

4

MODELO SIMPLIFICADO DE TRANSIÇÃO
DE FASE FERROELÉTRICA

JOSÉ ANTONIO ROVERSI

ORIENTADOR

PROF.DR. PAULO ROBERTO DE PAULA E SILVA

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer
sidade Estadual de Campinas, -
UNICAMP-para a obtenção do grau
de Mestre em Física.

A minha mãe

Ao meu pai

A Sueli

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Paulo Roberto de Paula e Silva pela proposta do presente problema e que, com sua segura orientação, permitiu a realização deste trabalho.

Aos meus pais, professores e colegas por seus ensinamentos, discussões e estímulos.

Ao senhor Henrique S.A. Neto por nos ter indicado a existência do trabalho de Samara para o KDP.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - que, com seu apoio financeiro, tornou possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Uma Hamiltoniana simplificada é apresentada para a descrição de transições ferroelétricas. Graças à aproximação do campo molecular, a anarmonicidade do potencial local é tratada exatamente. Resultados interessantes são obtidos para a importância relativa dos efeitos quânticos na determinação de T_c para o KDP, DKDP e Nitrito de Sódio. Uma curva é obtida para a influência da barreira na determinação de T_c . O modelo do poço quadrado simples descreve qualitativamente os resultados de Samara para a variação da temperatura crítica com a pressão hidrostática, no KDP. Mostra-se que o modelo de Tsallis descreve quantitativamente os resultados de Samara para o KDP.

ABSTRACT

A simplified Hamiltonian is presented to describe ferroelectric transitions. Thanks to the Molecular Field Approximation, the anharmonicity of the local potential is treated exactly. Interesting results are obtained for the relative importance of the quantum effects in the determination of T_c , for KDP, DKDP and Sodium Nitrite. A curve is obtained for the effect of the barrier on the determination of T_c . The simple square well model describes qualitatively the results of Samara for the variation of the critical temperature with hydrostatic pressure, in KDP. It is shown that Tsallis model describes quantitatively the Samara results for KDP.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	- Introdução	1
CAPÍTULO II	- Discussão sobre a Hamiltoniana	5
	A analogia com o Ferromagnetismo	5
	Aproximação do Campo Molecular	7
	Escolha do Potencial Local	10
CAPÍTULO III	- Aproximação da Mecânica Estatística Clássica	12
	Introdução	12
	Poço Quadrado sem Barreira, na Aproximação - Clássica	12
	Poço Quadrado com Barreira, na Aproximação - Clássica	15
	Poço Quadrado com Buraco, na Aproximação - Clássica	19
CAPÍTULO IV	- Tratamento Quântico	21
	Introdução	21
	Poço Quadrado sem Barreira	22
	Comportamento Inicial de $F(\omega)$	24
CAPÍTULO V	- Aplicação do Modelo para o KH_2PO_4	29
	Introdução	29
	Descrição do Modelo Microscópico para o KDP	30
	O Modelo do Poço Quadrado Quântico	33
	Aplicação do Modelo Simplificado	35
	Aplicação do Modelo de Tsallis	37
CAPÍTULO VI	- Discussão Sobre o Nitrito de Sódio- NaNO_2 ..	41
	Introdução	41
	Formulação de um Modelo para o NaNO_2	42
CAPÍTULO VII	- Conclusões	46
CAPÍTULO VIII	- Possibilidades de Futuros Trabalhos	48
BIBLIOGRAFIA	49
COMENTÁRIOS SOBRE AS FIGURAS	51
FIGURAS	53

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Um grande número de investigações têm sido realizado a respeito dos materiais ferroelétricos, quer através de técnicas experimentais ou na elaboração de modelos teóricos capazes de descrever as propriedades específicas desses cristais.

Embora já se encontre disponível uma quantidade enorme de dados experimentais a respeito das diferentes propriedades desses cristais, tais como: térmicas, dielétricas, ópticas, eletromecânicas, etc. ..., não há uma resposta muito clara a respeito do mecanismo de transição de fase dos diferentes materiais ferroelétricos, tudo indicando, como iremos ver, que o mecanismo da transição pode mudar muito de um material para outro. Esta é uma situação completamente nova comparada com a teoria das transições magnéticas em materiais isolantes.

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

Devonshire⁽¹⁾⁽²⁾ em sua teoria termodinâmica fenomenológica teve grande sucesso correlacionando diferentes propriedades no comportamento elástico, dielétrico e piezoelétrico de cristais cúbicos ferroelétricos, para qualquer temperatura. Note mos 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⁽³⁾, os ions da rede são considerados como unidades rígidas sem estrutura. Cochran⁽⁴⁾, através de uma generalização do modelo de Born-von Kármán, para cristais iônicos, considerando os ions 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".

As transições aqui discutidas, de caráter estrutural, 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 ions positivos em oposição a deslocamen

to de outra sub-rede de ions 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 , C_2NH_4 , KDP, etc.

Veremos na presente tese, particularmente no estudo do KDP, que a classificação acima pode ser de caráter insignificante, no que respeita ao mecanismo que desencadeia a transição ferroelétrica. 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⁽⁵⁾. Esse modelo é baseado na hipótese de que a transição ferroelétrica no KDP está ligada a um ordenamento dos ions hidrogênicos. Embora esse modelo conseguisse explicar algumas propriedades do KDP, apresentava duas falhas drásticas: primeiro, prevendo uma transição de fase de primeira ordem, ao invés de uma de segunda ordem como observada experimentalmente; segundo, não prevendo o efeito isotópico, característica principal do KDP e materiais similares. Em parênteses, 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 citado.

Muitos foram os que tentaram melhorar esse modelo, até que Blinc⁽⁶⁾ em 1958 propôs uma nova idéia, baseada num conceito totalmente diferente, o conceito de tunelamento. Blinc assume que os protons executam movimento de tunelamento entre dois mínimos que um duplo poço de potencial, que existiria ao longo das ligações hidrogênicas. Este modelo ainda tem sido motivo de discussão. Apesar disso, tem sido muito usado na interpretação dos dados experimentais do KDP e seus similares.

