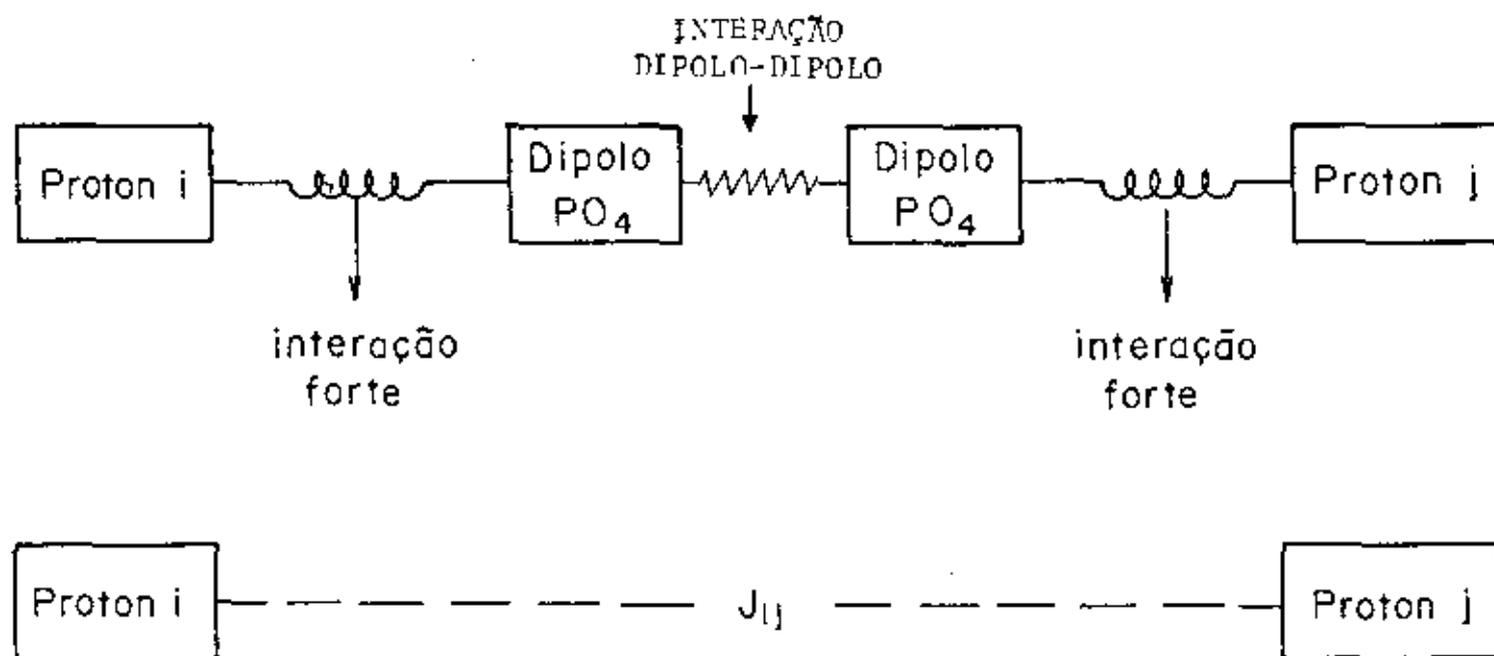


Fig. (1.2) Representação esquemática das interações entre os íons hidrogênicos e/ou deutérios e os radicais PO_4 , ASO_4 , ..., nos modelos PS e PSM - Ver Apêndice C.

se referem às posições das moléculas de $AXBO_4$ ($A=K, C_s, R_b; X=H$ ou $D; B = P, A_s, \dots$), isto é, j representa o vetor posição \vec{R}_j ; o operador deslocamento u_j é matriz infinita, que no caso do poço quadrado de largura a , com ou sem barreira, possui autovalores no intervalo $-a/2 \leq u_j \leq a/2$. Uma hamiltoniana similar tem sido considerada por Lines⁽³⁶⁾.

Nós acreditamos que a hamiltoniana da eq. (1.2) merece um exame cuidadoso e uma solução exata seria altamente desejável. Um tratamento mecânico-quântico exato da hamiltoniana acima para redes bi- ou tri-dimensionais parece ser, no momento, um trabalho interessante. Hamiltonianas análogas a da eq. (1.2) para sistemas de spins, Hamiltoniana de Heisenberg e Hamiltoniana Ising, tem sido estudadas nos últimos 50 anos. Também uma hamiltoniana análoga para sistema ferroelétrico, hamiltoniana de De-Gennes, tem sido analisada nos últimos 20 anos.

Em 1944, Onsager⁽⁴⁵⁾ obteve uma solução exata, para o caso de um sistema Ising para uma rede bidimensional de spin $1/2$ com interações entre primeiros vizinhos, com uma temperatura crítica T_c diferente de zero Kelvin, i.é, mostrando que uma rede bidimensional de spins tem uma transição de fase ferromagnética. Já para a hamiltoniana de Heisenberg para uma rede tridimensional com interações isotrópicas entre primeiros vizinhos somente em 1976 foi encontrada por Dyson e Simon⁽⁴⁶⁾ uma prova exata da existência de transição de fase ferromagnética com $T_c \neq 0$ K. Eles mostraram a existência de um ordenamento ferromagnético para temperaturas abaixo de um certo T^* ($\leq T_c$). Em vista deste trabalho e do fato que a hamiltoniana da eq. (1.2) pode ser vista como um sistema de spins infinitos com a energia cinética da partícula no poço de potencial jogando o papel da temperatura dificultando os "spins" a se ordenarem, parece pouco provã-

vel que a hamiltoniana da eq. (1.2) não produza uma transição de fase ferroelétrica.

1.3. Aproximação do Campo Molecular

Durante estes últimos 50 anos, a Hamiltoniana de Heisenberg foi utilizada ⁽⁴⁷⁾ para melhorar nosso entendimento de materiais ferromagnéticos mesmo na ausência de uma prova exata da existência ou não-existência de uma transição de fase magnética. Pode-se dizer também que a maioria destas realizações teria sido impossível sem o uso da Aproximação do Campo Molecular (ACM). No que respeita à obtenção de T_c , existem fortes indicações, baseadas na Aproximação do Campo de Reação de Onsager (ACR) ⁽⁴⁸⁾, que a ACM, para a Hamiltoniana de Heisenberg com interação entre primeiros vizinhos, no caso de uma rede cúbica, apresenta um valor para T_c da ordem de 30% maior do que o valor exato. Como a ACM ignora as flutuações, é possível que no caso de interações de longo alcance a ACM e ACR apresentem o mesmo resultado para T_c , pelo menos com um desvio inferior a 30%.

Uma hamiltoniana como a apresentada na eq. (1.2) é praticamente insolúvel do ponto de vista teórico. Porém a semelhança do termo de muitos-corpos da referida hamiltoniana e aquele da Hamiltoniana de Heisenberg ⁽⁴⁹⁾ foi um dos motivos que nos conduziram a tratar a hamiltoniana (1.2) de maneira análoga ao tratamento dado à Hamiltoniana de Heisenberg na teoria do ferromagnetismo, i.é, através da aproximação de Weiss ⁽⁵⁰⁾, a chamada ACM. Um outro motivo de termos aceito a ACM reside no fato da aplicação no capítulo II do poço de potencial quadrado infinito aos pares KDP-DKDP e $\text{PbHPO}_4\text{-PbDPO}_4$, descrever pelo presente modelo na ACM, os dados experimentais da suscetibilidade dielétrica

ca paralela, por exemplo, do KDP, na região $|T-T_c| \ll T_c$ como mostrado na seção (2.5), e como subproduto dos cálculos produzir valores para J_{ij} , requeridos para reproduzir os valores experimentais de $T_c(H)$ e $T_c(D)$, grosseiramente da ordem de grandeza da interação dipolo-dipolo, i.ê.,

$$J_{ij} a^2 \approx p_s^2 r_{ij}^3 \quad (1.3)$$

onde p_s está definido na eq. (1.16).

Em vista da discussão acima, e com o objetivo de utilizar a ACM, substituímos o operador u_j da eq. (1.2) pela expressão

$$u_j = \langle u_j \rangle + \delta u_j \quad (1.4)$$

onde $\langle u_j \rangle = \bar{u}$ é a média térmica de u_j e não muda de um íon para outro, no caso de um só íon por célula unitária, e δu_j é a flutuação em torno de \bar{u} .

Substituindo a eq. (1.4) na eq. (1.2) obtemos

$$H = \sum_{j=1} H_L(u_j) - (1/2) \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \delta u_i \delta u_j + (1/2) N J \bar{u}^2 \quad ; \quad (1.5)$$

a ACM neste contexto, corresponde a reter somente o primeiro termo da eq. (1.5), parte separável da hamiltoniana, e desprezar o segundo termo, bilinear nas flutuações. Notar aqui que em média os termos lineares nas flutuações são nulos e que a ACM despreza apenas termos quadráticos nas flutuações. A hamiltoniana local efetiva, $H_L(u)$ é dada por

$$H_L(u) = H_0 + H_p \quad , \quad (1.6)$$

$$H_0 = p^2/2m + V_S(u) \quad , \quad (1.7)$$

onde $V_S(u)$ pode neste trabalho ser o poço de potencial quadrado infinito de largura a , fig. (1.3) (Cap. II, ou um poço de potencial quadrado infinito de largura a com "fosso" - Cap. III e IV) e H_p , contribuição devida ao termo de muitos corpos, é dado por

$$H_p = -Au \quad , \quad (1.8)$$

$$A = J\langle u \rangle + Z^*eE \quad , \quad (1.9)$$

$$J = \sum_{i \neq 0} J_{0,i} \quad , \quad (1.10)$$

com J considerado positivo; argumentação apresentada no Apêndice C. Notemos ainda que J independe do íon 0 fixado para a efetuação da soma em i , i.é, a soma sobre todos os vizinhos i do íon 0 . Em outras palavras, estamos desprezando efeitos de superfície.

Graças a essa enorme simplificação, devida à ACM, à forma escolhida para $V_S(u)$, será possível dedicarmos a devida atenção ao termo de potencial contido na hamiltoniana local, minimizando efeitos de outras aproximações, permitindo contabilizar todos os níveis de energia necessários ao cálculo nas médias térmicas realizadas.

O valor médio térmico do operador u_j é dado por⁽⁵¹⁾

$$\langle u_j \rangle = \text{Tr}[e^{-\beta H} u_j] / \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad (1.11)$$

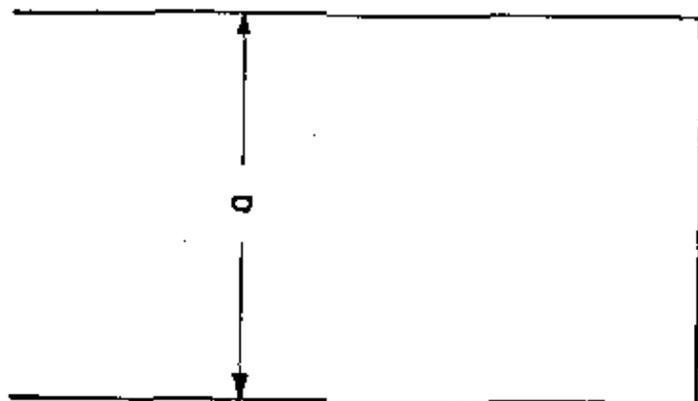


Fig. (1.3a) Potencial Quadrado.

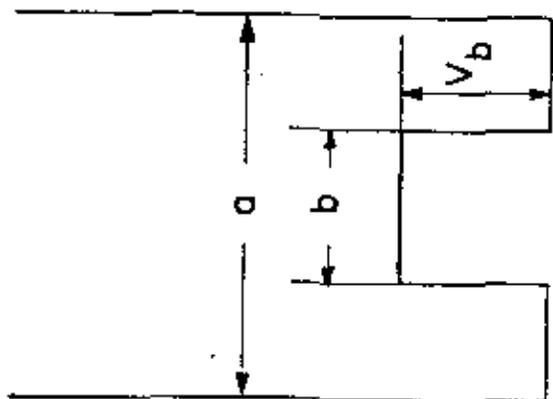


Fig. (1.3b) Potencial Quadrado com Barreira

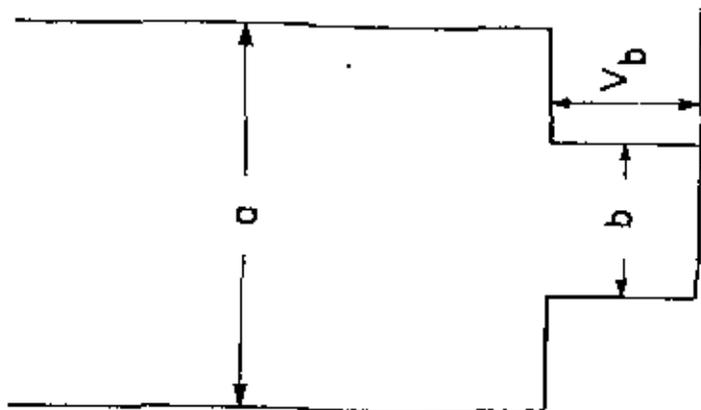


Fig. (1.3c) Potencial Quadrado com Fosso

onde H é a hamiltoniana do sistema, $\beta = 1/KT$.

A quantidade $Z = \text{Tr}[e^{-\beta H}]$ é a função de partição do sistema. Essa quantidade também pode ser escrita na forma

$$Z = \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta H} | \nu \rangle = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad , \quad (1.12)$$

onde a soma em ν é estendida sobre todos os auto-estados $|\nu\rangle$ da hamiltoniana total H ; E_{ν} é o auto-valor de H correspondente ao auto-estado $|\nu\rangle$.

Em decorrência da separabilidade da hamiltoniana H , resultante do uso da ACM, a função de partição se decompõe numa produtória do tipo

$$Z = \prod_{j=1}^N z_j = z_L^N \quad ,$$

onde N é o número total de dipolos (no KDP, o número total de moléculas de KH_2PO_4),

$$z_L = \text{Tr}[e^{-\beta H_L}] \quad (1.13)$$

é a função de partição local, e o valor médio térmico de u é dado por

$$\langle u \rangle = \text{Tr}[u e^{-\beta H_L}] / z_L \quad , \quad (1.14)$$

onde H_L é a hamiltoniana local, definida na eq. (1.6).

Assim o uso da ACM nos conduziu de um problema de N -corpos a N problemas de 1-corpo com uma auto-consistência implícita, pois o conhecimento de $\langle u \rangle$ depende de A através da Π_p , eq. (1.8), que por sua vez depende de $\langle u \rangle$, conforme eq. (1.9).

Nos próximos Capítulos são apresentados soluções auto-consistentes para a polarização de saturação a zero Kelvin, P_M , e no caso estatístico clássico para $P(T) = Np_s \langle u \rangle_{ac}$, para T qualquer, para os dois potenciais $V_s(u)$ anteriormente mencionados.

1.4. Parâmetros do Modelo

O número de parâmetros do modelo depende da forma do potencial local $V_s(u)$. Como nesta tese discutimos as evidências da existência ou não de uma barreira de potencial no potencial local, torna-se conveniente ter em mente o número de parâmetros independentes do modelo para cada situação ou potencial analisado. Nos capítulos que seguem situações serão considerados: (a) poço de potencial quadrado simples finito de largura a - modelo PS; poço duplo de potencial - modelo PD - tal como considerado por Blinc et al⁽³⁾; (c) poço quadrado do item (a) com um poço central quadrado de largura b e profundidade V_b , no modelo PSM.

Notamos, Cap. II, que o modelo PS contém apenas duas energias independentes que são E_c e W , onde

$$E_c = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2 \quad (1.15)$$

relacionada à H_0 , e

$$W = Ja^2 \quad (1.16)$$

relacionada a H_p ; um terceiro parâmetro, com a dimensão de mo-

mento de dipolo dado por

$$p_s = Z^*ea/2 \quad , \quad (1.17)$$

onde Z^* , definido na eq. (1.1), estabelece a conexão entre o movimento dinâmico do hidrogênio ou deutério e as propriedades dielétricas do sistema. Portanto o modelo PS tem três parâmetros independentes.

Para o modelo PSM - modelo PS modificado pela inclusão do poço de potencial central é fácil ver que tem cinco parâmetros, a saber os três do modelo PS mais dois outros: η e B sendo respectivamente medidas relativas da largura e da profundidade do poço de potencial central, o fosso, definidos respectivamente por

$$\eta = b/a \quad , \quad (1.18)$$

$$B = |V_b|/(W/12) \quad . \quad (1.19)$$

Com o objetivo de comparar o número de parâmetros independentes da hamiltoniana de pseudo-spin (PD)⁽⁶⁾ com aqueles do modelo PS, devemos lembrar que

$$H_{ps} = -2\Omega_T \sum_j X_j - (1/2) \sum_{ij} F_{ij} Z_i Z_j - \mu E \sum_j Z_j \quad , \quad (1.20)$$

onde μ denota onde X_j , Y_j e Z_j são matrizes dimensionais 2×2 , matrizes de pseudo-spin de Pauli para o átomo de hidrogênio ou deutério j , Ω_T é a energia de tunelamento e F_{ij} é a energia de acoplamento hidrogênio-hidrogênio.

Na ACM os modelos PS e PD apresentam três parâmetros independentes, que são:

$$E_c, W \text{ e } p_s$$

no modelo PS - vide eqs. (1.15) - (1.17) - e no modelo PD os parâmetros correspondentes são

$$\Omega_T, F \text{ e } \mu$$

onde

$$F = \sum_{j \neq 0} F_{0,j}$$

No modelo PD é costume supor $F(D) = F(H)$,

$\mu(D) = \mu(H)$, onde H e D significam respectivamente KH_2PO_4 e KD_2PO_4 , com Ω_T sendo ajustado independentemente para os casos hidrogenado e deuterado, enquanto que nos casos PS e PSM discutidos nesta tese quando suposto $W(H) = W(D)$, $p_s(H) = p_s(D)$, a especificação de $E_c(H)$ determina, através da eq. (1.15), quando suposto $a(H) = a(D)$, $E_c(D) = E_c(H)/2$. Esta última hipótese é na verdade uma exigência experimental⁽²⁶⁾, pois a deuteração do KH_2PO_4 muda o comprimento da ligação hidrogênica, i.é., provoca um aumento da distância $R(\text{O}-\text{O})$, segundo Matsushita et al⁽²⁶⁾, de 0.023Å, correspondente a um aumento percentual de 1% em $R(\text{O}-\text{O})$. Esta dilatação de $R(\text{O}-\text{O})$ provocaria em $E_c(D)$, se a fosse uma função linear de $R(\text{O}-\text{O})$, uma diminuição da ordem de 2% com respeito ao valor obtido quando se despreza a dilatação mencionada acima.

Torna-se importante observar que a maior parte des-

tas teorias quando confrontadas com dados experimentais, apresentam valores de parâmetros que tornam impossível uma descrição quantitativa de outros dados experimentais disponíveis para o mesmo material. Todas as teorias parecem ser qualitativamente adequadas para descrever as propriedades térmicas, dielétricas ou óticas dos cristais ferroelétricos quânticos; quantitativamente essas teorias apresentam erros relativos que vão de alguns % até cinquenta por cento.

Chamando cada par do tipo KH_2PO_4 - KD_2PO_4 de par associado, notar-se-á então que, para cada par associado de ferroelétricos quânticos, o modelo PS contém somente 3 parâmetros independentes, enquanto que os modelos de pseudo-spin (PD) e PSM - modelo PS Modificado, apresentam respectivamente 4 e 5 parâmetros ajustáveis independentes.

A razão das duas energias E_c e W , eqs. (1.15) e (1.16) definem o parâmetro adimensional mais importante dos modelos PS e PSM, o parâmetro

$$\gamma = E_c/W \quad , \quad (1.21)$$

que representa uma medida da importância relativa dos efeitos quânticos no problema. O limite clássico corresponde a $\gamma \rightarrow 0$.

Para $\gamma > \gamma_s$, onde γ_s está definido na eq. (2.33), a temperatura crítica T_c é zero Kelvin, com polarização espontânea nula. Em outras palavras, a quantidade

$$\tau_c = T_c/T_0 \quad , \quad (1.22)$$

onde T_0 ($= T_c(\text{Cl})$) está definido na eq. (2.9) é identicamente

zero para qualquer valor de $\gamma \geq \gamma_s$. Este fato nos conduziu a apresentar os gráficos das quantidades τ_c , C_c/C_f e P_M/Np_s em termo do parâmetro reduzido

$$\gamma^* = \gamma/\gamma_s \quad . \quad (1.23)$$

CAPÍTULO II

MODELO PS PARA O CASO DO POÇO QUADRADO SIMPLES

2.1. Introdução

Os estudos teóricos da transição de fase ferroelétrica na família KDP, tem sido realizados dentro de duas linhas básicas. A primeira iniciada por Slater em 1941, através de um estudo estatístico configuracional, baseado no fato experimental de que cada radical PO_4 se liga a outros quatro através de uma ligação hidrogênica. No modelo de Slater, o hidrogênio pode ocupar duas posições na ligação: uma em que o referido átomo estaria próximo do radical em questão e outra quando o átomo estaria afastado do radical referência e próximo de um outro radical equivalente vizinho. Este modelo produz uma transição de primeira ordem, e não é capaz de descrever o efeito isotópico, principal característica dos membros da família KDP. A segunda linha, iniciada por Blinc em 1958 e posteriormente refinada por De Gennes ⁽¹⁵⁾, Tokunaga e Matsubara ⁽¹⁶⁾, Kobayashi ⁽⁵²⁾, baseia-se na hipótese de ser possível separar as interações num termo de potencial local de dois mínimos e um segundo termo de interação de dois corpos, onde os níveis de energia do hamiltoniano local são tais que os cálculos estatísticos podem ser realizados com apenas os dois níveis mais baixos de energia. Esta segunda linha permite descrever o efeito isotópico, porém descreve apenas uma transição de segunda ordem. Experimentalmente, Kobayashi et al ⁽¹⁰⁾, mostrou que a transição ferroelétrica do

par KDP-DKDP é de primeira ordem.

Relaxando a hipótese do truncamento do hamiltoniano local e permitindo uma variação na forma de potencial, na linha discutida por Reid⁽³³⁾, saindo de um poço de dois mínimos e permitindo um poço de potencial com um mínimo mais suave, isto é, com um mínimo "chato", neste Capítulo faremos um estudo comparativo entre o modelo de Matsubara e Tokunaga, com o modelo apresentado no Capítulo I, com $V_S(u)$ sendo um poço de potencial quadrado simples, conforme fig. (1.3-a).

A referida comparação baseada em três quantidades físicas, a temperatura crítica, T_C , a polarização elétrica espontânea a $T = 0^{\circ}K$, P_M , e a constante de Curie C_C próximo de T_C , associada a suscetibilidade dielétrica paralela. Os resultados do presente modelo (PS) são apresentados nas seções (2.3), (2.4) e na seção (2.5) é feito um breve resumo dos resultados do modelo de Tokunaga e Matsubara (PD). Na seção (2.6) baseada em dados experimentais (KDP-DKDP), são obtidos valores para os parâmetros dos dois modelos. À primeira vista, os dois modelos não descrevem qualitativamente os dados experimentais, mas como será visto os números favorecem mais o modelo PS.

2.2. Aproximação Clássica

No quadro da ACM, Capítulo I, e no limite clássico, a função de partição local Z_L , a menos de uma constante multiplicativa, pode ser escrita como

$$Z_L = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta[V_S(u) - Au]} du \quad (2.1)$$

$$= \int_{-a/2}^{a/2} e^{+\beta Au} du \quad , \quad (2.2)$$

onde usamos o fato de $V_s(u)$ ser um poço quadrado simples de largura a , e eliminamos o fator correspondente à energia cinética.

A média térmica do operador deslocamento u

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial A} \ln Z_L, \quad (2.3)$$

é então dada por

$$\frac{\langle u \rangle}{(a/2)} = \operatorname{cotanh} \xi - \frac{1}{\xi}, \quad (2.4)$$

$$\xi = \beta A a / 2, \quad (2.5)$$

onde A ainda depende de $\langle u \rangle$, como explicado na eq. (1.9). A condição de autoconsistência corresponde a encontrar as raízes comuns de $F(\xi) = G(\xi)$, onde $F(\xi)$ é a função de Langevin para dipolos clássicos

$$F(\xi) = \operatorname{cotanh} \xi - \frac{1}{\xi}, \quad (2.6)$$

$$G(\xi) = \frac{4KT}{W} (\xi - \xi_0), \quad (2.7)$$

$$\xi_0 = p_s E / KT, \quad (2.8)$$

A raiz autoconsistente ξ_{ac} também determina o valor autoconsistente da polarização, $\langle u \rangle / (a/2)$. Desta maneira, uma transição de fase ferroelétrica de segunda ordem é obtida a uma temperatura crítica dada por

$$T_0 = T_c(CR) = \frac{W}{12K} \quad (2.9)$$

onde w é definido pela eq. (1.16) e a susceptibilidade estática paralela, ao longo do eixo-c, dada por

$$\chi = C_f / (T - T_0) \quad , \quad (2.10)$$

$$C_f = Np_s^2 / 3K \quad (2.11)$$

e C_f é a constante de Curie para dipolos livres. Deve ser notado que, a eq. (2.10) é válida para valores arbitrários do parâmetro quântico γ^* , no limite $T \gg T_0$, onde os dipolos tornam-se livres, enquanto que T_c (quântico) = T_c (clássico) é uma aproximação razoável somente no limite $\gamma^* \ll 1$, como mostraremos na seção (2.3).

2.3. Tratamento Estatístico Quântico

A equação de autovalores para o hamiltoniano H_L , o mesmo da eq. (16) com $V_S(u)$ sendo um poço quadrado infinito, é

$$H_L \psi_n(u) = E_n \psi_n(u) \quad , \quad (2.12)$$

que com a mudança de variável

$$z = \lambda(u - u_0) / (a/2) \quad (2.13)$$

pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - z \right) \Psi(z) = 0 \quad (2.14)$$

onde

$$\lambda = (-\alpha)^{1/3} \quad , \quad (2.15)$$

$$\alpha = A(a/2)/(4E_c/\pi^2) \quad , \quad (2.16)$$

$$u_0/(a/2) = \sim \epsilon_n/\alpha \quad , \quad (2.17)$$

$$\epsilon_n = E_n/(4E_c/\pi^2) \quad . \quad (2.18)$$

A eq. (2.14) é conhecida como a equação de Airy⁽⁵³⁾, cujas soluções $\psi(z)$, funções de onda de H_L , são escritas em termos das funções de Airy.

A determinação dos autovalores, nessa forma, fica dependendo de cálculos numéricos de difícil execução. Por outro lado, para os propósitos limitados da exata determinação de T_c e da susceptibilidade elétrica, somente pequenos valores da polarização adimensional $P(\langle u \rangle/(a/2))$ serão requeridos, i.e., para estes propósitos, a termo de polarização H_p na eq. (1.8) pode ser tomado como uma quantidade pequena a ser tratado por teoria de perturbação. O tratamento perturbativo só foi realizado depois de escrevermos as funções de onda $\psi_n(u)$ em termos do conjunto completo de funções de onda de H_0 , e então truncando o Hamiltoniano numa ordem (número finito de estados) analisamos numericamente a susceptibilidade dos autovalores e próprio comportamento de $F(\alpha)$ para γ^* e τ fixados. Este trabalho mostrou que no caso do poço quadrado simples a concavidade de F , eq. (2.15), para $\alpha > 0$, é única, sem ponto de inflexão, portanto determinando apenas uma transição de segunda ordem de acordo com a classificação de Ehrenfest⁽⁵¹⁾.

A teoria de perturbação⁽⁵¹⁾ para a matriz densidade

$$\rho_L(\beta) = e^{-\beta H_L} \quad (2.19)$$

pode ser obtida de

$$\rho_I(\beta) = 1 - \int_0^{\beta} H_P(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^{\beta} H_P(\beta_1) d\beta_1 \int_0^{\beta_1} H_P(\beta_2) d\beta_2 + \dots \quad (2.20)$$

onde

$$\rho_L(\beta) = \exp(-\beta H_0) \rho_I(\beta) \quad , \quad H_P(\beta) = \exp(\beta H_0) H_P \exp(-\beta H_0) \quad ,$$

com H_0 e H_P definidos pelas eqs. (1.7) e (1.8) respectivamente. A eq. (2.20) produz uma expansão em séries de potências de H_P , i.e., de α .

Notando que

$$\langle u \rangle = \text{Tr}[\rho u] / \text{Tr}[\rho] \quad , \quad (2.21)$$

e da eq. (1.8), que

$$\frac{\partial H_P}{\partial A} = -u \quad , \quad (2.22)$$

a definição

$$\rho_L(\beta) \equiv \rho_0(\beta) + \Delta\rho(\beta)$$

permite escrever a polarização adimensional na forma

$$F \equiv P = \frac{1}{\beta} \frac{1}{(4E_c/\pi^2)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \left[1 + \frac{\text{Tr} \Delta\rho(\beta)}{\text{Tr} \rho_0(\beta)} \right] \quad . \quad (2.23)$$

Na representação onde H_0 é diagonal, os elementos de matriz diagonais do operador u são nulos, uma vez que $V(u)$ é simétrico, e portanto as funções de onda de H_0 são pares ou ímpares. Nesta representação a função de partição local Z_L bem como $\Delta\rho$, contém portanto apenas potências pares de α , consequentemente F na eq. (2.23) só pode conter potências ímpares de α , que é um resultado esperado pois a polarização deveria trocar de sinal ao se inverter do campo elétrico externo. Assim, trabalhando na representação onde H_0 é diagonal chegamos a seguinte expressão para F . (ver apêndice A)

$$F(\zeta, \sigma) = f_1(\sigma)\zeta + f_3(\sigma)\zeta^3 + \dots \quad (2.24)$$

com

$$f_1(\sigma) = [15 \phi_4(\sigma) - \pi^2 \phi_2(\sigma)] / (12\pi^2 \phi_0(\sigma)) \quad , \quad (2.25)$$

$$\phi_S(\sigma) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-cn^2} / n^S \quad , \quad (2.26)$$

$$\sigma = 12\gamma/\tau \quad , \quad (2.27)$$

$$\tau = T/T_0 \quad , \quad (2.28)$$

$$\zeta = \frac{8}{\pi^2} \alpha \quad . \quad (2.29)$$

Uma vez que ζ é proporcional à polarização adimensional $\langle u \rangle / (a/2)$, consequência de uso Aproximação do Campo Molecular, obtemos uma segunda função, G , para a autoconsistência, na forma

$$G(\zeta) = 2 (\zeta - \zeta_0) \quad , \quad (2.30)$$

onde

$$\zeta_0 = 2p_s E/E_c \quad , \quad (2.31)$$

E o campo elétrico da eq. (1.2) e E_c é definido na eq. (1.15).

No apêndice A apresentamos o algoritmo que usamos na determinação de $\phi_n(\sigma)$; determinação esta que se baseia na constatação de que tais funções poderiam ser escritas em termos de poucos elementos de matrizes da forma $\langle n|u|n \rangle$ e $\langle n|p|n \rangle$. A polarização autoconsistente é obtida, através da determinação das raízes ζ_{ac} da equação $F(\zeta) = G(\zeta)$, colocando-se $\langle u \rangle / (a/2) = F(\zeta_{ac})$. Comparando as eqs. (2.24) e (2.30), segue-se que a temperatura crítica pode ser obtida através da solução da equação

$$f_1(\sigma_c) = 2\gamma \quad , \quad (2.32)$$

onde γ é o parâmetro quântico, eq. (1.21) e $\sigma_c = 12\gamma/\tau_c$.

Na figura (2.1) temos o gráfico da função $f_1(\alpha)$, onde se pode ver que f_1 é positiva e aumenta monotonicamente com σ , para $\sigma > 0$. Esta função se aproxima assintoticamente do limite superior $f_{1M\acute{A}X} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} f_1(\sigma)$, dado por $f_{1M\acute{A}X} = (15 - \pi^2)/12\pi^2$, obtido analiticamente da eq. (A.8). Esta quantidade determina o intervalo de valores de γ para os quais a transição de fase pode ocorrer. Em outras palavras, é somente para $\gamma < \gamma_s$, onde

$$\gamma_s = (15 - \pi^2)/24\pi^2 \quad (2.33)$$

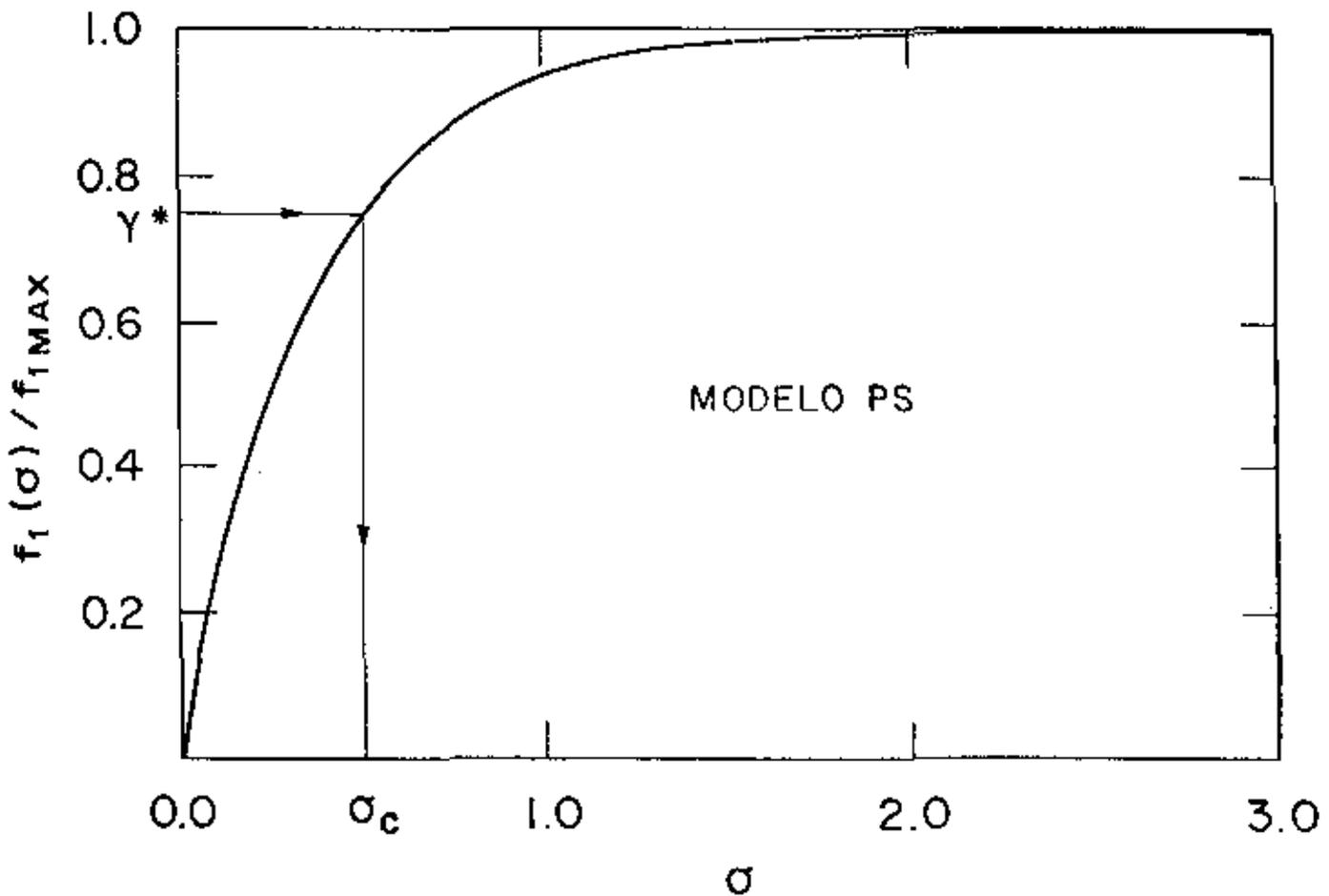


Fig. (2.1) Gráfico da função $f_1(\sigma)$ versus σ . Este gráfico dá o algoritmo para a determinação da dependência quântica da temperatura crítica, como explicado no texto. Na presente e subseqüente figuras PS significa modelo do poço de potencial local quadrado simples e PSM significa modelo do poço potencial local quadrado com "buraco" ou barreira.

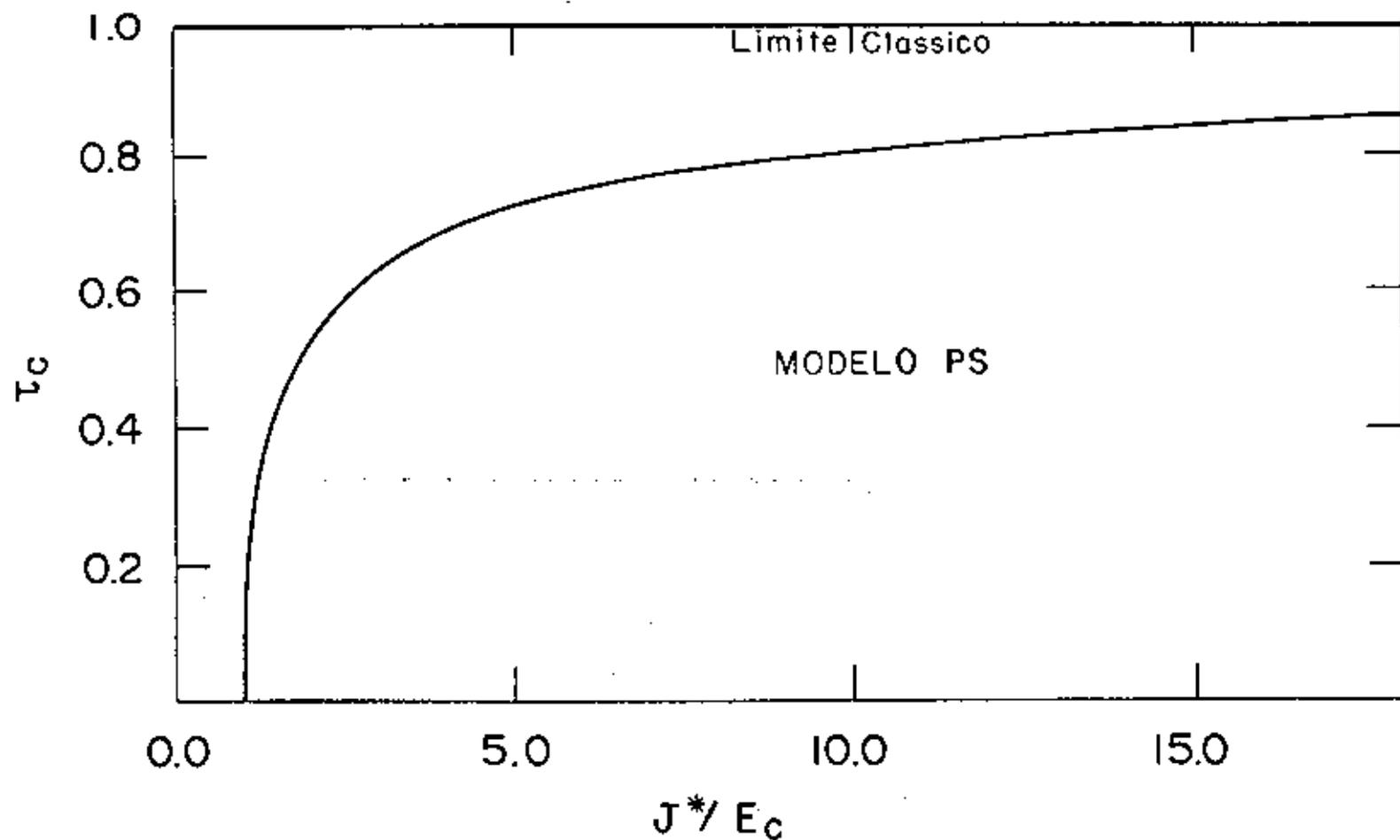


Fig. (2.2) Gráfico da temperatura crítica adimensional

$\tau_c = 12 \gamma_s K T_c / J^*$ versus J^*/E_c , onde $J^* = \gamma_s W$, para uma comparação com a fig. (5.2) da referencia 3.

$= 0.021659$, que existe uma e apenas uma raiz de $\sigma_c > 0$ da eq. (2.32) correspondendo a uma temperatura crítica bem definida. Notando que $\sigma_c = 12\gamma/\tau_c$, a solução da eq. (2.32) determina $\tau_c = T_c/T_c(C\ell)$ como uma função de $\gamma^* = \gamma/\gamma_S$, função esta que está representada na fig. (2.3). O limite clássico da eq. (1.15), correspondendo a $\tau_c \rightarrow 1$ para $\gamma^* \rightarrow 0$ é bem reproduzido. Também nota-se que o efeito quântico, $\gamma \neq 0$ no presente modelo, reduz a região de existência da fase ferroelétrica, um fato que é provavelmente independente do modelo, pois um comportamento similar é obtido por Tokunaga et al, Tsallis, etc. no modelo de pseudo spin. Na região $\gamma \approx \gamma_S$, a temperatura crítica T_c muda rapidamente com γ^* indo a zero em $\gamma^* = 1$, i.é., quando γ atinge o que podemos chamar valor de extinção γ_S , a fase ferroelétrica não é mais possível, um fato que também está presente no modelo de pseudo-spins.

A suscetibilidade dielétrica paralela χ , ao longo do eixo-C, pode também ser obtida para temperaturas arbitrárias $T > T_c$, observando que $E \neq 0$ de acordo com eq. (2.30), apenas translada $G(\zeta)$ para valores maiores de ζ . Da definição de suscetibilidade

$$\chi = \lim_{E \rightarrow 0} \left(\frac{dP}{dE} \right) \quad , \quad (2.34)$$

segue das eqs. (2.24) e (2.30) que a raiz autoconsistente para $E \neq 0$ é agora dada pela solução da equação

$$f_1(\sigma)\zeta + f_3(\sigma)\zeta^3 = 2\gamma(\zeta - \zeta_0) \quad , \quad (2.35)$$

que de acordo com a eq. (2.34) em primeira aproximação temos

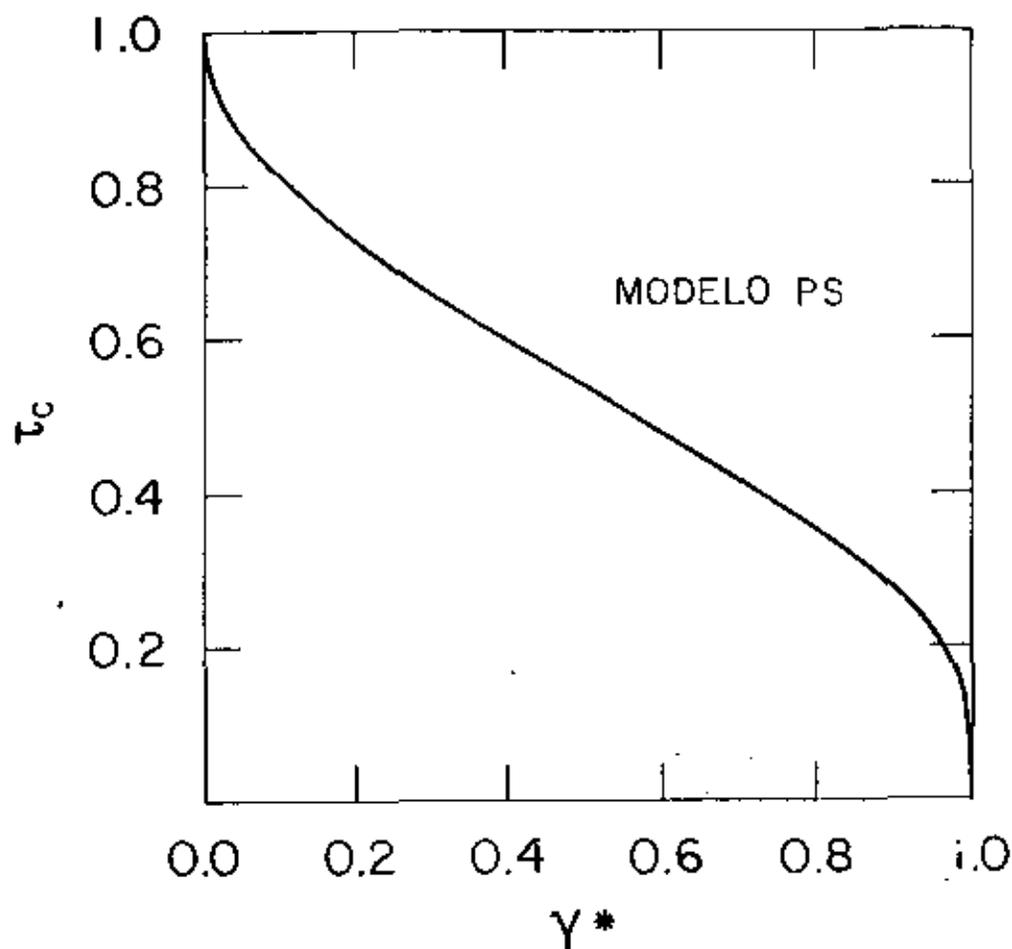


Fig. (2.3) Dependência quântica da temperatura crítica adimensional $\tau_c = T_c/T_c(\text{clássico})$. O parâmetro quântico γ^* no modelo PS corresponde a q no modelo PD - ver Tokunaga e Matsubara, fig. (6) - . Notar a forte dependência quântica do modelo PS nas proximidades da região clássica, $\gamma^* \ll 1$.

$$\zeta_{ac} = \frac{\zeta_0}{1 - f_1(\sigma)/2\gamma} \quad (2.36)$$

Substituindo agora ζ_{ac} na eq. (2.35), segue das eqs. (2.31) e (2.34) que

$$\chi = \frac{2Np_s^2}{E_c} \left[\frac{1}{f_1(\sigma)} - \frac{1}{f_1(\sigma_c)} \right] \quad (2.37)$$

onde σ está definido na eq. (2.27). Próximo do ponto crítico, i.é, para $|T - T_c| \ll T_c$, a quantidade $f_1(\sigma)$ pode ser expandida em série de potências de $(\sigma - \sigma_c)$ na forma

$$f_1(\sigma) \approx f_1(\sigma_c) + (\sigma - \sigma_c) f_1'(\sigma_c) + \dots$$

conduzindo ao resultado de que próximo de T_c temos

$$\chi = C_c / (T - T_c) \quad (2.38)$$

onde

$$C_c = C_f \tau_c^2 / 6f_1'(\sigma_c) \quad (2.39)$$

é a constante de Curie perto do ponto crítico e C_f é a constante definida na eq. (2.11). Notando que τ_c e σ_c são funções de γ^* , uma curva de C_c/C_f versus γ^* foi construída e o resultado é mostrado na figura (2.4).