O propósito do presente trabalho é apresentar um modelo mais simples do que o de Blinc, mas que, mesmo assim, é adequado para descrever uma série de propriedades de alguns materiais ferroelétricos, como veremos na presente tese. Devemos notar também que, no presente tratamento, se dá maior atenção ao caráter anarmônico da Hamiltoniana, em comparação com o que se faz na teoria pseudo-harmônica onde o potencial é arbitrariamente truncado na expansão em série de potências do deslocamento. Em outras palavras, em nossa tese, os deslocamentos não serão considerados pequenos comparados com a distância interatômica. Também podemos dizer que não iremos considerar a anarmonicidade existen

te como uma pequena correção, a ser tratada por métodos perturbativos.

No Capítulo II é discutida a Hamiltoniana por nós empregada para descrever uma transição de fase do tipo ferroelétrico. Veremos então que, uma Hamiltoniana análoga à Hamiltoniana de Heisenberg⁽⁷⁾, usada na teoria do ferromagnetismo, contém todos os ingredientes necessários para descrever uma transição ferroelétrica. Ainda nesse capítulo fazemos uma descrição sobre a Aproximação do Campo Molecular (ACM), de forma inteiramente análoga à aproximação de Weiss⁽⁸⁾ no magnetismo. Veremos que o uso da ACM nos permite reduzir a Hamiltoniana total do sistema, de natureza complexa, envolvendo interações do tipo de muitos-corpos, a uma soma de Hamiltonianas locais separadas. Em outras palavras, com a ACM, a Hamiltoniana total do problema fica separável.

No Capítulo III é feito um estudo da Hamiltoniana proposta para os casos do poço quadrado simples, do poço quadrado com barreira e do poço quadrado com buraco no quadro da Mecânica Estatística Clássica (MEC). Nesse capítulo se obtém o interessante resultado de que, na MEC, a inclusão de uma barreira no poço simples só pode aumentar o valor numérico da temperatura crítica. Para o caso do poço com buraco, estudos preliminares indicam a possibilidade do modelo vir a descrever transições ferroelétricas de primeira ordem.

No Capítulo IV se faz o estudo, no quadro da MEQ, do poço quadrado simples, tendo-se obtido uma curva que descreve a importância dos efeitos quânticos sobre T_c , um resultado análogo ao obtido por Tsallis⁽⁹⁾.

No Capítulo V se introduz o conceito de interação forte que é eliminada do problema por meio de redução das coordenadas somente àquelas dos prótons, para permitir a aplicação do presente modelo ao KDP. Da referida aplicação ao KDP é obtida uma descrição quantitativa do efeito isotópico, com o resultado interessante de que os efeitos quânticos são mais importantes no KDP do que no DKDP. Ainda no capítulo V se faz uma aplicação ao KDP dos resultados obtidos no capítulo IV para interpretar os resultados de Samara⁽¹⁰⁾ para a variação de T_c , no KDP, com a pressão hidrostática. De tal análise resulta que o efeito do aumento da pressão é alterar a importância relativa dos efeitos quânticos. O modelo simplificado, no caso do poço quadrado sem barreira, é adequado para descrever qualitativamente os resultados de Samara. A aplicação do modelo de Tsallis aos resultados de Sama-

ra permite um ajuste quantitativo dos dados experimentais.

Mesmo prevendo que o presente modelo não é estritamente adequado para o Nitrito de Sódio, no capítulo VI, procuramos adaptar o presente modelo do poço quadrado sem barreira, com resultados razoavelmente bons. Da referida análise se concluiu - que as interações dipolares desempenham um papel importante no NaNO_2 .

No capítulo VII se obtém algumas conclusões de caráter genérico e no capítulo VIII resumizamos uma série de itens para futuras pesquisas.

CAPÍTULO II
DISCUSSÃO SOBRE A HAMILTONIANA

2.1 A analogia com o ferromagnetismo

Nos materiais ferromagnéticos isolantes, uma Hamiltoniana que tem sido utilizada para descrever a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético é a Hamiltoniana proposta por Heisenberg⁽⁷⁾:

$$H_{ex} = \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad , \quad (2.1.1)$$

onde J_{ij} é o parâmetro de acoplamento entre o operador de spin \vec{S}_j , do íon j , e o operador de spin \vec{S}_i , do íon i . Esses operadores de spin tem a propriedade $\vec{S}_i^2 = S_i(S_i+1)I$, onde I é a matriz-identidade no espaço do operador \vec{S}_i . O operador \vec{S}_i tem componentes S_{ix} , S_{iy} , S_{iz} nas direções x, y, z respectivamente, i.e., são tais que na forma matricial são representados por matrizes de dimensão $2S_i + 1$. No caso de materiais onde os íons magnéticos são da mesma natureza, temos que, $\vec{S}_i^2 = S(S+1)I$, onde S tem o mesmo valor para todos os íons. É importante notar na Hamiltoniana (2.1.1), que os operadores de spin, ou ainda, as coordenadas canônicas são matrizes finitas, enquanto que em nosso modelo, eq. (2.1.5), as coordenadas $u_{i\alpha}$ ($\alpha=x, y, z$) são matrizes infinitas.

Analogamente aos ferromagnéticos, existem materiais, os ferroelétricos, que exibem um comportamento similar, i.e., apresentam uma polarização elétrica espontânea, abaixo de uma temperatura crítica T_c , que é característica de cada material. Essa polarização é causada pelo ordenamento dos momentos de dipolo \vec{p}_i de cada átomo ou íon da rede, ao longo de uma direção preferencial. Esse momento de dipolo pode surgir pelo deslocamento de uma carga efetiva e^* de sua posição de equilíbrio. Então

$$\vec{p}_i = e^* \vec{u}_i \quad (2.1.2)$$

onde \vec{u}_i é o vetor deslocamento do íon i da sua posição de equilíbrio. É importante mencionar aqui que, o operador u_{iz} , na eq. (2.1.4) não estará sujeito a assumir apenas dois auto-valores, e ainda mais, não será considerado como pequeno em relação ao parâmetro d da rede. Em outras palavras a condição

$$|u_i| \ll d \quad (2.1.3)$$

usualmente $(i1), (i2)$ empregada para descrever as vibrações da rede, não terá validade no presente modelo, razão pela qual o potencial de interação não poderá ser desenvolvido como uma série de potências de \vec{u}_i .