Da eq. (2.37) é também possível obter o limite de altas temperaturas para a susceptibilidade, cujo resultado é o mesmo da eq. (2.10), como deveria ser.

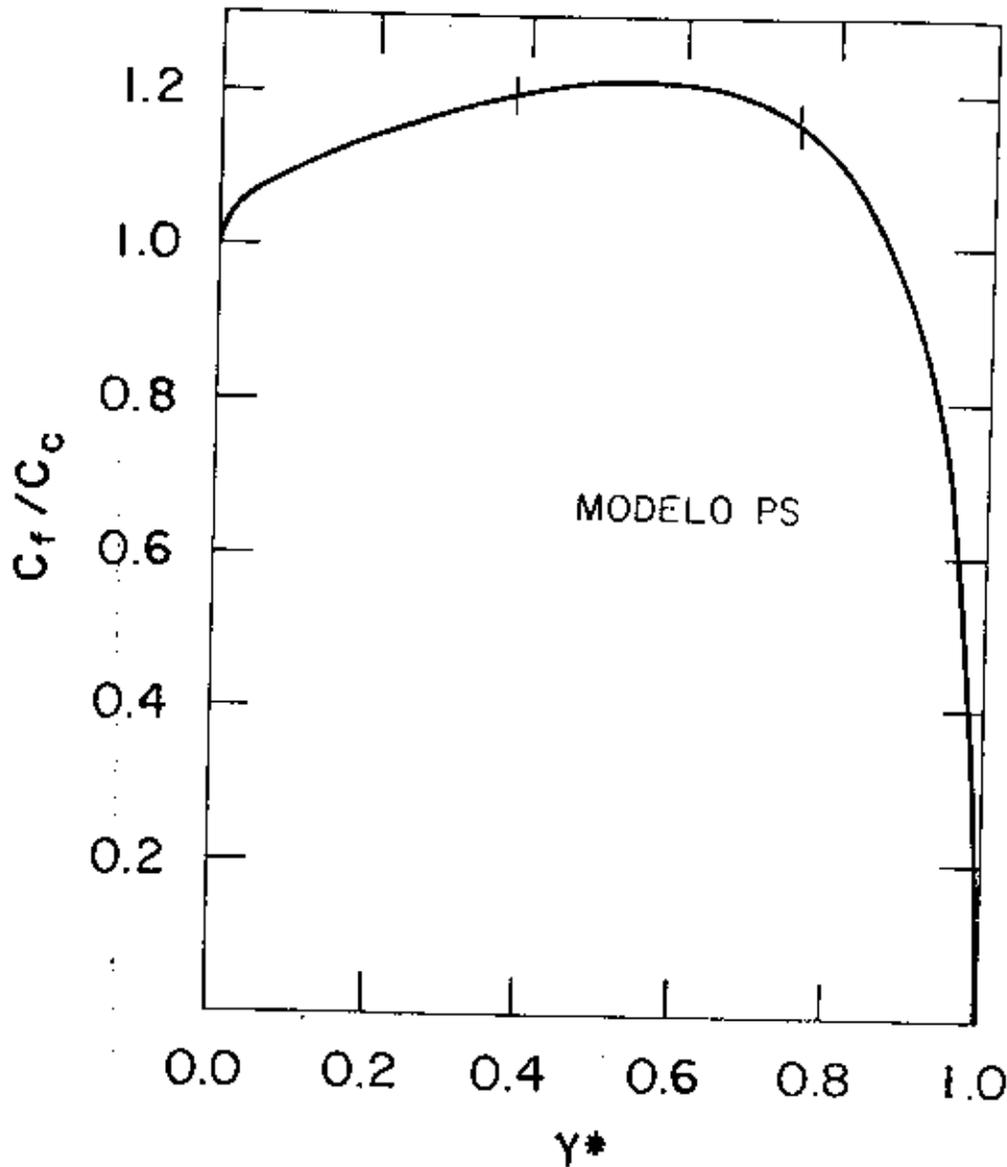


Fig. (2.4) Dependência isotópica da constante de Curie nas proximidades do ponto crítico. Notar que $C_c \rightarrow \infty$ quando $T_c \rightarrow 0$ para $\gamma^* \approx 1$; um fato que está presente também no modelo PD, fig. (2.7).

2.4. Polarização Elétrica Espontânea - Método Variacional

O cálculo do valor autoconsistente de $P(T)$, a polarização espontânea na fase ferroelétrica, para valores arbitrários da temperatura abaixo de T_c , e para valores arbitrários de $\gamma^* < 1$, é um trabalho possível mas somente através de extensos cálculos numéricos, mesmo na Aproximação do Campo molecular acima usada. Em vista desta dificuldade, a discussão será restringida a dependência da máxima polarização espontânea P_M , correspondendo ao valor da polarização a $T = 0^{\circ}\text{K}$, do parâmetro quântico γ^* .

O cálculo autoconsistente de P_M é bastante trabalhoso quando se faz uso das funções de Airy na eq. (2.12), mesmo a $T = 0^{\circ}\text{K}$, onde somente a energia do estado fundamental de H_L e a autofunção correspondente são requeridos, como será mostrado na secção (4.2). Por esta razão o uso de uma aproximação, o método variacional, torna-se conveniente. O resultado exato será mostrado no capítulo IV, secção (4.5).

A função de onda tentativa para o estado fundamental de H_L foi escolhida como sendo

$$\psi_0(u) = C e^{\delta\pi u/a} \cos(\pi u/a) \quad , \quad (2.40)$$

onde $\cos(\pi u/a)$ corresponde a função de onda simétrica do estado fundamental de H_0 na fase paraelétrica; δ é o parâmetro variacional e C é a constante de normalização.

A minimização da energia do estado fundamental

$$E_0(\delta) = \langle \psi_0 | H_L | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \quad (2.41)$$

1.é, $\partial E_0 / \partial \delta = 0$, pode ser escrita na forma (vide Apêndice B)

$$\alpha = \pi^3 \delta^3 / \left[\frac{1+3\delta^4}{(1+\delta^2)^2} - \frac{\pi^2 \delta^2}{\sinh^2(\pi\delta)} \right] \quad , \quad (2.42)$$

onde α é o mesmo da eq. (2.16) que no caso de campo nulo dá origem a

$$G = 2\gamma H(\delta) \quad , \quad (2.43)$$

como explicado na seção (2.3); $H(\delta)$ representa o lado direito da eq. (2.42) multiplicado por δ/π^2 . A segunda condição de autoconsistência é obtida calculando $\langle u \rangle = \langle \psi_0 | u | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$ em função de δ , através da eq. (2.30) e então fazendo

$F = \langle u \rangle / (a/2)$. Desta forma temos que (vide Apêndice B)

$$F = \frac{1}{\pi\delta} \left[\frac{\pi\delta}{\tanh(\pi\delta)} - \frac{1+3\delta^2}{1+\delta^2} \right] \quad . \quad (2.44)$$

O valor autoconsistente δ_{ac} de interesse, de acordo com a eq. (2.40), é a raiz da equação $F-G = 0$ que é diferente de zero. Do comportamento de $\alpha(\delta)$ e $F(\delta)$ para $\delta \ll 1$, foi obtido um estado polarizado, $\delta_{ac} \neq 0$, apenas para $\gamma < \gamma_{MAX}$, onde

$$\gamma_{MAX} = (\pi^2 - 6)^2 / 72\pi^2 \quad (2.45)$$

= 0.02107, um valor que difere menos de 3% do exato valor γ_S , como obtido na eq. (2.33). Esta proximidade dos valores numéricos de γ_{MAX} e γ_S , proporciona uma estimativa da precisão da escolha de $\psi_0(u)$, eq. (2.40). O valor exato de γ_{MAX} também será mostrado no Capítulo IV, seção 4.5, onde faremos o uso das funções

de Airy na determinação da curva exata de P_M versus γ^* . Retornando ao método variacional, para $\gamma > \gamma_{MAX}$ a única raiz possível é dada por $\delta_{ac} = 0$, correspondendo a $P_M = 0$, fato esse que fornece um argumento adicional de porque não pode haver um estado ferroelétrico para $\gamma > \gamma_{MAX}$.

Notando que $P_M = NZ^*e\langle u \rangle$ ou $P_M = N_{ps} F_{ac}$ onde p_s tem o mesmo significado da eq. (1.17); a determinação de P_M como uma função de $\gamma^* = \gamma/\gamma_{MAX}$ foi possível e cujo resultado está graficado na fig. (2.5).

O resultado apresentado na fig. (2.5), além do seu valor intrínseco, tem servido para monitorar os cálculos numéricos do Cap. IV, na determinação exata de P_M versus γ^* , bem como de T_c e C_c para $V_s(u)$ um potencial local com um fosso central, ver seção (4.5).

2.5. Modelo de Tokunaga e Matsubara - Pseudo Spin

A Hamiltoniana do modelo de pseudo-spins com tunelamento, eq. (1.20), modificada o termo $-\mu E \sum_j Z_j$, para a interação entre os dipolos elétricos e um campo elétrico E ao longo do eixo-c do cristal, foi tratada por Tokunaga e Matsubara (1966)⁽¹⁶⁾ no quadro da aproximação do Campo Médio. Como discutido na introdução, para o modelo simplificado, esta aproximação consiste em substituir a expressão $Z_j = \langle Z_j \rangle + \delta Z_j$ na eq. (1.20), e considerar todos os termos lineares nas flutuações de polarização δZ_j e desprezar os termos com produtos bilinear da forma $\delta Z_j \delta Z_j$, obtendo assim da eq. (1.20)

$$H_{ps} = -2\Omega_T \sum_{j=1}^N X_j - \mu E \sum_{j=1}^N Z_j + (1/2) N F \langle Z \rangle^2, \quad (2.36)$$

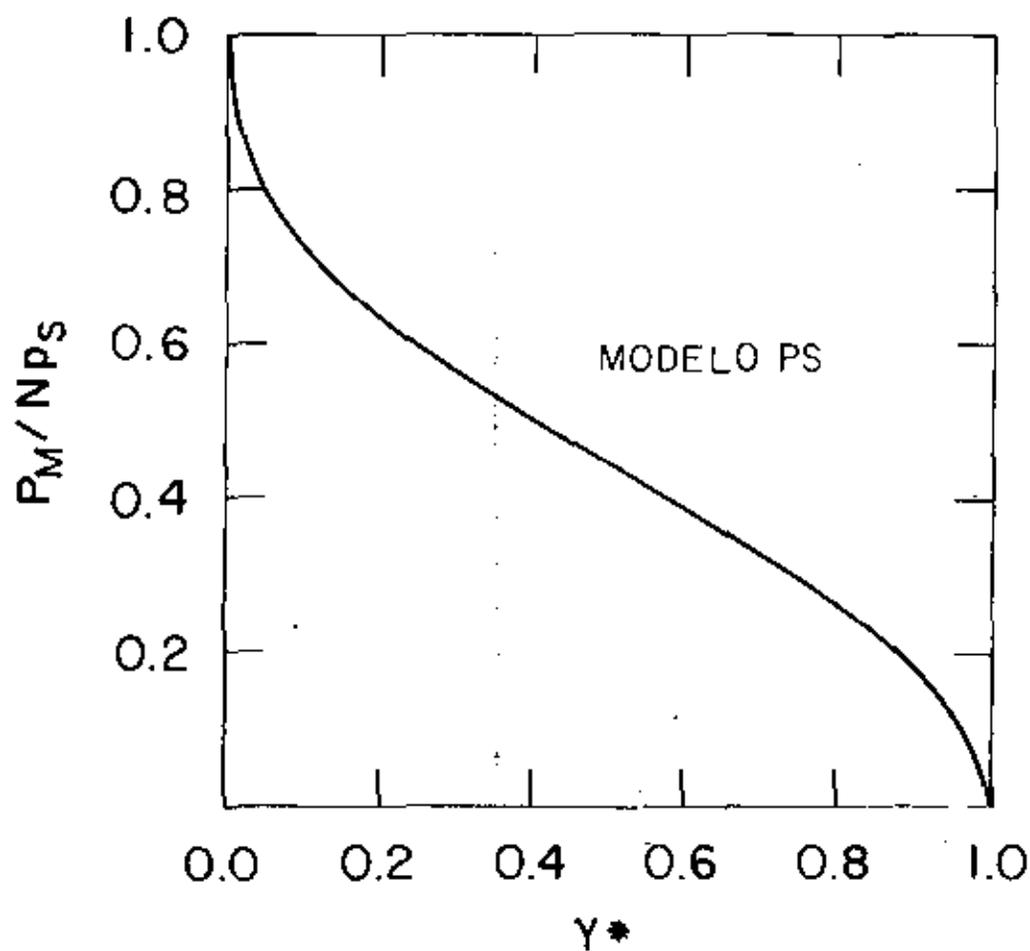


Fig. (2.5) Dependência de γ^* da polarização espontânea máxima, P_M , a temperatura de zero graus absoluto.

onde

$$\mu E^* = J \langle Z \rangle + \mu E \quad , \quad (2.47)$$

e

$$F = \sum_{j \neq 0} F_{0,j} \quad . \quad (2.48)$$

A Hamiltoniana local efetiva polarizada, é agora dada por

$$H_L(X, Z) = - 2\Omega_T X - \mu E^* Z \quad , \quad (2.49)$$

com μE^* contendo o termo de polarização conforme eq. (2.47).

A determinação de T_C , da susceptibilidade para elétrica e da constante de Curie próximo de T_C , requer a diagonalização da Hamiltoniana da eq. (2.49), i.é., pelo menos os seus auto-valores devem ser determinados, o que pode ser facilmente obtido se uma transformação do tipo Holstein-Primokof for realizada, correspondendo a uma rotação de um sistema de spins fictícios através de um ângulo θ , a saber

$$Z = S^Z \cos\theta - S^X \sin\theta \quad , \quad (2.50)$$

$$X = S^Z \sin\theta + S^X \cos\theta \quad ,$$

onde o ângulo de rotação θ é determinado pela condição de que o termo linear em S^X seja nulo. Desta maneira obtém-se

$$\cos\theta = \mu E^* / w \quad ; \quad \sin\theta = 2\Omega_T / w \quad , \quad (2.51)$$

$$w = \sqrt{(2\Omega_T)^2 + (\mu E^*)^2} \quad (2.52)$$

onde μE^* está definido na eq. (2.47), S^Z é o componente Z de nova coordenada de spin. Com esta transformação a eq. (2.49) torna-se

$$H_L = -wS^Z \quad , \quad (2.53)$$

com o resultado de que

$$\langle S^Z \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{w}{2KT} \right) \quad ,$$

e conseqüentemente

$$\langle Z \rangle = \frac{\mu E^*}{2w} \tanh \left(\frac{w}{2KT} \right) \quad . \quad (2.54)$$

A solução autoconsistente da eq. (2.54) (já que tanto E^* com w são funções explícitas de $\langle Z \rangle$) conduz como no modelo PS a uma transição de fase de segunda ordem de acordo com a classificação de Ehrenfest, com uma temperatura crítica dada por

$$(4\Omega/F) = \tanh (\Omega/KT_c) \quad , \quad (2.55)$$

onde Ω é a frequência de tunelamento e F tem o mesmo significado da eq. (2.48). O limite clássico para T_c correspondendo a $\Omega \ll F/4$ pode ser obtido da eq. (2.55) com o resultado

$$KT_c(C\ell) = KT_0 \equiv F/4 \quad . \quad (2.56)$$

Definindo o parâmetro adimensional $\tau_c \equiv T_c/T_0$ e $q \equiv 4\Omega/F$, a eq. (2.55) pode ser escrita na forma

$$\tau_c = q/\text{arc tanh } q \quad . \quad (2.57)$$

A polarização espontânea P a $T = 0K$, pode ser obtida da eq. (2.54), lembrando que para o modelo em questão cada unidade química tem dois protons "interagentes" com um momento de dipolo μ , portanto $P = 2N\mu\langle z \rangle$, com o resultado

$$P_M = N\mu(1-q^2)^{1/2} \quad . \quad (2.58)$$

A susceptibilidade dielétrica paralela acima de T_c , pode ser obtida da eq. (2.54) como sendo

$$\chi_z = (N\mu^2/2\Omega) / |\cotanh(\Omega/2KT) - \cotanh(\Omega/2KT_c)| \quad , \quad (2.59)$$

a qual, no limite $|T-T_c| \ll T_c$ tem o comportamento

$$\chi = C_c/(T-T_c) \quad , \quad (2.60)$$

onde

$$C_c/C_f = \sinh^2(q/\tau_c)/(q/\tau_c)^2 \quad , \quad (2.61)$$

e τ_c é determinado como uma função do parâmetro quântico q , conforme eq. (2.55); C_f aqui é a constante de Curie para dipolos clássicos, sendo dada por

$$C_f = N\mu^2/4K \quad . \quad (2.62)$$

No limite de altas temperaturas $T \gg T_C$, a susceptibilidade dielétrica paralela é dado por

$$\chi = C_f / (T - T_0) \quad , \quad (2.63)$$

com T_0 dado por $F/(4K)$.

Partindo destes resultados, foram construídos gráficos para a dependência de τ_C , C_C/C_f e P_M/N_M do parâmetro quântico q e os resultados são mostrados nas figs. (2.6), (2.7) e (2.8); comparar com os correspondentes nas figs. (2.3), (2.4) e (2.5).

2.6. Aplicação aos Pares KH_2PO_4 - KDP , RbH_2PO_4 - $RbDPO_4$ e $PbHPO_4$ - $PbDPO_4$

Comparando-se os resultados obtidos acima para o modelo do poço de potencial local quadrado (PS) apresentados nas figs. (2.3)-(2.5) com os correspondentes obtidos para o modelo de pseudo-spin com tunelamento através de uma barreira central, apresentados nas figs. (2.6)-(2.8), a similaridade dos resultados para os dois modelos se tornam claras. Tal similaridade é maior na região onde os efeitos quânticos são mais pronunciados, alto limite quântico, correspondendo a $\gamma^* \lesssim 1$ ou $q \lesssim 1$, onde T_C , C_C e P_M tornam-se funções que variam rapidamente com os parâmetros quânticos. Diferenças qualitativas menores, não essenciais ocorrem na região intermediária e próxima da região clássica, $\gamma^* \approx 0$.

Os nossos resultados para o modelo PS mais a incerteza nos dados experimentais fazem impossível, pelo menos até o momento, a opção por um dos modelos acima analisados, como mostraremos a seguir, através da obtenção dos valores

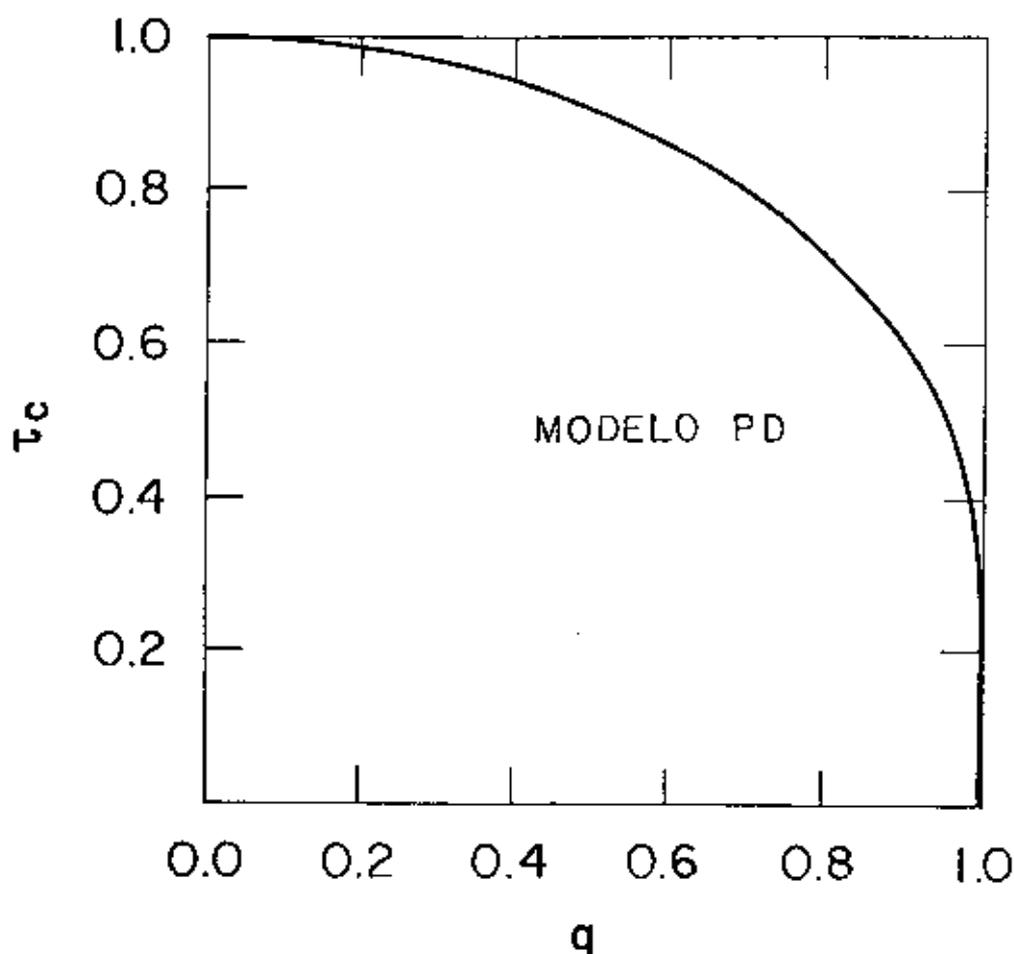


Fig. (2.6) Dependência quântica da temperatura crítica adimensional $\tau_c = T_c/T_c(\text{clássico})$. Notar que o parâmetro quântico $q = 4\Omega/F$ vai a zero no limite clássico $\hbar \rightarrow 0$. Na presente e subsequentes figuras do Capítulo II, PD significa Poço de Potencial local com dois mínimos ou poço duplo.

permitidos para as quantidades T_o , C_f , N_{ps} para os dois modelos quando hipóteses simples e razoáveis são igualmente aplicadas aos dois modelos.

A. Parâmetros Adimensionais Relevantes

Inicialmente construímos uma tabela contendo dados experimentais para a temperatura crítica, constante de Curie por unidade de volume perto do ponto crítico e a máxima polarização elétrica espontânea por unidade de volume para os pares $KH_2PO_4-KD_2PO_4$, $RbH_2PO_4-RbD_2PO_4$ e $PbHPO_4-PbDPO_4$; os valores numéricos estão listados na forma da tabela I abaixo

TABELA I

	T_C (°K)	\bar{C}_C (°K)	P_M (mCoul/cm ²)	$T_C(D)/T_C(H)$
KH_2PO_4	122.5	233	5.10	1.82
KD_2PO_4	223	326	6.21	
RbH_2PO_4	147.0	239	5.3	1.48
RbD_2PO_4	218	302	6.3	
$PbHPO_4$	310	221	\sim 1.8	1.46
$PbDPO_4$	452	234	\sim 2.0	

Por motivo de clareza, nas seções (2.6A) e (2.6B) apresentaremos o algoritmo utilizado para a determinação dos parâmetros do modelo PS e PD para o par $KH_2PO_4-KD_2PO_4$, e na seção (2.6c) apresentamos sucintamente a obtenção dos mesmos parâmetros para os pares $RbH_2PO_4-RbD_2PO_4$ e $PbHPO_4-PbDPO_4$.

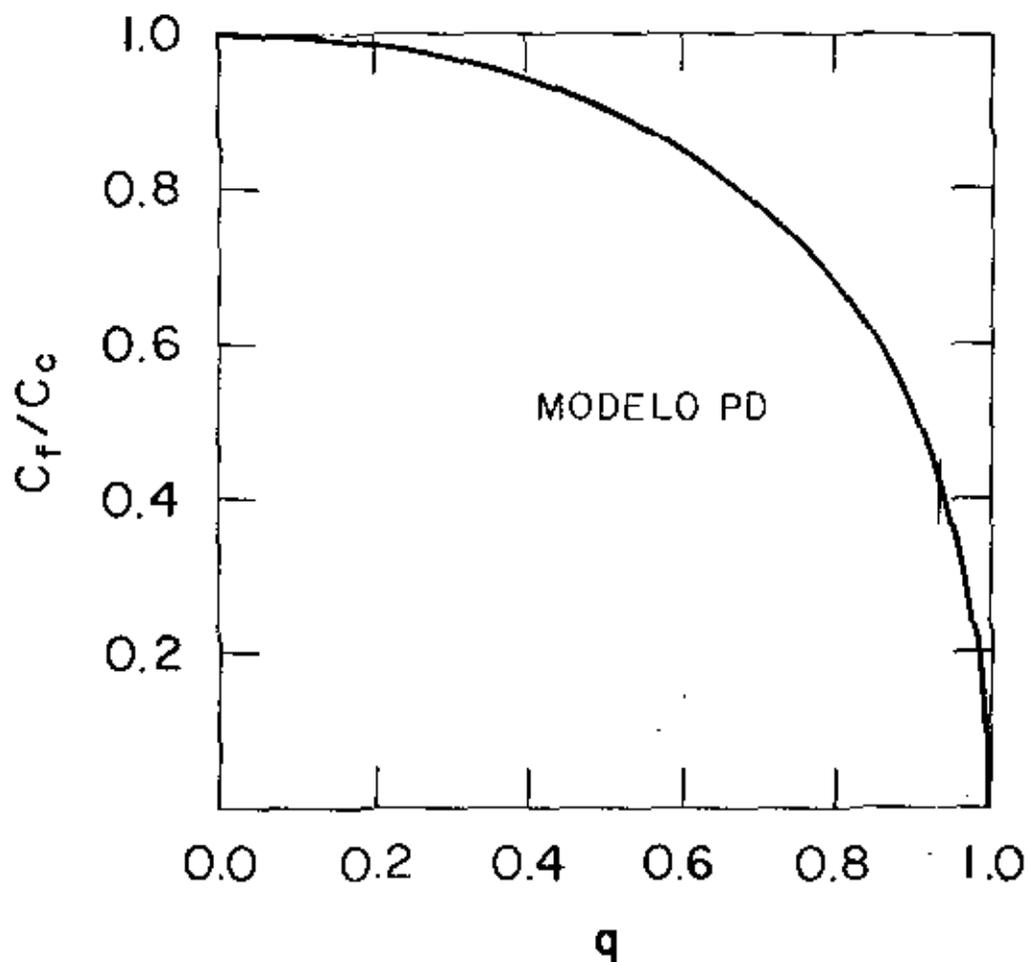


Fig. (2.7) Dependência quântica da Constante de Curie próxima do ponto crítico.

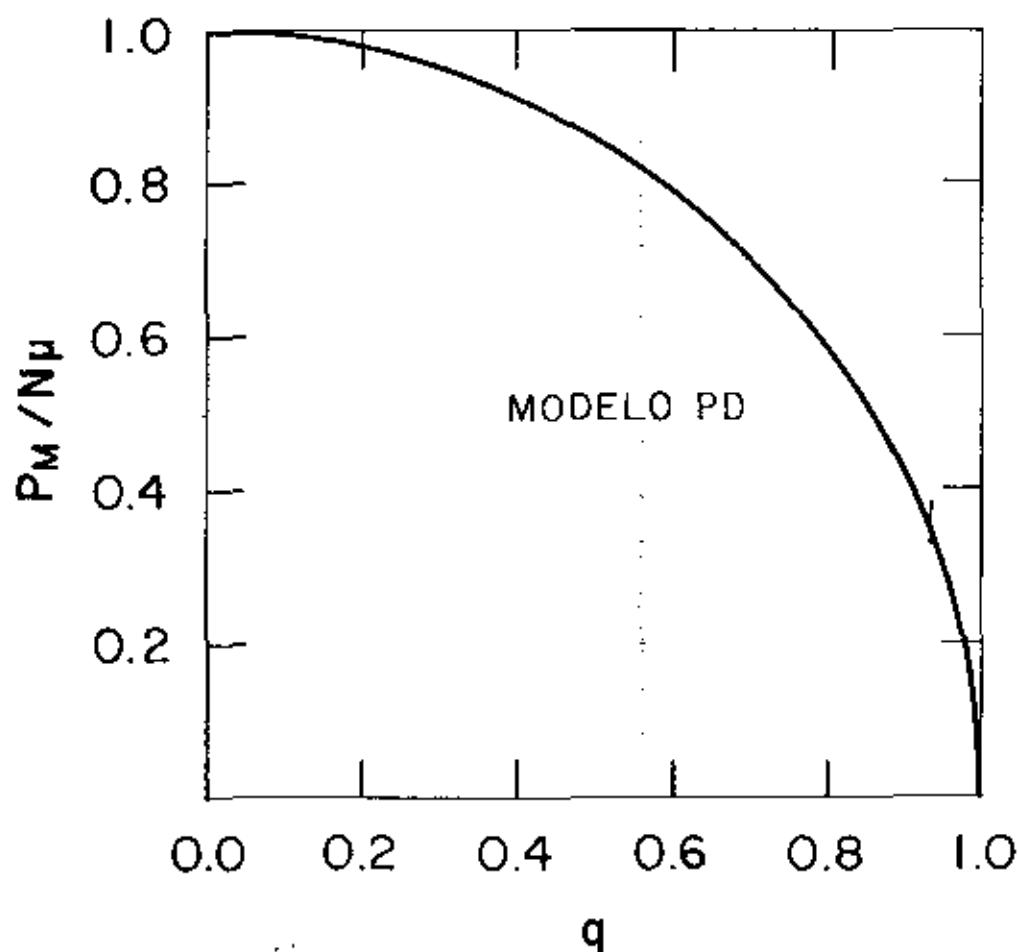


Fig. (2.8) Dependência quântica da polarização espontânea máxima P_M no modelo PD. Comparando com a fig. (2.5) pode ser observado o comportamento diferente nas regiões intermediária e clássica.

Usando a eq. (2.32), o algoritmo que determina τ_c versus γ^* - fig. (2.3), e supondo que $\gamma^*(H)/\gamma^*(D) = 2$, o que se obtém de $m(D)/m(H) = 2$, $a(H) = a(D)$ e $J(H) = J(D)$, a razão

$$\tau_c(D)/\tau_c(H) = T_c(D)/T_c(H) = 1.82 \quad (2.64)$$

permite a obtenção dos valores apropriados de γ^* para H e D com os resultados

$$\gamma^*(H) = 0.86 \quad (2.65)$$

$$\gamma^*(D) = 0.43 \quad (2.66)$$

O uso destes valores no algoritmo que determina C_c versus γ^* , resulta em

$$C_c(H)/C_f = 0.97 \quad (2.67)$$

$$C_c(D)/C_f = 0.83 \quad (2.68)$$

e conseqüentemente se, na eq. (2.11), assumirmos que C_f é o mesmo para H e D temos

$$C_c(D)/C_c(H) = 0.86 \quad (2.69)$$

De maneira análoga, usando as eqs. (2.65) e (2.66), da fig. (2.5) obtém-se

$$P_M(H)/Np_s = 0.22 \quad (2.70)$$

$$P_M(D)/Np_S = 0.48 \quad , \quad (2.71)$$

$$P_M(H)/P_M(D) = 0.46 \quad , \quad (2.72)$$

onde supôs-se que $P_S (=Z^* e a/2)$ independente do isótopo.

Procedendo de forma análoga para com o modelo de tunelamento, agora supondo $F(H) = F(D)$, nota-se que neste modelo existem dois parâmetros quânticos independentes q_H e

$$q_D = pq_H \quad (2.73)$$

Esta relação define o parâmetro p .

Usando agora a eq. (2.57) e a condição da eq. (2.64), obtêm-se através da substituição que q_D através da eq. (2.73) a relação

$$1.82 \operatorname{arctanh} pq_H = p \operatorname{arctanh} q_H \quad , \quad (2.74)$$

que determina uma curva para os valores de q_H em função de p (ver fig. (2.9)), que permitem reproduzir a razão observada para as temperaturas críticas experimentais.

Como τ_c na eq. (2.61) é uma função de q , a substituição do parâmetro quântico q por $q_H(p)$ que são consistentes com a eq. (2.74), nesta equação, conduz à curva $C_f/C_c(H)$ que está desenhada na fig. (2.10).

De maneira similar, se na eq. (2.61) q for substituído por $q_D = pq_H(p)$. obtêm-se uma curva de $C_f/C_c(D)$ versus p , cujo resultado é o apresentado na fig. (2.11).

Partindo agora dos resultados apresentados nas figs. (2.10) e (2.11), obtêm-se uma terceira curva que repre-

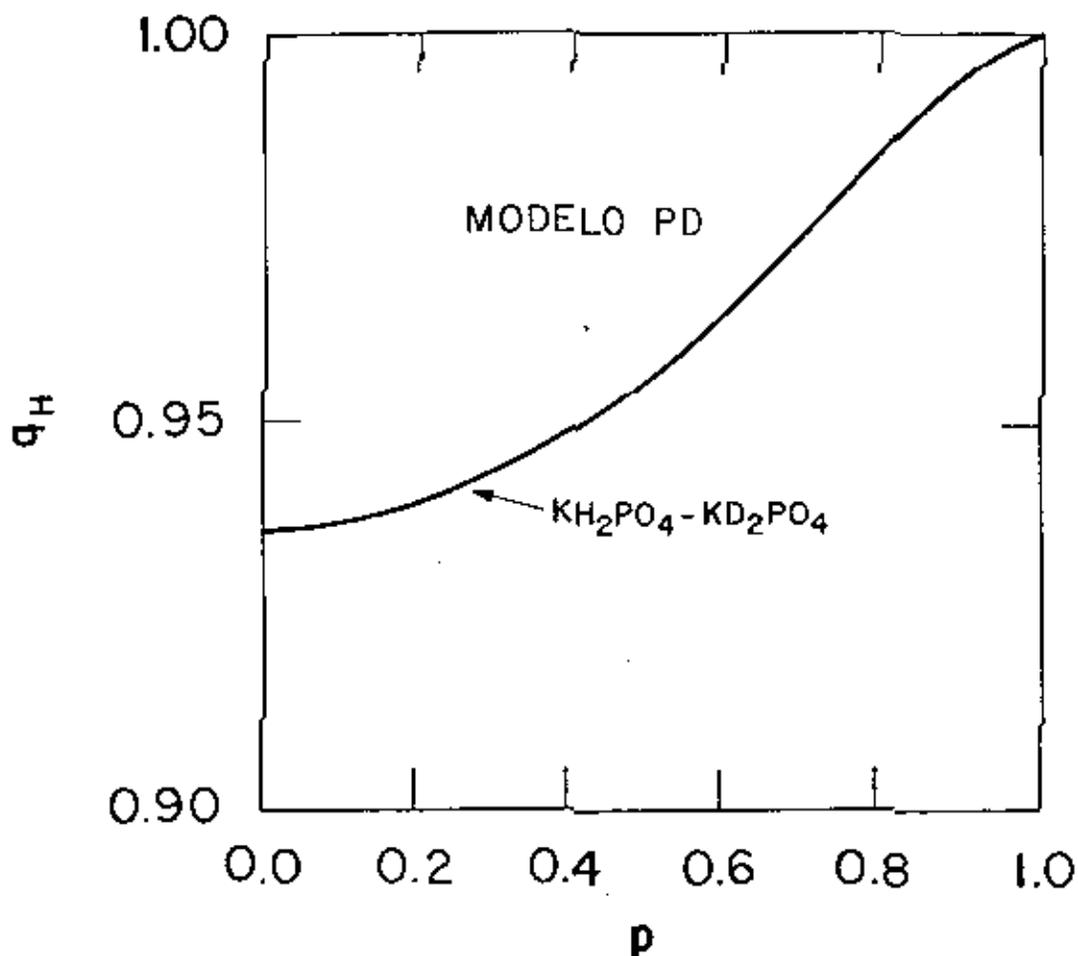


Fig. (2.9) Valores possíveis do parâmetro quântico q_H requerido para reproduzir a razão experimental $T_c(D)/T_c(H)$ para o KDP-DKDP.

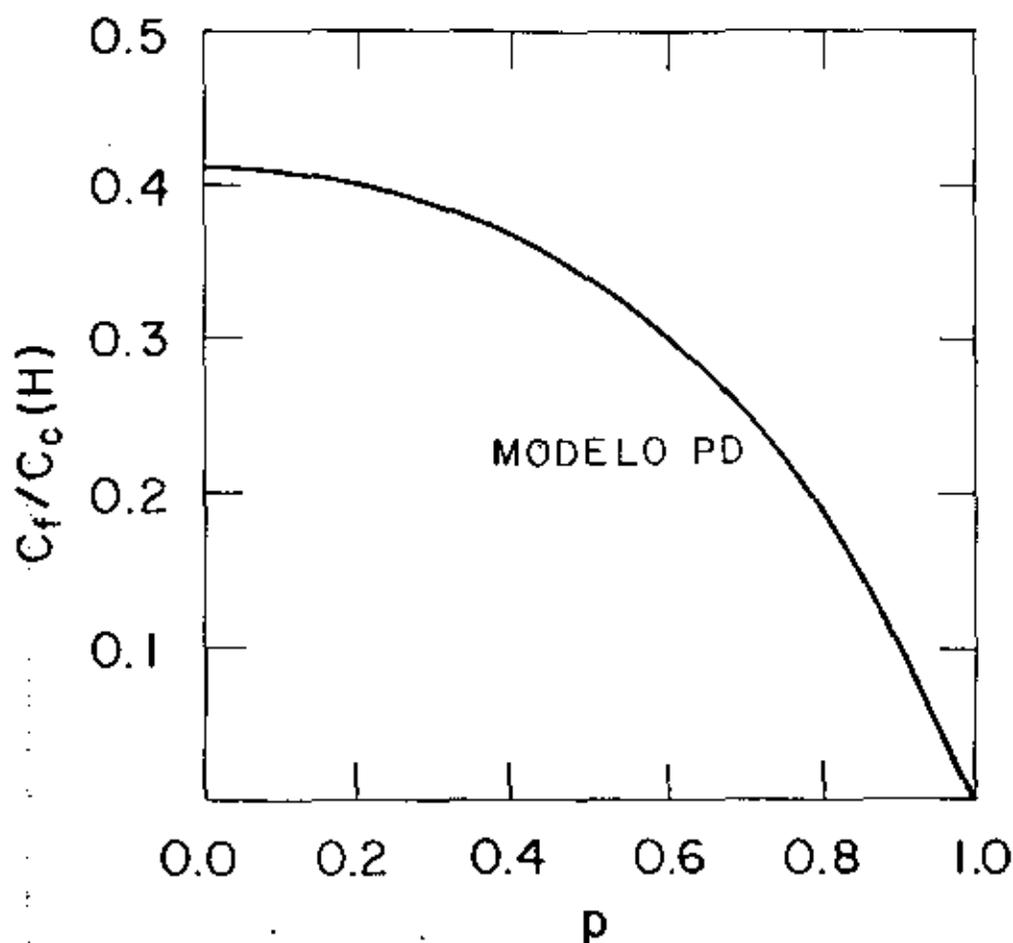


Fig. (2.10) Valores possíveis da Constante de Curie próxima do ponto crítico para o KDP consistentes com o valor experimental de $T_c(D)/T_c(H)$.

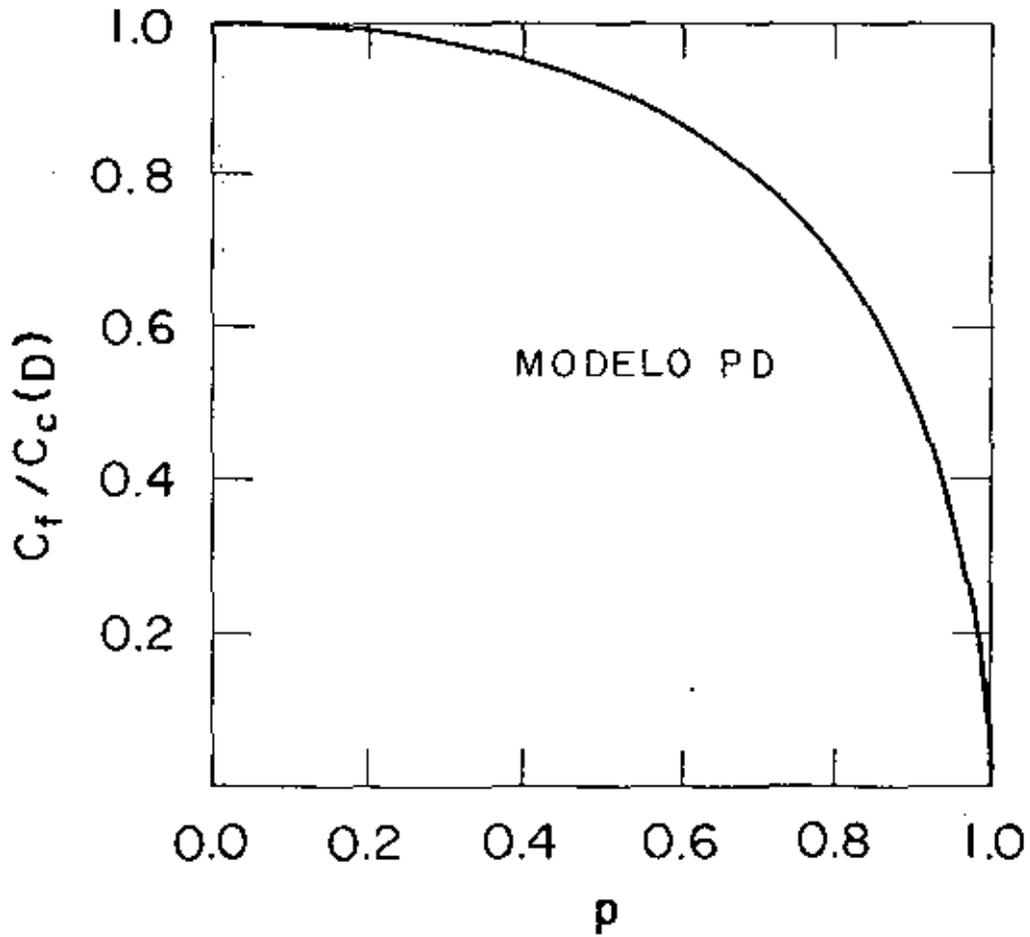


Fig. (2.11) O mesmo da fig. (2.10) para o DKDP.

senta $C_c(D)/C_c(H)$ versus $p = \Omega(D)/\Omega(H)$ em consistência com a razão das temperaturas críticas experimentais.