Com o objetivo de se obter uma Hamiltoniana análoga à de Heisenberg, optamos por incluir um termo bilinear da forma

$$- \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j, \quad (2.1.4)$$

onde J_{ij} é um parâmetro de acoplamento, que eventualmente poderia ser interpretado como proveniente da interação entre o dipolo $\vec{p}_i = e^* \vec{u}_i$ e o dipolo $\vec{p}_j = e^* \vec{u}_j$.

Como estamos interessados no efeito isotópico, é óbvio que, além do termo (2.1.4), devemos incluir a energia cinética dos íons e o potencial local $V(\vec{u}_i)$. Assim a Hamiltoniana do sistema será

$$H = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{u}_i) \right) - \sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j, \quad (2.1.5)$$

onde toda a anarmonicidade do problema está contida no termo $V(\vec{u}_i)$, onde \vec{u}_i é o vetor deslocamento do íon i de sua posição de equilíbrio.

Na equação (2.1.5), o primeiro termo é do tipo de um corpo enquanto que o segundo termo, bilinear, é de caráter de muitos corpos. O termo de 1-corpo na eq. (2.1.5) não é capaz, sozinho, de produzir uma transição de fase, conduzindo a um material do tipo paraelétrico a qualquer temperatura, se $V(\vec{u}_i)$ for simétrico.

Caso contrário, i.e., se o potencial local contiver um termo assimétrico, na ausência do termo de interação, o material irá sempre (a qualquer temperatura) se encontrar no estado ferroelétrico, e não irá apresentar a transição da fase ferro para a fase para-elétrica. Por essa razão, e para não favorecermos demasiadamente a fase ferroelétrica, optamos por estudar na presente tese, somente o caso de potencial local simétrico.

A prova dos dois resultados acima é muito simples - se nos lembrarmos que, na ausência do termo de muitos-corpos na eq. (2.1.5), o problema é separável e exatamente solúvel.

Também é importante notar que, se $V(\vec{u}_i)$ é de caráter harmônico, a Hamiltoniana total descrita pela eq. (2.1.5) é de caráter harmônico, i.e., é uma forma quadrática, e o problema admite solução exata em termos de fonons, e não haverá transição de fase do tipo ferroelétrico.

É essencial notar assim, na Hamiltoniana (2.1.5), - que somente a conjunção da anarmonicidade de $V_s(\vec{u}_i)$ com o termo de interação de muitos-corpos, poderá produzir uma transição de fase.

Toda discussão apresentada nesta tese será feita - em termos da Hamiltoniana descrita pela eq. (2.1.5). Também na presente tese assumiremos que os ions do sistema são rígidos, - e sem estrutura interna, e que temos apenas um ion por célula - unitária.

2.2 Aproximação do Campo Molecular

Uma Hamiltoniana como a apresentada na eq. (2.1.5) é praticamente insolúvel do ponto de vista teórico. Porém, a semelhança do termo de muitos-corpos (2.1.4) com (2.1.1) nos conduziu a tratar a Hamiltoniana (2.1.5) de maneira análoga ao tratamento dado à Hamiltoniana de Heisenberg (2.1.1) na teoria do ferromagnetismo, i.e., através da aproximação de Weiss⁽⁸⁾ ou de Bragg - Williams⁽¹³⁾, a chamada Aproximação do Campo Molecular (ACM). Nessa aproximação, o operador \vec{u}_j é então substituído pelo seu valor médio térmico, $\langle \vec{u}_j \rangle$,

$$\vec{u}_j \rightarrow \langle \vec{u}_j \rangle = \vec{u}_{MT} \quad (2.2.1)$$

pois $\langle \vec{u}_j \rangle$ não muda de um ion para outro, no caso de um só ion - por célula unitária. Com a referida aproximação (ACM), a Hamiltoniana descrita pela eq. (2.1.5) torna-se

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_s(\vec{u}_i) \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_{MT} \quad (2.2.2)$$

Como o valor médio \vec{u}_{MT} de \vec{u}_j , é agora apenas um vetor no espaço-ordinário, independente de j , a eq. (2.2.2) pode ser escrita na forma

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_s(\vec{u}_i) \right) - \vec{u}_{MT} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{u}_i \sum_{j \neq i} J_{ij}. \quad (2.2.3)$$

Notemos que, na eq. (2.2.3), a soma $\sum_{j \neq i} J_{ij}$ é feita fixando o índice i e somando sobre todos os j diferentes de i , i.é., sobre todos os vizinhos do ion i . Desprezando efeitos de superfície, essa soma não depende do particular i escolhido. Portanto

$$\sum_{j \neq i} J_{ij} = \sum_{j \neq 0} J_{0j} = J. \quad (2.2.4)$$

Usando a eq. (2.2.4), a eq. (2.2.3) pode ser escrita na forma

$$H = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_s(\vec{u}_i) - \vec{A} \cdot \vec{u}_i \right), \quad (2.2.5)$$

onde

$$\vec{A} = J \vec{u}_{MT}. \quad (2.2.6)$$

A eq. (2.2.5) agora pode ser escrita na forma

$$H = \sum_{j=1}^N H_j, \quad (2.2.7)$$

onde

$$H_j = \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + V_s(\vec{u}_j) - \vec{A} \cdot \vec{u}_j. \quad (2.2.8)$$

A Hamiltoniana (2.2.8) é uma Hamiltoniana de 1-corpo, portanto podemos escrevê-la na forma

$$H_L = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_s(\vec{u}) - (A_x u_x + A_y u_y + A_z u_z) \quad (2.2.9)$$

onde H_L significa Hamiltoniana local onde omitimos o índice j do ion. Em outras palavras, a ACM nos permite reduzir a Hamiltoniana do sistema a uma soma de Hamiltonianas locais independentes. Esse fato simplificou em muito o nosso trabalho, pois reduziu um problema de N -corpos a um problema de 1-corpo.

Graças a essa enorme simplificação será possível dedicarmos a devida atenção à anarmonicidade, que será tratada tão exatamente quanto possível através do termo $V_s(\vec{u})$ contido na Hamiltoniana local.

O valor médio térmico do operador $u_{j\alpha}$ é dado por ⁽¹⁴⁾

$$(u_{\alpha})_{MT} = \langle u_{j\alpha} \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} u_{j\alpha})}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}, \quad (2.2.10)$$

onde H é a Hamiltoniana do sistema e $\beta=1/KT$, K sendo a constante de Boltzmann. Na eq. (2.2.10), $(u_{\alpha})_{MT}$ é a componente α do vetor definido na eq. (2.2.1).

A quantidade

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (2.2.11)$$

é a função de partição do sistema. Essa quantidade também pode ser escrita na forma.

$$Z = \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta H} | \nu \rangle = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad (2.2.12)$$

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 no estado $|\nu\rangle$.

Pode-se mostrar que em decorrência da separabilidade da Hamiltoniana H , resultado do uso da ACM, a função de partição Z se decompõe numa produtória do tipo

$$Z = \prod_{j=1}^N Z_j = (Z_L)^N \quad (2.2.13)$$

onde

$$Z_L = \text{Tr}(e^{-\beta H_L}) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} \quad (2.2.14)$$

Na eq. (2.2.14) H_L é a Hamiltoniana local, definida pela eq. (2.2.9); ϵ_n são os auto-valores de H_L , e a soma sobre n deve ser estendida a todos os auto-estados de H_L .

Também é fácil de ver que

$$\langle u_{\alpha} \rangle = \bar{u}_{\alpha} = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H_L} u_{\alpha})}{\text{Tr} e^{-\beta H_L}}, \quad (2.2.15)$$

onde omitimos o índice j .

Assim, o cálculo do valor médio térmico do operador u_{α} , da eq. (2.2.1) está sujeito à determinação das funções de onda e auto-valores de Hamiltoniana H_L . Com a ressalva de que, a determinação de \bar{u}_{α} , através da eq. (2.2.15), necessita também,

além das auto-funções e auto-valores, do conhecimento de \vec{A} em (2.2.5). Por outro lado o conhecimento de \vec{A} depende do conhecimento de \vec{u}_{MT} , tal como na eq. (2.2.6). Somos assim conduzidos a um problema de auto-consistência.

Nas secções que se seguem, dentro do possível, iremos obter as soluções autoconsistentes para um dado $V_s(\vec{u})$, com as características exigidas na secção (2.1).

2.3 Escolha do Potencial Local

Nosso objetivo nesta e nas secções seguintes será analisar certas propriedades dos materiais ferroelétricos através da Hamiltoniana dada pela eq. (2.2.10).

Assim, como trabalho inicial, adotaremos um $V_s(\vec{u})$ anisotrópico da forma:

$$V_s(\vec{u}) = \frac{1}{2} k_1 u_x^2 + \frac{1}{2} k_2 u_y^2 + V_s(u_z) \quad (2.3.1)$$

onde, para $V_s(u)$, iremos considerar somente os casos do poço quadrado sem barreira, fig. (2.1), do poço quadrado com barreira, fig. (2.2), e do poço quadrado com buraco, fig. (2.3). Veremos no presente trabalho que o poço quadrado sem barreira e o poço quadrado com barreira conduzem a transição ferroelétrica de segunda ordem, enquanto que o poço com buraco da fig. (2.3) tem a possibilidade de produzir uma transição de primeira ordem. A escolha de um potencial anisotrópico nos parece interessante uma vez que um grande número de materiais ferroelétricos é de caráter anisotrópico, i.e., a resposta do sistema depende da direção.

A eq. (2.3.1) corresponde a uma Hamiltoniana separável em 3 componentes,

$$H_L = H_x + H_y + H_z \quad (2.3.2)$$

com o que se obtém

$$Z_L = Z_x Z_y Z_z \quad (2.3.3)$$

onde

$$Z_{\alpha} = \text{Tr } e^{-\beta(H_L)_{\alpha}} . \quad (2.3.4)$$

Por outro lado, pelo fato de H_L escolhido conforme (2.3.1) ser decomponível em termos das variáveis independentes u_x , u_y e u_z , os valores médios térmicos $\langle u_x \rangle$, $\langle u_y \rangle$ e $\langle u_z \rangle$ podem ser calculados independentemente.

É possível provar que as soluções autoconsistentes para $\langle u_x \rangle$ e $\langle u_y \rangle$ correspondem a $\langle u_x \rangle = \langle u_y \rangle = 0$; isto decorre, como vimos na secção (2.1), do fato de que H_x e H_y são de caráter harmônico.

Daqui para diante iremos considerar somente o estudo de Z_z , pois H_x e H_y não irão influir na transição de fase. Resta-nos assim determinar as soluções autoconsistentes para $\langle u_z \rangle$.

CAPÍTULO III

APROXIMAÇÃO DA MECÂNICA ESTATÍSTICA CLÁSSICA

3.1 Introdução

Para materiais cuja temperatura de transição é relativamente alta, comparada com uma certa temperatura T_0 , característica do material, muitas de suas propriedades podem ser discutidas em termos da aproximação clássica. Veremos que será de grande valia fazer antes um estudo da temperatura de transição e curva de polarização do sistema em termos da Mecânica Estatística Clássica (MEC) que chamaremos simplesmente de Aproximação Clássica. Como é sabido⁽¹⁴⁾, na região de altas temperaturas, $kT \gg E_0$, onde E_0 é a energia do estado fundamental de H_2 , os resultados quânticos devem concordar com os obtidos por meios clássicos.

Na região de altas temperaturas, $kT \gg E_0$, de acordo com Huang⁽¹⁴⁾, a função de partição local Z_z , eq. (2.3.4), é adequadamente representada pela expressão

$$Z_z \cong \frac{1}{h} \int e^{-\beta H_z(p_z, u_z)} dp_z du_z, \quad (3.1.1)$$

a qual define precisamente a chamada Aproximação Clássica.

3.2 Poço Quadrado sem Barreira, na Aproximação Clássica

Da eq. (3.1.1), no caso do poço quadrado, obtém-se para a função de partição local Z_z a expressão

$$Z_z \cong 2 \left(\frac{4\pi kT}{E_c} \right)^{1/2} \frac{\sinh(\beta V_0/2)}{(\beta V_0/2)} \quad (3.2.1)$$

onde $V_0 = A_z a,$ (3.2.2)

$$E_c = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} \quad (3.2.3)$$

É possível mostrar, através das eqs. (2.2.9) e (2.2.10), que o valor médio térmico de u_z é dado por

$$\langle u_z \rangle = \frac{a}{\beta} \frac{\partial \lg Z_L}{\partial v_0} = \frac{a}{\beta} \frac{\partial \lg Z_z}{\partial v_0} \quad (3.2.4)$$

Substituindo na eq. (3.2.4) a expressão (3.2.1) para Z_z , obtemos

$$\langle u_z \rangle = \frac{a}{2} \left(\frac{1}{\tanh(\beta V_0/2)} - \frac{1}{\beta V_0/2} \right) \quad (3.2.5)$$

As soluções autoconsistentes são obtidas resolvendo simultaneamente a eq. (3.2.5) e

$$V_0 = Ja \langle u_z \rangle, \quad (3.2.6)$$

que se obtém usando eq. (3.2.2) e eq. (2.2.6).