Através deste procedimento, usando agora a eq. (2.58), obtemos $P_M(H)$, $P_M(D)$ como função de p , bem como a razão $P_M(H)/P_M(D)$ versus p , consistente com a razão das temperaturas críticas, isto é, consistentes com $T_c(D)/T_c(H)^{\text{exp}}$. Os resultados são apresentados nas figs. (2.13), (2.14) e (2.15) respectivamente.

Nota-se nas figs. (2.12) e (2.15) que os maiores valores para $C_c(D)/C_c(H)$ e $P_M(H)/P_M(D)$ são respectivamente 0.41 e 0.35, ambos ocorrendo a $p = 0$.

A situação é sumarizada na tabela II, onde modelo PS significa modelo do Poço-Quadrado simples e cujos valores numéricos são obtidos das eqs. (2.69) e (2.72), e modelo PD significa modelo de tunelamento quântico num poço de potencial duplo⁽¹⁶⁾.

TABELA II

	$C_c(D)/C_c(H)$	$P_M(H)/P_M(D)$
EXP.	1.40	0.82
Modelo PS	0.86	0.46
Modelo PD	≤ 0.41	≤ 0.35
NOVAKOVIC ⁽⁷⁾	---	0.43

Na tabela II acima, podemos notar que os resultados do modelo PD não são melhores do que aqueles apresentados pelo modelo PS, mesmo dispondo de um parâmetro ajustável p , a

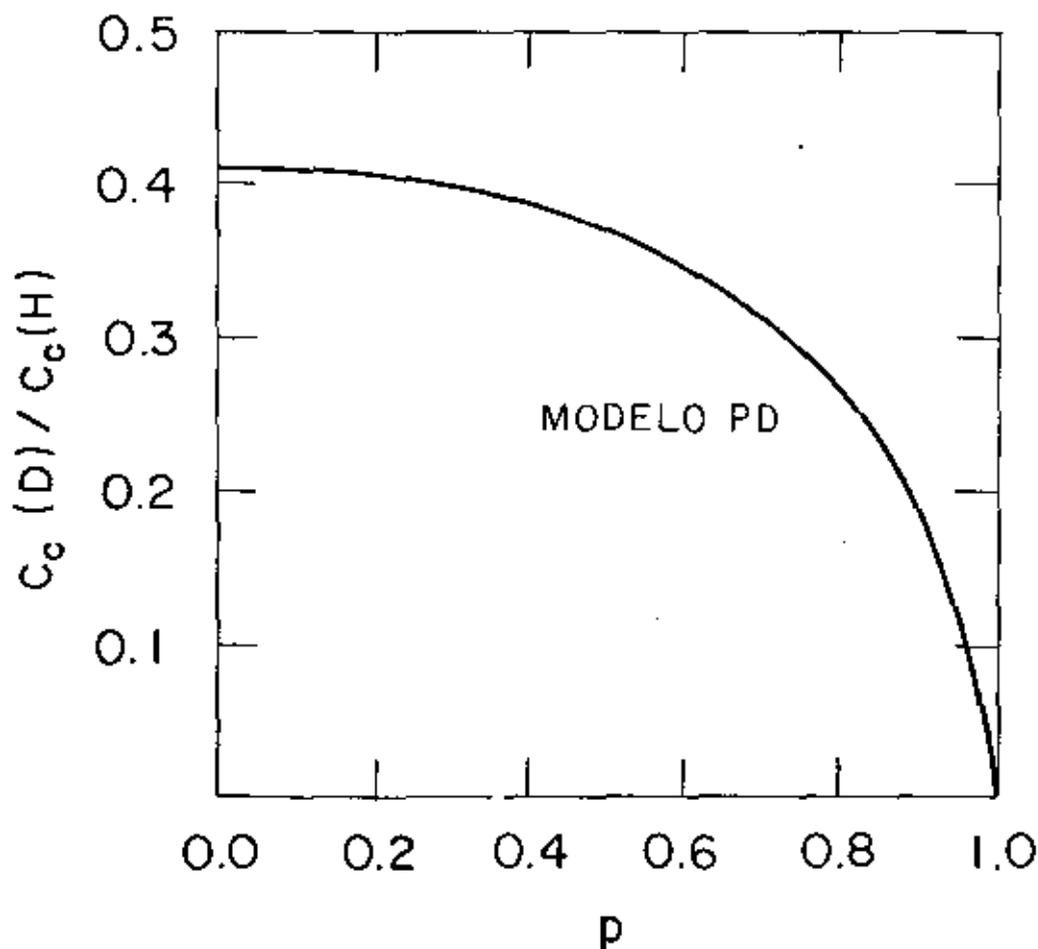


Fig. (2.12) Valores possíveis da razão $C_c(D)/C_c(H)$ consistentes com o valor experimental da razão $T_c(D)/T_c(H)$ para o par KDP-DKDP.

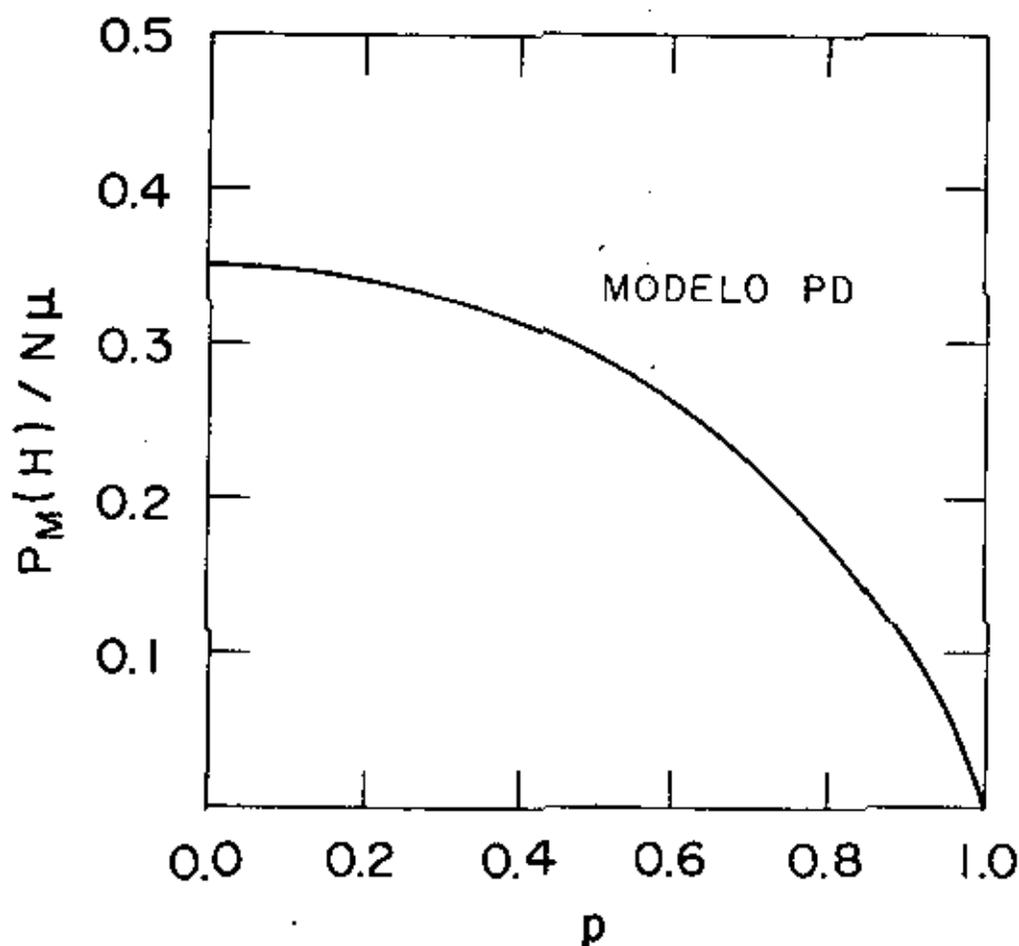


Fig. (2.13) Valores permitidos da polarização espontânea máxima P_M do KDP, consistentes com o valor experimental da razão $T_c(D)/T_c(H)$.

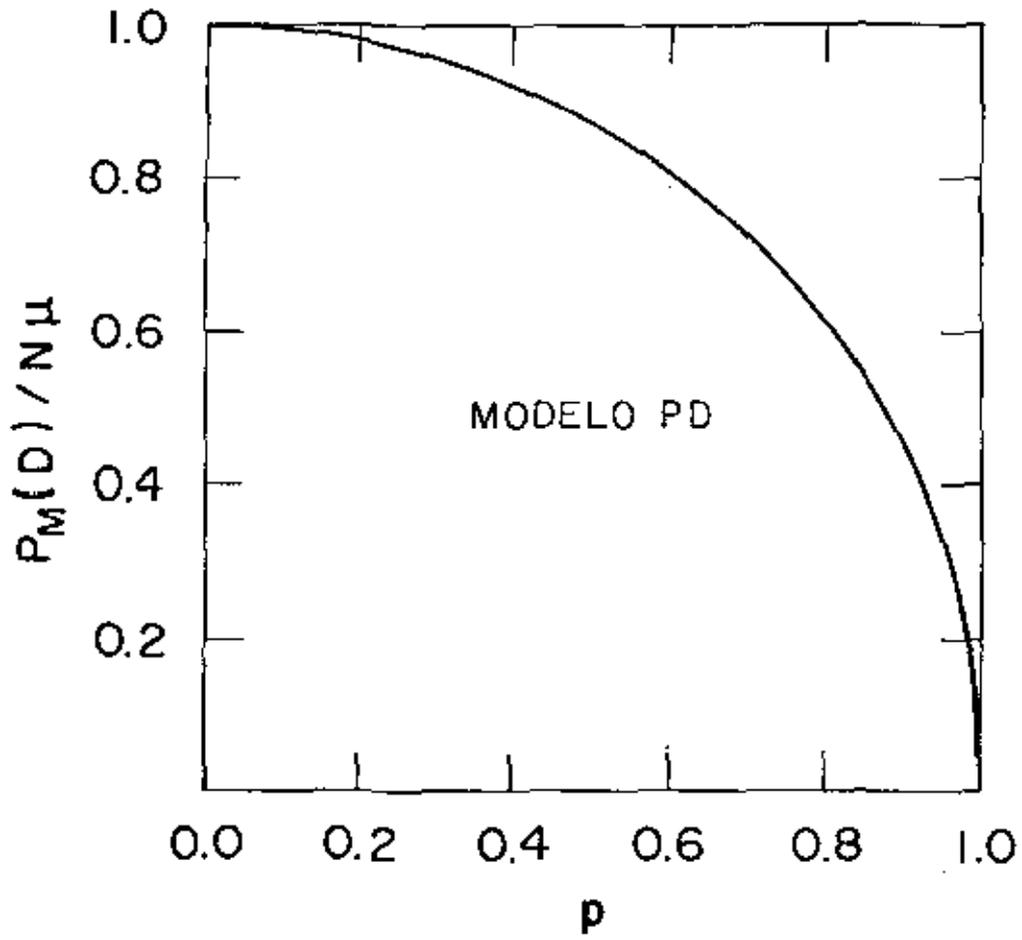


Fig. (2.14) O mesmo da fig. (2.13) para o DKDP.

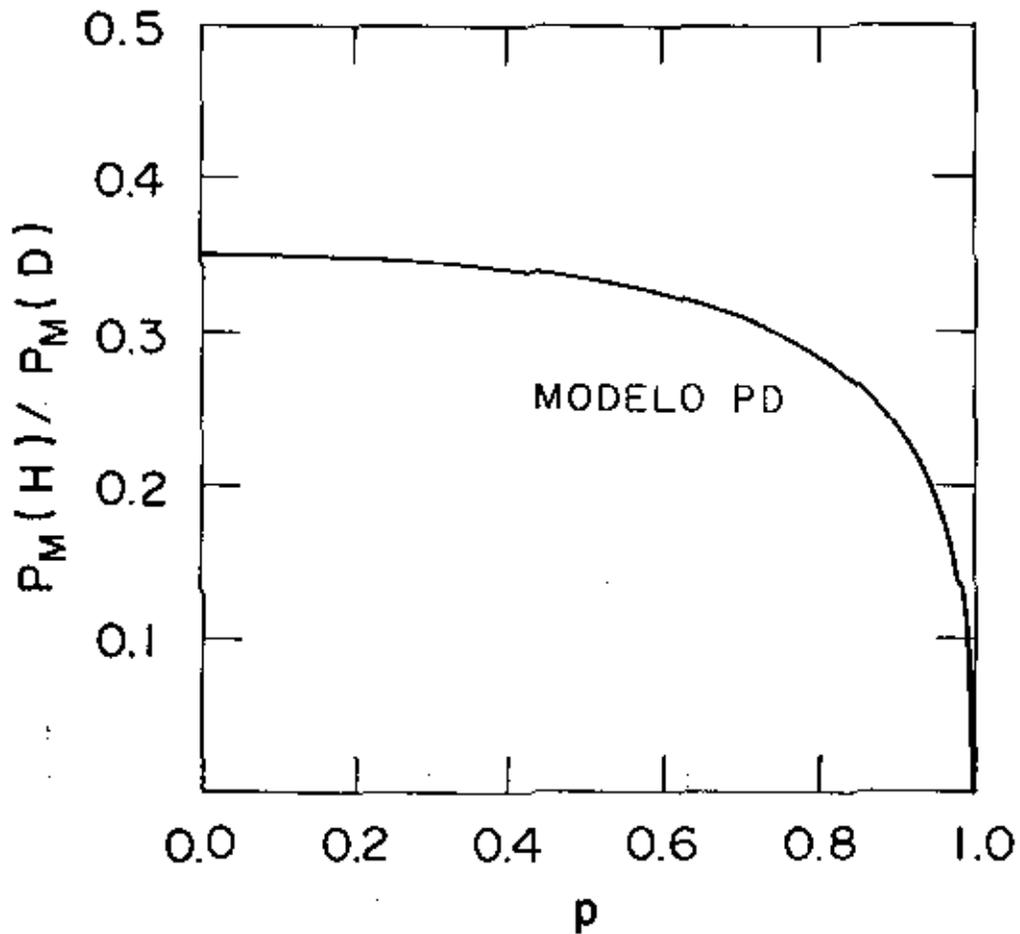


Fig. (2.15) valores permitidos da razão das polarizações máximas $P_M(D)/P_M(H)$ consistentes com o valor experimental da razão $T_C(D)/T_C(H)$ para o KDP-DKDP.

mais que o modelo PS. Também notamos que quantitativamente os dois modelos são falhos. Uma discussão que pode ser iniciada agora no sentido de minimizar as discrepâncias dos valores teóricos de C_c e P_M com os correspondentes experimentais poderá ser feita em base do modelo PS, iniciando por definir um parâmetro extra $p = \gamma^*(D)/\gamma^*(A)$, assumindo que $V_s(u)$ do deutério possa ser diferente daquele do hidrogênio.

B. Valor das Quantidades Físicas do Modelo

Como visto nas seções 2.3, 2.4 e 2.5 a temperatura crítica, a constante de Curie perto do ponto crítico e o máximo valor alcançado pela polarização espontânea são medidos em termos das quantidades T_0 ($= W/12K$), \bar{C}_f ($= \bar{N}p_s^2/3K$) e $\bar{N}p_s$ ($= \bar{N}z*ea/2$), respectivamente para o modelo PS. Para o modelo PD, p_s deve ser substituído por μ . \bar{N} significa o número de dipolos ou moléculas por unidade de volume. Como $p = 0$ foi a melhor escolha encontrada para o modelo PD, correspondendo a $q_D = 0$ ($q_D = pq_H$), torna-se conveniente para efeito de comparação entre os modelos PD e PS, usar os valores de $T_c(D)$ e $\bar{C}_c(D)$, em vez das quantidades correspondentes para o KH_2PO_4 para os dois modelos. Assim inicialmente construímos a tabela III, onde os valores para o modelo PD, corresponde ao limite clássico ($q_D = 0$) enquanto que para o modelo PS, o valor de $\tau_c(D)$ foi obtido da fig. (2.3), para $\gamma^*(D) = 0.43$, as demais quantidades adimensionais para o modelo PS na tabela III vem das eqs. (2.68) e (2.71) respectivamente.

TABELA III

	$\tau_c(D)$	$C_c(D)/C_f$	$P_M(D)/N$
PS	$\tau_c(\gamma^*)=0.58$	0.83	0.48 p_s
PD	$\tau_c(q_D)=1.00$	1.00	1.00 μ

Usando os valores experimentais de $T_c(D)$ e $C_c(D)$ e os valores apresentados nas segunda e terceira colunas da tabela III, obtivemos

$$T_o(PS) = 387^\circ K \quad e \quad \bar{C}_f(PS) = 395^\circ K ,$$

bem como

$$T_o(PD) = 223^\circ K \quad e \quad \bar{C}_f(PD) = 326^\circ K ,$$

os quais são apresentados na tabela IV abaixo.

A determinação de p_s , μ e $P_M(D)$ foi feita supondo que a interação hidrogênio-hidrogênio é de natureza dipolar nos dois modelos, e lembrando que no limite clássico (seção (2.2)) para ambos os casos corresponde a um caráter dipolo-dipolo, onde a temperatura crítica, tornando igual a $T_o = W/12K$ ou $T_o = F/4K$ nos modelos PS e PD respectivamente. A quantidade KT_o define a escala de energia para o problema nos dois modelos.

Assim, no quadro da interação dipolar e do modelo do poço quadrado simples, a energia W pode ser escrita na forma (apêndice C, eq. C-4)

$$W = 8 \sum_{j \neq 0} p_s^2 (3 \cos^2 \theta_j - 1) / r_{oj}^3 \quad , \quad (2.75)$$

onde θ_j é o ângulo polar de $\vec{r}_{i,j}$ em relação ao eixo-c do cristal, $\vec{r}_{o,j}$ é a posição de equilíbrio do centro da molécula j.

Agora substituindo a eq. (2.75) na eq. (2.9) obtemos

$$KT_o(PS) = f \bar{N} p_s^2 \quad (2.76)$$

onde \bar{N} é o número de dipolos por unidade de volume e f é um parâmetro adimensional dependente da estrutura (ver apêndice C). Lembrando ainda que

$$\bar{C}_f(PS) = \bar{N} p_s^2 / 3K \quad , \quad (2.77)$$

a utilização do valor experimental de \bar{N} ($= 4/V_c$) obtido por técnicas de raio-X, através dos dados de V_c , onde V_c é o volume da célula unitária e também dos valores numéricos acima obtidos para T_o e \bar{C}_f , os seguintes valores para p_s e f são através das eqs. (2.76) e (2.77) encontrados:

$$f = 0.33 \quad \text{e} \quad p_s = 0.82 \text{ (eÅ)} \quad .$$

Para o modelo de pseudo-spin (PD), fazendo a correspondência entre a notação da seção (2.5) com a de Tokunaga e Matsubara⁽¹⁶⁾ temos $KT_o = F/4 = J(TM)/4$ e notando que τ_c da eq. (2.47), corresponde no trabalho de Blinc⁽¹⁴⁾

$$2z(\alpha) = KT_c / f \bar{N} \tau_c^2 \quad ,$$

obtemos

$$KT_0(\text{PD}) = f\bar{N} \mu^2 \quad . \quad (2.78)$$

A equação correspondente para \bar{C}_f é

$$\bar{C}_f(\text{PD}) = \bar{N} \mu^2 / K \quad . \quad (2.79)$$

Usando as eqs. (2.78) e (2.79) bem como os resultados acima determinados para $T_0(\text{PD})$ e $\bar{C}_f(\text{PD})$ obtemos para f do modelo PD e μ os respectivamente valores 0.68 e 0.43, os quais estão listados na tabela IV abaixo; portanto um μ diferente de p_s do modelo PS.

TABELA IV

	$T_0(^{\circ}\text{K})$	$\bar{C}_f(^{\circ}\text{K})$	$(e\text{\AA})$	f	$\bar{P}_M^{(D)}$ calculado ($\mu\text{coul}/\text{cm}^2$)
PS	387	395	$p_s = 0.82$	0.33	6.6
PD	223	326	$\mu = 0.43$	0.68	7.2

Das eqs. (1.23) e (2.9), que definem respectivamente γ^* e T_0 , obtemos

$$E_c(H) = 12 \gamma_s \gamma^*(H) K T_0 \quad ,$$

que com os valores de $\gamma^*(H) = 0.86$ da eq. (2.65) e $T_0 = 387^{\circ}\text{K}$ da tabela IV, $\gamma_s = 0.0216$ da eq. (2.33), resulta

$$E_c(H) = 7.4 \text{ meV} \quad . \quad (2.80)$$

O valor acima difere daquele dado por Pirenne⁽⁵⁴⁾ (6.8 meV) somente pelo fato de termos usado um valor mais recente para $T_c(D)$. Da definição de E_c , eq. (1.15), obtemos para a largura a do poço de potencial quadrado local o valor

$$a = 1.66\text{\AA} \quad (2.81)$$

que é comparável com a distância experimentalmente conhecida⁽²⁷⁾ entre os dois oxigênios de uma ligação hidrogênica KH_2PO_4 , i.e., comparável à

$$D(\text{O-O}) - 2r_{\text{O}} \approx (2.50 - 1.32)\text{\AA} = 1.18\text{\AA} \quad ,$$

onde $D(\text{O-O})$ é a distância entre a posição de equilíbrio dos dois oxigênios da ligação, cujo valor experimental é o dado por Bacon e Pease⁽²⁷⁾, e r_{O} é o raio de covalência para o oxigênio na forma obtida numa monografia de Speakman⁽³¹⁾.

Da definição de $p_s = Z^*ea/2$, usando o valor estimado de a , eq. (2.81), e o valor de p_s listado na tabela IV, estimamos para Z^* o valor

$$Z^* = 0.99 \quad ,$$

um resultado favorável à hipótese de que o fundo do poço de potencial local efetivo pode ser completamente achatado, como é o caso do poço quadrado simples.

C. Parâmetros Adimensionais Relevantes e Valor das Quantidades Físicas do Modelo Para os Pares RbH_2PO_4 - RbD_2PO_4 e PbHPO_4 - PbDPO_4

Procedendo de maneira análoga aquela do par KH_2PO_4 - KD_2PO_4 para os pares RbH_2PO_4 - RbD_2PO_4 e PbHPO_4 - PbDPO_4 , os dados da tabela I nos conduziram às seguintes razões adimensionais (tabela V):

TABELA V

	Modelos/ Exp	$\frac{T_c(D)}{T_c(H)}$	$C_c(D)/C_c(H)$	$P_M(D)/P_M(H)$	γ^*	g
RbH_2PO_4	PS	1.48	1.01	0.63	0.66	0.85
RbD_2PO_4	PD		≤ 0.63	≤ 0.53	0.33	0.0
	Exp.		1.26	0.84	-	-
PbHPO_4	PS	1.46	1.01	0.64	0.68	0.84
PbDPO_4	PD		≤ 0.64	≤ 0.64	0.34	0.0
	Exp.		1.06	0.92	-	-

Aqui na tabela V, como na tabela II, os resultados do modelo PD não são melhores que aqueles do modelo PS.

A tabela VI, obtida de forma análoga a tabela VI para o par KH_2PO_4 - KD_2PO_4 é construída para os pares acima mencionados, com o resultado

TABELA VI

		$T_c(D)/T_c$	$\bar{c}_c(D)/\bar{c}_f$	$\bar{P}_M(D)/\bar{N}$
Par RbH_2PO_4 RbD_2PO_4	PS	0.64	0.85	0.55 p_s
	PD	1.00	1.00	1.0 μ
Par $PbHPO_4$ $PbDPO_4$	PS	0.63	0.84	0.54 p_s
	PD	1.00	1.00	1.0 μ

Utilizando os valores experimentais da tabela ACA MONOGRAFIC (1963) ⁽⁵⁵⁾, para V_c , volume da célula unitária, para os dois pares em consideração, na obtenção de \bar{N} que é dado por $4/V_c$ e $2/V_c$ respectivamente para os pares associados RbH_2PO_4 - RbD_2PO_4 e $PbHPO_4$ - $PbDPO_4$, obtivemos a seguinte tabela:

TABELA VII

		$T_o(^{\circ}K)$	$\bar{c}_f(^{\circ}K)$	f	p_s ou μ (eÅ)	$\bar{P}_M(D)^{cal.}/\bar{P}_M(D)^{exp.}$
Par RbH_2PO_4 RbD_2PO_4	PS	341	256	0.32	0.82	1.10
	PD	218	302	0.72	0.43	1.05
Par $PbHPO_4$ $PbDPO_4$	PS	717	538	0.34	0.94	4.5
	PD	452	234	1.93	0.36	3.2

Das eqs. (1.31) e (2.9), que definem respectivamente γ^* e E_c , e com os dados das tabelas V e VII obtivemos

$$a(\text{RbH}_2\text{PO}_4) = 2.02 \text{ \AA} \quad ,$$

$$a(\text{PbHPO}_4) = 1.35 \text{ \AA} \quad .$$

Estes valores de a , são comparáveis com a distância experimentalmente conhecida ⁽⁵⁶⁾ entre os dois oxigênios de uma ligação hidrogênica, para os elementos da família KDP e também PbHPO_4 que é da ordem de

$$D(0-0) - 2r_{\text{O}} \approx 1.2 \text{ \AA} \quad ;$$

$D(0-0)$ são iguais a 2.50 e 2.52 \AA para o RbH_2PO_4 e PbHPO_4 , respectivamente.

Da definição de $p_s = z^*e a/2$, a utilização de valores estimados de a e os resultados da tabela VII, estimamos para z^* os valores

$$z^*(\text{RbHPO}_4) = 0.98 \quad ,$$

$$z^*(\text{PbHPO}_4) = 1.39 \quad .$$

Se olharmos para a última coluna da tabela VII, vemos que existe uma tendência dos resultados favorecerem a hipótese de um poço de potencial local de fundo raso para os elementos da família KDP e de um duplo poço para o par PbHPO_4 - PbDPO_4 . Analisando os resultados no seu todo, vemos que a determinação dos f para as duas estruturas (da família KDP e do par acima referido) poderia servir de teste para os modelos em questão.

É evidente que os modelos aqui discutidos são rela-

tivamente crus para podermos fazer uma opção em favor de um deles, mas o fato dos resultados serem comparáveis e mostrarem uma tendência de para ligações hidrogênicas mais longos, favorecem um poço duplo e ligações hidrogênicas mais curtas um poço de fundo raso, no mesmo sentido de Ichikawa 1981 ⁽³⁰⁾. Estes fatos vem reabrir a questão do caráter da ligação hidrogênica nos ferroelétricos quânticos.

D. Mistura KH_2PO_4 - KD_2PO_4

A forma com que as propriedades ferroelétricos estáticas dependem da concentração, x , nas soluções sólidas KD_{1-x}P - DKD_xP , tem atraído a atenção de muitos investigadores. Nesta seção vamos apresentar a forma como estudaríamos a dependência da concentração de deutério na solução KDP-DKDP.

Procedendo de maneira análoga àquela de Tokunaga e Matsubara ⁽¹⁶⁾, assumimos um parâmetro quântico efetivo γ^* de tal forma que a dependência da concentração de deutério seja dada por

$$\gamma^*(x) = (1-x)\gamma_H^* + x\gamma_D^* \quad (2.82)$$

para o modelo PS e,

$$q(x) = (1-x)q_H + xq_D \quad (2.83)$$

para o modelo PD, onde x aqui é a concentração de deutério, $\gamma_H^* = 0,86$, $\gamma_D^* = 0,43$ conforme eqs. (2.65) e (2.66), respectivamente, e $q_H = 0,94$ como obtido da fig. (2.9) para a melhor escolha de $p = 0$, $q_D = 0$ para o par KDP como já mencionado an

teriormente. Das figs. (2.3), (2.4) e (2.5) substituindo γ^* por $\gamma^*(x)$ da eq. (2.82) podemos obter $T_c(x)/T_{c0}$, $\bar{C}_c(x)/\bar{C}_f$ e $\bar{P}_M(x)/\bar{N}p_s$ para x no intervalo $0 \leq x \leq 1$.

Com o objetivo de se ter $T_c(x)$, $C_c(x)$ e $\bar{P}_M(x)$ e compará-los com as respectivas quantidades experimentalmente determinadas supomos que T_{c0} , \bar{C}_f e $\bar{N}p_s$ independentes da concentração. Assim as curvas de $T_c(x)/T_c(1)$, $\bar{C}_c(x)/\bar{C}_c(1)$ e $P_M(x)/P_M(1)$ como função de x foram obtidos - vide figs. (2.16), (2.17) e (2.18) nas curvas de linhas contínuas.

Usando o mesmo método para o modelo PD, obtivemos também, para comparação, das figs. (2.6), (2.7) e (2.8), as curvas correspondentes para a dependência da concentração de deutério para as quantidades T_c , \bar{C}_c e P_M . As mesmas são apresentadas nas figs. (2.16), (2.17) e (2.18) através das linhas tracejadas.

Como se pode notar o número de pontos experimentais nas figs. (2.16) - (2.18) é relativamente pequeno. Esse fato está ligado às dificuldades envolvidas na determinação precisa da concentração de deutério numa dada amostra.

Usando a fig. (2.16) para a determinação da concentração de deutério para T_c conhecido, i.é, na determinação de $x = x(T_c)$, e substituindo tais valores nas figs. (2.17) e (2.18), obtivemos os resultados apresentados nas figs. (2.19) e (2.20) para ambos os modelos. Desta forma podemos colocar muito mais pontos experimentais nas figs. (2.19) e (2.20), pois agora nos basta saber o valor da propriedade física P_M ou T_c em função da temperatura crítica, informação mais acessível experimentalmente do que a concentração de deutério.

Na fig. (2.16) vemos que a ACM, quando aplicada ao modelo PS, descreve quantitativamente a dependência da Concen

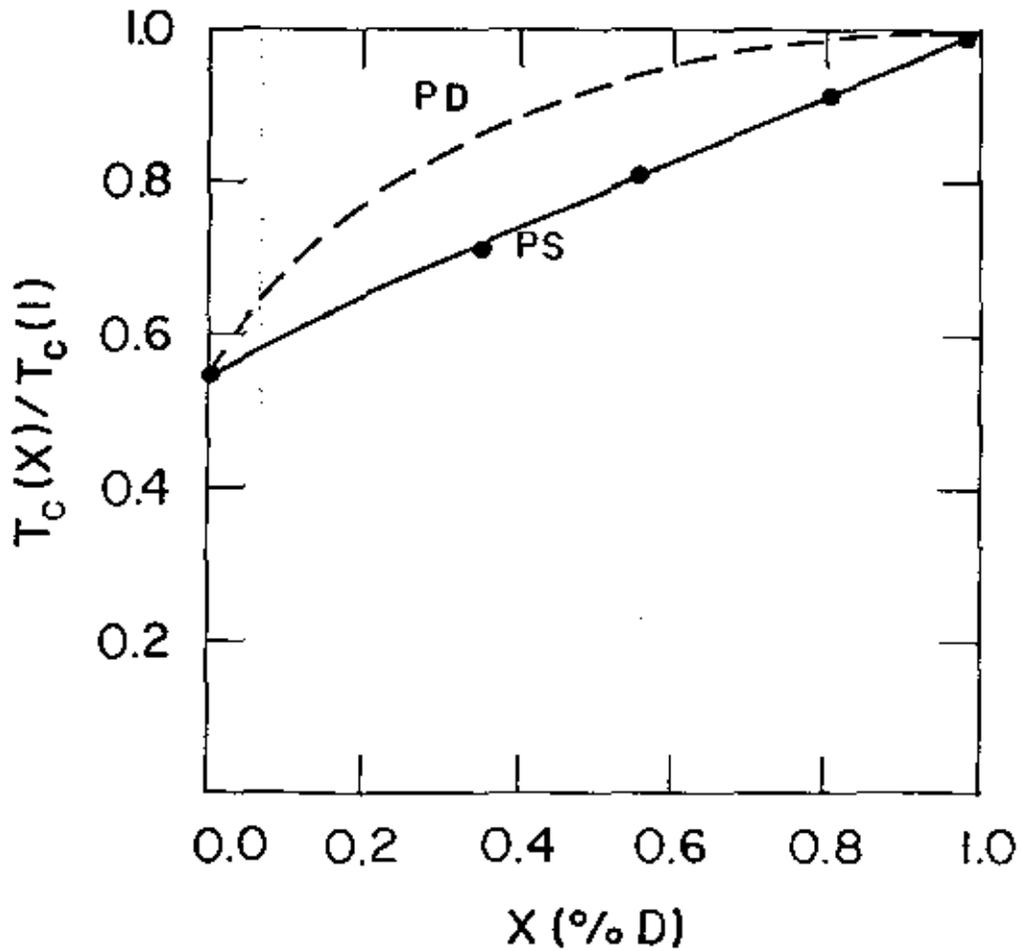


Fig. (2.16) Dependência da concentração de deutério da temperatura crítica na solução sólida KDP-DKDP, para os modelos PS e PD.

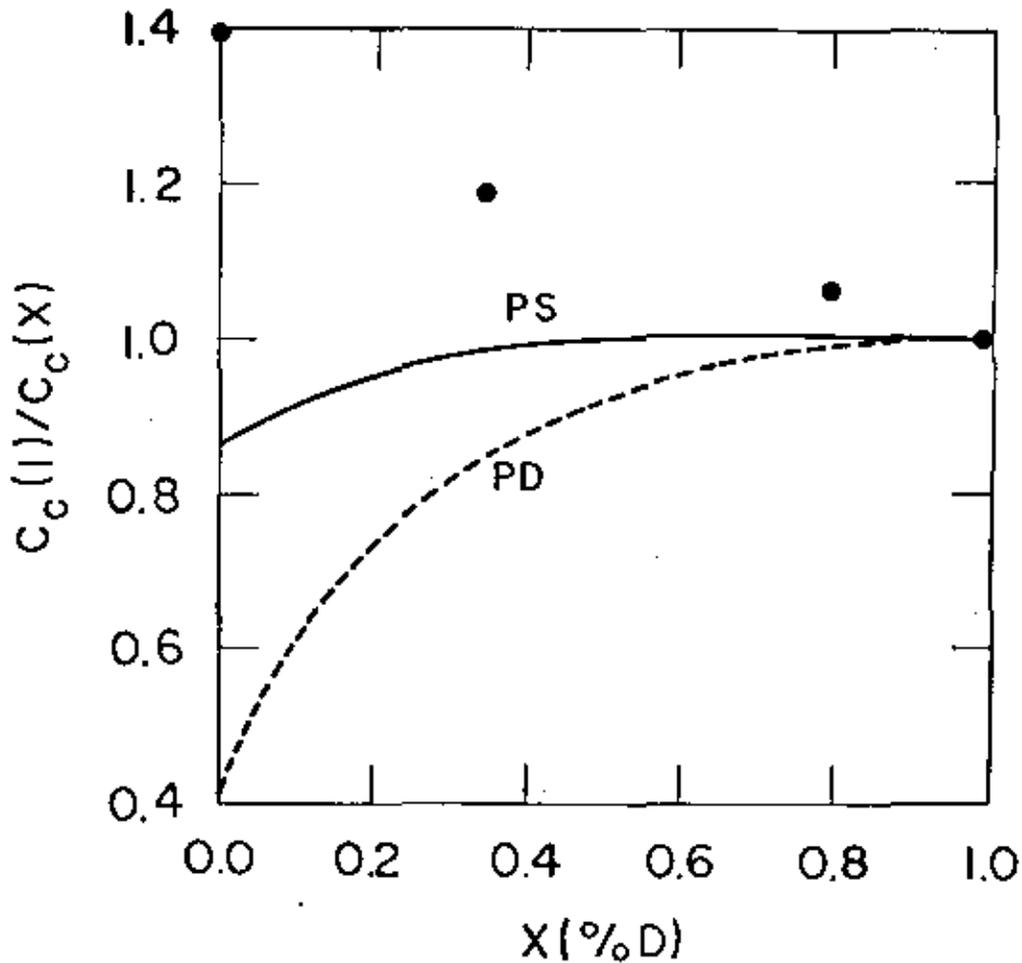


Fig. (2.17) Dependência da concentração de deutério da Constante de Curie nas proximidades do ponto crítico na solução sólida KDP-DKDP, para os dois modelos, PS e PD.

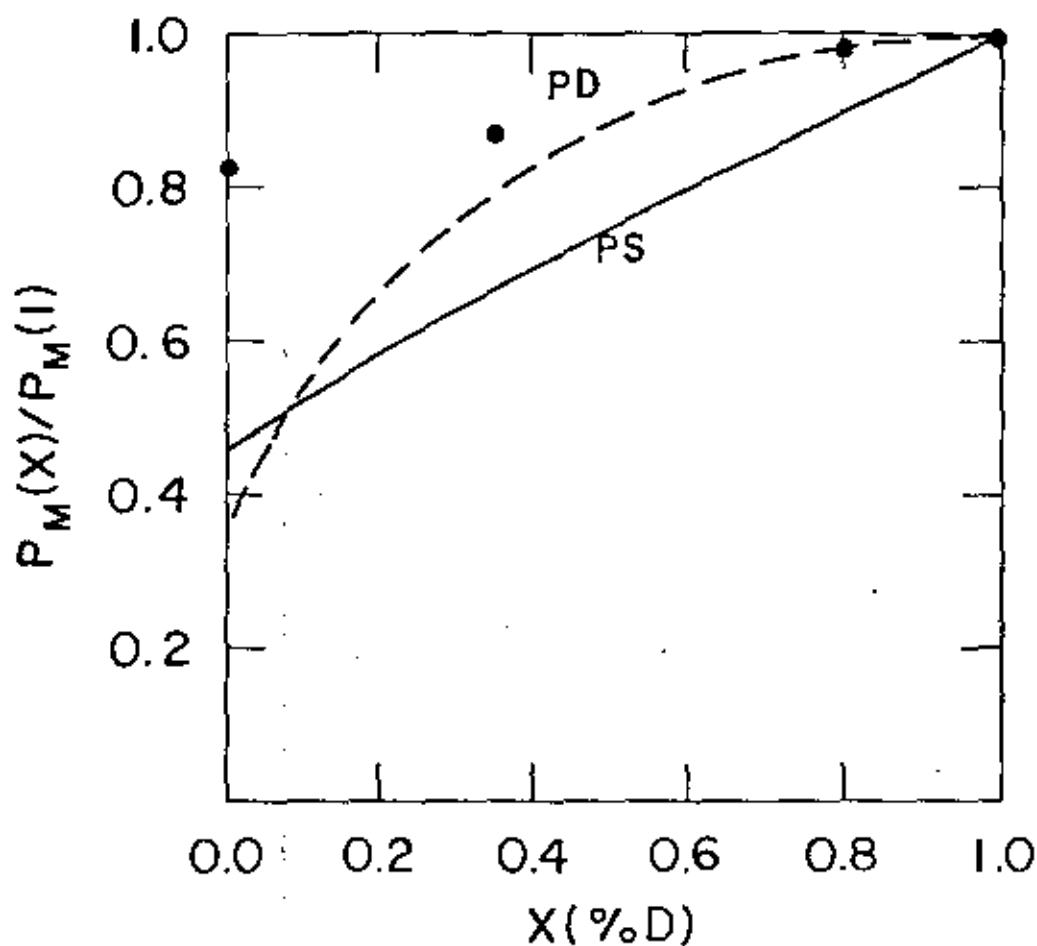


Fig. (2.18) Dependência da concentração de deutério da polarização espontânea máxima na solução sólida KDP-DKDP, para os dois modelos, PS e PD.

tração em função de T_c , enquanto que o modelo PD não é consistente com os dados experimentais. A quasi-linearidade predita pelo modelo PS para a dependência da concentração de T_c , está relacionada com a linearidade, na fig. (2.3), de $\tau_c(\gamma^*)$ para $\gamma_H^* < \gamma^* < \gamma_D^*$.

Nas figs. (2.17) e (2.18), novamente pode ser visto que ambos os modelos falham quantitativamente, embora o modelo PS apresente resultados mais próximos dos dados experimentais. Na fig. (2.19) também pode ser visto, mesmo com a grande dispersão apresentada pelos pontos experimentais, que eles estão todos mais próximos da predição do modelo PS do que daquela do modelo PD.

2.7 Discussões

De acordo com Wicner et al.⁽⁵⁷⁾ o alargamento da banda I.R. observado no KDP a 2400 e 2750 cm^{-1} tem sido discutido extensivamente na literatura, mas sua origem ainda não está esclarecida; as bandas correspondentes no KD_2PO_4 são deslocamentos respectivamente para 1730 e 2000 cm^{-1} ; todos esses picos parecem não estar relacionados com a transição de fase ferroelétrica, uma vez que a transição não mostra nenhum efeito sobre eles. As razões das frequências $\nu(H)/\nu(D)$ são respectivamente 1.39 e 1.37, i.é, muito próximo da razão $\sqrt{2}$ do resultado da Aproximação Harmônica, e este fato pode ser considerado a favor modelo do potencial local quasi-harmônico com um único mínimo para o KDP. A inclusão de correções às razões acima, através de considerações de vibrações transversais a ligação como discutido por Pirene⁽⁵⁴⁾ pode até aproximar mais as razões a $\sqrt{2}$. Em outras palavras, o uso dessas bandas I.R. não parece adequada pa

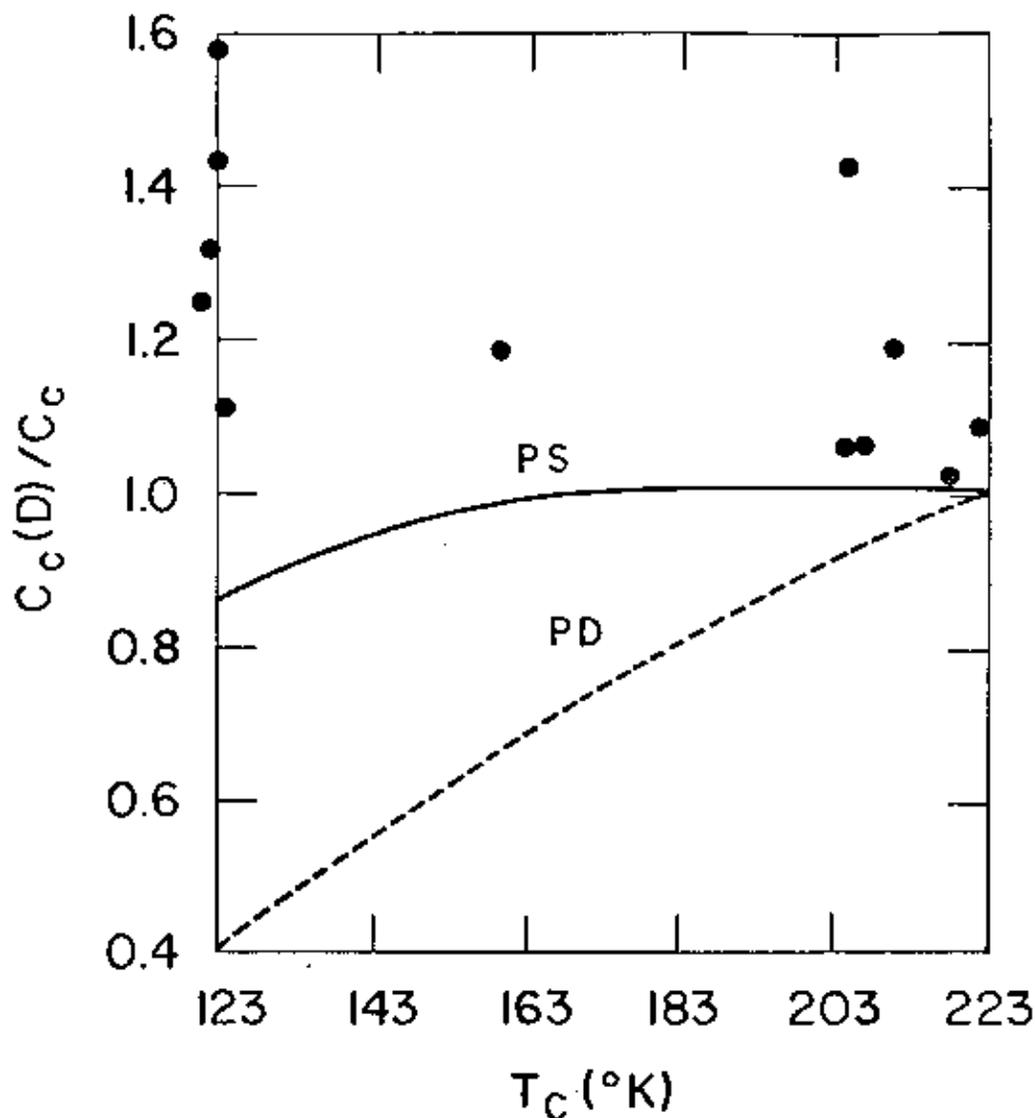


Fig. (2.19) Correlação entre as Constantes de Curie, C_c , e as temperaturas críticas na solução sólida KDP-DKDP para os dois modelos. $C_c(D)$, a constante apropriada para o DKDP puro, foi usada como constante de normalização. Os pontos experimentais foram tomados de Samara^(SA) e referências internas.

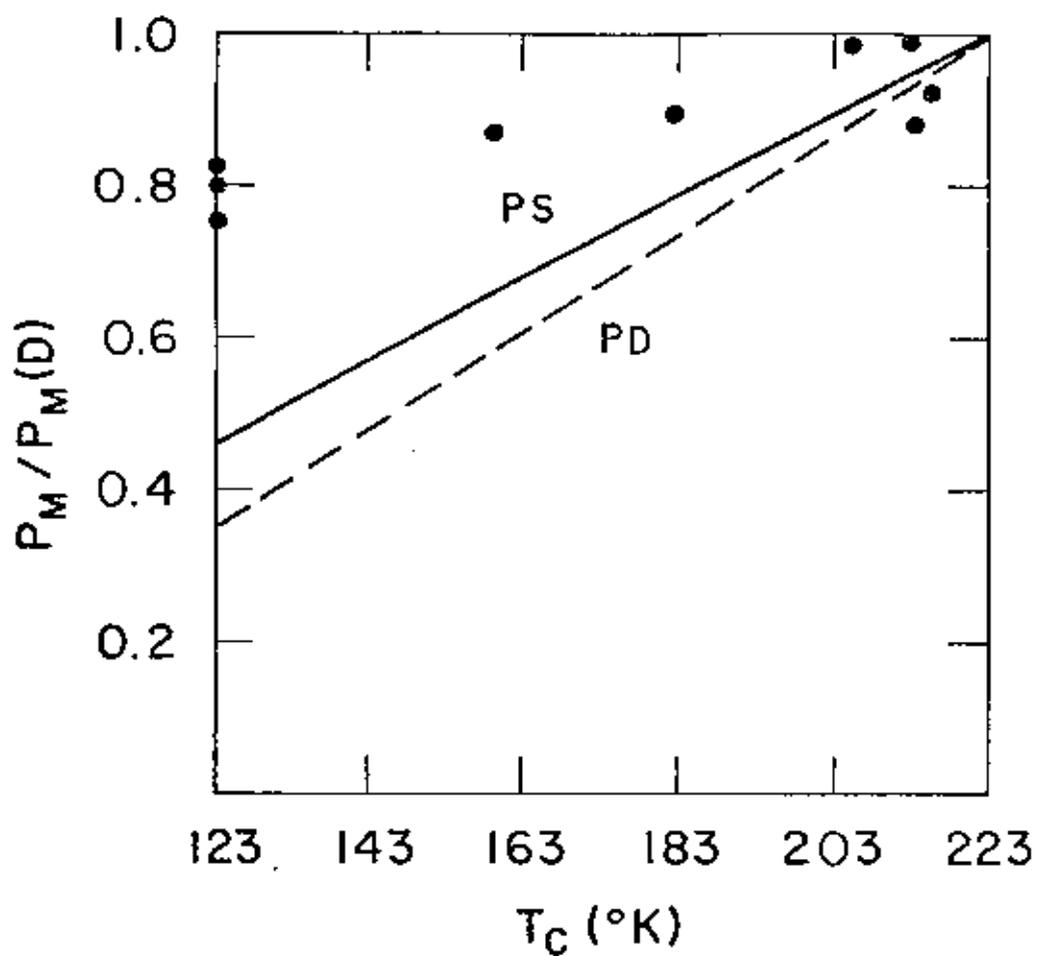


Fig. (2.20) O mesmo da fig. (2.19) para P_M .

ra discriminar entre potencial local de de um único mínimo daquele de dois mínimos para o par KDP-DKDP, pelo menos até que tenhamos disponível um cálculo e experimentos mais precisos.

No modelo sugerido por Novakovic⁽⁵⁸⁾ para o KDP, o potencial local $V_s(u)$ é substituído por um problema de muitos corpos, mas ainda é feita uma aproximação, na qual é usada uma representação de funções de ondas locais linearmente independentes numa maneira que parece similar ao modelo de Slater-Takagi-Blinic. Considerando as interações de curto-alcance para as quatro ligações hidrogênicas ligadas a cada molécula de KDP, ele obteve resultados consistentes com as linhas Raman observados por Kaminov et al.⁽⁵⁹⁾, a temperatura ambiente, para os cristais de KDP e DKDP. Não é do conhecimento do presente autor nenhum experimento sobre a dependência da temperatura ou da transição das linhas Raman 2705, 2360 e 1790 cm^{-1} do KDP, bem como das linhas 1990, 1770 e 1370 cm^{-1} do DKDP. A razão entre as frequências Raman correspondentes do hidrogênio e do deutério, próxima de $\sqrt{2}$, pode ser considerada novamente⁽⁵⁴⁾ como um argumento a favor de um potencial local quasi-harmônico de um único nível para o KDP, ou mais precisamente, podemos dizer que as frequências Raman acima não permitem uma clara discriminação entre o modelo de muitos-corpos de Novakovic e o modelo do potencial local de um único mínimo. Além do mais, o modelo de Novakovic que despreza as componentes de longo alcance da interação dipolo-dipolo, parece permitir somente transição de fase de segunda ordem tal como os modelos PS e PD, em oposição as evidências experimentais já mencionada de uma transição de primeira ordem.

Pode-se dizer então que, a dependência isotópica de

T_c , C_c e P_M bem como as frequências IR e Raman assinalada ao movimento do hidrogênio ou deutério não fornecem ainda uma clara discriminação entre o caráter de ordem e desordem ou de deslocamento da transição de fase ferroelétrica do KDP.

Nos dois capítulos seguintes desta tese o modelo PS é analisado sobre um outro enfoque, com o objetivo obtermos elementos favoráveis a discriminação acima mencionada.

CAPÍTULO III

MODELO PSM

TRATAMENTO ESTATÍSTICO CLÁSSICO - TRANSIÇÃO DE FASE

SEGUNDA E DE PRIMEIRA ORDEM

3.1 Introdução

O cálculo do valor autoconsistente da polarização espontânea $P(T)$, na fase ferroelétrica em função da temperatura, para valores arbitrários de $\gamma^* < 1$, é possível tanto no caso de uma transição de segunda ordem como no de primeira ordem. Embora factível, tal trabalho exige extensivos cálculos computacionais, como pode ser visto no Capítulo IV desta tese, mesmo no âmbito da Aproximação de Campo Médio (ACM) que estamos usando. Neste Capítulo é discutido o modelo PSM, poço quadrado modificado com a inclusão de um fosso e/ou barreira de potencial. Obtivemos no quadro da Aproximação Clássica (Mecânica Estatística Clássica - MEC) o comportamento da temperatura crítica em função do parâmetro $B (= |V_b|/(W/12))$, que define a altura relativa da barreira de potencial e/ou a profundidade relativa do fosso. Também é discutido o comportamento da polarização de saturação em função da temperatura.

Resultados de nossos cálculos mostram que para poço de potencial com barreira, a transição de fase, no quadro da MEC, é de segunda ordem para quaisquer valores de B e $\eta (= b/a)$, enquanto que para um poço de potencial com fosso temos uma região de B e η

onde a transição é de primeira ordem e uma outra onde temos os dois tipos de transições, sendo a de mais alto valor de

T_c de segunda ordem e a de menor valor de T_c de primeira ordem.

Os resultados apresentados neste capítulo além de seu valor intrínscico, tem a importância de permitir uma monitorização dos cálculos quânticos na região desejada que é aquela onde temos transição de fase de primeira ordem, tal como a que ocorre no KDP e elementos da família KDP. Também tem a importância de permitir a otimização dos cálculos quânticos, onde o número de parâmetro de modelo é agora, aumentando de mais dois, γ e B .

No quadro da ACM e no limite clássico, a função de partição local Z_L , a menos de um fator constante, pode ser escrita na forma

$$Z_L = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta[V_s(u)-Au]} du$$

$$Z_L = Z(EC) \cdot \int_{-a/2}^{a/2} e^{-\beta[V_s(u)-Au]} du \quad (3.1)$$

onde $Z(EC)$ é a parte de Z_L correspondente à energia cinética.

A média térmica de u_j ,

$$\langle u \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial A} (\ln Z_L) \quad (3.2)$$

é dada, para o caso de $V_s(u)$ ser um potencial local com uma barreira interna de largura b , por

$$F \equiv \frac{\langle u \rangle}{a/2} = \frac{\text{ch} \xi - n \text{sh} \eta \xi}{\text{sh} \xi - \Omega \text{sh} \eta \xi} - \frac{1}{\xi} \quad (3.3)$$

$$\xi = \beta A a/2 \quad , \quad (3.4)$$

$$\eta = b/a \quad , \quad (3.5)$$

$$B = |V_B|/(W/12) \quad , \quad (3.6)$$

$$\Omega = 1 - e^{-B/\tau} \quad , \quad \text{para } V_B > 0 \quad , \quad (3.7)$$

com V_B sendo a altura da barreira de potencial, e onde A ainda depende de $\langle u \rangle$, como explicado na eq. (1.9). A condição de auto-consistência, devido ao uso da Aproximação do Campo Molecular (ACM), corresponde a encontrar a raiz comum de $F(\xi) = G(\xi)$, onde $F(\xi)$ é uma função de ξ correspondente ao lado direito da equação (3.4) e $G(\xi)$ é dado por

$$G(\xi) = \frac{4K_B T}{w} (\xi - \xi_0) \quad , \quad (3.8)$$

que se obtém da ACM, eq. (1.9), com

$$\xi_0 = p_s E / K_B T \quad , \quad (3.9)$$

onde p_s tem o mesmo significado da eq. (1.17) e E sendo o campo elétrico da eq. (1.2).

A raiz autoconsistente ξ_{ac} também determina o valor autoconsistente da polarização espontânea reduzida $\langle u \rangle / (a/2)$. Desta maneira, uma transição de fase ferroelétrica é obtida a uma temperatura crítica adimensional dada por

$$\tau_c(c\ell) = \frac{T_c(\eta, B)}{T_c(B=0)} \quad (3.10)$$

onde $T_c(B=0)$ e o mesmo que T_0 da eq. (2.9).

A natureza da transição depende fortemente da região de η e B considerada. Com $V_b > 0$, para qualquer valor de η a transição será de segunda ordem com um T_c que cresce com V_b , para η fixado. Por outro lado para η no intervalo $0 < \eta < 0.474$ e para $V_b < 0$ incluso na bota hachuriado na figura (3.0), a transição será de primeira ordem.

No quadro da mecânica estatística clássica, discutimos a seguir os resultados obtidos para a polarização de saturação, suscetibilidade dielétrica, constantes de Curie em termos dos parâmetros η e B , na fase ferroelétrica tanto no caso de uma transição de 2^a ordem como no caso de uma transição de primeira ordem. É dada mais ênfase a valores de $V_b < 0$ pois somente um fosso de potencial, no quadro da estatística clássica, permite a descrição de uma transição de fase de 1^a ordem, no presente modelo.

3.2 Transição de 2^a Ordem

A determinação da temperatura crítica T_c e a ordem de transição, bem como a polarização espontânea é feita através da obtenção das raízes autoconsistentes de $F-G = 0$, ξ_{ac} , que sejam consistentes com a energia livre mínima.

No caso clássico, verificamos através do cálculo numérico que para $0 \leq \eta \leq 1$ e $V_b > 0$, que a raiz autoconsistente fisicamente aceitável, isto é, aquela que conduz a energia livre mínima, é aquela cujo valor numérico de ξ é maior; esta raiz foi denominada acima de ξ_{ac} .

Também foi verificado numericamente para $\eta = 0.0(0.1)1.0$, $B = 0.0(0.5)30.0$ e $\tau = 0.0(\tau_c/10)\tau_c$ - notação

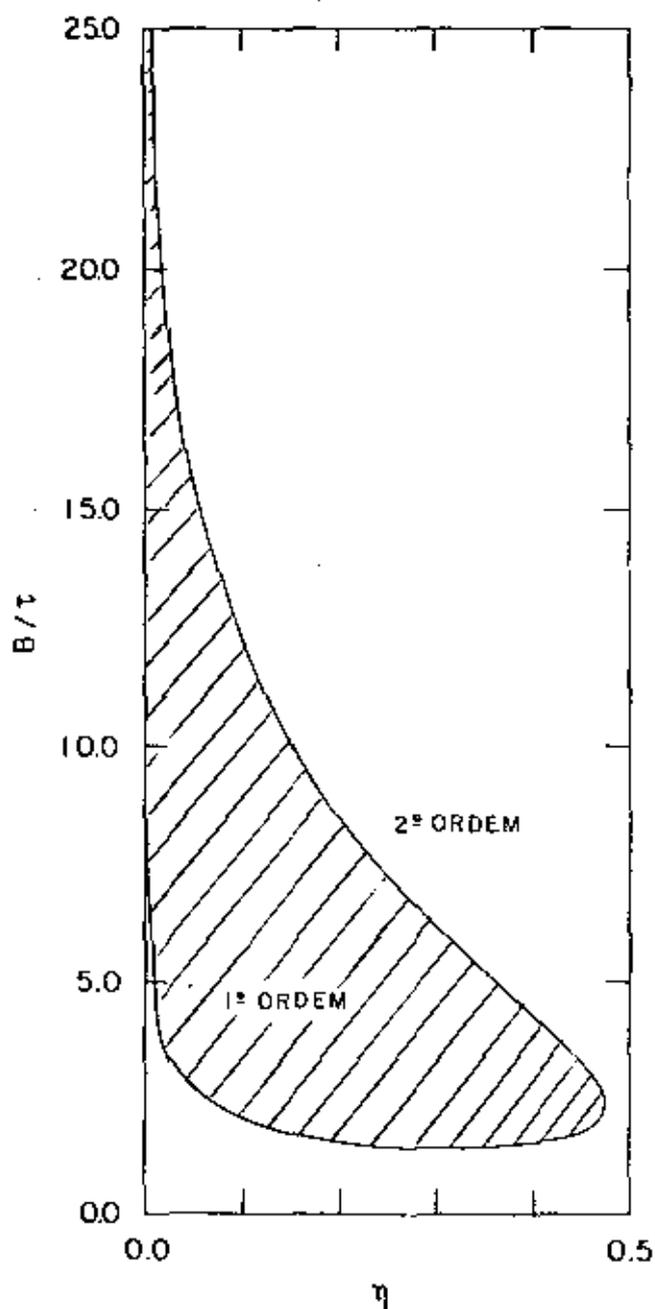


Fig. (3.0) A parte hachuriada da figura indica a região de valores de η e B/τ , no caso do poço quadrado com "buraco", para os quais $a_3 > 0$. Valores de B e η consistentes com $a_3 > 0$ permitem transição de 1ª ordem no quadro da Aproximação Clássica.

de Abramovitz e Stegun⁽⁵³⁾ - que para $V_b > 0$, a concavidade de F é sempre voltada para baixo, conduzindo assim a uma transição de 2ª ordem, com a temperatura crítica T_c facilmente obtida se se fizer uso do comportamento de F para $\xi \ll 1$, i.é, de

$$F \approx a_1 \zeta + a_3 \zeta^3 + \dots \quad , \quad (3.11)$$

onde

$$\zeta = \tau \cdot \xi \quad , \quad (3.12)$$

$$a_1 = \alpha_2 / 3\tau \quad , \quad (3.13)$$

$$a_3 = (3\alpha_4 - 5\alpha_2^2) / 90\tau^3 \quad , \quad (3.14)$$

$$\alpha_2 = (1 - \eta^3 \Omega) / (1 - \eta \Omega) \quad , \quad (3.15)$$

$$\alpha_4 = (1 - \eta^5 \Omega) / (1 - \eta \Omega) \quad , \quad (3.16)$$

onde Ω está definido na eq. (3.7). Notemos que os coeficientes a_1 e a_3 são funções de τ , que dependem da escolha de B e η , definidos respectivamente nas eqs. (3.6) e (3.7). Ocorre que a_3 em (3.14) nem sempre é negativo, pois para certos valores de B/τ e η , com $V_b < 0$, a concavidade de F é para cima.

Como a curva F vs ζ tem necessariamente que saturar para $F = 1$, no limite $\zeta/\tau \gg 1$, a condição $a_3 > 0$ corresponde à existência de um ponto de inflexão, i.e., a mudança de sinal da concavidade. Tal fato nos conduziu à necessidade de analisar através do comportamento das soluções autoconsistentes,

ξ_{ac} , o comportamento de T_c , $P_M(T)$, C_c em termos de B e η consistentes tanto com $a_3 < 0$ como $a_3 > 0$.

Verificamos numericamente que para $V_b > 0$, isto é, para uma barreira de potencial no potencial local $V_s(u)$, a concavidade da função F é sempre voltada para baixo, conduzindo a uma transição de 2ª ordem com o ponto crítico descrito pela equação

$$a_1(\tau_c) = 1/3 \quad , \quad (3.17)$$

obtida da equação $F-G = 0$, (eqs. (3.8) e (3.10)), para $\xi \ll 1$.

Uma ilustração gráfica da eq. (3.17) é vista na fig. (3.1), onde $g(\eta, B; \tau_c) = (1 - \eta^3 \Omega_c) / (1 - \eta \Omega_c)$, com $\Omega_c \equiv \Omega(\tau_c)$.

Os pontos na fig. (3.1) onde $\tau_c = g(\eta, B, \tau_c)$, correspondem às soluções autoconsistentes para $\tau_c = \text{função}(\eta, B)$. Na referida figura temos as regiões $V_b > 0$ e $V_b < 0$ separadas pela reta $g(\eta, B, \tau_c) = 1$. Da fig. (3.1) pode-se concluir: em relação à $V_b = 0$, a barreira de potencial produz um aumento em τ_c enquanto que o fosso de potencial produz uma diminuição em τ_c . Assim podemos dizer que o efeito do fosso de potencial é equivalente ao efeito quântico, no sentido que ambos produzem uma diminuição no valor de

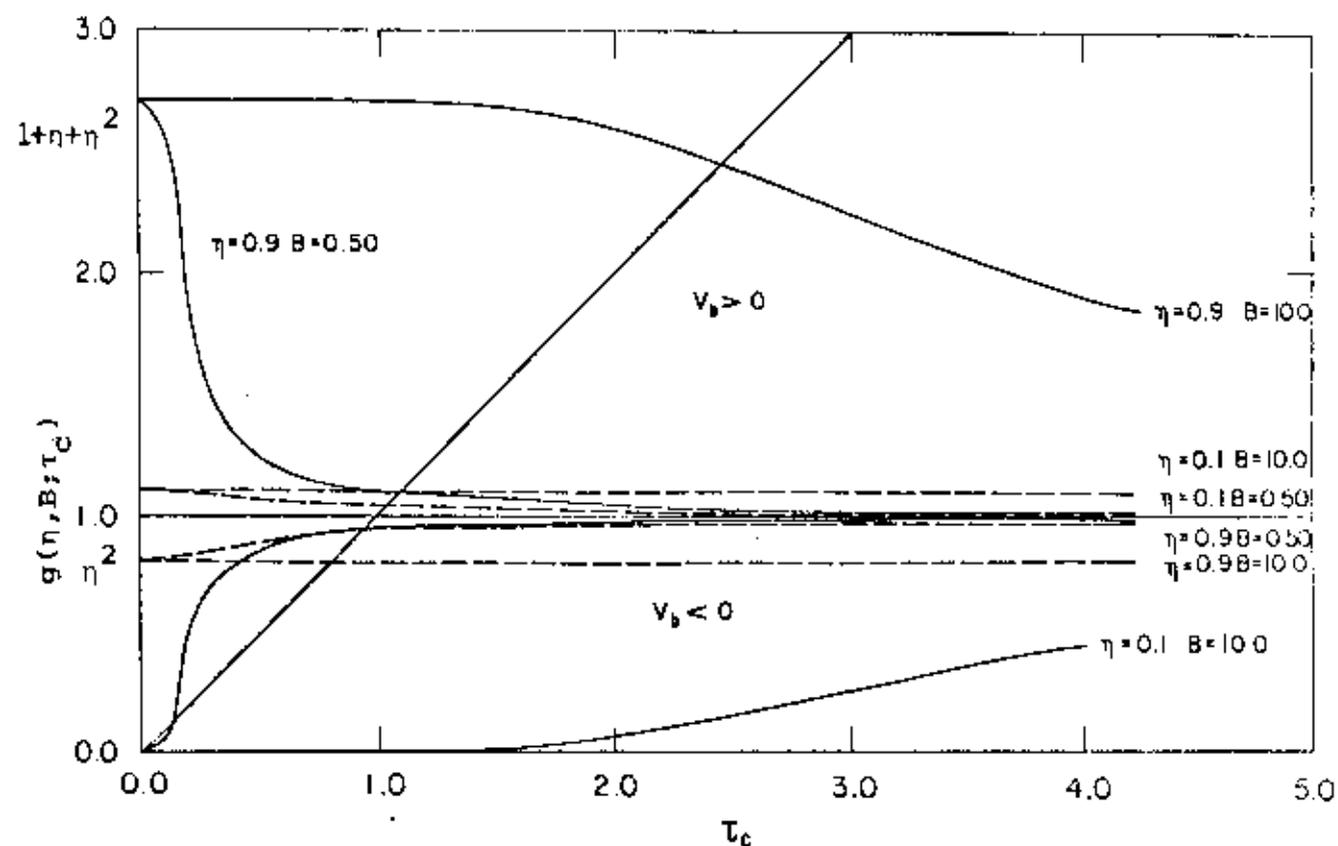


Fig. (3.1) Gráfico da função $g(B, \eta, \tau_c)$ versus τ_c para η e B fixados. Este gráfico dá o algoritmo para a determinação da dependência da altura relativa da barreira de potencial e/ou da profundidade relativa do buraco de potencial, para η fixado, da temperatura crítica, como explicado no texto. PSM significa modelo PS modificado.

τ_c . Essa diminuição pode ser entendida como segue: o fosso de potencial altera a largura efetiva do potencial local $V_g(u)$, diminuindo-a. Como a temperatura de transição no caso clássico, eq.(2.9), é proporcional a W e este por sua vez ao quadrado da largura do poço de potencial, segue então que uma diminuição na largura efetiva de $V_g(u)$ conduz a uma redução na temperatura de transição de fase $T_c(cl)$. Lembramos aqui que os efeitos quânticos, conforme resultados da cap. II, devem restringir ainda mais a região de existência de um estado ferroelétrico.

O estudo numérico da equação (3.17), para $V_b > 0$, conduz à uma única solução

$$\tau_c = \text{Função}(B, \eta) \quad , \quad (3.18)$$

que é uma função monotonicamente crescente de B para η fixado no caso de $V_b > 0$.

Notar que, da definição de τ_c , podemos escrever τ_c na forma

$$\tau_c = T_c(\text{barreira})/T_c(\text{sem barreira}) \quad . \quad (3.19)$$

Analisando analiticamente o comportamento de $\tau_c(B)$ para $0 \leq \eta < 1.0$, na região $B \geq 1$, chegamos da eq. (3.16) a

$$\tau_c = 1 + \eta + \eta^2 \quad , \quad B \geq 1 \quad (3.20)$$

- Em outras palavras, a temperatura crítica no caso

do poço com barreira, para quaisquer valores de η e B permitidos, no máximo será igual a três vezes a temperatura crítica do poço sem barreira, ver figs. (3.2a) e (3.2b), já que o maior valor permitido para η é 1.

A suscetibilidade elétrica χ , ao longo do eixo-C do cristal, pode ser obtida das equações (3.8), (3.9) e (3.10) para temperaturas arbitrárias $T > T_c$ e $T < T_c$.

Na fase paraelétrica, $T > T_c$,

$$\chi = \frac{C_f}{W/12K} \frac{3a_1}{1-3a_1} \quad (3.21)$$

onde a_1 está definido na equação (3.13), W na eq. (1.9), C_f na eq. (2.11). Próximo do ponto crítico, i.e., para $|(T-T_c)| \ll T_c$, a quantidade $a_1 \approx a_1(\tau_c) + a_1'(\tau_c)(\tau-\tau_c)$, com o resultado de que próximo de T_c , na fase paraelétrica

$$\chi \approx \frac{C_c^+}{T-T_c} \quad (3.22)$$

onde

$$C_c^+ = -C_f/3a_1'(\tau_c) \quad (3.23)$$

é a constante de Curie próxima do ponto crítico. Notando que τ_c é função de B e de η , uma família de curvas de C_c^+/C_f versus B (η fixada para cada curva) pode ser construída com o resultado mostrado na fig. (3.3a) e (3.3b).

Da equação (3.18) segue que a suscetibilidade no limite de altas temperaturas e $V_b \ll W$ reproduz o resultado (2.10), porém com um T_c dependente de η e B na forma

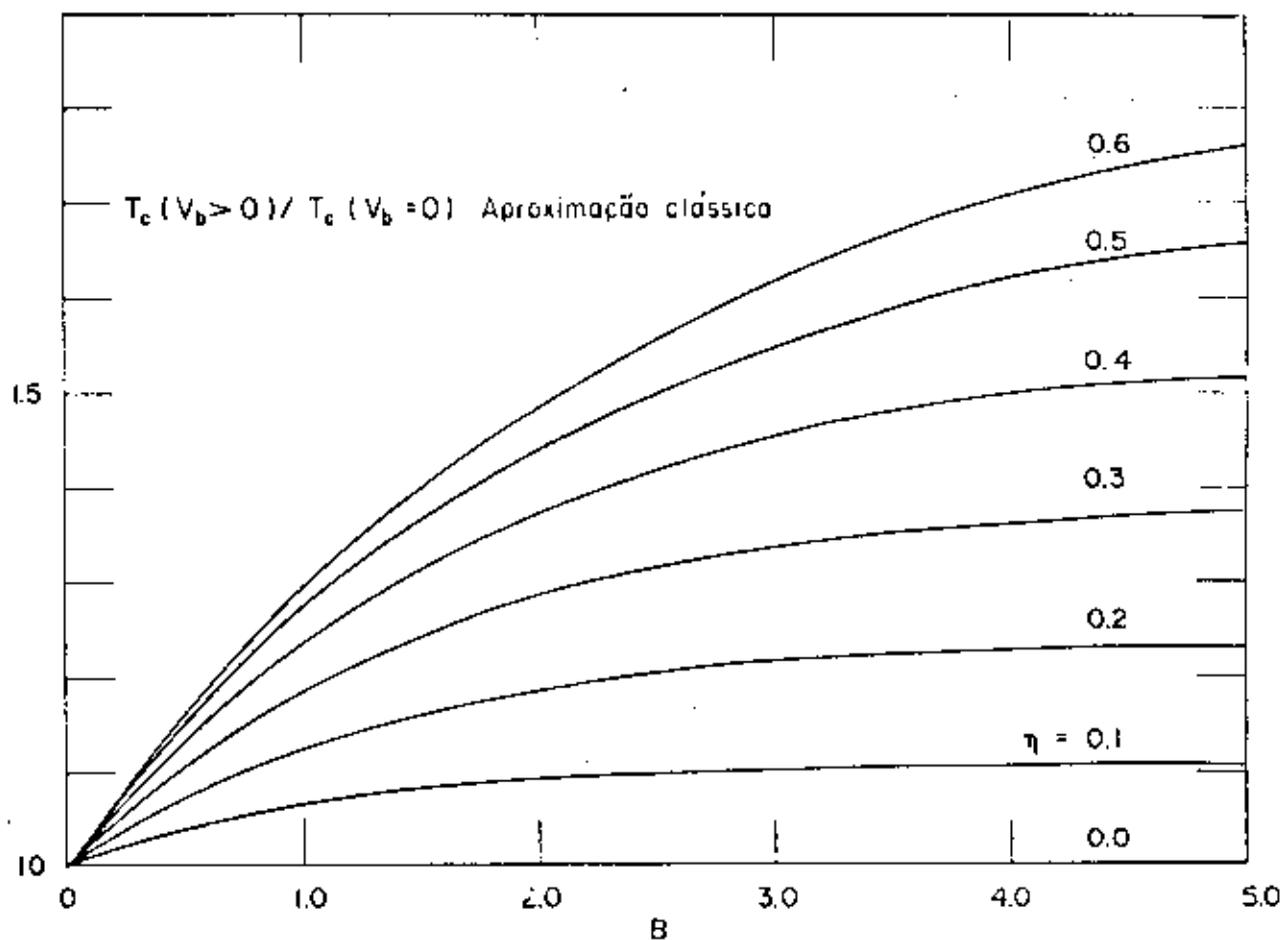


Fig. (3.2a) Comportamento de τ_c , i.é., da temperatura crítica adimensional em função dos parâmetros adimensionais η e B que descrevem relativamente a largura e a altura relativa da barreira de potencial local. Notar que $\tau_c \geq 1.0$.

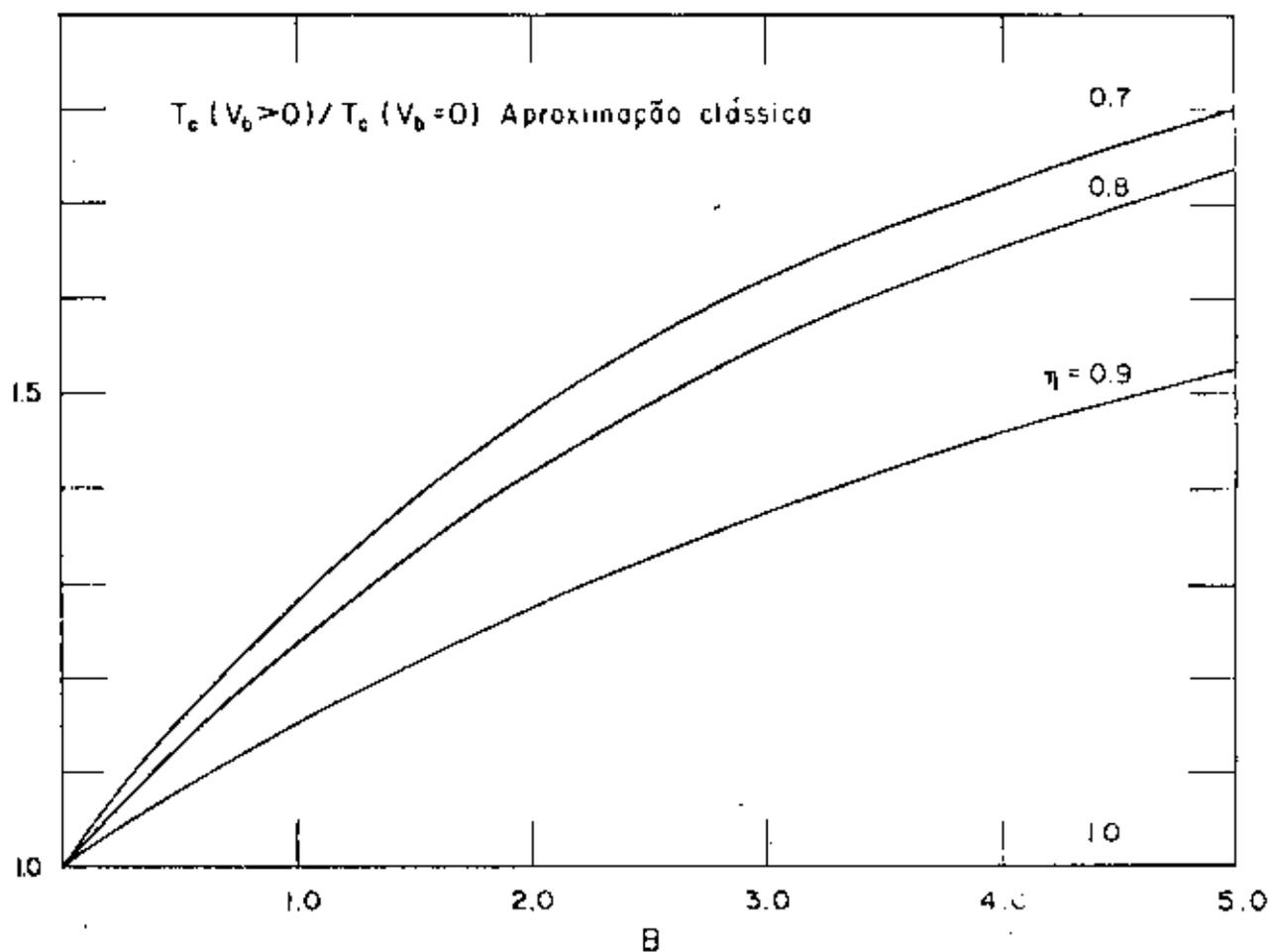


Fig. (3.2b) O mesmo da fig. (3.2a), para $0.7 \leq \eta \leq 1.0$.

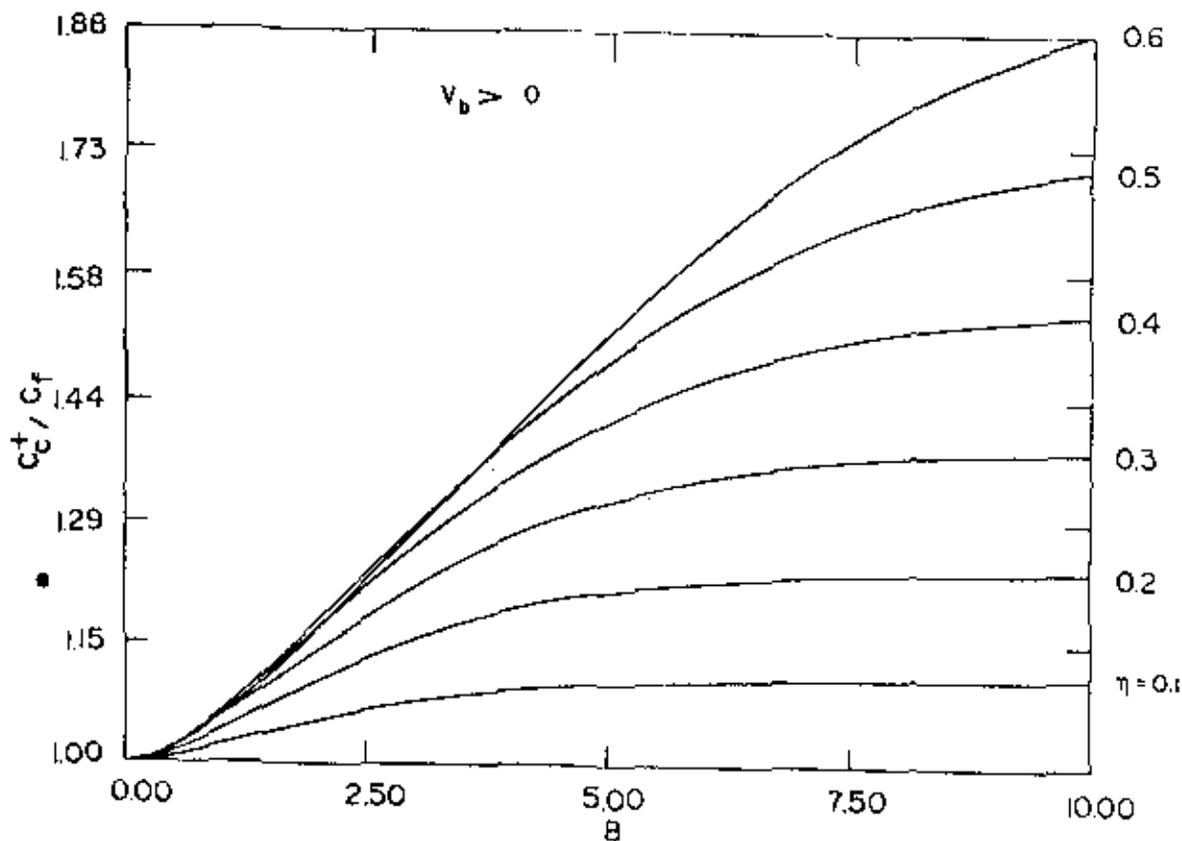


Fig. (3.3a) Comportamento da Constante de Curie nas proximidades do ponto crítico em função dos parâmetros adimensionais η e B . O sinal de + significa que estamos tomando a constante de Curie na região paraelétrica ($T > T_c$).

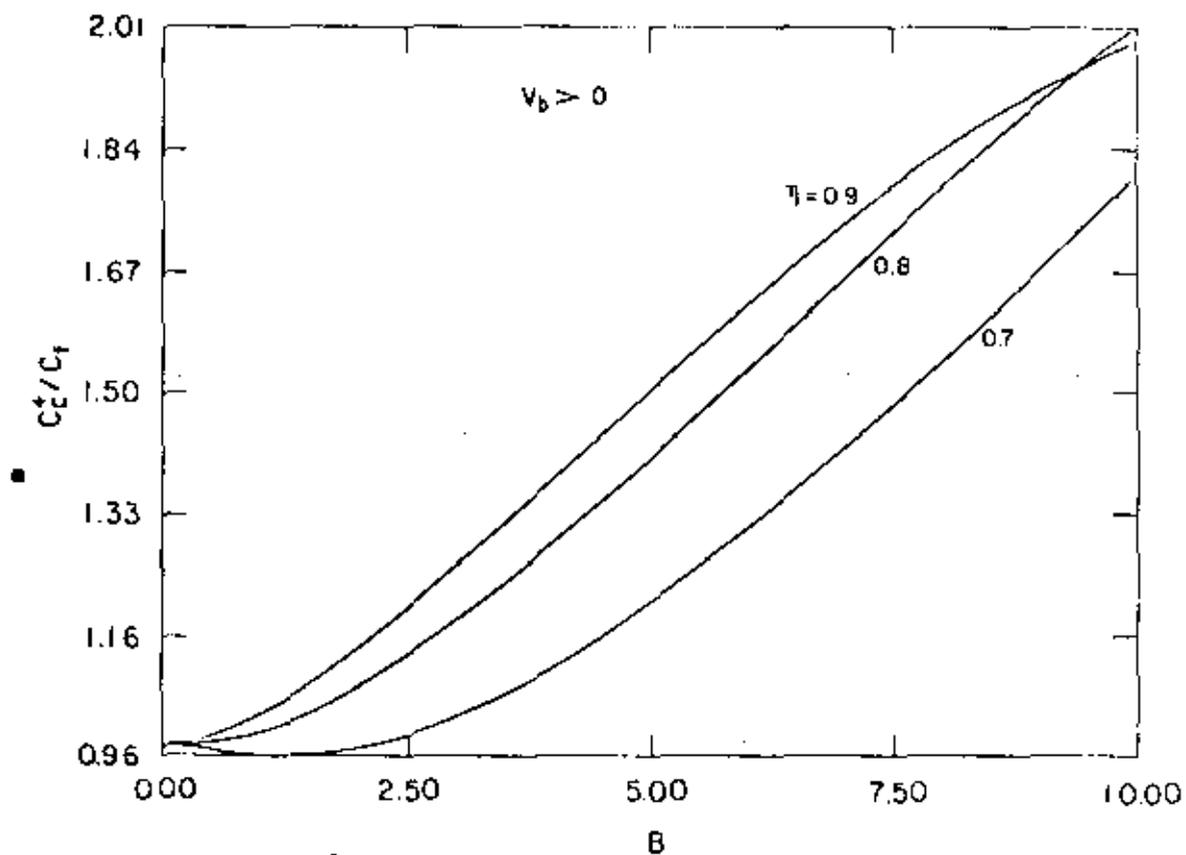


Fig. (3.3b) O mesmo da fig. (3.3a), para $0.7 \leq \eta \leq 1.0$.

$kT_0 = \frac{W}{12} [1 + (\eta - \eta^3)B]$, reproduzindo analiticamente os resultados da seção (2.2), porém com um T_0 modificado pelo fator $(\eta - \eta^3).B$.

Por outro lado, para $V_b \gg W$, segue da eq. (3.18)

$$\chi^{-1} = \frac{1}{C_f(1+\eta+\eta^2)} (T-T_0) \quad ,$$

com $kT_0 = (1+\eta+\eta^2) \frac{W}{12}$, que é exatamente o máximo valor permitido para kT_0 para cada η fixado - ver figs. (3.2a) e (3.2b).

Na fase ferroelétrica $T < T_c$, as raízes autoconsistentes de $F-G = 0$, ξ_{ac} , são maiores que zero, mesmo para campo elétrico externo nulo. Consequentemente para $E \neq 0$, estas raízes aumentam. Portanto a suscetibilidade paralela ao longo do eixo C é obtido - expandindo F em torno de $\xi = \xi_{ac}$, i.e., $F(\xi, \dots) = F(\xi_{ac}, \dots) + F'(\xi_{ac}, \dots)(\xi - \xi_{ac}) + \dots$, com o resultado

$$\chi = \frac{C_f}{W/12K} \frac{1 - 3F'(\xi_{ac}, \dots)}{3F'(\xi_{ac}, \dots)} \quad . \quad (3.24)$$

onde F' representa a derivada de F, eq. (3.4), com respeito a ξ . Próximo do ponto crítico, i.e., para $(T_c - T) \ll T_c$, a função F em termos de ζ é dado por

$$F = a_1 \zeta + a_3 \zeta^3 + \dots \quad ,$$

de onde obtemos para F'_{ac} o resultado

$$F'_{ac} = a_1 + 3a_3 \zeta_{ac}^2 + \dots \quad , \quad (3.25)$$

com ζ_{ac} sendo a raiz autoconsistente de $F-G = 0$, que é portanto dependente da temperatura. Para $T \sim T_c$, ζ_{ac} vale

$$\zeta_{ac}^{(0)} = \left(\frac{1-3a_1}{3a_3} \right)^{1/2}, \quad (3.26)$$

que por sua vez conduz a uma polarização espontânea autoconsistente perto de T_c para o sistema na forma

$$P \approx \frac{Np_S}{3} \left(\frac{1-3a_1}{3a_1} \right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

ou seja

$$P \approx P_0 (T_c - T)^{1/2}, \quad T \lesssim T_c \quad (3.28)$$

um resultado característico de Campo Médio, i.é., com o expoente crítico $\beta = 1/2$. Este resultado é independente da descrição ser clássica ou quântica. Quanto a P_0 é provável que depende do tipo de descrição, se quântica ou clássica.

Das eqs. (3.21) e (3.23) segue que para $T < T_c$ a suscetibilidade pode ser escrita na forma

$$\chi \approx \frac{C_c^-}{T_c - T}, \quad (3.29)$$

onde $C_c^- = C_2^+/2$.

Assim para o caso clássico do poço local com barreira, temos uma suscetibilidade paralela que segue a lei Curie-Weiss próximo de T_c , de ambos os lados de T_c , isto é, os expoentes críticos $\gamma = \gamma' = 1$, correspondendo ao esperado, devido ao uso da Aproximação de Campo Médio. Também temos que as constan

te de Curie para $T \lesssim T_c$ é metade do seu valor para $T \gtrsim T_c$, como ocorre na teoria fenomenológica de Landau e Lifshitz⁽⁶⁰⁾.