As soluções autoconsistentes podem ser melhor visualizadas definindo as seguintes variáveis dimensionais

$$\xi = \beta V_0/2, \quad (3.2.7)$$

$$p = \langle u_z \rangle / (a/2), \quad (3.2.8)$$

$$\tau = 12 KT/W, \quad (3.2.9)$$

onde

$$W = Ja^2, \quad (3.2.10)$$

e J é definido na eq. (2.2.4). Assim procedendo, as duas equações de autoconsistência, eq. (3.2.5) e eq. (3.2.6) ficam na forma

$$p = F(\xi) = \operatorname{coth} \xi - \frac{1}{\xi}, \quad (3.2.11)$$

$$p = G(\xi, \tau) = \frac{1}{3} \tau \xi, \quad (3.2.12)$$

onde devemos procurar o ponto comum (ξ, p) para cada valor de τ . - veja fig. (3.1). Daqui para diante chamaremos de "polarização" a quantidade adimensional definida na eq. (3.2.8).

Notemos que a polarização é limitada por $p \leq 1$, e que o valor $p = 1$, corresponde ao máximo possível.

As eqs. (3.2.11) e (3.2.12) são graficamente representadas na fig. (3.1). Através da fig. (3.1) pode-se notar que para cada valor de T existem três soluções autoconsistentes; po-

rêm nem todas elas são fisicamente estáveis. É possível mostrar que a única solução estável é a solução com o maior valor de ξ . - Essa solução corresponde ao mínimo da energia livre do sistema. - Nota-se ainda na fig. (3.1) que, à medida que aumentamos a temperatura, conforme eq. (3.2.12), o ponto de autoconsistência se desloca em direção da origem. A temperatura que faz com que a reta descrita pela eq. (3.2.12) coincida com a tangente inicial da curva descrita pela eq. (3.2.11), é a temperatura de transição do sistema.

Estudando o comportamento da função $F(\xi)$ definida na eq. (3.2.11) para $\xi \ll 1$, obtém-se

$$F(\xi) \approx \frac{1}{3} \xi - \frac{1}{45} \xi^3 + \dots \quad (3.2.13)$$

De acordo com as eqs. (3.2.12) e (3.2.13) obtém-se

$$T_c = 1, \quad (3.2.14)$$

ou ainda

$$k T_c = \frac{1}{12} W, \quad (3.2.15)$$

onde W é definido na eq. (3.2.10).

É importante notar no resultado acima que, na aproximação clássica, T_c depende somente de J e de a^2 , i.e., da interação de muitos-corpos e do potencial local, não dependendo da energia cinética dos íons. Em outras palavras no limite " $\hbar \rightarrow 0$ ", i.e., na M.E.C., a existência do fator $\hbar^2/2m$ na eq. (3.2.3) implica que quando \hbar desaparece da equação, m também desaparece. Vemos assim que dois ingredientes são indispensáveis para a descrição teórica do efeito isotópico: (a) a inclusão da energia cinética na Hamiltoniana, (b) o tratamento quântico.

Veremos mais adiante, no tratamento quântico - seção (4.2) - que o resultado (3.2.15) é exatamente válido no limite

$$E_c \ll W - kT_c \quad (3.2.16)$$

onde E_c é definido na eq. (3.2.3).

O comportamento da curva de polarização para $T \ll T_c$, correspondente a $p \ll 1$, é facilmente obtido através das

eqs. (3.2.12) e (3.2.13). Nessa região temos

$$p(T) \approx (5/3)^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \ll 1 \quad (3.2.17)$$

Na região de $\xi \gg 1$, i.e., $p \approx 1$, correspondente às soluções de baixas temperaturas, a função $F(\xi)$ definida na eq. (3.2.11) é adequadamente representada por

$$F(\xi) \approx 1 - \frac{1}{\xi} + 2 e^{-2\xi} \quad (3.2.18)$$

Portanto, para $T \ll T_c$, a polarização autoconsistente é dada por

$$P(T) \approx 1 - \frac{1}{3} (T/T_c) \quad (3.2.19)$$

um resultado completamente análogo à fórmula de Langevin⁽¹⁵⁾ para o ferromagnetismo, correspondente a tratar os operadores de spin classicamente. Notemos também a identidade de $B_\infty(x)$ com a eq. (3.2.11). Da referida comparação resulta que poderiam ocorrer situações para os quais o resultado (3.2.19) ainda se aplicaria. Em outras palavras, é possível que $T \ll T_c$ sem alcançar necessariamente a região quântica.

Na fig. (3.2) é apresentada a curva dos valores autoconsistentes da polarização espontânea em função de T/T_c , obtida através da aproximação da Mecânica Estatística Clássica. Pode-se notar através da fig. (3.2) que a natureza de transição de fase é de segunda ordem, também não havendo calor latente de transição.

3.3 Poço Quadrado com Barreira, na Aproximação Clássica

Na secção anterior foi obtida uma fórmula para a temperatura de transição, na Aproximação Clássica, eq. (3.2.15), bem como o comportamento da curva de polarização espontânea no caso do poço quadrado sem barreira.

Na presente secção iremos apresentar resultados que descrevem a influência da barreira sobre a temperatura de transição T_c , na Aproximação Clássica. Para facilitar nossa exposição iremos chamar de poço com barreira, estritamente o poço da fig. (2.2), com V_b positivo.