Notando que τ_c , C_c^+ e C_c^- são funções de B e η , duas famílias de curvas, uma de τ_c e a outra de C_c^+/C_f versus B , para η fixado, foram construídos com o resultado mostrado nas figs. (3.2) e (3.3) respectivamente.

O comportamento de C_c^\pm/C_f para valores de $B \leq 40$ é semelhante, para $0.1 < \eta \leq 0.5$, daquele apresentado por T_c (barreira)/ T_c (sem barreira), comparar figs. (3.3) e (3.2). Para η no intervalo $0.5 < \eta < 1.0$, esta semelhança se desfaz.

Na fig. (3.3c) é mostrado o comportamento característico da curva da polarização espontânea em função da temperatura para η e B fixados, no caso de $V_b > 0$.

Pode-se notar nas figs. (3.2) e (3.3), que a diminuição de η tende a diminuir o valor de T_c bem como os de C_c^\pm/C_f . Este resultado é consistente com os dados de Samara⁽⁶¹⁾ para os cristais da família KDP-DKDP, na medida que se possa fazer a hipótese de que a diminuição do comprimento da ligação hidrogênica com a pressão conduz a uma diminuição da largura da barreira de potencial. Por outro lado mesmo que não aceitássemos a hipótese de diminuição da largura da barreira com a pressão hidrostática, o encurtamento da ligação hidrogênica implicaria em um maior confinamento dos protons ou deutérios, consequentemente numa energia de ponto zero maior, correspondendo a uma influência relativa da barreira menor. Tal processo faz com que C_c^\pm/C_f bem como T_c diminuam com a pressão hidrostática, indo no mesmo sentido dos resultados experimentais de Samara⁽⁶¹⁾ para o KDP. Tais resultados nos conduzem a um esforço maior no sentido de se obter as soluções quânticas correspondentes, para $T_c(\gamma^*, B, \eta)$, bem como $C_c^\pm/C_f(\gamma^*, B, \eta)$ e $P(\gamma^*, B, \eta)$, principalmen

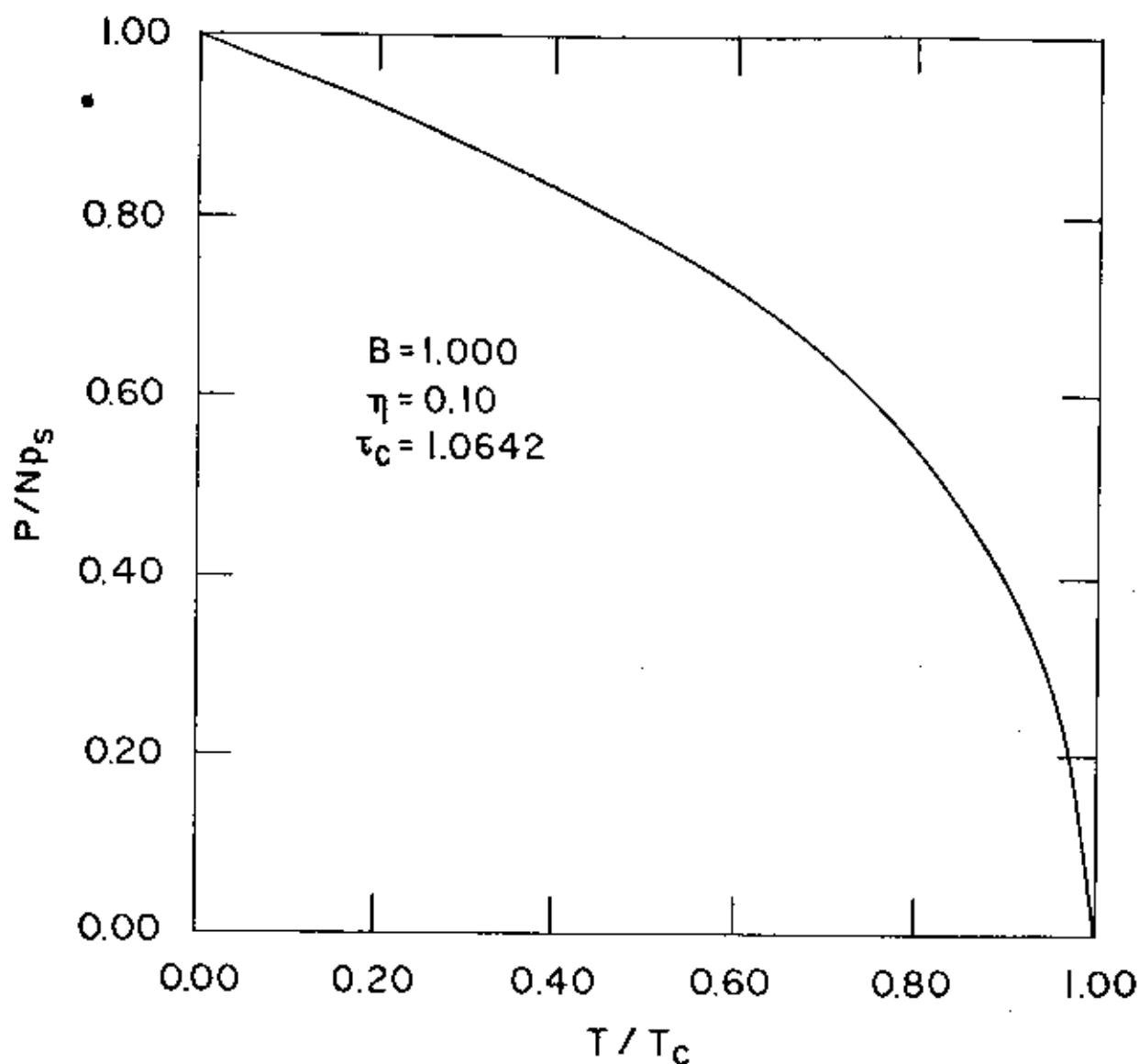


Fig. (3.3c) Dependência da temperatura da polarização elétrica espontânea para $V_b > 0$, com $\eta = 0.10$, $B = 1.0$ e $\tau_c = 1.0642$. Ilustração de $P(T/T_c)$ para o caso de $V_b > 0$. Notar que a transição é de 2^a ordem.

te no caso de fosso de potencial onde classicamente obtemos transição de fase de 1ª ordem. Podemos adiantar que um estudo estatístico quântico, cap. IV desta tese, para $V_S(u)$ com fosso, nos apresentou regiões onde é possível haver uma transição de 1ª ordem. Tais resultados são animadores já que o KDP sofre uma transição de fase de 1ª ordem conforme resultados de Kobayashi et.al.⁽¹⁰⁾ e os de Fairall et al.⁽⁶²⁾

3.3 Potencial Local com Fosso - Transição de 1ª Ordem e Duas Transições

A função $F(\xi)$ em (3.4) tem a sua concavidade regulada pelos parâmetros τ , η e B , podendo ter uma concavidade única voltada para baixo para o caso de $V_b > 0$ e apresentar mudança de concavidade para certos valores de η e B/τ , para $V_b < 0$. Assim sendo, nesta seção vamos discutir com mais detalhes as consequências de uma mudança na concavidade da função $F(\xi)$ da eq. (3.3).

A mudança da concavidade de F traz como consequência a mudança da ordem da transição; podemos ter a mudança para uma transição de 1ª ordem, bem como ter a ocorrência de duas transições, sendo uma de 2ª ordem para temperaturas mais altas T_{c_2} e uma de 1ª ordem em $T_{c_1} < T_{c_2}$, quando variamos V_b .

Para $V_b < 0$ temos que a eq. (3.7) passa agora a ser escrita na forma

$$\Omega = 1 - e^{+B/\tau} \quad , \quad (3.30)$$

enquanto que as eqs. (3.4) - (3.15) permanecem inalteradas.

3.3.1 Transição de 1ª Ordem

No caso de $V_b < 0$, o estudo de F para $\xi \ll 1$, nos mostrou que na região compreendida $(B/\tau)_{\text{MIN}} \equiv \delta_- \leq \delta \leq \delta_+ \equiv (B/\tau)_{\text{MAX}}$ e $\eta \leq 0.474$, fig. (3.0), a concavidade inicial é para cima, i.e., nesta região temos

$$a_3(\delta, \eta) > 0 \quad ; \quad (3.31)$$

o contorno da fig. (3.0) é obtido fazendo $a_3(\delta, \eta) = 0$, o que conduz a

$$\delta_{\pm} = \ln \left[1 + \frac{1}{4\eta^6} (3\eta - 10\eta^3 + 3\eta^5 \mp \sqrt{\Delta}) \right] ,$$

com

$$\Delta = (3\eta - 10\eta^5 + 3\eta^5)^2 - 16\eta^6$$

Como a curva F vs ξ tem necessariamente que saturar para $F = 1$ no limite $\xi \gg 1$, a condição $a_3 > 0$ corresponde a existência de um ponto de inflexão, i.e., mudança de sinal da concavidade.

Em termos de ζ a segunda equação de auto-consistência corresponde a uma reta de coeficiente $1/3$.

A obtenção da temperatura crítica para o caso de transição de 1ª ordem (para valores de η fixado no intervalo $0 < \eta < 0.474$) é obtida através do máximo da função \tilde{F} , dada por

$$\tilde{F} = \frac{3\delta}{\xi} \left(\frac{\text{ch}\xi - \eta\Omega\text{ch}\eta\xi}{\text{sh}\xi - \Omega\text{sh}\eta\xi} - \frac{1}{\xi} \right) , \quad (3.32)$$

a qual resulta da multiplicação de F por $3\delta/\xi$. Esta transformação conduz G a $\bar{G} = B$. Como \bar{G} é agora constante, temos que valores de δ para os quais $\bar{F}_{\text{Max}} < B$ conduzem a uma polarização autoconsistente nula, uma vez que para η e B fixados e uma variação de τ é equivalente a uma variação de δ .

Notando que \bar{F} é função de δ , ξ e η , a fixação de η e δ consistentes com $a_3(\delta, \eta) > 0$ nos dá um máximo para \bar{F} para $\xi \neq 0$. Como $\delta = B/\tau$ e $\bar{G} = B$ segue da equação de autoconsistência $\bar{F} - \bar{G} = 0$ que o maior valor de τ para o qual $\xi_{ac} \neq 0$ é $\bar{F}_{\text{max}} = B$. Por outro lado de η e δ fixados segue da definição de δ que

$$\tau_c = B/\delta \quad ,$$

ou melhor dizendo

$$\tau_c = \text{Função}(\eta, B)$$

Nas figs. (3.4a) e (3.4b) é apresentado para valores de η fixados, $\eta = 0.1(0.1)0.9$, as curvas de τ_c versus a profundidade relativa do fosso de potencial B ($=|V_b|/\frac{1}{12}W$).

Pode-se ver nas figs. (3.4a) e (3.4b) que τ_c é uma função decrescente de B e sempre menor que 1, e que satura a um valor mínimo igual a η^2 para $B \gg 1$. Na fig. (3.4b) é separado o intervalo em B , entre B_{min} e $B_{\text{máx}}$, por uma flecha indicando a região de B para η fixado, onde a natureza da transição é mudada de 2^a para 1^a ordem e vice-versa respectivamente. Como pode ser notado da respectiva figura, em B_{min} temos uma mudança na concavidade de $\tau_c = \text{Função}(1, B)$, enquanto que em $B_{\text{máx}}$ temos uma descontinuidade em $\tau_c = \text{Função}(\eta, B)$. Para

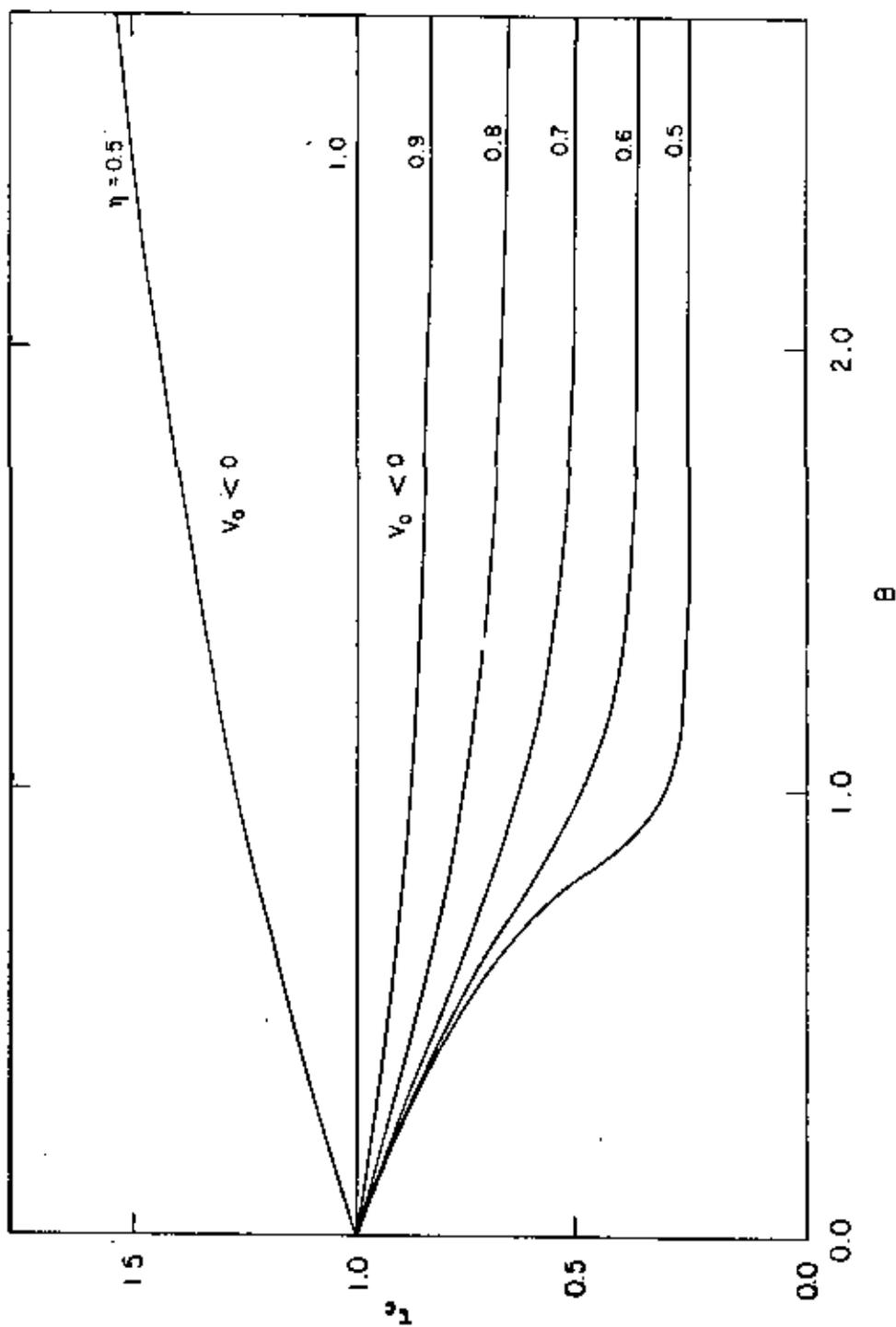


Fig. (3.4a) Comportamento de τ_c versus B para η fixada e maior que 0.475 e para $V_b < 0$.

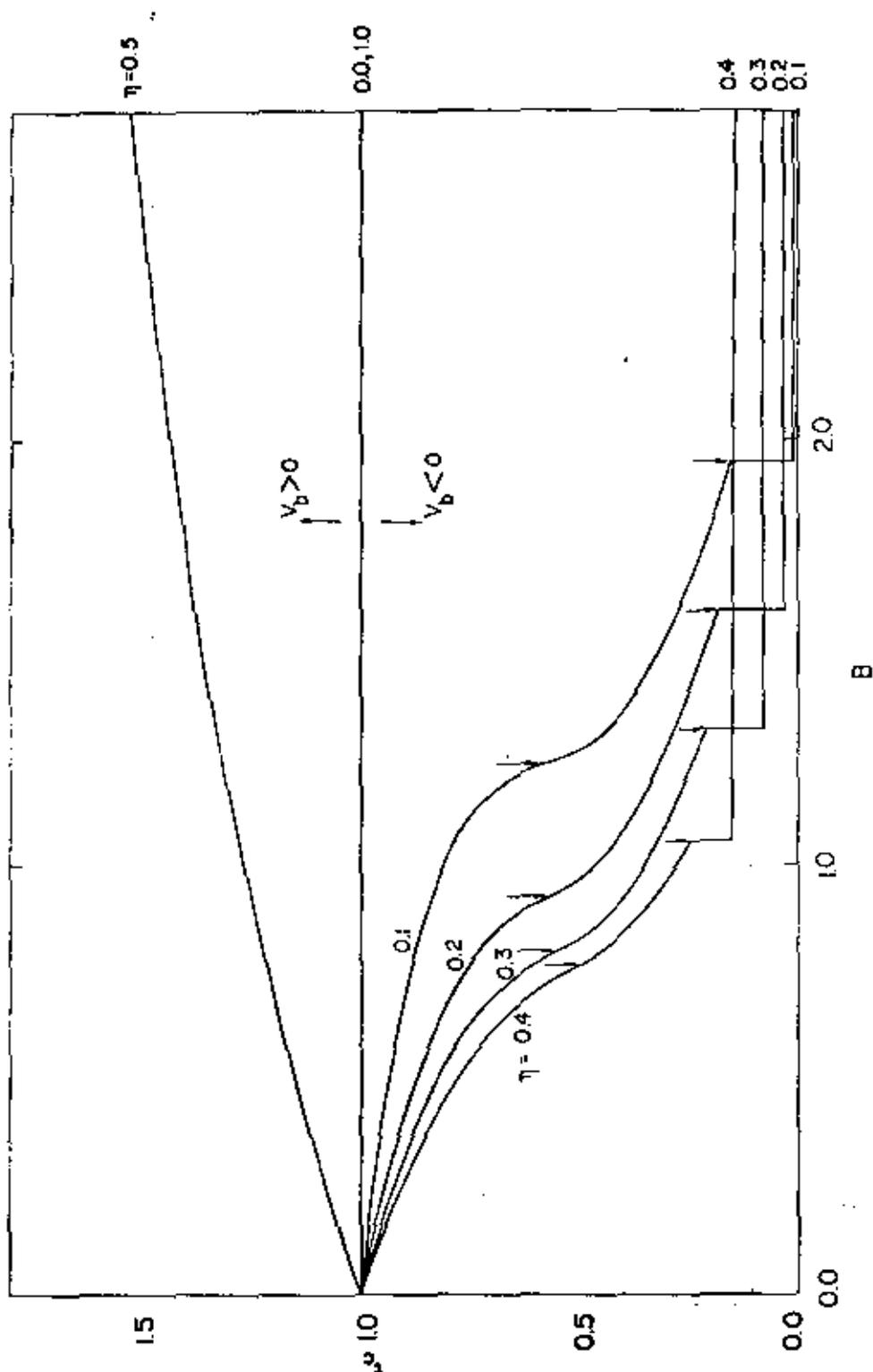


Fig. (3.4b) O mesmo da fig. (3.4a), para $0.1 \leq \eta \leq 0.475$. As flechas indicam os valores de B nos quais há mudança da ordem da transição. Notar que a mudança de transição de 2^a ordem para 1^a ordem acontece de forma contínua em $\tau_c(B)$ enquanto que a inversa ocorre de forma descontínua.

$B < B_{\text{máx}}$, temos uma transição de primeira ordem seguida por uma de segunda para valores de B próximos de $B_{\text{máx}}$ e para $B > B_{\text{máx}}$ como pode ser visto na fig. (3.6), apenas uma transição de 2ª ordem será possível com $P_M = \eta P_M(B=0)$; um resultado esperado, pois para B grande ($B \gg B_{\text{máx}}$), mesmo a temperaturas relativamente altas comparadas a $T_0 (= W/12K)$, o potencial local visto pela partícula é um poço de potencial quadrado simples de largura $b = \eta a$, e portanto os resultados serão os mesmos da seção (3.2) com $p_s = z*eb/2$, conseqüentemente P_M reduzido por um fator η .

Nas figs. (3.5a), (3.5b), (3.5c) e (3.5d) são mostradas as curvas de polarização espontânea em função da temperatura obtidos respectivamente para $\eta = 0.20, 0.25, 0.40$ e 0.45 , para três valores de B , localizados entre o B_{min} e $B_{\text{Máx}}$. Das referidas figuras podemos ver a medida que η diminui a transição vai se tornando mais abrupta, isto é $P_0 = P(T = T_c)$ torna-se maior.

Se adotamos o valor de $P(T_c)/P(0) = 0.365$, isto é, P_0/P_M dada por Lines e Glass - tabela 9.3, para o KDP vemos que classicamente os valores de η mais apropriados seriam $\eta = 0.45$ e 0.40 . Lembrando que os efeitos quânticos tendem a diminuir τ_c bem como $P(T)$, ver figs. (2.3) e (2.5) e notando que $\gamma = E_c/W$, é provável que valores menores que estes possam ser adequados para descrever quanticamente a descontinuidade na polarização espontânea. Tal trabalho ainda está em fase de execução como será visto no Capítulo IV.

Nas figs. (3.7a) e (3.7b) são mostradas as curvas de $P(T_c)/Np_s$ em função de $T_c(B)/T_c(0)$ e $T_c(B)/T_c(0)$ em função de B respectivamente, para $\eta = 0.20, 0.30$ e 0.40 . Na fig. (3.7c) é mostrado o comportamento de P_M/Np_s em função de B para os va-

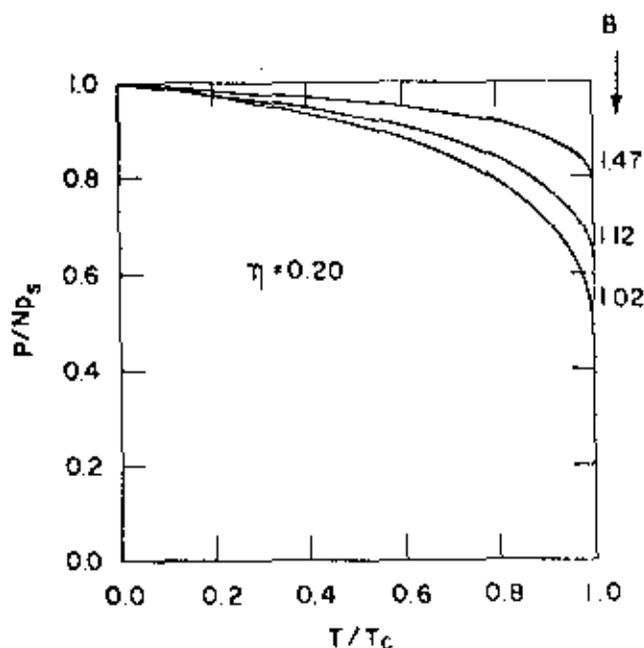


Fig. (3.5a) Dependência da temperatura reduzida da polarização elétrica espontânea para $\eta = 0.20$ e três valores de B consistentes com uma transição de 1^a ordem. Notar que para η fixado o aumento de B , na região consistente com uma transição de 1^a ordem, aumenta o valor de $P(T_c)$.

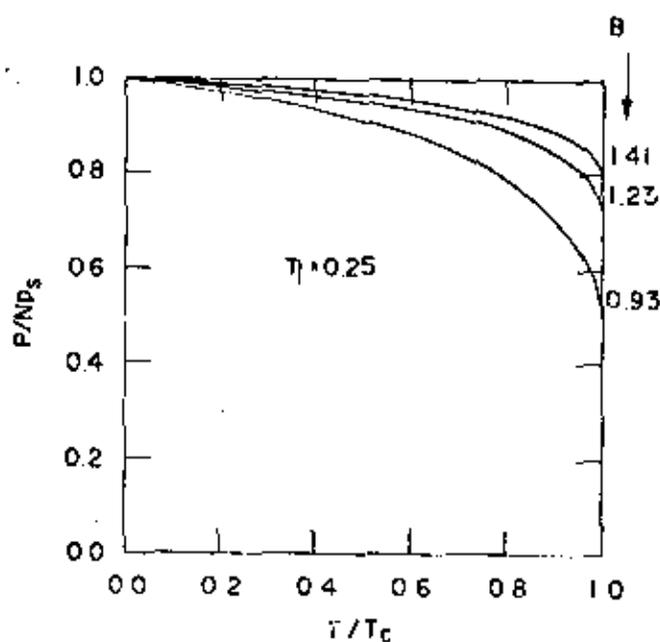


Fig. (3.5b) O mesmo da fig. (3.5a) para $\eta = 0.25$.

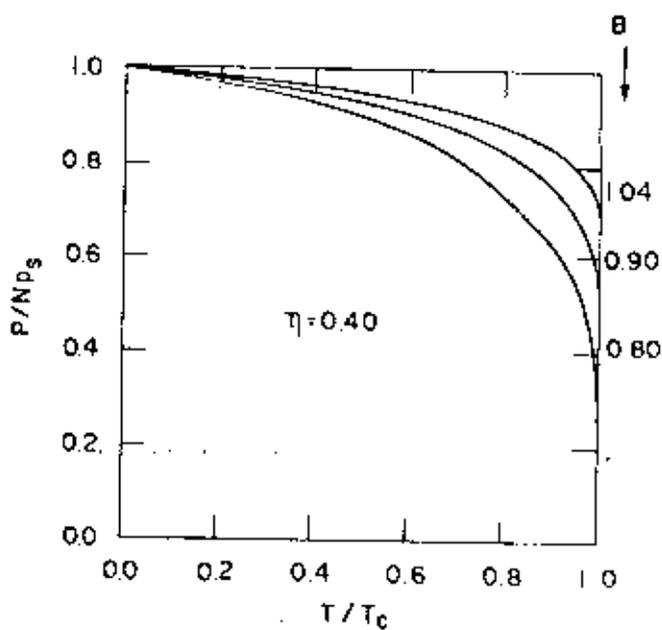


Fig. (3.5c) O mesmo da fig. (3.5a) para $\eta = 0.40$.

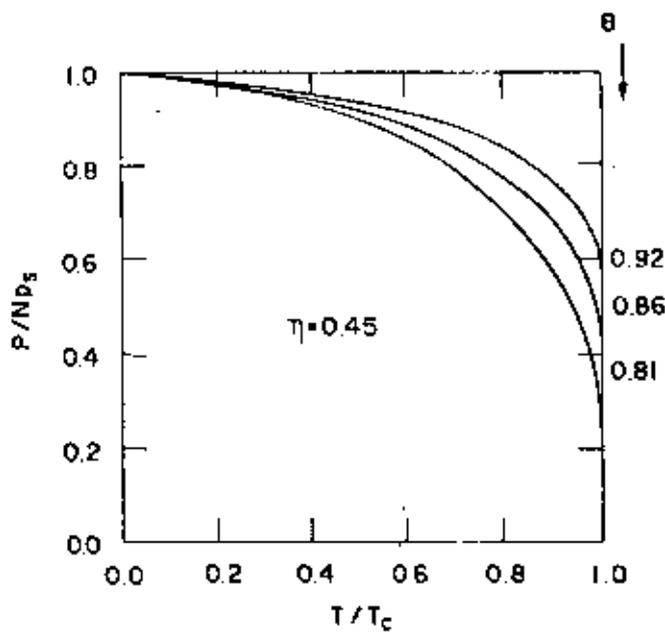


Fig. (3.5d) O mesmo da fig. (3.5a) para $\eta = 0.45$.

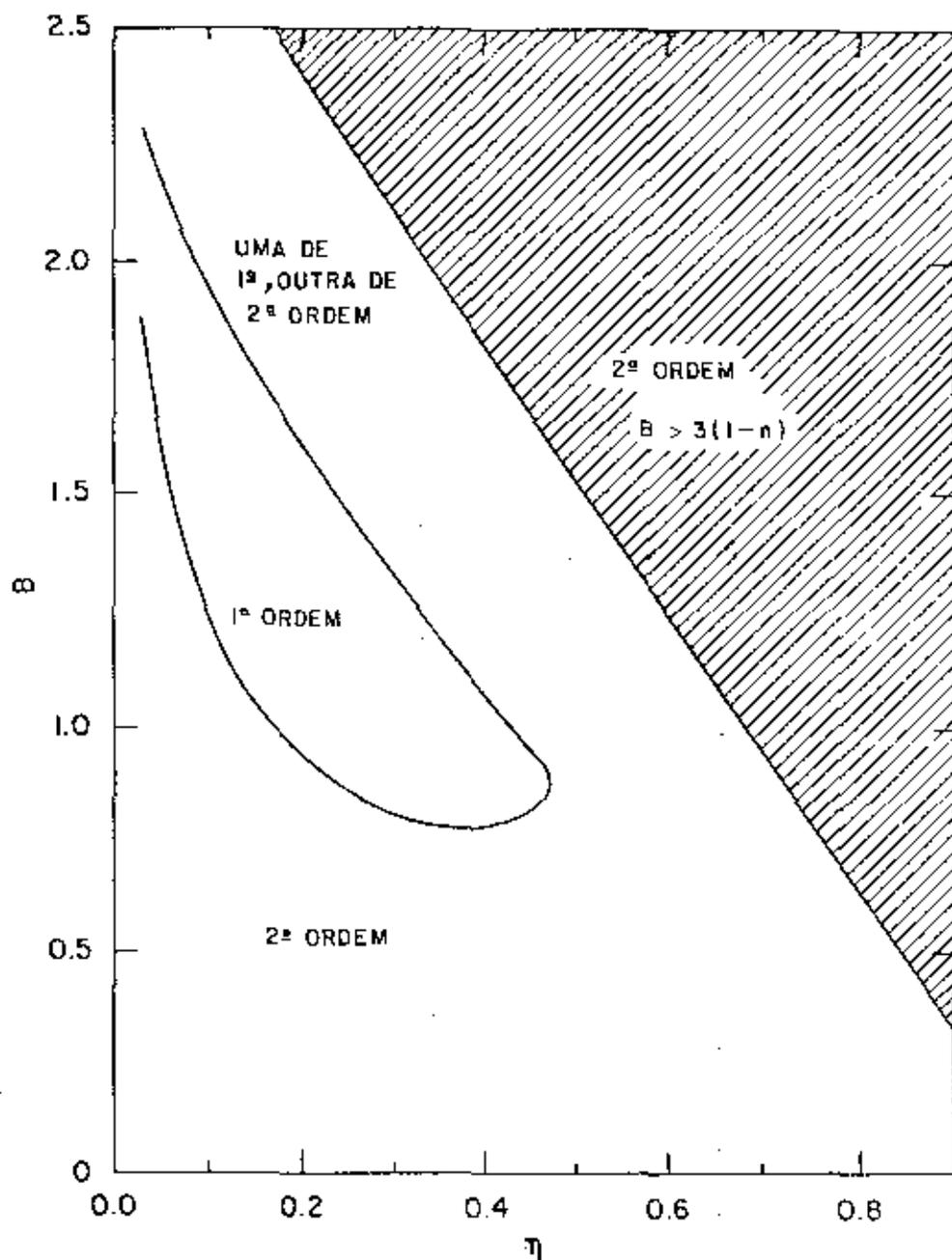


Fig. (3.6) Regiões de B e η consistentes com transições de 2ª ordem, região com transição de 1ª ordem, região de duas transições, uma de 2ª e outra de 1ª ordem.

lores de $\eta = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.475 . Nota-se que $P(T_c)/Np_s$ tem uma queda abrupta em função de $T_c(B)/T_c(0)$ correspondente ao comportamento de $T_c(B)/T_c(0)$ em função B , quando saímos da região de valores de B consistentes com uma transição de 1ª ordem para B maiores, onde temos duas transições uma de 2ª ordem com T_c maior de outra de 1ª ordem. As figuras (3.7a) e (3.7b) tem sua importância aumentada, quando as juntamos aos resultados de $T_c(\gamma^*)$ do Capítulo II. Quer dizer, os efeitos de B para $V_b < 0$, são consistentes com aqueles que γ^* , no sentido de que ambos tendem a reduzir a temperatura de transição de fase. Diferem no que diz respeito a ordem da transição, pois para $V_b = 0$, para $0 \leq \gamma^* \leq 1$, a transição de fase foi vista ser de 2ª ordem.

Na fig. (3.7(c)) é regular a mudança de $P_M(B)$, para η fixado. $P_M/Np_s = 1$ para $B < 3(1-\eta)$ e $P_M/Np_s = \eta$ para $B \geq 3(1-\eta)$. O valor $P_M = \eta Np_s$ corresponde a máxima polarização espontânea de um poço de potencial quadrado simples de largura b . Em outras palavras, para $B \geq 1$, o potencial local simétrico com fosso, efetivamente é um poço quadrado simples de largura b . Também nota-se na fig. (3.7c) que para $B \geq 1$ e $\eta \ll 1$, potencial local deltiforme, a polarização espontânea é nula até $T = 0^\circ K$, não permitindo um ordenamento ferroelétrico mesmo no caso da MEC.

A suscetibilidade elétrica paralela ao longo do eixo x_0-C do cristal para $V_b < 0$ e $T > T_c$, da mesma maneira que no caso $V_b > 0$, e dado por

$$\chi = \frac{C_f}{(W/12K)} \frac{3a_1}{1-3a_1} \quad (3.33)$$

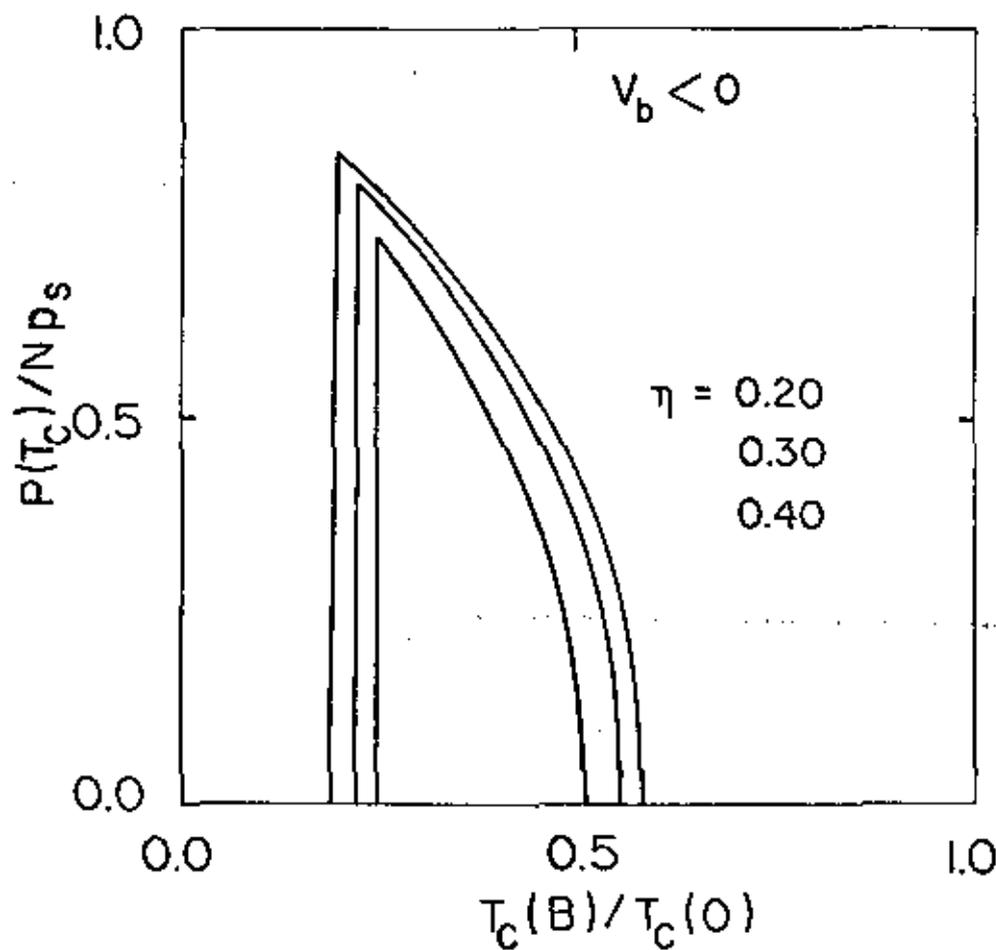


Fig. (3.7a) Comportamento de $P(T_c)/Np_s$ em função da razão $T_c(B \neq 0)/T_c(B = 0)$, para $\eta = 0.20, 0.30$ e 0.40 , e B dentro da região hachuriada da fig. (3.0).

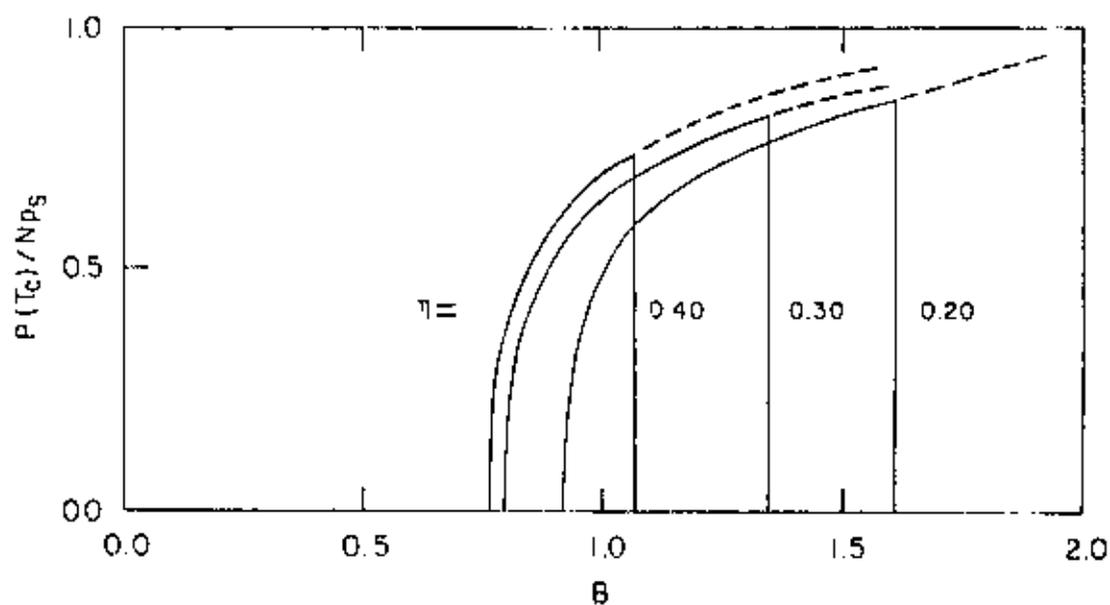


Fig. (3.7b) Comportamento de $P(T_c)/NP_s$ versus B para $\eta = 0.40$, 0.30 e 0.20 .

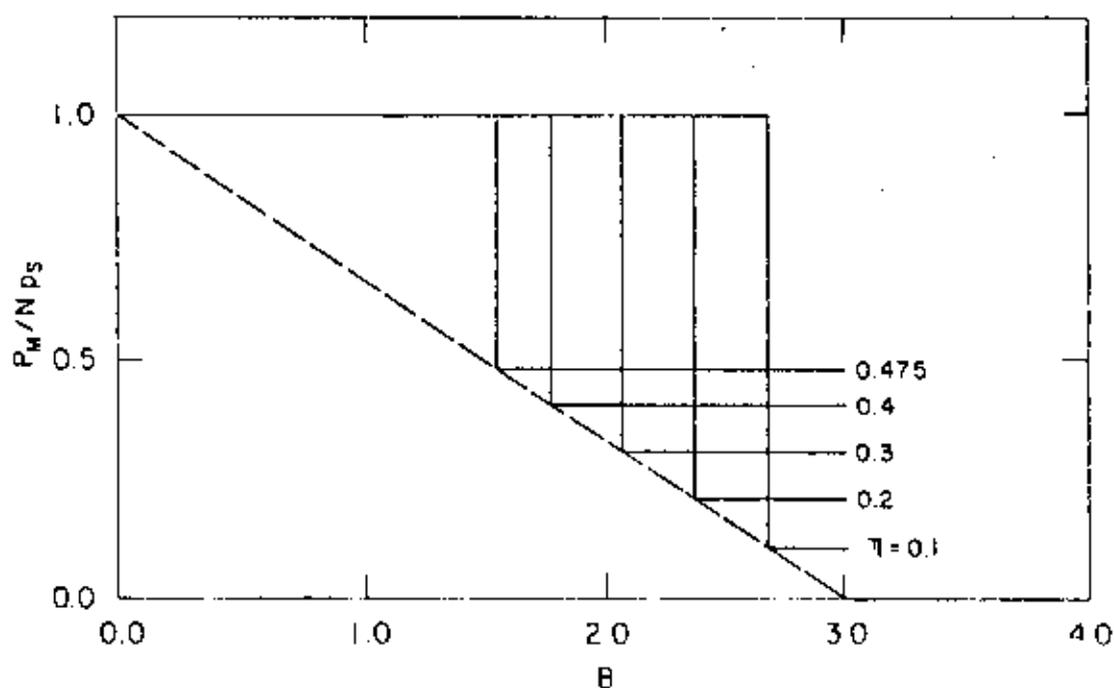


Fig. (3.7c) Comportamento da polarização espontânea máxima P_M em função do parâmetro adimensional B , para diferentes valores de η . Verificar nas expressões de F e G das eqs. (3.3) e (3.8) que para $V_b < 0$ e $\eta = 0$, $P_M(B \neq 0) = P_M(B = 0)$.

onde a_1 está definida na eq. (3.12) e Ω é agora definida pela eq. (3.27).

No limite de altas temperaturas a eq. (3.33) se reduz, para $B \ll 1$, à eq. (2.10) com um T_0 dependente de η e B na forma

$$KT_0 = \frac{W}{12} [1 - (\eta - \eta^3)B] \quad . \quad (3.34)$$

Resultado equivalente para $V_b > 0$ e $B \gg 1$ é obtido trocando o sinal de B na eq. (3.34).

É importante notar aqui então que, para $V_b > 0$, T_0 aumenta com B , enquanto que para $V_b < 0$ T_0 diminui com B , no limite de $B \ll 1$. Tais resultados indicam que, mesmo no caso clássico, o fosso de potencial tende a desestabilizar a fase ferroelétrica, efeito este análogo a um aumento de E_c .

Para $B \gg 1$ temos, da definição de a_1 - eq. (3.12) - que

$$\chi^{-1} = \frac{1}{\eta^2 C_f} (T - T_0) \quad , \quad T \gg T_0 \quad (3.35)$$

com

$$KT_0 = \frac{1}{12} W \eta^2 \quad . \quad (3.36)$$

A eq. (3.36) pode ser escrita na forma

$$KT_0 = \frac{1}{12} W_b$$

onde $W_b = Jb^2$, que é a energia correspondente a W , para um po-

ço quadrado simples de largura \underline{b} .

Novamente a existência de um fosso no potencial local restringe a região de temperatura consistente com uma fase ordenada (ferroelétrica). Esta diminuição da região de ordenamento ferroelétrico se dá devido ao fato do fosso de potencial ter uma largura menor que o potencial local, fato este consistente com um aumento de E_c , que para J constante, equivale a um aumento de γ .

3.3.2. Região de Existência de Duas Transições de Fase

Como vimos na seção 3.3.1, entre δ_- e δ_+ a concavidade inicial de $F(\zeta)$ é voltada para cima, conduzindo a uma transição de 1ª ordem para um intervalo finito tanto de B como de η . Para cada η fixado, menor que 0.474, a transição de fase de 1ª ordem ocorre para B no intervalo $(B_{\text{Min}}, B_{\text{Máx}})$, enquanto fora desta região temos comportamento distinto para a ordem da transição, sendo de segunda ordem pura e simplesmente se $B < B_{\text{Min}}$ e duas transições, uma de segunda ordem em T_{C_1} e uma de primeira ordem para em $T_{C_2} < T_{C_1}$, para

$$B_{\text{Máx}} < B < B_{\text{crítico}} = 3(1-\eta) \quad ;$$

a determinação de $B_{\text{crítico}}$ será explicitado no decorrer desta seção.

A existência de duas transições, uma de 1ª ordem e outra de 2ª ordem, requer que a função F tenha para $\zeta \ll 1$, a concavidade voltada para baixo, e depois invertida para valores intermediários de ζ e finalmente para $\zeta \gg 1$ novamente voltada para baixo.