Procedendo analogamente como na secção anterior

obtem-se para a função partição a expressão

$$Z_z = 2 \left(\frac{4\pi kT}{E_c} \right)^{1/2} (\sinh \xi - \Omega \sinh(\eta \xi)) / \xi, \quad (3.3.1)$$

onde ξ está definido na eq. (3.2.7), e V_0 tem o mesmo significado ligado à polarização tal como na eq. (3.2.6); a quantidade η é definida por

$$\eta = b/a \quad (3.3.2)$$

e

$$\Omega = 1 - e^{-\beta V_b} \quad (3.3.3)$$

Definindo as novas variáveis adimensionais

$$\zeta = \tau \xi = 6V_0/W, \quad (3.3.4)$$

$$B = 12 V_b/W, \quad (3.3.5)$$

onde τ e W têm a significação tal como na secção anterior, obtemos da eq. (3.3.1) e eq. (3.2.4), o resultado

$$p = F(\zeta, \tau; B, \eta) = \frac{\cosh(\zeta/\tau) - \eta \Omega \cosh(\eta \zeta/\tau)}{\sinh(\zeta/\tau) - \Omega \sinh(\eta \zeta/\tau)} - \frac{\tau}{\zeta}, \quad (3.3.6)$$

onde Ω , de (3.3.3) adquire a forma

$$\Omega = 1 - e^{-B/\tau} \quad (3.3.7)$$

A definição (3.2.6) nos conduz à segunda equação de autoconsistência que fica na forma

$$p = G(\zeta) = -\frac{1}{3} \zeta. \quad (3.3.8)$$

A maneira de resolver a condição de autoconsistência consiste, para um determinado material com B e η fixados, em procurar nas eqs. (3.3.6) e (3.3.8) o ponto comum das duas curvas F e G para cada valor de τ .

Inicialmente devemos notar que o comportamento da concavidade da curva da eq. (3.3.6), i.e., de F versus ζ , para -

cada escolha de B, η, τ , tem a maior importância no caráter na transição ou mesmo na existência de várias transições consecutivas - conforme a temperatura aumenta.

Usando o computador verificamos que todas as curvas da F vs ζ apresentaram a concavidade voltada para baixo, correspondendo a transição ferroelétrica de segunda ordem, pelo menos nos casos examinados do poço com barreira. Se assim for para todos os casos, então a temperatura crítica deverá ser determinada somente pelo comportamento inicial da curva F vs ζ à medida - que τ varia.

Na região $\zeta/\tau \ll 1$ a função $F(\zeta)$ tem o seguinte comportamento

$$F \approx a_1 \zeta + a_3 \zeta^3 + \dots, \quad (3.3.9)$$

onde

$$a_1 = \alpha_2 / 3\tau, \quad (3.3.10)$$

$$a_3 = (3\alpha_4 - 5\alpha_2^2) / 90\tau^3, \quad (3.3.11)$$

$$\alpha_2 = (1 - \eta^3 \Omega) / (1 - \eta \Omega) \quad (3.3.12)$$

$$\alpha_4 = (1 - \eta^5 \Omega) / (1 - \eta \Omega), \quad (3.3.13)$$

onde Ω é definido na eq. (3.3.7). Notemos em (3.3.10) e (3.3.11) que os coeficientes a_1 e a_3 são funções de τ , que também dependem da escolha de B e η definidos, respectivamente nas eqs. (3.3.5) e (3.3.2).

O ponto crítico pode ser obtido da equação

$$a_1(\tau_c) = \frac{1}{3} \quad (3.3.14)$$

ou ainda

$$a_2(\tau_c) = \tau_c \quad (3.3.15)$$

O estudo numérico da eq. (3.3.15) conduz a uma única solução

$$\tau_c = \text{Função}(B, \eta), \quad (3.3.16)$$

que colocamos na forma do gráfico das figs. (3.3) e (3.4).

Notamos que a quantidade τ_c acima pode ser identificada, da eq. (3.2.9), como

$$\tau_c = \frac{T_c(\text{com barreira})}{T_c(\text{sem barreira})} \quad (3.3.17)$$

Nota-se nas fig^s. (3.3) e (3.4) que τ_c , para $0 < \eta < 1$, aumenta à medida que B, definido na eq. (3.3.5), aumenta, i.e., τ_c aumenta com a altura da barreira. Para η igual a zero ou um, é fácil ver através da eq. (3.3.6), que τ_c é o mesmo do poço sem barreira, i.e., $\tau_c = 1$.

O comportamento assintótico das curvas das Fig^s. (3.3) e (3.4) para

$$B \gg 1 \quad \text{e} \quad 0 < \eta < 1$$

pode ser obtido fazendo $\Omega \approx 1$ na eq. (3.3.12), com o resultado de que

$$\tau_c(\text{assintótico}) \approx 1 + \eta + \eta^2, \quad (3.3.18)$$

resultado que compara bem com os valores obtidos numericamente, pelo computador, e que se encontram nas figuras (3.3) e (3.4). É importante notar nesses resultados que τ_c é uma função monotônica crescente de B, para η fixo, e que

$$\tau_c < \tau_c(\text{assintótico}) < 3. \quad (3.3.19)$$

Em outras palavras a temperatura crítica no caso do poço com barreira, para quaisquer valores de (B, η) permitidos, no máximo será igual a três vezes a temperatura crítica do poço sem barreira.

Veremos na presente tese, capítulo VI, que a inclusão de uma barreira pode dar conta do valor relativamente alto da temperatura crítica do Nitrito de Sódio, NaNO_2 .

Os cálculos para a polarização espontânea autoconsistente do poço com barreira se encontram em andamento.

3.4 Poço com buraco, na Aproximação Clássica

Na secção (3.3) examinamos a influência da barreira de potencial, sobre a temperatura de transição T_c .

Na presente secção apresentamos um estudo preliminar do poço quadrado com buraco, fig. (2.3), que poderia ser considerado um poço com barreira negativa. Em vez disso, para facilitar a discussão, denominamos este caso de poço com buraco.

Por essa razão, as eqs. (3.3.1) (3.3.13), continuam todas válidas para o poço com buraco, com exceção de que agora, Ω , nas eqs. (3.3.3) e (3.3.7), passa a ser escrito na forma

$$\Omega = 1 - e^{+BV_b} \quad , \quad (3.4.1)$$

ou

$$\Omega = 1 - e^{+B/\tau} \quad , \quad (3.4.2)$$

onde B é definido pela eq. (3.3.5), com $V_b > 0$ e $B > 0$.

Do nosso estudo resultou que há uma diferença essencial entre o poço com barreira e o poço com buraco. Como vimos na secção anterior, o poço com barreira, na aproximação clássica, só pode dar origem a uma transição de segunda ordem, isto é, a concavidade da curva F vs ζ , é sempre voltada para baixo.