A verificação numérica de que para $B > B_{\text{Máx}}$ havia situações onde ocorriam duas transições, nos levou a indagar se este era o que sempre ocorria, e também se ocorria somente para valores de $\eta \leq 0.474$, ou para todo η possível ($0 \leq \eta \leq 1$).

Substituindo a eq. (3.11) nas eqs. (3.3) e (3.8), para $\xi_0 = 0$ e $V_b < 0$, temos que as funções F e G podem ser escritas na forma

$$F = \frac{1 + e^{-2\zeta/\tau} + \eta(1 - e^{-B/\tau})(1 - 3^{-2\eta\zeta/\tau})e^{-[(1-\eta)\zeta - B]/\tau}}{1 - e^{-2\zeta/\tau} + (1 - e^{-B/\tau})(1 - e^{-2\eta\zeta/\tau})e^{-[(1-\eta)\zeta - B]/\tau}} - \frac{\tau}{\zeta}, \quad (3.37)$$

$$G = \frac{1}{3} \zeta.$$

Como F satura em 1 para $\zeta > 0$, a autoconsistência $F - G = 0$ só nos dá valores de $\zeta \leq 3$. Consequentemente é fácil ver da eq.(3.37) que, para qualquer valor de τ , o máximo valor possível para F no intervalo $0 < \zeta < 3$ é η , se tivermos

$$\zeta(1-\eta) - B < 0$$

para qualquer valor de η . Em outras palavras, para $3(1-\eta) - B < 0$

e $0 < \zeta < 3$, $F_{\text{Máx}} = \eta$. Por outro lado, se $3(1-\eta) - B > 0$, teremos seu valor máximo igual a 1 para $\tau \rightarrow 0$, conduzindo assim, a duas transições em $B_{\text{Máx}} < B < B_{\text{crítico}}$, e apenas uma transição de 2ª ordem para $B > B_{\text{crítico}}$ - ver fig. (3.6).

Assim para $B > B_{\text{crítico}}$, a transição será de 2ª ordem, com $P_M = \eta P_M(B = 0)$; portanto não sendo aqui o caso de $T_{c2} = 0$, o que conduziria a $P_M(B \neq 0) = P_M(B = 0)$. Pode-se entender esta mudança em P_M , notando que a medida que B aumenta,

a partícula dentro do poço de potencial exige temperaturas mais elevadas para sentir os efeitos do alargamento do potencial de b para a . Assim quando temos $B > B_{\text{crítico}}$, mesmo a $T = 0$, o campo de polarização não é suficiente para deslocar a partícula de $\langle u \rangle = b/2$ para $\langle u \rangle = a/2$.

Na fig. (3.8) mostramos a evolução da curva de polarização para $\eta = 0.40$ e $0 < B \leq B_1$ $B_{\text{crítico}}$. Para $B > B_{\text{crítico}}$ a curva de polarização não muda, permanecendo fixa na curva pontilhada da fig. (3.8), que é a mesma que obtemos para $B = 0$ e largura do poço de potencial igual a b .

Ocorrência de mais de uma transição, em ferroelétricos, pode ser encontrado - por exemplo, no sal de Rochelle com duas transições e no titanato de bário com três transições. No caso do sal de Rochelle as duas transições de fase ferroelétricas são de 2ª ordem, uma a 255°K e outra de 297°K ⁽⁶³⁾, com o estado ferroelétrico entre estas duas temperaturas críticas. Já no titanato de bário ocorrem três transições⁽²⁾ ferroelétricas, que de acordo com Merz e Fatuzzo⁽⁴¹⁾, a de temperatura crítica mais alta é de segunda ordem e as outras duas de primeira ordem. A grande diferença entre o resultado experimental de $P_M(T)$ para o titanato de Bário e o resultado teórico da fig. (3.8) é que enquanto no primeiro a polarização espontânea diminui nas duas fases de temperatura mais baixa, no segundo, resultado obtido classicamente para o caso do poço com fosso, a polarização espontânea para $T \leq T_{c_2}$ sofre um aumento abrupto em relação a fase ferroelétrica entre T_{c_2} e T_{c_1} .

Não é do conhecimento do autor deste trabalho, existência de ferroelétrico da família do KDP, com mais de uma transição e nem um trabalho teórico que tenha apresentado esta possibilidade.

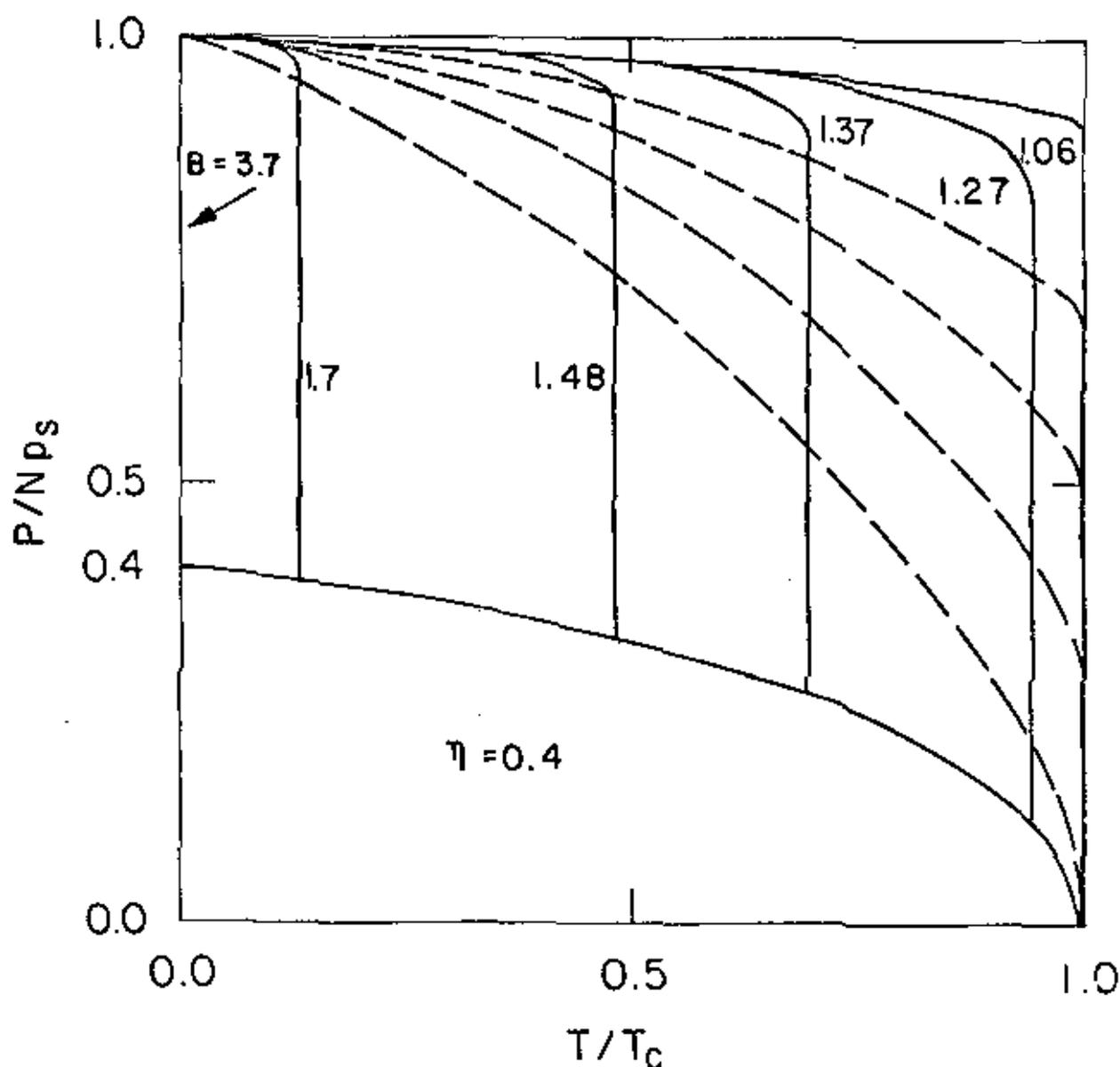


Fig.(3.8) Curvas de polarização elétrica espontânea em função de T/T_c , para $\eta = 0.40$ e vários valores de B . Nota-se que a medida que B aumenta passamos de uma região de transição de fase de primeira ordem para uma região de duas transições de fase, $B(> 1.06)$. Para $B(> 3.7)$ voltamos a ter uma única transição de fase de segunda ordem, com $P_M(B) = \eta P_M(B = 0)$. As curvas tracejadas são de B na região de transição de primeira ordem.

3.4. A Importância do Limite Clássico na Execução dos Cálculos Quânticos

Os resultados obtidos nas seções anteriores deste capítulo, principalmente naquelas onde temos $V_b < 0$, tem enorme importância na delimitação da região (B, η) consistente com uma transição de fase de primeira ordem na realização do cálculos quânticos. A determinação da referida região é essencial devido ao fato que a inclusão de um fosso de potencial no potencial local do modelo PS aumenta em dois o número de parâmetros do modelo. Este fato aliado a própria complexidade dos cálculos quânticos autoconsistentes, podem tornar impraticável a determinação da região de existência de um estado ferroelétrico no quadro da Mecânica Estatística Quântica.

CAPÍTULO IV

TRATAMENTO ESTATÍSTICO QUÂNTICO PARA $V_S(u)$ COM FOSSE
DE POTENCIAL V_b

4.1 - Introdução

No capítulo II foi discutido exhaustivamente, no quadro da MEC as propriedades físicas: polarização elétrica espontânea, suscetibilidade elétrica e paraelétrica tanto na região de altas temperaturas como para temperaturas em torno de T_c tanto para o lado da fase ferro, como do lado da fase paraelétrica. No capítulo III é mostrado que a ordem da transição depende fortemente da barreira V_b , através de B , e da largura da mesma η . No presente capítulo faremos um estudo estatístico quântico do Hamiltoniano (1.2), ainda no quadro da ACM buscando uma sistemática para o estudo da transição de fase de 1ª ordem. Como vimos no capítulo III, através de tratamento Estatístico Clássico, no caso do poço quadrado, somente um poço com fosso e uma faixa restrita de η é possível uma transição de 1ª ordem.

O tratamento dado neste Capítulo não se baseia em nenhum método revolucionário, mas sim, na aplicação pura e simples dos resultados da Mecânica Estatística Quântica. Assim sendo, a solução exata para a equação de Schrödinger,

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (4.1)$$

com $V_S(u)$ na hamiltoniana H , sendo um potencial local simétrico tendo as características acima mencionada, deve ser obti-

da.

A existência de uma barreira e/ou fosso de potencial local em $V_s(u)$, digamos como as apresentadas na fig. (4.0),

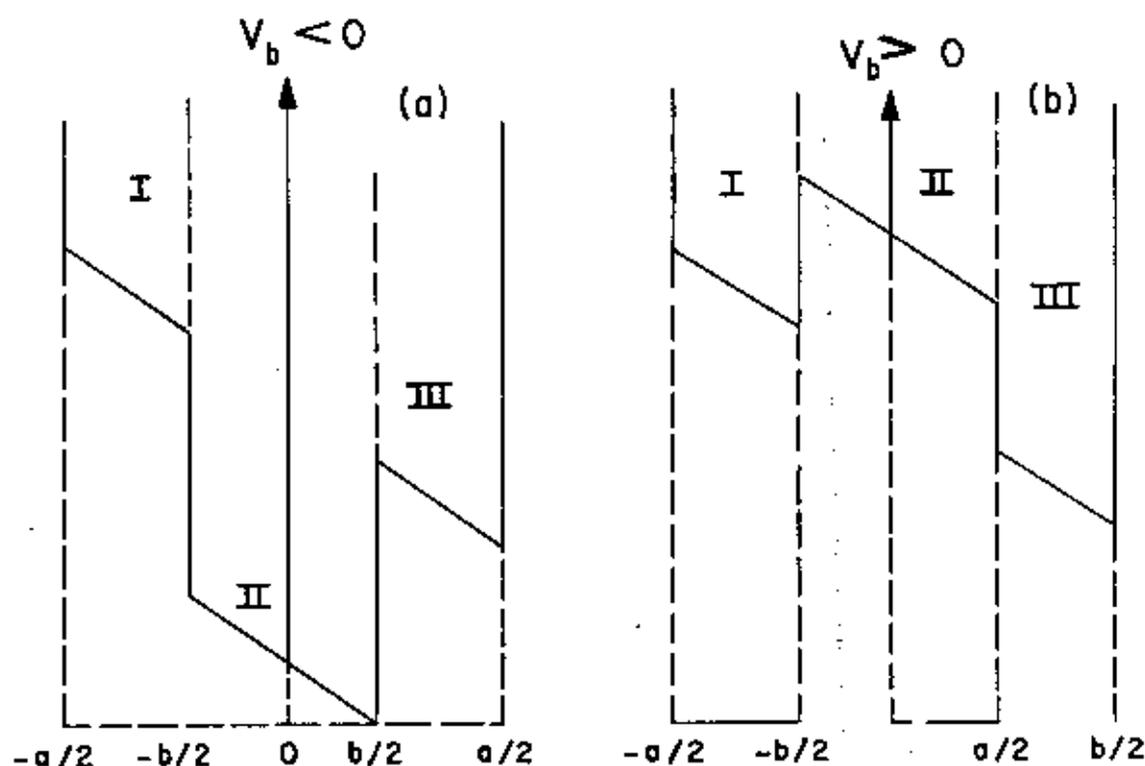


Fig. (4.0) Potencial local efetivo para $\alpha = \frac{\pi^2}{16} < \bar{u} > \gamma = 0$.

introduz condições de contorno extras para a obtenção de autovalores e funções de ondas de H.

O potencial local efetivo $V_s(u) - Au$ apresenta dois mínimos tanto para $V_b > 0$ como para $V_b < 0$. Entretanto a disposição destes em relação à origem é completamente distinta, pois, enquanto no caso $V_b > 0$ os mínimos se situam um em cada lado do ponto central do potencial local, para $V_b < 0$ os dois mínimos estão do mesmo lado do ponto central do potencial local. Na prática, a situação com $V_b > 0$ apresenta menor dificuldade para a obtenção das soluções autoconsistentes de autovalores, função de ordem e valor médio, etc, devido ao fato de o mínimo absoluto ser sempre o mesmo. Para $V_b < 0$ o mínimo absoluto vai estar em $u = b/2$ se $Aa/2 < V_b/(1-\gamma)$ e em

$u = a/2$ se $Aa/2 > V_b/(1-n)$. No presente trabalho a atenção é voltada apenas para o caso $V_b < 0$, pois é a situação onde existe possibilidade de termos transição de 1ª ordem, enquanto que para $V_b > 0$ somente transições de 2ª ordem são permitidas.

4.2 - Funções de Onda de H

A equação de auto-valores para H é dada na eq. (4.1) e as suas autofunções $\psi_n(u)$ podem ser escritas em termos de funções de Airy como mostrado nas eqs. (2.12)-(2.14).

Da fig. (4.0) vemos que o potencial local agora, apresenta três regiões separadas por barreira cuja 1ª derivada é infinita. Isto quer dizer que devemos ter as funções de onda e suas derivadas contínuas nestes pontos de descontinuidades do potencial.

Para distinguir campos efetivos relacionados com o mínimo absoluto do potencial em $\tilde{u} = \eta$ daqueles cujo respectivo mínimo se situa em $\tilde{u} = 1$, vamos denominar campos fracos aqueles cujo valor de α é menor que $\alpha_c = B_0/(1-\eta)$, onde

$$B_0 = |V_b|/(4E_c/\pi^2) \quad (4.2)$$

e os campos fortes aqueles para os quais $\alpha > \alpha_c$. Esta Divisão em campos fortes e fracos, além do caráter prático na redefinição da variável \tilde{u} para a transformação da equação (3.2) numa equação de Airy⁽⁵³⁾, tem como sentido físico separar a região de polarização autoconsistente a baixas temperaturas $P(T) < \eta$ de $P(T) \approx 1$, conforme figuras (3.7c), (3.9).

Na presença de um campo $\alpha = 0$, admitindo como origem para a escala de energia o valor $V(\tilde{u})$ mínimo, temos respectivamente para os casos de campos fracos e campos fortes que

o potencial efetivo pode ser escrita numa das formas

$$v(\bar{u}) = v_s(\bar{u}) - \alpha(\bar{u} - \eta), \quad \alpha < \alpha_c \quad (4.3)$$

$$v(\bar{u}) = v_s(\bar{u}) - \alpha(\bar{u} - 1), \quad \alpha > \alpha_c \quad (4.4)$$

Agora, com a mudança de variável da eq. (2.13),
com $\bar{u} = u/(a/2)$,

$$z = (\bar{u} - \bar{u}_0)/\lambda \quad (4.5)$$

segue para \bar{u}_0 os valores,

$$\bar{u}_0 = (v_s - \epsilon_n)/\alpha + \eta, \quad \text{para } \alpha < \alpha_c \quad (4.6)$$

$$\bar{u}_0 = (v_s - \epsilon_n)/\alpha + 1, \quad \text{para } \alpha > \alpha_c, \quad (4.7)$$

com valores diferentes daquele da eq. (2.17), devido em primeiro lugar a presença da barreira e em segundo devido posições dos mínimos do potencial local em $\bar{u} = \eta$ e $\bar{u} = 1$.

As funções de ondas $\psi_n(z)$ podem ser escritas em termos das funções de Airy $A_i(z)$ e $B_i(z)$, na forma

$$\psi_n(z) = \alpha_n A_i(z) + \beta_n B_i(z), \quad (4.8)$$

com os coeficientes α_n e β_n sendo determinados pela condição de normalização e condições de contorno $\bar{u} = \pm 1, \pm \eta$, valores de \bar{u} estes que exigem tanto que as funções de onda ψ_n como suas derivadas primeiras em relação a \bar{u} sejam contínuas. Assim torna-se conveniente dividir o intervalo $-1 < \bar{u} < 1$ em três regiões distintas tais que

$$\psi_{I,n} = \alpha_{I,n} A_i(z) + \beta_{I,n} B_i(z) \quad , \quad -1 < \tilde{u} < -\eta \quad (4.9-a)$$

$$\psi_{II,n} = \alpha_{II,n} A_i(z) + \beta_{II,n} B_i(z) \quad , \quad -\eta < \tilde{u} < \eta \quad (4.9-b)$$

$$\psi_{III,n} = \alpha_{III,n} A_i(z) + \beta_{III,n} B_i(z) \quad , \quad \eta < \tilde{u} < 1 \quad (4.9-c)$$

com z e \tilde{u} relacionados através da eq. (4.5) e v_s tomando os valores B_Q , 0 e B_Q nas regiões I, II e III respectivamente. Assim as definições

$$u_F \equiv \tilde{u}_0 \quad \text{nas regiões I e III} \quad (4.10-a)$$

$$u_D \equiv \tilde{u}_0 \quad \text{na região II} \quad (4.10-b)$$

nos permite escrever

$$z_6 = \alpha^{1/3} (u_F + 1) \quad , \quad \tilde{u} = -1 \quad (4.11-a)$$

$$z_6 = \alpha^{1/3} (u_F + \eta) \quad , \quad \tilde{u} = -\eta \quad (4.11-b)$$

para valores extremos de z na região I,

$$z_4 = \alpha^{+1/2} (u_F - \eta) \quad , \quad \tilde{u} = \eta \quad (4.12-a)$$

$$z_3 = \alpha^{1/3} (u_F - 1) \quad , \quad \tilde{u} = 1 \quad (4.12-b)$$

valores extremos z da região III, e

$$z_2 = \alpha^{1/3}(u_D + \eta) \quad , \quad \tilde{u} = -\eta \quad (4.12-e)$$

$$z_1 = \alpha^{1/3}(u_D - \eta) \quad , \quad \tilde{u} = \eta \quad (4.12-f)$$

para os extremos z da região II.

As condições de contorno em z_1, \dots, z_6 conduzem a um sistema de seis equações na forma

$$\alpha_{I,n} A_6 + \beta_{I,n} B_6 = 0$$

$$\alpha_{I,n} A_5 + \beta_{I,n} B_5 - \alpha_{II,n} A_2 - \beta_{II,n} B_2 = 0$$

$$\alpha_{I,n} A'_5 + \beta_{I,n} B'_5 - \alpha_{II,n} A'_2 - \beta_{II,n} B'_2 = 0$$

$$\alpha_{II,n} A_1 + \beta_{II,n} B_1 - \alpha_{III,n} A_4 - \beta_{III,n} B_4 = 0$$

$$\alpha_{II,n} A'_1 + \beta_{II,n} B'_1 - \alpha_{III,n} A'_4 - \beta_{III,n} B'_4 = 0$$

$$\alpha_{III,n} A_3 + \beta_{III,n} B_3 = 0$$

ou ainda,

$$\begin{pmatrix} A_6 & B_6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_5 & B_5 & -A_2 & -B_2 & 0 & 0 \\ A'_5 & B'_5 & -A'_2 & -B'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1 & B_1 & -A_4 & -B_4 \\ 0 & 0 & A'_1 & B'_1 & -A'_4 & -B'_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_3 & B_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{I,n} \\ \beta_{I,n} \\ \alpha_{II,n} \\ \beta_{II,n} \\ \alpha_{III,n} \\ \beta_{III,n} \end{pmatrix} = 0 \quad , \quad (4.13)$$

onde

$$A_K = A_1(z_K) \quad , \quad (4.14-a)$$

$$A'_K = \frac{d}{dz_K} A_1(z_K) \quad , \quad (4.14-b)$$

$$B_K = B_1(z_K) \quad , \quad (4.14-c)$$

$$B'_K = \frac{d}{dz_K} B_1(z_K) \quad . \quad (4.14-d)$$

Do fato de $\psi_n(z)$ não pode ser identicamente nulo para $z(-1) < z < z(1)$, segue que

$$\det. \begin{vmatrix} A_6 & B_6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_5 & B_5 & -A_2 & -B_2 & 0 & 0 \\ A'_5 & B'_5 & -A'_2 & -B'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_1 & B_1 & -A_4 & -B_4 \\ 0 & 0 & A'_1 & B'_1 & -A'_4 & -B'_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_3 & B_3 \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad (4.15-a)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} & |A'_2(A_5B_6 - A_6B_5) - A_2(A'_5B_6 - A'_6B'_5)| |B'_1(B_3A_4 - B_4A_3) + B_1(B'_4A_3 - B_3A'_4)| \\ & + |-B'_2(A_5B_6 - A_6B_5) + B_2(A'_5B_6 - A'_6B'_5)| |A'_1(B_3A_4 - B_4A_3) + A_1(B'_4A_3 - B_3A'_4)| = 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.15-b)$$

cujas raízes determinam os auto-valores ϵ_n associados as funções de onda ψ_n .

De acordo com a definição de u_F e u_D , eqs. (4.10), segue que z_1 pode assumir as formas

$$z_1 = (0 - \epsilon_n/\alpha)\alpha^{1/3} \quad , \quad (4.16)$$

e

$$z_1 = (1 - \eta - \epsilon_\eta/\alpha - B_Q/\alpha) \alpha^{1/3} \quad , \quad (4.17)$$

respectivamente para o mínimo absoluto do potencial local em $\bar{u} = \eta$ e $\bar{u} = 1$. Para os demais z_i segue indistintamente que

$$z_2 = z_1 + (0 + 2\eta) \alpha^{1/3} \quad , \quad (4.18-a)$$

$$z_3 = z_1 + (B_Q/\alpha - (1-\eta)) \alpha^{1/3} \quad , \quad (4.18-b)$$

$$z_4 = z_1 + (B_Q/\alpha + 0) \alpha^{1/3} \quad , \quad (4.18-c)$$

$$z_5 = z_1 + (B_Q/\alpha + 2\eta) \alpha^{1/3} \quad , \quad (4.18-d)$$

$$z_6 = z_1 + (B_Q/\alpha + (1+\eta)) \alpha^{1/3} \quad . \quad (4.18-e)$$

Vemos das eqs. (4.17) e (4.18) que os z_i ($i=1, \dots, 6$), são funções explícitas de η , B_Q , α e ϵ_η . Assim, os autovalores ϵ_η e as auto-funções ψ_η a eles associados são funções dos parâmetros η , B_Q , α , ou seja

$$\epsilon_\eta = \text{função } (\eta, B_Q, \alpha) \quad ,$$

$$\psi_\eta = \text{função } (\eta, B_Q, \alpha ; \bar{u}).$$

A determinação dos ϵ_η através da eq. (4.15) só é possível por meio de cálculos numéricos. Assim dada a natureza do cálculo, logo na elaboração de programas necessários a estes cálculos defrontamo-nos com o fato de que as funções $B_i(z)$ pa

ra grandes valores do argumento apresentam um comportamento divergente do tipo $\exp(2/3 z^{3/2})$, exigindo um trabalho extra, para mudar o máximo número real aceito nos computadores aqui da Universidade, para a realização deste cálculo, uma vez que as médias térmicas necessárias à determinação de $P(T) = \bar{N} P_s \langle \bar{u} \rangle$, τ_c vs γ^* necessitam pelo menos dos auto-valores ϵ_n , no cálculo da função de partição do sistema Z.

Embora, em princípio, já pudéssemos a esta altura calcular uma série de propriedades físicas de nosso sistema, já que sabemos como são as funções de onda do sistema bem como calcular seus auto-valores, não foi esse o caminho por nós seguido. O fato de termos neste trabalho utilizado a ACM, ganhamos como contra peso a necessidade do cálculo ser realizado de maneira auto-consistente, que na linguagem já utilizado no Capítulo II, que dizer que devemos para cada n, B_Q obter a raiz da equação $F - G = 0$, cuja energia livre é mínima.

A autoconsistência requer o conhecimento do valor médio térmico dos operadores \bar{u}_j .

A média térmica de um operador $O(u_1, u_2, \dots, u_N)$ é aqui definida por ⁽⁵¹⁾

$$\langle O(u_1, u_2, \dots, u_N) \rangle = \text{Tr} | O(u_1, u_2, \dots, u_N) e^{-\beta H} | / \text{Tr} | e^{-\beta H} | , \quad (4.19)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema em consideração, $\beta = 1/K T$, e K é a constante de Boltzmann.

Das eqs. (4.19) e (4.1) segue que a polarização adimensional $F = P/Np_s = \langle u \rangle / (a/2)$ pode ser escrita na forma

$$F(n, B_Q, \theta; \alpha) = \sum_n e^{\epsilon_n/\theta} (\psi_n | \tilde{u} | \psi_n) / \sum_n e^{\epsilon_n/\theta}, \quad (4.20)$$

onde

$$\theta = KT / (4E_C / \pi^2) \quad (4.21)$$

e

$$(\psi_n | \tilde{u} | \psi_n) = \int_{-1}^1 \psi_n \tilde{u} \psi_n d\tilde{u}, \quad \epsilon_n = \epsilon_n(n, B_Q, \alpha),$$

$\psi_n = \psi_n(n, B_Q, \alpha; \tilde{u})$, com α de acordo com a eq.

(2.16) contendo informações da ACM; a eq. (1.9), que dá origem a segunda função, G , para a auto-consistência, na forma

$$G(\gamma; \alpha) = \frac{16\gamma}{\pi^2} (\alpha - \alpha_0) \quad (4.22)$$

onde

$$\alpha_0 = P_S E / (4E_C / \pi^2) \quad (4.23)$$

E é o campo elétrico que aparece na eq. (1.2), E_C , P_S e γ definidos respectivamente nas eqs. (1.15), (1.17) e (1.21).

A mudança na forma do potencial local $V_S(u)$ de um poço quadrado simples no Capítulo II para o poço quadrado com buraco neste Capítulo, introduziu um maior volume de trabalho, principalmente no cálculo de γ_S , P_M/NP_S e τ_C . A primeira dificuldade está ligada ao fato de que nos casos de transição de 1^a ordem temos um salto nos valores de α_{ac} de um valor α_{ac} (crítico) para $\alpha_{ac} = 0$, produzindo conseqüentemente uma

descontinuidade na polarização elétrica espontânea. Este resultado que impediu a obtenção de uma expansão de F para $\alpha \ll 1$, conseqüentemente não obtivemos uma função do tipo $f_1(\sigma)$, eq. (2.25), e uma imediata determinação de γ_s e $\tau_c(\gamma^*)$. Como segunda dificuldade podemos relacionar o aumento do número de parâmetros dos problemas; surgiram dois novos parâmetros, B_Q e η , a serem controlados durante o cálculo numérico. Mesmo assim, esforços foram e continuam sendo feitos no sentido de obtermos $\tau_c(\gamma^*, \eta, B)$, $P_M(\gamma^*, \eta, B)$ e $C_c(\gamma^*, \eta, B)$, pois com o modelo PSM temos a possibilidade de também descrevermos a ordem correta da transição de fase de elementos da família KDP, que é, como comprovado experimentalmente, de 1ª ordem.

Em suma, a escolha dos parâmetros B_Q, η, θ e ν deve ser feita com cuidado devido, visto que transição de fase com temperatura de 0°K , só ocorre para $\gamma < \gamma_s$; transição de primeira ordem de acordo com os resultados do Capítulo III só ocorre para valores restritos de B e η , etc. Estes fatos aliados ao cálculo auto-consistente nos conduziram a buscar outras formas de determinar γ_s , $P_M(0^\circ\text{K})$ e τ_c como apresentadas nas demais seções deste Capítulo, o qual terminaremos com o cálculo de P_M para o caso de $B = 0$, resultado que verifica a ótima escolha da função de onda variacional da seção (2.4).

Na próxima seção, um estudo é realizado para a obtenção de região onde há possibilidade de transição de fase ferroelétrica de primeira ordem.

4.3. Comportamento Inicial da Função F

Na seção (4.2) é obtida uma expressão Mecânica Quântica exata para a polarização adimensional F e examinamos as dificuldades envolvidas na realização dos cálculos auto-consistentes sem um prévio conhecimento de γ_s e τ_c .

Na presente seção apresentaremos um estudo preliminar para o caso de $V_s(u)$ ser um poço de potencial com barreira negativa. Temos denominado este caso de poço com fosso.

Como no caso clássico, para a determinação da região onde é possível uma transição de fase de primeira ordem, analisaremos nesta seção o comportamento de $F(\eta, B_Q, \theta; \alpha)$ para $\alpha \ll 1$, isto é, procuraremos determinar os dois primeiros coeficientes da expansão de $F(\eta, B_Q, \theta; \alpha)$ para $\alpha \ll 1$, em termos da Estatística Quântica, ou seja

$$F = a_1 \alpha + a_3 \alpha^3 + \dots, \quad (4.24)$$

e então determinar para quais intervalos ou valores de B_Q , η e θ permitem $a_3 > 0$, conduzindo a uma concavidade inicial de F para cima. Esta condição, aliada ao fato de que para valores de $\alpha \gg 1$ devemos ter naturalmente uma saturação, pode conduzir a transições de 1ª ordem.

O coeficiente mais importante nesta seção é a_3 , que define a concavidade de F para $\alpha \ll 1$, sendo para cima se $a_3 > 0$ e para baixo se $a_3 < 0$.

A correta determinação de a_3 , exige retenção de até Z_4 na eq. (A-1), portanto o termo

$$\text{Tr} \left[e^{-\beta H} \int_0^\beta H(\beta_1) d\beta_1 \int_0^{\beta_1} H(\beta_2) d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_3} H(\beta_4) d\beta_4 \right],$$

ao contrário que no Apêndice A, agora também deve ser considerado. Assim denominando

$$\rho_N = \int_0^\beta H_P(\beta_1) d\beta_1 \int_0^{\beta_1} H_P(\beta_2) d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{N-1}} H_P(\beta_N) d\beta_N \quad , \quad (4.25)$$

as razões Z_2/Z_0 e Z_4/Z_0 , que fazem parte do segundo termo da eq. (A-4) podem ser escrita na forma

$$Z_2/Z_0 = \text{Tr}(\rho_0 \rho_2) / \text{Tr}(\rho_0) \quad , \quad (4.26)$$

$$Z_4/Z_0 = \text{Tr}(\rho_0 \rho_4) / \text{Tr}(\rho_0) \quad , \quad (4.27)$$

onde $H_P(\beta) = \exp(\beta H_0) H_P \exp(-\beta H_0)$, $H_P = (4E_c/\pi^2) \alpha \tilde{u}$, como pode ser obtido da eq. (1.8), através de α e E_c definidos respectivamente nas eqs. (2.16) e eq. (1.15).

A eq. (4.26) já foi calculada no Apêndice A, eq. (A.10), e pode ser escrita na forma

$$Z_2 = \frac{1}{\Theta} \alpha^2 \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} \langle n | \tilde{u} \tilde{A} | n \rangle \quad , \quad (4.28)$$

onde definimos

$$\langle n | \tilde{A} | n \rangle = 0 \quad , \quad (4.29)$$

$$\langle n | \tilde{A} | m \rangle = \frac{\langle n | \tilde{u} | m \rangle}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_m^{(0)}} \quad , \quad (4.30)$$

com o elemento da matriz $\langle n | \theta | n \rangle$ dado por

$$\langle n | \theta | n \rangle = \int_{-1}^1 \psi_n^{(0)}(\tilde{u}) \theta \psi_n^{(0)}(\tilde{u}) d\tilde{u} \quad ,$$

e com $\epsilon_n^{(0)}$ tendo a mesma definição dada na eq. (2.18), com $E_n = E_n^{(0)}$. O zero entre parenteses em ϵ_n é para indicar que o mesmo se refere a autovalor de H_0 associado ao autoestado $|n\rangle$, cuja função de onda é $\psi_n^{(0)}$.

A obtenção de $\epsilon_n^{(0)}$ e $\psi_n^{(0)}$ é mostrada no apêndice E.

Devido ao fato de que o potencial local $V_S(u)$ é simétrico, as funções de ondas associadas a H_0 são simétricas ou antissimétricas, e portanto temos que $\langle n|u|m\rangle \neq 0$ apenas para $n + m = \text{Ímpar}$. Devemos lembrar no entanto, que em H_0 agora, temos um potencial local quadrado com um fosso, ao invés de um poço quadrado simples. Na representação de H_0 diagonal podemos escrever Z_4 na forma,

$$Z_4 = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n^{(0)}} \langle n|\rho_4|n\rangle \quad , \quad (4.31)$$

onde $E_n^{(0)}$ e $|n\rangle$ significam autovalores e autoestados de H_0 respectivamente e não de H .

Fazendo uso do operador identidade

$$\sum_{\{n\}} |n\rangle\langle n| = \mathbb{1}$$

temos

$$\langle n|\rho_4|n\rangle = \left(\frac{4E_c}{\pi^2}\right)^4 \sum_{r,s,\ell} \langle n|\tilde{u}|r\rangle\langle r|\tilde{u}|s\rangle\langle s|\tilde{u}|\ell\rangle\langle \ell|\tilde{u}|n\rangle \times$$

$$\int_0^\beta e^{+\beta_1(E_n^{(0)} - E_r^{(0)})} d\beta_1 \int_0^{\beta_1} e^{+\beta_2(E_r^{(0)} - E_s^{(0)})} d\beta_2 \int_0^{\beta_2} e^{\beta_3(E_s^{(0)} - E_\ell^{(0)})} d\beta_3 \int_0^{\beta_3} e^{\beta_4(E_\ell^{(0)} - E_n^{(0)})} d\beta_4 \quad ,$$

$$(4.32)$$

que depois de realizada a integração torna-se

$$\langle n | \rho_4 | n \rangle = \{ \langle n | \tilde{U}\tilde{A} | n \rangle \langle n | \tilde{A}^2 | n \rangle - \langle n | \tilde{A}\tilde{U}\tilde{B} | n \rangle + \frac{1}{2} \langle n | \tilde{U}\tilde{A} | n \rangle^2 \} \frac{1}{\Theta} \alpha^4$$

e portanto

$$Z_4 = \frac{1}{\Theta} \alpha^4 \sum_{(n)} e^{-\beta E_n} \{ \langle n | \tilde{U}\tilde{A} | n \rangle \langle n | \tilde{A}^2 | n \rangle - \langle n | \tilde{A}\tilde{U}\tilde{B} | n \rangle + \frac{1}{2} \langle n | \tilde{U}\tilde{A} | n \rangle^2 \} \quad , \quad (4.33)$$

onde

$$\langle s | \tilde{B} | r \rangle \equiv \langle s | \tilde{U}\tilde{A} | r \rangle \quad , \quad (4.34)$$

$$\langle s | \tilde{B} | s \rangle = 0 \quad .$$

Na passagem de (4.32) para (4.33), por razão de simetria, doze termos foram cancelados.

Definindo

$$\alpha^2 f_2 = (Z_2/Z_0) \Theta \quad , \quad (4.35)$$

$$\alpha^4 f_4 = (Z_4/Z_0) \Theta \quad , \quad (4.36)$$

segue da eq. (A-4) que

$$F = 2f_2\alpha + 4(f_4 - \frac{1}{2} f_2^2)\alpha^3 + \dots \quad , \quad (4.37)$$

com o que obtém-se

$$a_1 = 2 \cdot f_2 \quad (4.38)$$

e

$$a_3 = 4 \cdot (f_4 - \frac{1}{2} f_2^2) \quad (4.39)$$

com

$$f_2 = \frac{\sum_{\{n\}} e^{-\epsilon_n/\theta} \langle n | \tilde{u}\tilde{A} | n \rangle}{\sum_{\{n\}} e^{-\epsilon_n/\theta}} \quad (4.40)$$

e

$$f_4 = \frac{\sum_{\{n\}} e^{-\epsilon_n/\theta} (\langle n | \tilde{u}\tilde{A} | n \rangle \langle n | \tilde{A}^2 | n \rangle - \langle n | \tilde{A}\tilde{u}\tilde{B} | n \rangle - \frac{1}{2} |\langle n | \tilde{u}\tilde{A} | n \rangle|^2)}{\sum_{\{n\}} e^{-\epsilon_n/\theta}} \quad (4.41)$$

Para que a concavidade inicial de F seja voltada para cima é necessário que

$$f_4 - \frac{1}{2} f_2^2 > 0 \quad (4.42)$$

consequentemente é possível que o modelo aqui discutido possa descrever, quanticamente, uma transição de fase de primeira ordem. A região que deveremos procurar é limitada pelas raízes da equação

$$\Omega = 2f_4/f_2^2 = 1 \quad (4.43)$$

sendo de 1^a ordem para $\Omega > 0$ e de 2^a ordem para $\Omega < 0$.

A eq. (4.42) é a equivalente quântica da eq.

(3.28).

As auto-funções associadas de H_0 são as próprias funções de H com $\alpha = 0$, portanto dependem apenas de B_Q , η e \tilde{u} , bem com $\epsilon_n^{(0)} = \epsilon_n^{(0)}(B_Q, \eta)$. Em consequência disto, temos que a equação que delinea a região de transição de 1ª ordem, de acordo com as eqs. (4.40), (4.41) e (4.43) pode ser escrita na forma

$$\Omega(B_Q, \eta, \Theta) = 1 \quad (4.44-a)$$

ou seja

$$\Theta_S = \Theta_S(B_Q, \eta) \quad , \quad (4.44-b)$$

onde B_Q , de acordo com as eqs. (4.2) e (3.6), tem a forma

$$B_Q = B_R / \gamma^* \quad (4.45)$$

com

$$B_R = \pi^2 B / 48 \gamma_S \quad (4.46)$$

onde γ^* tem o mesmo significado da eq. (1.23), e γ_S o valor de γ que faz com que a temperatura de transição seja reduzida a $T = 0^{\circ}\text{K}$. Como veremos na próxima seção, γ_S depende de η e B , isto é

$$\gamma_S = \text{Função}(\eta, B) \quad .$$

Deve ser notado ainda que a determinação de γ_S

deverá ser feita auto-consistentemente, uma vez que B_Q depende de γ_S via eq. (4.45) e γ_S depende de B_Q conforme eq. (4.49).

Tendo obtido γ_S , para valores de B e η consistente com uma transição de 1ª ordem no caso clássico - capítulo II, é apresentado na seção (4.5) a região onde é possível obter uma transição de 1ª ordem no quadro da Mecânica Estatística Quântica.

4.4. Determinação de γ_S

Nesta seção será discutido a maneira pela qual podemos determinar γ_S para o caso do poço quadrado com fosso da fig. (4.1-a).

No Capítulo II, foi visto que para o caso de $B = 0$, a temperatura crítica e a polarização espontânea máxima diminuem com o aumento de γ e ambas as quantidades mencionadas atingem o valor nulo para $\gamma = \gamma_S$. Para qualquer valores de γ acima de γ_S T_C e P_M são nulos. Também foi visto para o caso de $B = 0$ que a função $f_1(\sigma)$ é monótona e crescente em $\sigma (= E_C/kT)$, portanto monótona e crescente em $1/T$, o que significa que γ_S pode ser determinada, no caso de $B = 0$, pelo comportamento inicial de F para $T = 0K$. Perguntamos então se o mesmo seria verdadeiro para o caso de $B \neq 0$, i.é., se no caso do poço com fosso γ_S poderia ainda ser obtida através de uma função tipo $f_1(\sigma)$ a $T = 0K$. A resposta a essa indagação é afirmativa no caso em que a concavidade de F a $T = 0K$ é voltada para baixo para qualquer σ , bem como no caso onde a concavidade inicial é voltada para baixo e depois seguida de uma mudança de concavidade para cima, porém com as raízes autocon

sistentes na região da concavidade voltada para baixo. No caso da concavidade inicial voltada para cima a resposta é negativa e o método de obtenção de γ_s deve ser equivalente ao empregado na determinação de r_c no Capítulo III para o caso de F a T = OK voltada para cima ainda não analisamos, porém não temos indícios de que no caso específico do modelo PSM tal situação ocorrerá - vide fig. (4.1). Uma concavidade inicial positiva a T = OK implicaria numa mudança descontínua de $P_M(\gamma)$ em $\gamma = \gamma_s$, restringindo provavelmente o intervalo de efeito isotópico sobre a polarização elétrica da saturação, podendo chegar ao caso extremo de um $P_M(\gamma)$ uma constante diferente de zero para $\gamma < \gamma_s$ e nulo para $\gamma > \gamma_s$, tal como no modelo de Slater⁽⁹⁾. A possibilidade de uma mudança descontínua em $P_M(\gamma = \gamma_s)$, será analisada num trabalho futuro, e no caso de tal comportamento vir acontecer suas consequências na interpretação do efeito isotópico no quadro do modelo PSW serão considerados.

Na presente seção consideraremos apenas o caso de F a T = OK, ter a concavidade inicial voltada para baixo e consistente com uma mudança contínua de $P_M(\gamma)$.

Partindo da eq. (4.8), a condição T = OK, ou seja $\theta = 0$, já que E_c é sempre $\neq 0$, nos levou a

$$F = 2\langle 1|u\tilde{A}|1\rangle\alpha + 4(\langle 1|u\tilde{A}|1\rangle\langle 1|\tilde{A}^2|1\rangle - \langle 1|\tilde{A}u\tilde{B}|1\rangle)\alpha^3 + \dots \quad (4.47)$$

onde $\langle n|\tilde{A}|n\rangle$, $\langle n|\tilde{B}|n\rangle$ e α são definidos pelas eqs. (2.16) (4.30) e (4.34) respectivamente.

Também obtivemos o resultado (4.47) usando a teoria de perturbação para T = OK. Neste caso os cálculos analíticos são menos exaustivos, porém os resultados deste último tem

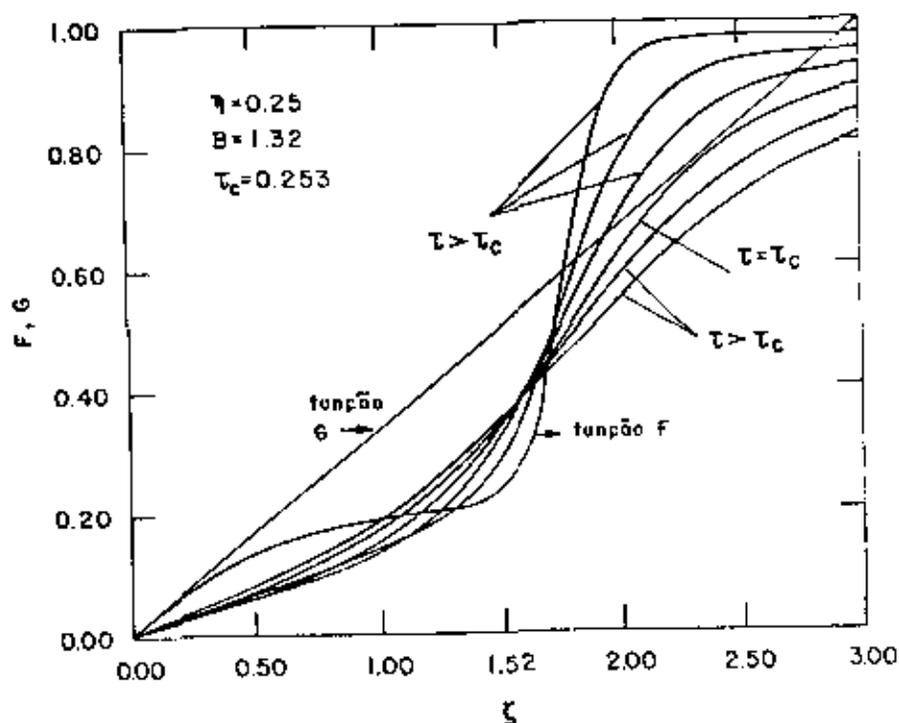


Fig. (4.1) Comportamento das funções F e G , definidas respectivamente pelas eqs. (3.3) e (3.8), para $V_b < 0$. É mostrada a mudança da concavidade inicial da função F para seis valores do parâmetro τ próximo de τ_c . $\zeta = \tau\xi$.

$|1\rangle$ ao estado $|m\rangle$ no caso particular de $\alpha = 0$. Detalhes sobre $\epsilon_m^{(0)}$ e as funções de onda são dados no Apêndice E.

A segunda equação de autoconsistência para γ_s é obtida da eq. (4.45) fazendo $\gamma^* = 1$, o que leva a ajuda da eq. (4.46) a

$$\gamma_s = \frac{\pi^2 B}{48 B_R} = \text{função}(B_Q, B), \quad (4.51)$$

onde $B = |V_b| / (W/12)$ é definido na eq. (1.19).

A obtenção de

$$\gamma_s = \gamma_s(B, \eta) \quad (4.52)$$

foi feita até o momento, apenas para valores de B e η que são consistentes com uma transição de primeira ordem no caso clássico (Capítulo III). Os resultados são apresentados nas figs (4.2), (4.3). Como pode ser visto a presença de um "buraco" de potencial reduz ainda mais a região γ compatível com a existência de um estado ferroelétrico. No caso do poço de potencial quadrado simples, modelo PS, obtivemos $\gamma_s = 0,021659$ e caso do poço quadrado com fosso, modelo PSM, obtivemos $10^{-7} \lesssim \gamma_s \lesssim 3 \times 10^{-6}$, quando variamos η entre 0.1 e 0.4, para $B = 1.0$. Como teste foi verificado que para $B = 0$, o valor conhecido de γ_s do modelo PS é corretamente reproduzido pela autoconsistência exigida pelas eqs. (4.49) e (4.51). Em outras palavras o valor de $\gamma_s(0, \eta) = 0.021659$ coincide como o valor de γ_s obtido no Capítulo II para o caso do modelo PS.

Obtido $\gamma_s(B = 0)$, com as funções de ondas de seção (4.2) para $B = 0$ e $T = 0K$, i.e. para $\tau = 0$, a utilização das eqs. (4.20) e (4.21) com $\alpha_0 = 0$, nos conduziram ao $P_M(\gamma^*, 0)$

aplicabilidade restrita a $T = 0K$.

A solução autoconsistente para γ_s em termos de η e B_Q , foi necessário ser realizado em duas etapas. A primeira de maneira análoga a do Capítulo II na obtenção de $f_1(\sigma)$, isto é, da solução autoconsistente de $F-G = 0$ para $\alpha \ll 1$, com que obtivemos

$$\gamma_s = \frac{\pi^2}{8} \langle 1 | \tilde{u} A | 1 \rangle \quad (4.48)$$

Na segunda etapa foi necessário, devido ao fato de as funções de ondas associadas aos autoestados $|n\rangle$ de H_0 dependerem de B_Q , e B_Q depender de γ_s através das eqs. (4.45) e (4.46); o modelo PS por contar com dois parâmetros menos, não requer esta segunda autoconsistência.

Substituindo a eq. (4.30) e o operador indentificado $\sum_{\{n\}} |n\rangle\langle n|$ na eq. (4.47) obtivemos a primeira equação de autoconsistência para γ_s na forma

$$\gamma_s = \frac{\pi^2}{8} \sum_{2,4,6} \frac{(\langle 1 | \tilde{u} | m \rangle)^2}{(k_m - k_1)(k_m + k_1)} = \text{função}(B_Q, \eta) \quad (4.49)$$

onde

$$k_m^2 = \epsilon_m^{(0)} \quad (4.50)$$

e $\epsilon_m^{(0)} = E_m^{(0)} / (4E_C / \pi^2)$, com $E_m^{(0)}$ sendo os autovalores de H_0 e $E_1^{(0)}$ é a energia do estado fundamental de H_0 . Em outras palavras, na eq. (4.49) necessitamos apenas das autofunções e autovalores do hamiltoniano H e dos elementos de matrizes do operador \tilde{u} ($= u/(a/2)$) que acoplam o estado fundamental

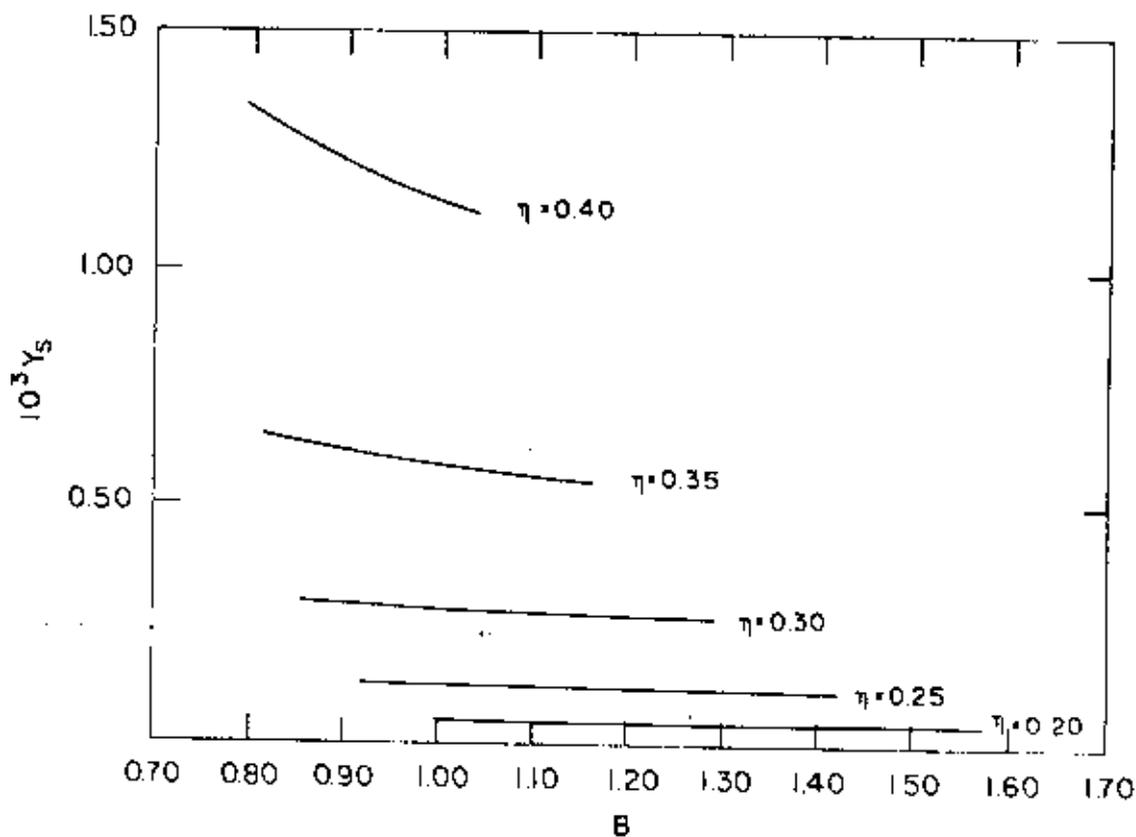


Fig. (4.2) Comportamento do máximo valor do parâmetro quântico, consistente com uma mudança de fase, em função do parâmetro adimensional B para $\eta = 0.20$ (0.05) 0.40. As curvas indicadas na figura se referem apenas aos valores de η e B consistentes com uma transição de fase de 1^a ordem no quadro da Mecânica Estatística Clássica.

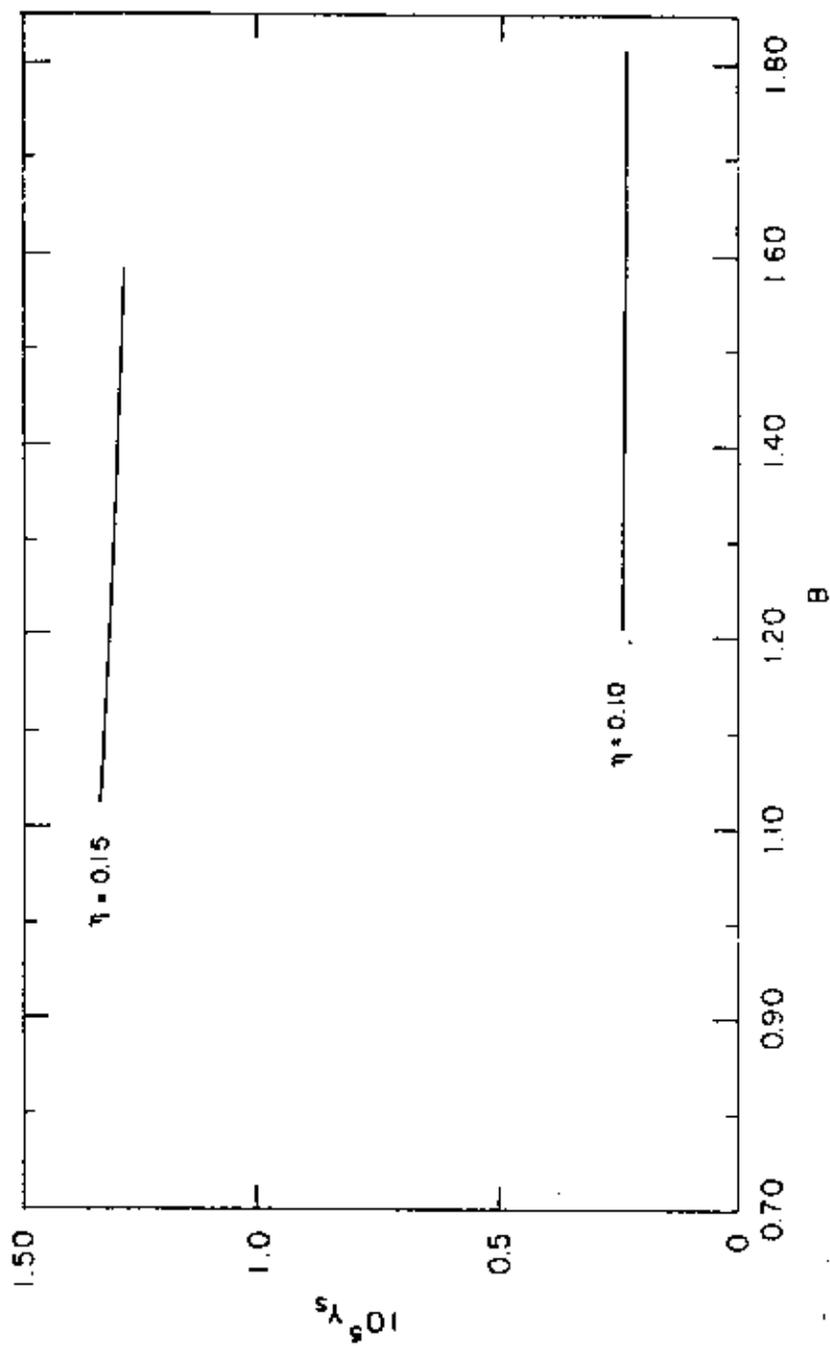


Fig. (4.3) O mesmo da fig. (4.2) para $\eta = 0.15$ e 0.10 .

linha cheia da fig. (4.4), e o variacional, linha pontilhada; não permite mudar as nossas interpretações do Capítulo II, sobre as quantidades T_c , P_m e C_c , baseados nos valores numéricos de Z^* , a , γ_H^* e γ_D^* . Além do mais, mostra quão boa foi a nossa escolha de ψ_0 para o caso variacional e serve como teste dos cálculos computacionais mais exaustivos do Capítulo IV.

4.5. Transição de Primeira Ordem

O propósito desta seção é apresentar o resultado das investigações de uma possível transição de primeira ordem para valores de B e η , na região onde os cálculos Estatísticos Clássicos são consistentes com uma transição de primeira ordem. Restringiremos apenas a esta região devido ao volume dos cálculos numéricos encolvidos

O procedimento utilizado foi o seguinte: dado um par (B, η) , através das eqs. (4.51) e (4.52) obtinhamos o valor de γ_s . Daí através da eq. (4.46) era obtido B_R e então através da eq. (4.45) era obtido B_Q para determinar θ_s da eq. (4.44-b), explicitando o sinal de $2f_4 - f_2^2$.

Nas figs. (4.5) - (4.9) são apresentados os resultados deste trabalho. A região indicada por $a_3 > 0$, centraliza os valores de θ , obtidos através de Cálculos Estatísticos Quânticos, onde existe a possibilidade de termos uma transição de fase de primeira ordem. As regiões compreendidas por $2f_4 - f_2^2$, nas figs. (4.5) - (4.9), tem seu análogo clássico na região hachuriada da fig. (3.0).

Embora não temos resultados para T_c , um algoritmo, análogo aquele utilizado na seção 3.3.1 para o caso clas

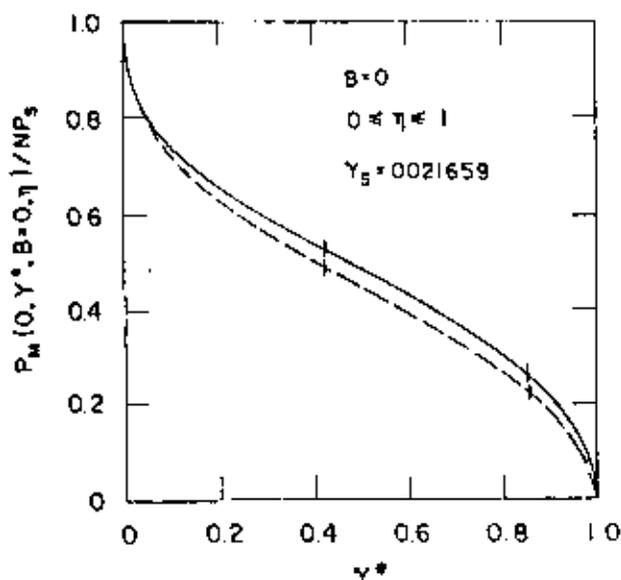


Fig. (4.4a) Comportamento da polarização espontânea máxima em função do parâmetro quântico γ^* , obtida usando a metodologia descrita no Capítulo IV, para $B = 0$ ($V_b = 0$) e η qualquer, mostrado na curva contínua. A curva pontilhada é o mesmo da contínua, obtida no Capítulo II usando o método variacional.

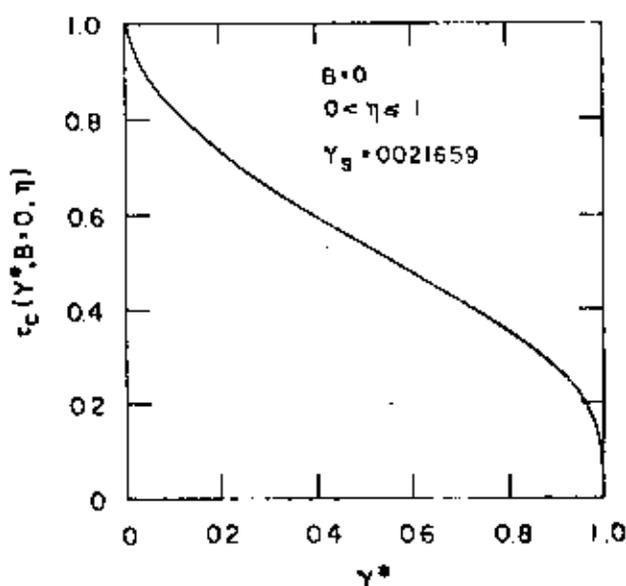


Fig. (4.4b) O mesmo da fig. (4.4a) para a temperatura crítica. Para $B = 0$, o modelo PSM se reduz ao modelo PS e a determinação de τ_c é feita através do mesmo algoritmo do Capítulo II.

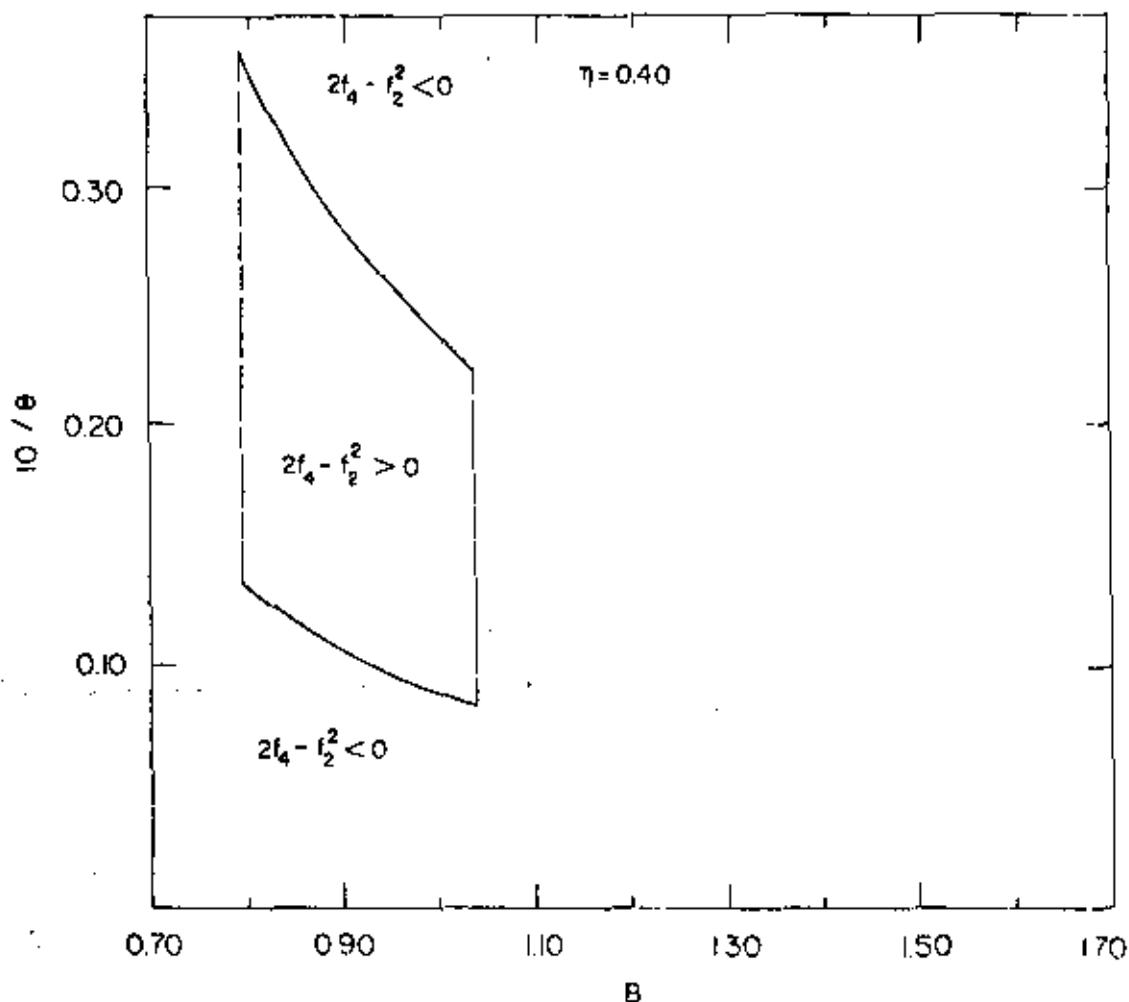


Fig. (4.5) A parte com $2f_4 - f_2^2 > 0$ na figura indica a região de valores de B e $\theta = KT/(4E_c/\pi^2)$, no caso de $V_b < 0$ e $\eta = 0.40$, cuja concavidade inicial de F da eq. (4.20) é voltada para cima como explicado no texto. A existência dessa região torna provável uma transição de 1ª ordem no caso quântico também. A região está limitada para valores B e η consistentes com uma transição de 1ª ordem no caso clássico.

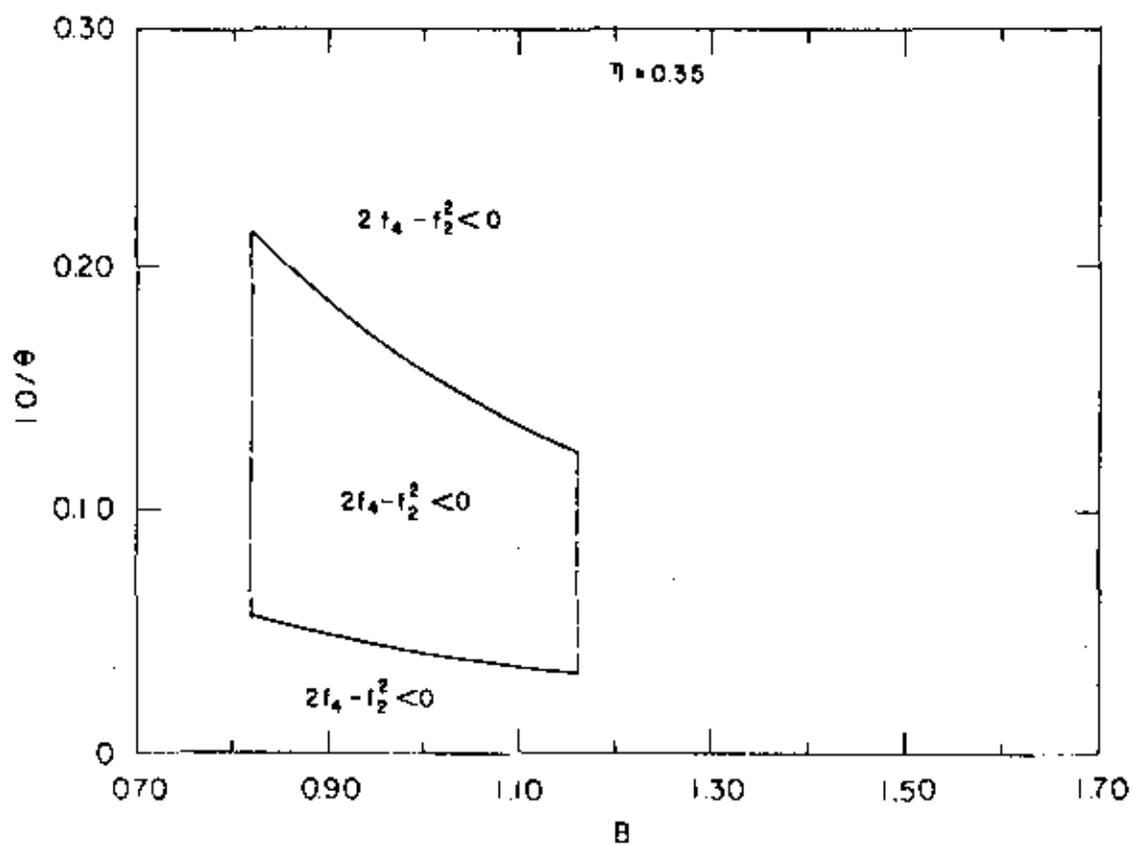


Fig. (4.6) O mesmo da fig. (4.5) para $\eta = 0.35$.

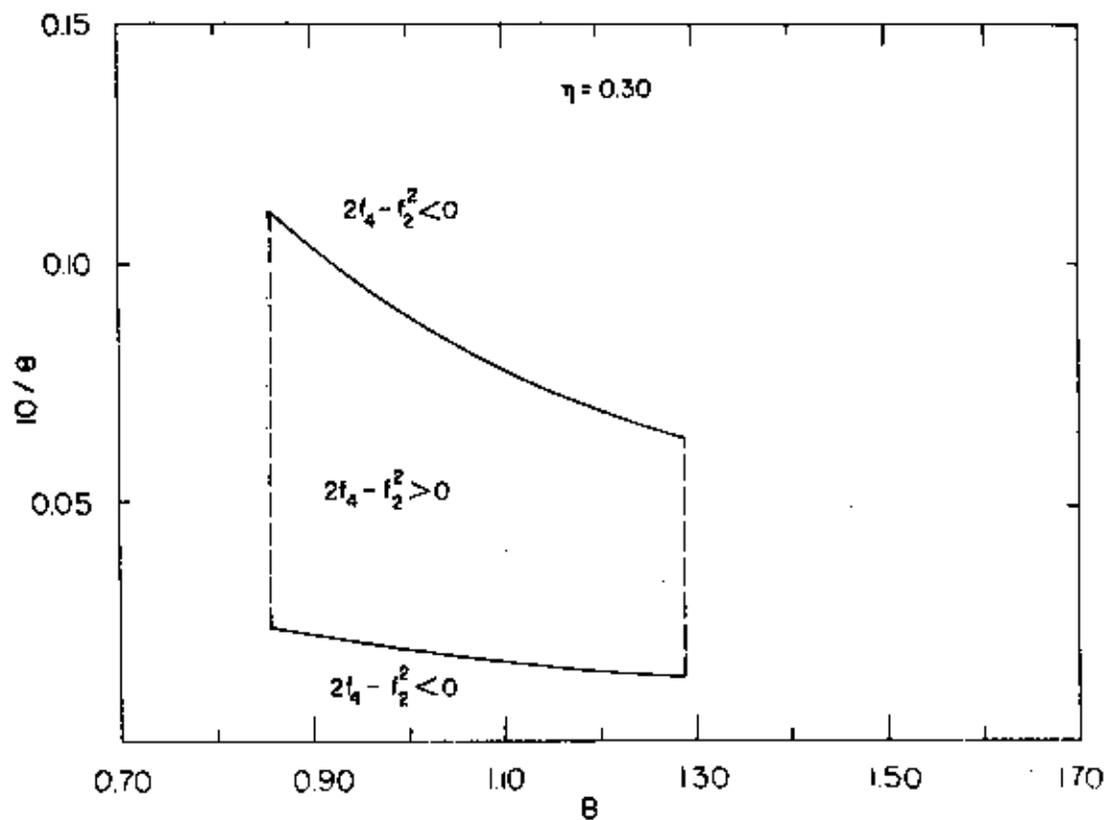


Fig. (4.7) O mesmo da fig. (4.5) para $\eta = 0.30$.

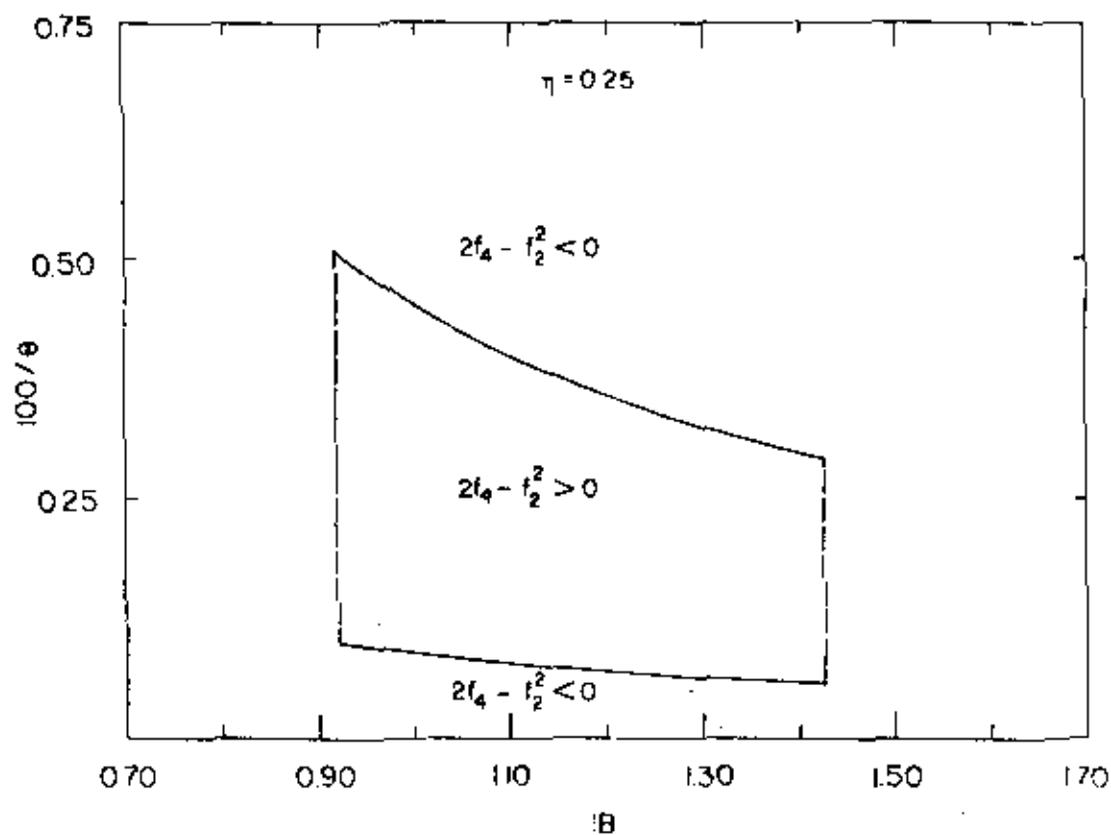


Fig. (4.8) O mesmo da fig. (4.5) para $\eta = 0.25$.

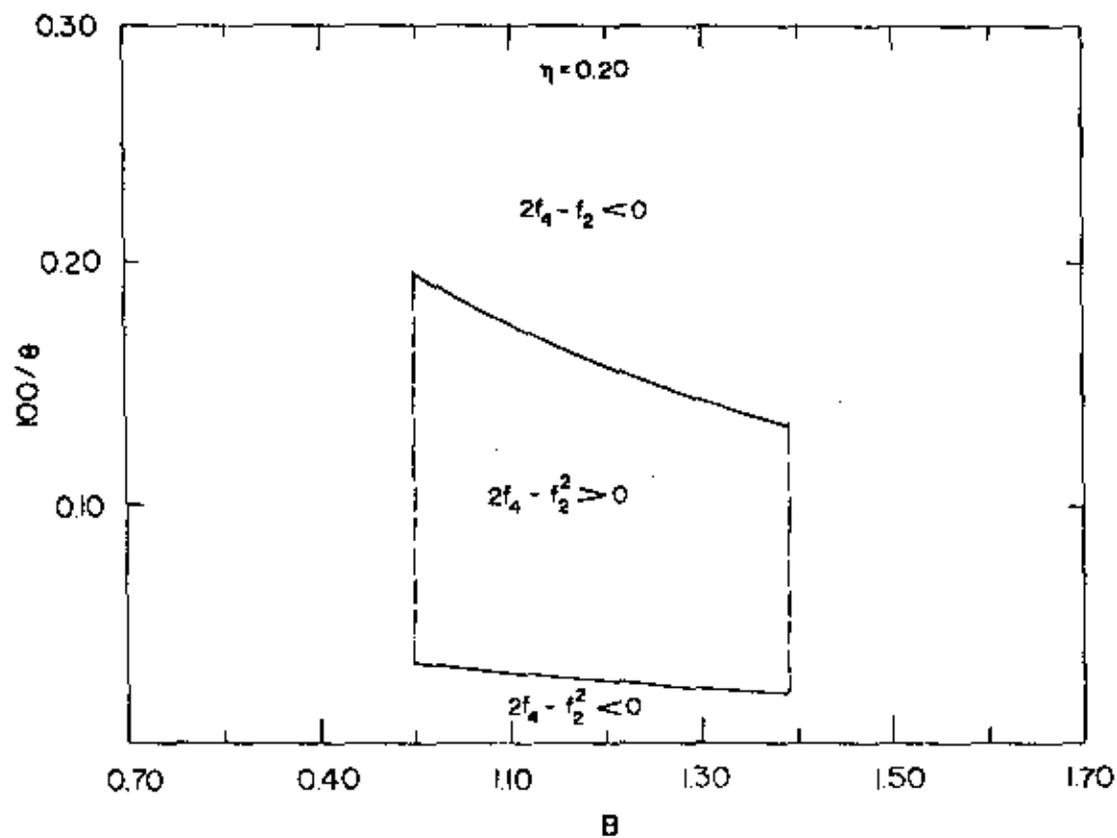


Fig. (4.9) O mesmo da fig. (4.5) para $n = 0.20$.

sico, está sendo montado para a determinação de T_c em termos de γ^* para cada par (η, B) fixado.

4.5. Suscetibilidade Elétrica Paralela para $n \neq 0$ e $B \neq 0$

Mesmo não tendo obtido T_c , vamos nesta seção apresentar os cálculos analíticos relativos a obtenção da suscetibilidade elétrica paralela para o caso de $T \gtrsim T_c$. É mostrado para $T \gtrsim T_c$ que χ ($T=T_c$), obtida de χ da fase paraelétrica, é nulo para o caso de uma transição de 2ª ordem e não nulo para o caso de transição de 1ª ordem com na teoria fenomenológica de Landau. Quanto a C_c^+ (constante de Curie em T_c), obtida de χ da fase paraelétrica, também aqui no caso quântico conta com a possibilidade de tomar valores negativos - ver eq. (4.56).

Procedendo de maneira análogo a seção (2.3), a raiz autoconsistente da equação $F-G = 0$, com F e G definidos nas equações (4.24) e (4.22) respectivamente levou-nos a seguinte expressão para a suscetibilidade elétrica paralela:

$$\chi = C_f / (W/12k) \cdot \frac{2f_2}{16\gamma/\pi^2 - 2f_2} \quad (4.53)$$

onde C_f , W e γ são definidas respectivamente nas eqs. (2.11), (1.16) e (1.21) e f_2 definido na eq. (4.40).

Próximo do ponto crítico, i.é, para $|T-T_c| \ll T_c$, expandindo a quantidade f_2 em série de potências de $(T-T_c)$, obtivemos para a suscetibilidade inversa, χ^{-1} , a expressão

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0^+} + \frac{T - T_c}{C_c^+} \quad (4.54)$$

$$\frac{1}{\chi_0^+} = \frac{1}{C_f (K/\frac{1}{12}W)} \cdot \frac{16\gamma/\pi^2 - 2f_2(\theta_c)}{2f_2(\theta_c)} \quad (4.55)$$

$$\frac{1}{C_c^+} = - \frac{1}{C_f} \frac{f_2'(\theta_c)}{6f_2(\theta_c)} \quad (4.56)$$

onde $f_2'(\theta) = df_2/d\theta$, χ_0^+ significa a suscetibilidade no ponto crítico, obtida por extrapolação de $\chi(T \geq T_c)$ e C_c^+ significa a constante de Curie para $T \geq T_c$.

É interessante notar que, excetuando a possibilidade de um salto em $T_c(\gamma)$ para $\gamma = \gamma_s$, segue das eqs. (4.52)-(4.56) que também no caso de transição de 1ª ordem, teremos $16\gamma/\pi^2 = 2f_2$, em $\gamma = \gamma_s$. Consequentemente segue da eq. (4.55) que para $\gamma = \gamma_s$, $\chi_0^+ = \infty$. Deve ser lembrado que no caso de transição de 2ª ordem $\chi_0^+ = \infty$ para qualquer valor de γ .

As eqs. (4.55) e (4.56) dão um reforço extra a necessidade de obtenção de $T_c(\gamma)$, com η e B fixados na região onde existe a possibilidade de termos transição de 1ª ordem, por motivos que vamos listar a seguir:

- 1) Devido a "movimentação" de F função de θ (temperatura), bem como as suas mudanças de concavidades frente as mudanças de θ , para valores fixados de parâmetros do modelo.
- 2) O próprio comportamento de $\chi_0^+(\gamma)$.
- 3) As mudanças de concavidade F em função da temperatura e suas implicações nas mudanças de C_c^+ - ver comportamento inicial de F no Capítulo III. Notar que para $\alpha \ll 1$, $F \approx 2f_2\alpha$.

A correta determinação de $T_c(\gamma^*)$ para η e B fixados nos permitirá responder todas essas indagações; trabalho que estamos realizando.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese abordamos o problema da transição de fase ferroelétrica em materiais da família KDP, focalizando principalmente (KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2AsO_4 , RbD_2AsO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{AsO}_4$, $\text{C}_5\text{D}_2\text{A.O}_4$), e também o par PbHPO_4 - PbDPO_4 . Fizemos um estudo sistemático baseado em três quantidades físicas estáticas, quais sejam, Temperatura de Transição T_c , Polarização Espontânea a zero Kelvin, P_M , e constante de Curie, C_c , próxima da temperatura de transição T_c , procurando ressaltar a influência da forma do potencial visto pelo átomo de Hidrogênio ou Deutério, $V_S(u)$, bem como a influência do truncamento da Hamiltoniano local em poucos níveis de Energia. São apresentados, neste sentido, para efeito de comparação, os resultados obtidos para as quantidades acima citadas, no quadro do modelo PS, Hamiltoniana (1.2), juntamente com os correspondentes para o caso do modelo PD, Hamiltoniana proposta por De-Gennes eq. (1.20) - e amplamente discutida por Tokunaga e Matsubara⁽¹⁶⁾, Kobayashi⁽⁵²⁾, etc... Uma comparação entre os resultados obtidos para cada um dos dois modelos acima citados e os dados experimentais correspondentes é também incluída. A referida comparação mostra que tanto o modelo PS quanto o modelo PD falham em descrever quantitativamente os dados experimentais, mas o modelo PS levando uma certa vantagem com respeito ao PD.

Em relação ao resultados em linhas gerais podemos dizer:

1. O potencial local tem um papel importante na determinação da ordem da transição, bem como na determinação do valor da temperatura crítica, polarização elétrica espontânea, constante de Curie, etc.

Como mostrado no Capítulo III, no quadro da Aproximação Clássica, mantidos outros fatores constantes a inclusão de uma barreira no poço de potencial quadrado simples aumenta o valor da temperatura crítica, enquanto que a inclusão de um fosso de potencial diminui o valor da temperatura crítica. Neste sentido o fosso de potencial desempenha o "mesmo papel" do parâmetro quântico no caso do poço quadrado simples.

2. Quanto à ordem da transição podemos dizer que:

- a) No caso do poço quadrado simples o modelo descreve apenas transições de segunda ordem, e que a inclusão de uma barreira não provoca alteração da ordem de transição, pelo menos no quadro da Aproximação Clássica.
- b) A inclusão de um fosso permite, no caso da Aproximação Clássica, descrever transições de 2ª ordem, de 1ª ordem e duas transições, sendo uma de 2ª e outra de 1ª ordem com $T_c(1ª) < T_c(2ª)$. Ocorrência de duas transições difere das obtidas por Mason⁽⁶³⁾ para o sal de Rochelle, onde a existência de ordem ferroelétrica se dá entre as duas temperaturas críticas e ambas são de 2ª ordem, enquanto nossos resultados teóricos apresentam ordem ferroelétrica até zero Kelvin.

A transição de 1ª ordem, transição cuja temperatura crítica é menor, é explicada notando que o potencial local efetivo é dependente da temperatura. Tal dependência permitindo a mudança da posição de equilíbrio dos

átomos de hidrogênio (ou deutério) na ligação hidrogênica de forma descontínua.

3. Os efeitos quânticos tendem a reduzir o valor numérico da temperatura crítica e da polarização espontânea a zero Kelvin, no caso do poço quadrado simples. Resultados similares a estes também são obtidos no modelo de Pseudo-Spin. Já para a Constante de Curie próxima de T_c , inicialmente os efeitos quânticos forçam uma diminuição para então provocar um aumento, diferindo do modelo de Pseudo-Spin, para o qual os efeitos quânticos tendem somente a aumentar o valor da Constante de Curie.
4. O fosso de potencial tende a aumentar os efeitos quânticos, restringindo ainda mais a possibilidade de uma fase ordenada a baixas temperaturas.
5. O efeito isotópico surge somente associado aos efeitos quânticos, os quais aparecem através do parâmetro adimensional $\gamma = E_c/W$. O limite clássico é corretamente obtido para $\gamma^* \rightarrow 0$, i.é., para $\gamma^* \ll 1$.
6. Os detalhes da aplicação das presentes idéias a materiais da família KDP, para o caso do modelo PS, se encontram no Capítulo II, seção 2.6. Dos resultados apresentados nas tabelas I, ... IV, chegamos a um valor para $W \approx 0.36$ eV, o que nos diz que a interação dipolar deve ter um papel importante nos elementos da família KDP.

Observando ainda os valores mínimos das tabelas I, ...IV vemos também que embora os modelos considerados não descrevem quantitativamente bem os resultados experimentais, o modelo PS leva ligeira vantagem sobre o modelo PD.

A inclusão de um fosso, no poço de potencial lo

cal $V_S(u)$ do modelo PS, permite descrever corretamente a ordem da transição. Uma análise mais detalhada da aplicação do modelo PSM, ao KDP e/ou outros elementos da família KDP está necessitando dos resultados de $P_M(B,\eta)$ bem como de $\tau_c(\gamma^*,B,\eta)$ que obteremos brevemente.

Outros trabalhos que poderão ser realizados sobre os modelos PS e PSM e que provavelmente fornecerão elementos importantes na discriminação bem como na elaboração de uma Hamiltoniana Modelo para os materiais da família KDP são:

- a) Realizar cálculos semelhantes dos nesta tese inscritos, com $V_S(u)$ da eq. (1.2) de forma similar a apresentada na fig. (1.3c). Nesta direção estamos realizando cálculos, utilizando um $V_S(u)$, obtido pela associação de duas funções de Morse a um potencial quadrático ou gaussiano. Tal $V_S(u)$ não apresenta um acréscimo de parâmetros em relação ao utilizado no modelo PSM e também permite trabalhar desde um poço com fosso bem como poço com barreira, passando pelo poço de potencial de fundo raso, com a vantagem de permitir a inclusão de todos os níveis de energia necessários aos cálculos estatísticos. Nesse caso, contrário ao do modelo PS, temos a possibilidade de realizar cálculo com funções de Green sem se envolver com derivadas descontínuas. O truncamento a dois níveis de energia conduz a modelo pseudo-spin.
- b) Mudar da ACM para uma outra aproximação tal como Campo de Reação de Onsager⁽⁴⁵⁾, ou a teoria de campo efetivo como proposta por Sá Barreto⁽⁶⁵⁾, ainda para o mesmo modelo PS.
- c) Passar à análise de propriedades dinâmicas tal como a suscetibilidade elétrica $\chi(\omega, \vec{q})$.

APÊNDICE A

I. Função $f_1(\sigma)$

As funções $\phi_0(\sigma)$, $\phi_2(\sigma)$ e $\phi_4(\sigma)$ são componentes de $f_1(\sigma)$, eq. (2.14), coeficiente de termo linear em α , em $F(\alpha)$.