Já no caso do poço com buraco, o estudo da região inicial $\zeta/\tau \ll 1$, nos mostrou que para certos valores de B/τ e η a concavidade inicial é para cima, i.e.

$$a_3(B/\tau, \eta) > 0 \quad . \quad (3.4.3)$$

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., mudança de sinal da concavidade, ^{que} abriria a possibilidade de obtermos uma transição de fase de primeira ordem, ou mesmo de várias transições consecutivas de carater diferente à medida que a temperatura aumenta. Tal resultado é de grande interesse uma vez que existem materiais ferroelétricos que apresentam transições de primeira ordem, e mesmo várias transições consecutivas. Tais materiais poderiam eventualmente ser descritos qualitativamente pelo poço com buraco.

A região de validade da eq. (3.4.3) se encontra

descrita na fig. (3.5).

CAPÍTULO IV
TRATAMENTO QUÂNTICO

4.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior o tratamento clássico, pela sua simplicidade, nos permitiu a obtenção de uma série de resultados que seriam difíceis de visualizar ou mesmo encontrar se tivéssemos partido do tratamento quântico. Em outras palavras, o tratamento clássico nos permite obter uma orientação preliminar para o estudo mais geral.

Com a escolha do potencial local eq. (2.3.1) a função de partição local se decompõe no produto (2.3.3), como vimos. A função de onda local é da forma

$$\psi_{n_x n_y n_z}(\vec{u}) = X_{n_x}(u_x) Y_{n_y}(u_y) \psi_n(u_z) \quad , \quad (4.1.1)$$

com auto valores

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \epsilon_{n_x} + \epsilon_{n_y} + \epsilon_n \quad ; \quad (4.1.2)$$

nas equações acima estaremos interessados somente em ϵ_n e $\psi_n(u)$, i.e., nos autovalores e nas autofunções de

$$H_z = H_o + H_p \quad (4.1.3)$$

onde

$$H_o = \frac{p^2}{2m} + V_s(u) \quad , \quad (4.1.4)$$

$$H_p = -A_z u^a \quad , \quad (4.1.5)$$

onde A_z está definido em eq. (2.2.6); u significa u_z , $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u}$ e $V_s(u)$ é um dos potenciais definidos nas figs. (2.1), (2.2) ou (2.3).

A solução da equação de Schrödinger

$$H_z \psi_n(u) = \epsilon_n \psi_n(u) \quad (4.1.6)$$

pode ser escrita em termos das funções de Airy⁽¹⁶⁾, mas a determinação de seus autovalores, nessa forma, fica dependendo de cál

culos numéricos de difícil execução. Por essa razão preferimos - trabalhar em termos das autofunções de H_0 , que se escrevem na - forma de funções muito simples - seno e coseno de $k_n u$, com autovalores

$$\epsilon_n^{(0)} = E_c n^2, \quad n=1,2,3,\dots, \quad (4.1.7)$$

onde E_c é definida na eq. (3.2.3).

Usando por base a sequência infinita de autofunções de H_0 , a matriz que representa H_Z em (4.1.6) pode ser determinada. O problema então se resume na diagonalização da matriz - infinita $\langle n | H_Z | m \rangle$, onde $|n\rangle$ são os auto estados de H_0 .

4.2 Poço quadrado sem barreira

Para o poço sem barreira, fig. (2.1), os elementos da diagonal da matriz H_Z são dados por

$$\langle n | H_Z | n \rangle = E_c n^2, \quad (4.2.1)$$

e os elementos fora da diagonal, $n \neq m$, dependem somente de V_0 , - na forma

$$\langle n | H_Z | m \rangle = \frac{2V_0}{\pi^2} \sin\left(\frac{n+m}{2}\pi\right) \left(\frac{1}{(n-m)^2} - \frac{1}{(n+m)^2} \right), \quad (4.2.2)$$

onde V_0 tem o mesmo significado anterior dado por eq. (3.2.2). Na eq. (4.2.2) vê-se que os elementos de matriz de H_Z diminuem à medida que se afasta da diagonal.

Para diagonalizar a matriz infinita H_Z acima optamos por um método de aproximações sucessivas, i.e., iremos truncar a Hamiltoniana para obter uma matriz quadrada finita com ordem r crescente.

Definindo os parâmetros adimensionais

$$\omega = V_0/E_c, \quad (4.2.3)$$

$$\gamma = E_c/W, \quad (4.2.4)$$

onde W tem o mesmo significado anterior eq. (3.2.10), estudamos numericamente a diagonalização da Hamiltoniana truncada para os

valores

$$\gamma = 0.002 \quad (0.001) \quad 0.020^{(17)} \quad (4.2.5)$$

$$\omega = 0.1(0.1)2.0(0.5)5.0(1.0)15.0(5.0)70.0 \quad (4.2.6)$$

procurando determinar a sensibilidade dos autovalores à ordem r do truncamento. Assim estudamos os casos $r=5, 10, 20$ e 50 com o resultado de que os 20 primeiros autovalores a contar do estado fundamental podem ser rapidamente obtidos com precisão melhor do que quatro significativos.

A escolha dos valores de γ na eq. (4.2.5) não foi feita ao acaso. Tal escolha foi obtida desenvolvendo a teoria quântica correspondente à região inicial da curva F vs ω , onde F é definida mais adiante na eq. (4.2.9). Para $\omega \ll 1$, podemos usar a teoria de perturbações para a matriz de densidade estatística na M.E.Q., com " $H_p \ll H_o$ ", o que é feito na secção (4.3).

Se a curva completa de F vs ω tem a concavidade voltada para baixo, para qualquer ω -com valor fixado de γ e τ -então a transição será de segunda ordem e a temperatura crítica T_c poderá ser obtida como na secção (4.3). Chamaremos o τ_c correspondente de τ_c (preliminar), que ocorre com valores não nulos na região da eq. (4.2.5). Convém observar que a determinação de τ_c (preliminar) nada tem a ver com o truncamento da matriz H_z .

Isto posto, usando agora o truncamento mencionado, a função de partição Z_z pode ser aproximada pela expressão

$$Z_z \cong \sum_{n=1}^r e^{-\frac{12\gamma}{\tau} \epsilon_n(\omega)} \quad (4.2.7)$$

onde

$$\epsilon_n(\omega) = \frac{\epsilon_n}{E_c}, \quad (4.2.8)$$

onde ϵ_n , da eq. (4.1.6) depende de ω , através da presença do termo de polarização H_p da equação (4.1.5).