Como apenas termos com potências ímpares em α contribuem na determinação de $F(\alpha)$, escrevendo $\text{Tr}(\Delta\rho)$ na forma

$$\text{Tr}|\Delta\rho| = Z_2 + Z_4 + Z_6 + \dots \quad (\text{A-1})$$

onde

$$Z_N = \text{Tr} \left| e^{-\beta H_0} \int_0^\beta H(\beta_1) d\beta_1 \dots \int_0^{\beta_{N-1}} H(\beta_N) d\beta_N \right|, \quad (\text{A-2})$$

a determinação do comportamento de $F(\alpha)$ para $\alpha \ll 1$, é feita usando a expansão

$$\ln(1+\epsilon) = \epsilon - \frac{1}{2} \epsilon^2 + \epsilon^3 - \dots, \quad (\text{A-3})$$

com o resultado que F pode ser escrita na forma

$$F = \frac{\pi^2}{4\beta E_c} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left| \frac{Z_2}{Z_0} - \frac{Z_2^2 - 2Z_0 Z_4}{2Z_0^2} \right| + o(\alpha^5), \quad (\text{A-4})$$

Como foi mencionado acima, nos preocuparemos aqui em dar detalhes apenas da determinação de $f_1(\sigma)$, já que não é necessário o conhecimento de $f_3(\sigma)$ para a determinação de τ_c , χ e C_c . Mesmo assim obteremos uma expressão para $f_3(\sigma)$ no ca-

pítulo IV, onde para obtermos a concavidade de $F(u)$ no caso do poço quadrado com fosso é necessário uma análise de $f_3(\alpha; B, n, \gamma)$, mas como naquele capítulo o potencial local é distinto daquele do capítulo II, vamos deixar tal trabalho para a ocasião. Assim o nosso trabalho aqui se reduz a conhecer a forma explícita de Z_2/Z_0 .

Na representação onde H_0 , eq. (1.7) com $V_S(u)$ sendo um poço quadrado infinito simples, é diagonal, o termo Z_0 da função de partição local Z_L , tem a forma

$$Z_0 = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\sigma n^2} = \phi_0(\sigma) \quad , \quad (A-5)$$

onde n percorre todos os autoestados do sistema e como $V_S(u)$ é um poço quadrado simples temos

$$E_n = E_C n^2 \quad , \quad n=1,2,\dots \quad , \quad (A-6)$$

com σ e E_C definidos respectivamente nas eqs. (2.17) e (1.14).

Por definição para Z_2 temos

$$Z_2 = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} \langle n | \int_0^\beta H(\beta_1) d\beta_1 \int_0^{\beta_2} H(\beta_2) d\beta_2 | n \rangle \quad , \quad (A-7)$$

que com a inserção do operador identidade

$$\mathbb{1} = \sum_{\{m\}} |m\rangle \langle m| \quad (A-8)$$

e a substituição de $H(\beta_2)$, seção 2.3, torna-se

$$Z_2 = \left(\frac{4E_C}{\pi}\right)^2 \alpha^2 \sum_{\{n\}} \sum_{\{m\}} e^{-\beta E_n} \langle n | u | m \rangle^2 \int_0^\beta \exp\{\beta_1 (E_n - E_m)\} d\beta_1 \times$$

$$x \int_0^{\beta_1} \exp(\beta_2 (E_m - E_n)) d\beta_2, \quad (A-9)$$

onde u é o operador deslocamento e A é a constante definida na eq. (1.9).

Como o potencial local $V_s(u)$ é simétrico, os únicos elementos de matrizes $\langle n|u|m\rangle$ não nulos são aqueles cuja paridade de $|n\rangle$ é diferente da de $|m\rangle$. Assim de (A-9) temos

$$Z_2 = \beta \left(\frac{4E_c}{\pi^2} \right)^2 \alpha^2 \sum_{\{n\}} \sum_{\{m\}} e^{-\beta E_n} \frac{|\langle n|u|m\rangle|^2}{(E_m - E_n)}, \quad n+m = \text{ímpar} \quad (A-10)$$

onde por razões de simetria dois termos se anularam mutuamente.

Das eqs. (A-6), (A-7) e (A-10) segue que

$$\frac{Z_2}{Z_0} = \frac{(16\beta E_c)/\pi^4}{(a/2)^2} \sum_{\{n\}} e^{-\sigma n^2} \frac{\sum_m |\langle n|u|m\rangle|^2 / (m^2 - n^2)}{\phi_0(\sigma)} \alpha^2, \quad n+m = \text{ímpar} \quad (A-11)$$

que de acordo com as eqs. (2.13.3), (2.14) e (2.19), resulta para o coeficiente do termo linear em $F(\alpha)$, i.e. para $f_1(\sigma)$ a forma

$$f_1(\sigma) = \left(\frac{2}{a} \right)^2 \frac{1}{\phi_0(\sigma)} \sum_n e^{-\sigma n^2} \left(\sum_m \frac{|\langle n|u|m\rangle|^2}{(m^2 - n^2)} \right), \quad n+m = \text{ímpar} \quad (A-12)$$

com a sendo a largura do poço quadrado infinito simples e σ o mesmo da eq. (2.17).

Como para o hamiltoniano em questão, as funções de ondas são do tipo $\sin k_n u$ e $\cos k_n u$, $k_n = n\pi/a$, os elementos

de matrizes $\langle n|u|m\rangle$ são dados por

$$\langle n|u|m\rangle = -\left(\frac{a}{2}\right) \frac{16}{\pi^2} \operatorname{sen}\left(\frac{n+m}{2}\pi\right) \frac{mn}{(m^2-n^2)^2}, \quad n+m = \text{ímpar} \quad (\text{A-13})$$

com

$$|\langle n|u|m\rangle|^2 = (a/2)^2 \frac{256}{\pi^4} \frac{m^2 n^2}{(m^2-n^2)^4}, \quad n+m = \text{ímpar}$$

e portanto

$$f_1(\sigma) = \frac{2^{11}}{\pi^6 \phi_0(\sigma)} \sum_n e^{-\sigma n^2} \sum_m \frac{n^2 m^2}{(m^2-n^2)^5}, \quad n+m = \text{ímpar}. \quad (\text{A-14})$$

O resultado algébrico para a soma em na eq. (A-14) para n fixado, nos foi possível quando visualizamos que a mesma poderia ser escrita em termos de elementos de matrizes do tipo $\langle n|v^k|m\rangle$ e $\langle n|p|m\rangle$. Isto é o que mostraremos a seguir.

II. Funções $\phi_2(\sigma)$ e $\phi_4(\sigma)$

Para o caso do poço quadrado simples, as funções de onde de H_0 são escritas em termos de $\operatorname{sen}(k_m u)$ e $\operatorname{cos}(k_m u)$, com a constante de normalização A_N e k_ℓ dados por

$$k_\ell = \ell\pi/a; \quad A_N = \sqrt{2}/a,$$

Portanto, os elementos de matrizes de u e p e combinações de produtos deles podem ser obtidos através de integração sim

ples com os resultados

$$\langle m|u|n\rangle = -A_N \frac{(-1)^{\frac{n+m-1}{2}} 4k_m k_n}{(k_m^2 - k_n^2)^2} \quad (\text{A-15})$$

$$\langle m|p|n\rangle = (-i\hbar) A_N^2 \frac{2k_m k_n}{(k_m^2 - k_n^2)} , \quad m+n = \text{ímpar} \quad (\text{A-16})$$

$$\langle n|p^2|m\rangle = \hbar^2 k_m^2 \delta_{n,m} , \quad (\text{A-18})$$

$$\langle n|u^2|m\rangle = A_N^2 4a \frac{k_m k_n}{(k_m^2 - k_n^2)^2} , \quad n+m = \text{par} \quad (\text{A-19})$$

$$\langle n|u^3|m\rangle = -12A_N^2 \left\{ \left(\frac{a}{2}\right)^2 \frac{k_m k_n}{(k_m^2 - k_n^2)^2} - \frac{4k_m k_n (k_n^2 + k_m^2)}{(k_m^2 - k_n^2)^4} \right\} , \quad m+n = \text{ímpar} \quad (\text{A-20})$$

$$\langle u|pu^3|n\rangle = - (i\hbar) A_N^2 \left| \frac{1}{2} (a/2)^3 - \frac{3}{4k_n^2} (a/2) \right| , \quad (\text{A-21})$$

$$\langle n|u^2|n\rangle = A_N^2 \left| \frac{(a/2)^3}{3} - \frac{(a/2)}{2k_n^2} \right| . \quad (\text{A-22})$$

Para o caso de n par podemos usar a igualdade ^(AB),

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2 - x^2} = \frac{\pi}{4x} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} x \right) . \quad (\text{A-23})$$

Da identidade

$$\langle n|p^2|n\rangle = \sum_m \langle n|p|m\rangle \langle m|p|n\rangle ,$$

e das eqs. (A-16) e (A-17) segue que

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^2} = -\frac{1}{k_n^2} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)} + \frac{(a/2)^2}{4k_n^2}, \quad n+m = \text{ímpar} \quad . \quad (\text{A-24})$$

Derivando a eq. (A-23) com respeito a x duas vezes e substituindo adequadamente m e x por k_m e k_n respectivamente (n par) obtemos

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^3} = -\frac{1}{4k_n^2} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^2} - \frac{(a/2)^2}{8k_n^4}, \quad n+m = \text{ímpar} \quad . \quad (\text{A-25})$$

De maneira análoga a obtenção de igualdade (A-25), fazendo uso das eqs. (A-15) e (A-18) respectivamente para obter os elementos de matrizes $\langle n|u^2|n\rangle$ e $\langle n|p^2|n\rangle$, o elemento de matriz $\langle n|p^2 u^2|n\rangle$, nos conduz a

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^4} = -\frac{1}{k_n^2} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^3} + \frac{(a/2)^4}{32k_n^4} - \frac{(a/2)^2}{32k_n^6}, \quad n+m = \text{ímpar} \quad (\text{A-26})$$

Finalmente a quinta soma foi obtida, através das eqs. (A-21), (A-20) e (A-16) com o resultado

$$\begin{aligned} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^5} = & -\frac{3}{2k_n^2} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^4} + \left(\frac{(a/2)^2}{8k_n^2} - \frac{1}{2k_n^4} \right) \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^3} \\ & + \frac{(a/2)^2}{8k_n^4} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^2} - \frac{(a/2)^4}{3 \times 2^7 k_n^6} + \frac{(a/2)^6}{2^8 k_n^8}, \end{aligned}$$

$$n + m = \text{ímpar}. \quad (\text{A.27})$$

Substituindo a eq. (A-24) em (A-25) temos

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^3} = \frac{1}{4k_n^4} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)} - \frac{3(a/2)^2}{16k_n^4}, \quad n+m=\text{ímpar}$$

(A-28)

a qual substituída na eq. (A-26) resulta

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^4} = \frac{-1}{4k_n^6} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)} + \frac{5(a/2)^2}{32k_n^6} + \frac{(a/2)^4}{48k_n^4}, \quad (A-29)$$

e então substituindo (A-28) e A-27 na eq. (A-27) temos

$$\sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)^5} = + \frac{1}{4k_n^8} \sum_m \frac{1}{(k_m^2 - k_n^2)} + \frac{106(a/2)^2}{4!32} \frac{1}{k_n^8} + \frac{5}{4!} \frac{(a/2)^4}{8k_n^6}$$

$m+n = \text{ímpar} \quad (A-32)$

Lembrando que $k_n = n\pi/a$, e que $nm \geq 1$, onde esta última restrição surge da condição de normalização, isto é,

$\int_{-a/2}^{a/2} \psi_n \psi_n^* dx = 1$, a substituição da eq. (A-23) resulta para

$$\sum_m \frac{m^2 n^2}{(m^2 - n^2)^5} = \sum_m \frac{1}{(m^2 - n^2)^4} + n^2 \sum_m \frac{1}{(m^2 - n^2)^5} \quad n+m=\text{ímpar}$$

a expressão

$$\sum_m \frac{m^2 n^2}{(m^2 - n^2)^5} = \frac{1}{4!2^7} \left| \frac{15\pi^2}{n^6} - \frac{\pi^4}{n^4} \right| \quad n \text{ par, } m \text{ ímpar}$$

(A-31)

Uma vez que em $f_2(\sigma)$ temos uma soma em n que varre valores pares e ímpares, a parte em n ímpar é obtida usando a igualdade (53).

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^2 - X^2} = \frac{1}{2X^2} - \frac{\pi}{4X} \cotg\left(\frac{\pi}{2} X\right), \quad (\text{A-32})$$

que de maneira análoga a segunda via no caso de n par obtemos para o caso n ímpar, o mesmo resultado da eq. (A-31), obtido para o caso de n ser par. Vemos assim que o resultado da soma sobre m em $f_1(x)$ é independente do fato de n ser par ou ímpar.

Substituindo agora a eq. (A-31) na eq. (A-12)

obtemos

$$f_1(\sigma) = \frac{1}{12\pi^2 \phi_0(\sigma)} \sum_n e^{-\sigma n^2} \left(\frac{15}{n^4} - \frac{\pi^2}{n^2} \right) \quad (\text{A-33})$$

$$f_1(\sigma) = \frac{1}{12\pi^2} \frac{15\phi_4(\sigma) - \pi^2 \phi_2(\sigma)}{\phi_0(\sigma)}, \quad (\text{A-34})$$

com

$$\phi_s(\sigma) = \sum_n e^{-\sigma n^2} / n^s \quad (\text{A-35})$$

As funções $\phi_s(\sigma)$ convergem rapidamente, para todo σ , exceto $\phi_0(\sigma)$ que é divergente para $\sigma = 0$. Este fato nos facilita a obtenção de $f_2(\sigma)$. O resultado de $f_1(\sigma)$ é mostrado na fig. (2).

APÊNDICE B

I. Função $\omega(\delta)$

Para o Hamiltoniano da eq. (1.6), com $V_S(u)$ sendo um poço quadrado simples de largura a , a energia do estado fundamental do sistema E_0 , obtida usando a função de onda variacional da eq. (2.30), é solução da equação $\partial E_0 / \partial \delta = 0$, com $E_0(\delta)$ dado pela eq. (2.31) conforme mencionado no capítulo II, seção 2.4.

Das eqs. (1.6), (1.7), (1.8) e (1.14) segue que $h = H_L / (4E_0 / \pi^2)$ pode ser escrito na forma

$$h = -\frac{1}{4} \frac{d^2}{d\xi^2} + V_S(\xi) - 2\alpha\xi \quad , \quad (\text{B-1})$$

onde α é definido na eq. (2.11.4) e

$$\xi = u/a \quad ; \quad (\text{B-2})$$

consequentemente

$$\varepsilon_0 = \frac{E_0}{(4E_0/\pi^2)} = \frac{\langle \psi_0 | h | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \quad (\text{B-3})$$

que de acordo com a eq. (2.30) pode ser escrito na forma

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2}{4} (1-\delta^2) + \frac{\pi^2}{2} \gamma \frac{I_b(\delta)}{I_a(\delta)} - 2\alpha \frac{I_c(\delta)}{I_a(\delta)} \quad , \quad (\text{B-4})$$

onde

$$I_a(\delta) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{\delta\pi\xi} \cos^2(\pi\xi/2) d\xi \quad , \quad (B-5)$$

$$I_b(\delta) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{\delta\pi\xi} \text{sen}(\pi\xi) d\xi \quad , \quad (B-6)$$

$$I_c(\delta) = \frac{1}{4} \int_{-1}^1 e^{\delta\pi\xi} \cos^2(\pi\xi/2) \xi d\xi \quad . \quad (B-7)$$

As integrais em I_a , I_b e I_c são todos simples e diretas, resultando para $\epsilon_0(\delta)$ a expressão:

$$\epsilon_0(\delta) = \frac{\pi^2}{4} (1+\gamma^2) - \left(\frac{1}{h(\pi\delta)} - \frac{1+3\delta^2}{\pi\delta(\pi\delta^2)} \right) \alpha \quad . \quad (B-8)$$

A restrição variacional de que a energia do estado fundamental é menor ou igual a $\epsilon_0(\delta)$, conduz a

$$\alpha(\delta) = \frac{\pi^3 \delta^3}{2} / \left| \frac{1+3\delta^2}{(1+\delta^2)^2} - \frac{\pi^2 \delta^2}{\text{senh}^2(\pi\delta)} \right| \quad . \quad (B-9)$$

II. Função $F(\delta)$

Da definição de valor médio térmico segue que a polarização elétrica adimensional pode ser escrita na forma

$$F = \langle u \rangle / (a/2) = 2 \langle \psi_0 | \xi | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \quad ; \quad (B-10)$$

que com a função de onda variacional definida na eq. (2.30) resulta

$$\langle \psi_0 | \xi | \psi_0 \rangle = C^2 \frac{a}{2} \int_{-1}^1 e^{\delta \pi \xi} \cos^2(\pi \xi / 2) \xi d\xi \quad (\text{B-11})$$

e

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = C^2 \frac{a}{2} \int_{-1}^1 e^{\delta \pi \xi} \cos^2(\pi \xi / 2) d\xi \quad (\text{B-12})$$

e pertanto

$$F = 2 I_c(\delta) / I_a(\delta) \quad . \quad (\text{B-13})$$

APÊNDICE C

Interação Dipolo-Dipolo

Como curiosidade, vamos considerar o acoplamento hidrogênio-hidrogênio J_{ij} da eq. (1.2) como tendo uma origem dipolar. A interação dipolo-dipolo entre o dipolo KP da molécula i e aquele da molécula j é dado por

$$\frac{1}{r_{ij}^3} |\vec{P}_i \cdot \vec{P}_j - 3\vec{P}_i \cdot \vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{P}_j| \quad , \quad (C-1)$$

onde \vec{P}_i é o momento de dipolo elétrico do i ou KP na molécula i , r_{ij} é a distância entre $(KP)_i$ e $(KP)_j$, \vec{r}_{ij} é um vetor unitário ao longo da linha conectando o ion i ao ion j . Assumindo então, que o deslocamento dos ions P e K ocorrem essencialmente ao longo do eixo-c do cristal, i.e., que

$$\vec{P}_j = P_{jz} \hat{z} \quad , \quad (C-2)$$

onde P_{jz} não é o valor absoluto do momento de dipolo na posição j , mas sim sua componente ao longo do eixo-c, cujo sinal pode mudar de acordo com a eq. (1.1). A eq. (C-2) é equivalente a dizer que os deslocamentos transversais ao eixo c são relativamente pequenos. De acordo com a eq. (1.) - acoplamento forte em H-KP - a substituição da eq. (C-2) na eq. (C-1), conduz a uma energia de interação de um hidrogênio na posição i e um hidrogênio na posição j dado por

$$- \frac{P_s^2}{(a/2)^2} \frac{1}{r_{oj}^3} (3 \cos^2 \theta_j - 1) \mu_o \mu_j \quad , \quad (C-3)$$

onde $p_s = z^*a/2$, conforme eq. (1.16), e θ_j é o ângulo polar do vetor \vec{r}_{oj} .

Das eqs. (1.1), (1.9) e (1.6) segue que a energia do Campo Médio $W = Ja^2$ é dada por

$$W = 8p_s^2 \sum_{j \neq 0} \frac{1}{r_{oj}^3} (3 \cos^2 \theta_j - 1) \quad , \quad (C-4)$$

e o parâmetro estrutural f , da eq. (2.76), torna-se

$$f = \frac{1}{6} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{(r_{oj}/D)^3} (3 \cos^2 \theta_j - 1) \quad , \quad (C-5)$$

onde $D^3 (= V_c)$ é o volume da célula unitária.

APÊNDICE D

SOLUÇÃO EXATA - REDE UNIDIMENSIONAL

Nosso propósito neste apêndice é apresentar uma descrição sucinta de uma situação na qual a Hamiltoniana da eq. (1.2) com $V_S(u)$ o poço quadrado simples apresenta uma solução exata. Embora não tenhamos obtido uma temperatura crítica $T_c \neq 0$, uma vez que fizemos uma análise Estatística Clássica, para uma rede unidimensional com interações apenas entre primeiros vizinhos, abrimos um espaço para este estudo aqui neste apêndice por dois motivos principais: o primeiro sendo a obtenção de uma solução exata para um problema de muitos corpos, e um segundo é que a função de partição (portanto todas as propriedades termodinâmicas do sistema) a $T \rightarrow 0^+$ é equivalente a função de partição de um sistema unidimensional de Heisenberg com spin isotrópico de um sistema de spin para $S \rightarrow \infty$ e $T \rightarrow 0^+$ e não a um sistema de spin Ising unidimensional para $S \rightarrow \infty$ e $T \rightarrow 0^+$. Este segundo fato permitindo a extrapolação dos resultados de estudos de sistemas ferromagnéticos com spin S infinito para os estudos sistemas ferroelétricos, cujos operadores associados ao parâmetro de ordem tiverem autovalores contínuos e não discreto.

A segunda solução exata foi obtida no quadro da Estatística Clássica onde a função de partição da Hamiltoniana (1.2) com interação entre primeiros vizinhos pode ser exata na forma

$$Z = Z_0 \int_{-1}^1 du_1 \int_{-1}^1 du_2 \dots \int_{-1}^1 du_N e^{K \sum_{j=1}^N u_j u_{j+1}} \quad (D-1)$$

$$(u_{N+1} = u_N) \quad ,$$

com

$$K = (W/4KT) \quad , \quad (D-2)$$

$$Z_0 = (\pi KT/16 E_c)^{N/2} \quad , \quad (D-3)$$

e E_c e W sendo os mesmos das eqs. (1.15) e (1.16) respectivamente.

Uma boa técnica para resolver a eq. (D.1) é a técnica da matriz de transferência, que permite escrever Z , em termos da N -ésima iteração $K^{(N)}(x,y)$ do núcleo

$$K(x,y) = e^{kxy} \quad , \quad (D.4)$$

na forma

$$Z = Z_0 \int_{-1}^1 K^{(N)}(x,x) dx = Z_0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n^N \quad , \quad (D.5)$$

onde os λ_n são autovalores da equação integral

$$\int_{-1}^1 K(x,y) \phi_n(y) dy = \lambda_n \phi_n(x) \quad . \quad (D.6)$$

Esta formulação permite reduzir matematicamente o modelo PS, ao modelo spin infinito de Thompson⁽⁶⁶⁾. Em outras palavras o modelo PS é isomorfo a um sistema Heisenberg isotrópico de spin infinito, cujos autovalores λ_n em (D.5) são

dados por

$$\lambda_{2n} = \int_{-1}^1 \phi_{2n}(x) dx / \phi_{2n}(0) \quad , \quad (\text{D.7-a})$$

$$\lambda_{2n+1} = \int_{-1}^1 \phi_{2n+1}(x) dx / \phi'_{2n+1}(0) \quad , \quad (\text{D.7-b})$$

$n = 0, 1, \dots$, $\phi'(x) = d\phi/dx$ e $\phi(x)$, segundo Thompson são funções de ondas esferoidais.

Lembrando que no modelo PS, p_s faz o papel de μ_B nos sistemas de spin, segue dos resultados de Thompson que a susceptibilidade elétrica paralela pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \chi &= \left(\frac{p_s^2}{kT}\right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle u_i u_j \rangle \\ &= \left(\frac{p_s^2}{kT}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\lambda_0 + \lambda_{2m-1})}{(\lambda_0 - \lambda_{2m-1})} \left| \int_{-1}^1 dx \phi_0^x \phi_{2m-1} \right|^2 \quad , \quad (\text{D.8}) \end{aligned}$$

a qual no limite de altas temperaturas, $k \ll 1$ torna-se:

$$\chi = N \left(\frac{w p_s^2}{3kT}\right) \left| 1 + \frac{2}{3} \frac{W}{kT} \right| \quad (\text{D.9})$$

e no limite de baixas temperaturas $k \gg 1$, sendo dada por

$$\chi = 2p_s^2 \frac{e^{2W/kT}}{\alpha J} \left(1 - \frac{W}{kT}\right) \quad , \quad (\text{D.10})$$

com α uma constante adimensional da ordem da unidade (vide Thompson).

Como esperado, não há transição de fase ferroelê-

trica para o caso de $V_S(u)$ ser um poço quadrado simples e com interações de curto alcance numa rede unidimensional. Também como resultado tem uma solução exata que pode ser obtida formalmente, no regime de altas temperaturas, da extrapolação dos resultados do modelo Heisenberg isotrópico com spin finito fazendo $S \rightarrow \infty$.

APÊNDICE E

AUTO-VALORES E FUNÇÕES DE ONDA DE H_0 DO MODELO PSM

Um conjunto de equações para a determinação numérica dos auto-valores de H_0 do modelo PSM - Hamiltoniana da eq. (1.7) com $V_S(u)$ da fig. (4.1.a) - foi obtido resolvendo a equação de Schrodinger

$$H_0 \psi_n(u) = E_n^{(0)} \psi_n(u)$$

A obtenção de $E_m^{(0)}$ e ψ_m foi feita aplicando a equação de Schrodinger separadamente para cada uma das três regiões indicadas na referida figura, observando a continuidade da função de onda e sua derivada primeira nos pontos $u = \pm b/2$ ($\tilde{u} = \pm \eta$) e o $\psi_n(u)$ nula em $u = \pm a/2$.

Com efeito, para o modelo PSM, a equação de Schrodinger acima, com o H_0 da eq. (1.7), pode ser escrita para as regiões I, II e III respectivamente na forma

$$\frac{d^2 \psi_{I,m}(\tilde{u})}{d\tilde{u}^2} + K_m^2 \psi_{I,m}(\tilde{u}) = 0, \quad (\text{E.1-a})$$

$$\frac{d^2 \psi_{II,m}(\tilde{u})}{d\tilde{u}^2} + k_m^2 \psi_{II,m}(\tilde{u}) = 0, \quad (\text{E.1-b})$$

$$\frac{d^2 \psi_{III,m}(\tilde{u})}{d\tilde{u}^2} + K_m^2 \psi_{III,m}(\tilde{u}) = 0, \quad (\text{E.1-c})$$

com $\tilde{u} = u/(a/2)$ e k_m dado por

$$k_m^2 = \frac{E_m^{(0)}}{(4E_c/\pi^2)} \quad , \quad (E.2)$$

e E_c está definido na eq. (1.15), e

$$K_m^2 = k_m^2 - k_b^2 \quad . \quad (E.3)$$

As soluções das eqs. (E.1), obviamente são

$$\psi_{I,m} = A_{1,m} \text{sen } K_m \tilde{u} + B_{1,m} \text{cos } K_m \tilde{u} \quad , \quad (E.4-a)$$

$$\psi_{II,m} = A_{2,m} \text{sen } k_m \tilde{u} + B_{2,m} \text{cos } k_m \tilde{u} \quad , \quad (E.4-b)$$

$$\psi_{III,m} = A_{3,m} \text{sen } K_m \tilde{u} + B_{3,m} \text{cos } K_m \tilde{u} \quad . \quad (E.4-c)$$

Da continuidade de ψ_n em $\tilde{u} = \pm\eta$ e o cancelamento em $\tilde{u} = \pm 1$, segue que

$$\begin{pmatrix} -\text{sen } K_m \eta & \text{cos } K_m \eta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\text{sen } k_m \eta & \text{cos } k_m \eta & -\text{sen } k_m \eta & \text{cos } k_m \eta & 0 & 0 \\ K_m \text{cos } K_m \eta & K_m \text{sen } K_m \eta & k_m \text{cos } k_m \eta & k_m \text{sen } k_m \eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{sen } k_m \eta & \text{cos } k_m \eta & \text{sen } K_m \eta & \text{cos } K_m \eta \\ 0 & 0 & k_m \text{cos } k_m \eta & -k_m \text{sen } k_m \eta & K_m \text{cos } K_m \eta & -K_m \text{sen } K_m \eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \text{sen } K_m \eta & \text{cos } K_m \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1,m} \\ B_{1,m} \\ A_{2,m} \\ B_{2,m} \\ A_{3,m} \\ B_{3,m} \end{pmatrix} = 0$$

e para que ψ_n não seja identicamente nula para todo \tilde{u} devemos ter o determinante da matriz 6x6 acima nulo, ou seja

$$\begin{vmatrix}
 -\text{sen}K_m & \cos K_m & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -\text{sen}K_m \eta & \cos K_m \eta & -\text{sen}k_m \eta & \cos k_m \eta & 0 & 0 \\
 K_m \cos K_m \eta & K_m \text{sen}K_m \eta & k_m \cos k_m \eta & k_m \text{sen}k_m \eta & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \text{sen}k_m \eta & \cos k_m \eta & \text{sen}K_m \eta & \cos K_m \eta \\
 0 & 0 & k_m \cos k_m \eta & -k_m \text{sen}k_m \eta & K_m \cos K_m \eta & -K_m \text{sen}K_m \eta \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \text{sen}K_m & \cos K_m
 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{E.5})$$

A condição de nulidade do determinante (E.5) nos conduz, quando consideramos a paridade das funções de onda, as equações

$$k_m \tan k_m \eta \frac{\tan K_m (1-\eta)}{K_m} = 1 \quad , \quad (\text{E.6})$$

caso a função de onda do m-ésimo seja simétrico e a

$$\frac{k_m}{\tan k_m \eta} \frac{\tan K_m (1-\eta)}{K_m} = -1 \quad , \quad (\text{E.7})$$

no caso da função de onda do referido estado for simétrico.

As soluções das eqs. (E.6) e (E.7) são, para qualquer par (η, B) escolhido, os auto-valores de H_0 do modelo PSM. É interessante notar que, no caso de um nível de energia qualquer tiver, $E_m^{(0)} = V_b$, as referidas equações se reduzem respectivamente a

$$x \tan x = \rho \quad , \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{x}{\tan x} = -\rho \quad , \quad (\text{E.9})$$

onde

$$x = k_m \eta \quad , \quad (E.10)$$

e

$$\rho = \frac{\eta}{1-\eta} \quad . \quad (E.11)$$

As eqs. (E.8) e (E.9) que satisfazem a condição de um nível de energia exatamente na "boca do fosso de potencial", são importantes na determinação do número de níveis de energia tal que $E_m^{(0)} \leq V_b$, bem como explicitar quais funções de onda tem comportamento apenas oscilatório e quais tem comportamento oscilatório-hiperbólico.

Graficamente notamos que o n-ésimo zero da eq.(E.8), para qualquer $\eta (=b/a)$ e $B (=V_b/W/12)$, satisfaz a relação

$$2n \frac{\pi}{2} < x_{2n+1} < (2n+1)\pi/2 \quad , \quad n = 0,1,2\dots$$

enquanto que o zero da eq. (E.9) satisfaz a relação

$$(2n+1)\frac{\pi}{2} < x_{2n+1} < (2n+2)\frac{\pi}{2} \quad , \quad n = 0,1,2\dots \quad ,$$

relações estas que nos levaram a uma única equação transcendental, para a determinação de um nível de energia na "boca do fosso de potencial", a qual tem a forma

$$[(n-1)+y_n] \tan \frac{\pi}{2} y_n = \rho \quad , \quad (E.12)$$

onde $n = 1,2,3,\dots$, y_n e tal que

$$0 < y_n < 1$$

e se relaciona a x através da equação

$$x = |(n-1) + y_n| \frac{\pi}{2} \quad . \quad (E.13)$$

Das eqs. (E.2), (E.10) e (E.12) segue que para $V_b < E_c (y_1^2/\eta^2)$ não será possível nenhum nível de energia dentro do "buraco" de potencial.

No processo de normalização das funções de onda ψ_m , a utilização das eqs. (E.6) e (E.7) mostrou-nos que para $E_m^{(0)} > V_b$, ou seja, $k_m^2 > k_b^2$, as funções de ondas simétricas podem ser escritas na forma

$$\psi_{I,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_s \operatorname{sen} 2K_m \tilde{u} \quad , \quad (E.14-a)$$

$$\psi_{II,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_s \frac{\operatorname{sen} K_m (1-\eta)}{\operatorname{cos} K_m \eta} \operatorname{cos} k_m (1-2\tilde{u}) \quad , \quad (E.14-b)$$

$$\psi_{III,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_s \operatorname{sen} 2K_m \tilde{u} \quad , \quad (E.14-c)$$

enquanto que as antissimétricas podem ser escritas na forma

$$\psi_{I,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} \operatorname{sen} 2K_m \tilde{u} \quad , \quad (E.15-a)$$

$$\psi_{II,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} \frac{\operatorname{sen} K_m (1-\eta)}{\operatorname{sen} K_m \eta} \operatorname{sen} k_m (1-2\tilde{u}) \quad , \quad (E.15-b)$$

$$\psi_{III,m} = -\sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} \operatorname{sen} 2K_m (1-\tilde{u}) \quad , \quad (E.15-c)$$

onde

$$g_{S,m} = \{(1-\eta) + \left| \frac{\eta}{\cos^2 k_m \eta} - \frac{2k_b^2}{K_m^2 k_m} \tan k_m \eta \right| \text{sen}^2 K_m (1-\eta)\}^{-1/2}, \quad (\text{E.16})$$

e

$$g_{A,m} = \{(1-\eta) + \left| \frac{\eta}{\text{sen}^2 k_m \eta} + \frac{2k_b^2}{K_m^2 k_m} \cotan k_m \eta \right| \text{sen}^2 K_m (1-\eta)\}^{-1/2}. \quad (\text{E.17})$$

Expressões reais correspondentes para ψ_m e $g_{S,m}$ e $g_{A,m}$ com $E_m^{(0)} < V_b$ são facilmente obtidas fazendo a transformação

$$K_m \rightarrow iK_m$$

e redefinindo

$$K_m^2 = k_b^2 - k_m^2 > 0.$$

Para $E_m^{(0)} = V_b$, ψ_m e $g_{S,A}$ e $g_{S,m}$ são adequadamente obtidas, analisando o comportamento assintótico de ψ_m , para $|k_m| \ll 1$, com que obtivemos

$$g_{S,m} = \frac{2}{(1-\eta)} \left\{ \frac{2}{3}(1-\eta) + \frac{\eta + \text{sen} 2k_m \eta / k_m}{\cos^2 k_m \eta} \right\}^{-1/2}, \quad (\text{E.18})$$

$$g_{A,m} = \frac{2}{(1-\eta)} \left\{ \frac{2}{3}(1-\eta) + \frac{\eta - \text{sen}^2 k_m \eta / k_m}{\cos^2 k_m \eta} \right\}^{-1/2}, \quad (\text{E.19})$$

com as funções de ondas simétricas sendo escritos na forma

$$\psi_{I,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{S,m} \tilde{u} \quad , \quad (E.20-a)$$

$$\psi_{II,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{S,m} \frac{1-\eta}{2} \frac{\cos k_m (1-2\tilde{u})}{\cos k_m \eta} \quad , \quad (E.20-b)$$

$$\psi_{III,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{S,m} (1-\tilde{u}) \quad , \quad (E.20-c)$$

e as funções de ondas antissimétricas na forma

$$\psi_{I,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} \tilde{u} \quad , \quad (E.21-a)$$

$$\psi_{II,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} \frac{1-\eta}{2} \frac{\text{sen } k_m (1-2\tilde{u})}{\text{sen } k_m \eta} \quad , \quad (E.21-b)$$

$$\psi_{III,m} = \sqrt{\frac{2}{a}} g_{A,m} (1-\tilde{u}) \quad . \quad (E.21-c)$$

Os auto-valores e funções de ondas aqui obtidos foram utilizados nos cálculos de γ_S seção 4.4, na determinação da região de η e B , onde é possível uma transição de fase de 1.^a ordem no caso Quântico e também poderão ser usados na obtenção da susceptibilidade elétrica paralela para $T \gg T_C$, seção 4.7.

BIBLIOGRAFIA

- 1) W. Känzig, Ferroelectrics and Antiferroelectrics (Academic Press, New York and London, 1957).
- 2) F. Jona e G. Shirane, Ferroelectrics Crystals (Pergamon Press, The Macmillan Co., New York, 1962).
- 3) R. Blinc e B. Zeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, (North-Holland Publishing Co., Amersterdan, 1967); ver também Structural Phase Transitions and Soft Modes, editado por E.J. Samuelsen, E. Anderson e J. Feder (Universitetsforlaget, Oslo-Bergen-Tromsø, 1971).
- 4) M. E. Lines e A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon Press, Oxford, 1977).
- 5) A.F. Devonshire, *Advances in Physics* 3, 85 (1954) *Phil. Mag.* 40, 1040 (1949); 42 1065 (1951).
- 6) M. Born e T. von Kármán, *Physik Z.* 13, 297 (1912).
- 7) W. Cochran, *Advances in Physics* 9, 387 (1960); 10, 401 (1961).
- 8) P. W. Anderson, *Fizika Dielektrikov*, editado por G.I. Shansvi (USSR Acad. Sci., Moscou, 1960).
- 9) J.C. Slater, *Jour. Chem. Phys.* 9, 16 (1941).
- 10) J. Kobayashi, Y. Uesu e Y. Enomoto, *Phys. Stat. Solidi (b)*, 45, 293 (1973); veja também M. Chabin e F. Gilletta, *Ferroelectrics* 15, 149 (1977); M. De Quervin, *Helv. Phys. Acta*, 17, 509 (1944).

- 11) Y. Takagi, Jour. Phys. Soc. Japan 3, 273 (1948),
G. Shirane e T. Ogushi Jour. Phys. Soc. of
Japan 3, 274 (1948).
- 12) V. Hugo Schmidt e E. A. Uehling, Phys. Rev. 126, 447
(1962).
- 13) H.B. Siesbee, E. A. Uehling e V. H. Schmidt, Phys. Rev.
133, A 165 (1964). Ver também M. E. Senko: Phys. Rev. 121,
1599 (1961).
- 14) R. Blinc, Jour. Phys. Chem. Solids 13, 204 (1960); ver tam
bém R. Blinc e D. Hadzi Mol. Phys. 1, 391 (1958).
- 15) P.G. de Gennes, Solid State Comm. 1, 132 (1963).
- 16) M. Tokunaga e T. Matsubara Progr. Theor. Phys. 35, 581
(1966); M. Tokunaga, Progr. Theor. Phys. 36, 857 (1966).
- 17) C. Tsallis, Jour. de Physique, 33, 28 (1972).
- 18) R. Blinc e B. Zeks, Phys. Rev. B 20,
1991 (1979).
- 19) R.A. Cowley Phys. Rev. Lett. B6, 744 (1976).
- 20) P.A. Fleury Light Scattering in Solids (ed. M. Balkanski
Paris - Flammarion, 747 - 1976).
- 21) S. Havlin e H. Sompolinsky. Jour. Phys. C: Solid State
Phys. 12, 3135 (1979).
- 22) J.A. Plascak, F. C. Sã Barreto, A. S. T. Pires e
L.L. Gonçalves, Jour. Phys. C : Solid State Phys. 16, 49
(1983); J. A. Plascak, A.S.T. Pires e F.C. Sã Barreto.
Solid State Comm. 44, 787 (1982).

- 23) Veja exemplo. R.M. White (Quantum Theory of Magnetism, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970).
- 24) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33, 423 (1965);
ibid 34, 399 (1965).
- 25) L.A. A. Ribeiro. Tese apresentada na UFMG, em Belo Horizonte, 1973; ver também S. Ganguli, D. Nath e B.K. Chandhuri, Phys. Rev. B 21, 2937 (1980).
- 26) E. Matsushita e T. Matsubara, Prog. of Theor. Phys. 67, 1, (1982) Ferroelectrics 39, 1095 (1981).
- 27) G.E. Bacon e R.S. Pease, Proc. Roy Soc. of London A 220, 397 (1953); A 230, 359 (1955).
- 28) P.R.P. e Silva e J.A. Roversi, Phys. Rev. B 21, 5237 (1980).
- 29) M.L. Huggins, Jour. Phys. Chem. 40, 723 (1937); veja fig. (1) e (2).
- 30) M. Ichikawa, Acta Cryst. B 34, 2074 (1980).
- 31) J.C. Speakman, The Hydrogen Bond and Other Intermolecular Forces (Published by the Chemical Society, Burlington House, London, 1975). Ver também outros autores: S.N. Vinogradov e R. H. Linnell, Hydrogen Bonding (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971) , e W.C. Hamilton e J.A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, (W.A. Benjamin, In., New York, 1968); veja-se Fig. (2.7).
- 32) R. Blinc, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1971), pag. 377.
- 33) C. Reid, Jour. Chem. Phys. 30, 182 (1959); vide também W.P. Mason Phys. Rev. 72, 854 (1947).

- 34) A.R. Ubbelohde e I. Woodward, Proc. R. Soc. London Ser. A 179, 399 (1941-42); A. R. Ubbelohde, *ibid.* 173, 417 (1939).
- 35) J. Pirene, *Physica* 15, 1019 (1949).
- 36) M.E. Lines, *Phys. Rev. B* 9, 950 (1974).
- 37) C. Kittel, Quantum Theory of Solids (Wiley & Sons, Inc., New York, 1963).
- 38) D.C. Mattis, The Theory of Magnetism: an Introduction to Study of Cooperative Phenomena (Harper, New York, 1965).
- 39) M.A.F. Scarparo, R.S. Katiyar, R. Srivastava e S.P.S. Porto, *Phys. Stat. Sol. (b)* 90, 543 (1978).
- 40) G. Busch e P. Scherrer, *Naturwiss* 23, 737 (1935).
- 41) Landolt-Bornstein III/3 (Springer-Verlag-Berlin 1969); ver também E. Fatuzzo e W. J. Merz, Ferroelectricity (North-Holland Publishing Co.; Amsterdam, 1967).
- 42) L. Novakovic, *Jour. Phys. Chem. Solids* 31, 431 (1970).
- 43) F. Unterleitner, Y. Okaya, K. Vedan e R. Pepinsky, Abstracts Annual Meeting American Crystallographic Association, Ithaca, New York, 1959.
- 44) T.J. Negran, A.M. Glass, C.S. Brickenkamp, R.D. Rosenstein, R.K. Osterheld e R. Susott, *Ferroelectrics* 6, 179 (1976).
- 45) L. Onsager, *Phys. Rev.* 65, 117 (1944).
- 46) F.J. Dyson, E.H. Lieb e B. Simon, *Phys. Rev. Lett.* 17, 120 (1976); *Jour. Stat. Phys.* 18, 335 (1978).
- 47) G.T. Rado e H. Suhl, Magnetism (Academic Press, New York, 1966).
- 48) C. Scherer e I. Aveline, *Phys. Stat. Solidi (b)* 75, 465 (1976).

- 49) Veja por exemplo, F. Keffer, Spin Waves, Handbook der Physik, 18, fig. 1.
- 50) P. Weiss, Jour. Phys. 5, 129 (1924).
- 51) Veja por exemplo, K. Huang, Statistical Mechanics (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963).
- 52) K.K. Kobayashi, J. Phys. Soc. Japan 24, 497 (1968).
- 53) Veja por exemplo, Handbook of Mathematical Functions ed. por M. Abramowitz e I.A. Stegun (Dover Pub., Inc., New York, 1972).
- 54) J. Pirene, Physica 21, 971 (1955); 15, 1019 (1949).
- 55) Veja por exemplo, Crystal Data, segunda edição (editado por J.D.H. Donnay-ACA, 1963).
- 56) Veja por exemplo, Crystal Structures Vol. 3, segunda edição (editado por R.W.G. Wyckoff, Interscience Pub. John Wiley and Sons- New York, 1965).
- 57) E. Wiener, S. Levin e I. Pelah, Jour. Chem. Phys. 52, 2881 (1970); veja também A.S. Barker e M. Tinkham, Jour. Chem. Phys. 38, 2257 (1963); A.N. Lazarev e A.S. Zaitseva, Sov. Phys. - Sol. Stat. 2, 2688 (1961).
- 58) L. Novokovic, Jour. Phys. Chem. Solids 31, 431 (1970).
- 59) I.P. Kaminov, R.C.C. Leite e S.P.S. Porto, Jour. Phys. Chem. Solids 26, 2085 (1965).
- 60) Veja por exemplo: L.D. Landau e E. M. Lifshitz (Statistical Physics, Addison-Wesley, 1958).
- 61) P.S. Peercy e G.A. Samara, Phys. Rev. B 9, 2033 (1973); G.A. Samara, Phys. Rev. Ferroelectrics 20, 87 (1977);

- Ferroelectrics 22, 925 (1979); Phys. Rev. Lett. 27, 103 (1971) (veja também referência internas).
- 62) C.W. Fairall e B. Reese, Phys. Rev. B 11, 2066 (1975).
R.P. Craig, Phys. Letters 20, 140 (1966); S. Tsunekawa, Y. Ishibashi e Y. Takagi, Jour. Phys. Soc. of Japan 27, 919 (1969), W. Reese, Phys. Rev. 181, 905 (1969, J.W. Benepe e Reese, Phys. Rev. B 3, 3032 (1971).
- 63) W.P. Mason, Phys. Rev. 72, 854 (1947).
- 64) M. Kac, G.E. Uhlenbeck e P.C. Hemmer, Jour. Math. Phys. 4, 216 (1963).
- 65) F.C. Sã Barreto, Ferroelectrics 39, 1103 (1981).
- 66) C.J. Thompson, Jour. Math. Phys. 9, 241 (1968).