As funções F e G para autoconsistência ficam na forma

$$F(\omega, \tau; \gamma) \cong \frac{1}{Z_z} \sum_{n=1}^r e^{-\frac{12\gamma}{\tau} \epsilon_n(\omega)} (n | \frac{u}{a} | n), \quad (4.2.9)$$

$$G(\omega; \gamma) = 2\gamma\omega, \quad (4.2.10)$$

onde $|n\rangle$ são as autofunções de H_Z obtidas no processo de diagonalização. Notemos que

$$|n\rangle = \psi_n(u)$$

são as autofunções de H_Z e não de H_0 , e

$$\langle n|u|n\rangle = \int \psi_n^*(u) u \psi_n(u) du. \quad (4.2.11)$$

Note-se que $\psi_n(u)$ também depende de ω , através de H_p .

Os resultados obtidos numericamente, pelo computador, usando o truncamento mencionado com $r=20$, para as funções F e G nas eqs. (4.2.9) e (4.2.10) são representados nas figs. (4.1a), (4.1b) e (4.1c), correspondentes a dois valores extremos de γ , $\gamma=0.002$ e $\gamma=0.020$, mais um caso intermediário correspondente a $\gamma=0.010$. Das referidas curvas se conclue que, a concavidade é única, sem ponto de inflexão. Também se pode notar que a reta G tangencia a curva de F tal como esperado, o que dá uma indicação sobre a validade do método de truncamento. Concluimos que a transição é de segunda ordem e que os valores de τ_c (preliminar) de fato correspondem ao ponto crítico, i.e.,

$$\tau_c \text{ (quântico)} = \tau_c \text{ (preliminar)} \quad (4.2.12)$$

É importante notar que os valores numéricos da fig. (4.2) não envolvem o truncamento, mas são obtidos exatamente na M.E.Q.

4.3 Comportamento inicial de $F(\omega)$

O comportamento inicial da curva de F vs ω na eq. (4.2.9), com $r=\infty$, para $\omega \ll 1$ correspondente a $V_0 \ll E_c$ na eq. (4.2.3), pode ser obtido exatamente usando a teoria de perturbações para a matriz de densidade estatística, considerando H_p como termo de perturbação na Hamiltoniana

$$H_Z = H_0 + H_p \quad (4.3.1)$$

O operador $\rho(\beta)$, no espaço de Hilbert de H_Z , se es

creve

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H_z} \quad , \quad (4.3.2)$$

onde $\beta=1/kT$. Usando a eq. (4.1.3), e trabalhando na representação onde H_0 é diagonal, podemos escrever

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H_0} \rho_I(\beta) \quad , \quad (4.3.3)$$

onde $\rho_I(\beta)$ é aproximadamente igual a 1 para $V_0 \ll E_c$, i.e., $H_z \approx H_0$. Usando a expansão⁽¹⁴⁾

$$\rho_I(\beta) = 1 - \int_0^\beta H(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^\beta H(\beta_1) d\beta_1 \int_0^{\beta_1} H(\beta_2) d\beta_2 + \dots \quad , \quad (4.3.4)$$

onde

$$H(\beta) = e^{\beta H_0} H_p e^{-\beta H_0} \neq H_p \quad (4.3.5)$$

onde H_p não comuta com H_0 . A eq. (4.3.4) produz assim uma expansão em série de potências de H_p , i.e., de $\omega=V_0/E_c$. No caso presente, é possível provar na eq. (4.3.4) que somente as potências pares H_p^2, H_p^4 , etc., contribuem para ρ_I .

Notando que

$$\langle u \rangle = \text{Tr}(\rho u) / \text{Tr} \rho \quad (4.3.6)$$

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho \quad , \quad (4.3.7)$$

e que

$$\frac{\partial H_z}{\partial V_0} = \frac{\partial H_p}{\partial V_0} = - \frac{u}{a} \quad , \quad (4.3.8)$$

a polarização adimensional p , eq. (3.2.8), fica na forma

$$p = \frac{2}{\beta} \frac{\partial}{\partial V_0} \lg \left(1 + \frac{\text{Tr} \Delta \rho}{\text{Tr} \rho_0} \right) \equiv F \quad ; \quad (4.3.9)$$

usando a expansão

$$\lg(1+\varepsilon) = \varepsilon - \frac{1}{2} \varepsilon^2 + \frac{1}{3} \varepsilon^3 \dots \quad , \quad (4.3.10)$$

como $\Delta\rho$ só contem potências pares de V_0 , a expansão de função $F(\omega)$ na eq. (4.3.9) só pode conter potências ímpares de $\omega = V_0/E_c$, o que é um resultado esperado pois a polarização deveria trocar de sinal, invertendo o sentido do campo elétrico externo. Assim, podemos escrever o resultado na forma

$$F(\omega) = f_1\omega + f_3\omega^3 \quad (4.3.11)$$

onde

$$f_1 = f_1(\alpha) = \frac{1}{12\pi^2} (15\phi_4(\alpha) - \pi^2\phi_2(\alpha)) / \phi_0(\alpha) \quad , \quad (4.3.12)$$

com

$$\phi_0(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n^2} \quad (4.3.13)$$

$$\phi_2(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\alpha n^2} \quad (4.3.14)$$

$$\phi_4(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} e^{-\alpha n^2} \quad , \quad (4.3.15)$$

onde α é o parâmetro E_c/kT , ou ainda

$$\alpha = 12\gamma/\tau \quad . \quad (4.3.16)$$

Notando que a polarização p é somente o valor auto consistente

$$F(\omega) = G(\omega) = p \quad , \quad (4.3.17)$$

das eqs. (4.2.10) e (4.3.12) segue que o ponto crítico, i.e., o valor de α_c é obtido como a solução de equação

$$f_1(\alpha) = 2\gamma \quad ; \quad (4.3.18)$$

obviamente a solução será da forma

$$\alpha_c = \text{Função}(\gamma) \quad , \quad (4.3.19)$$

que, juntamente com eq. (4.3.16) determina

$$\tau_c = \text{Função}(\gamma) \quad . \quad (4.3.20)$$

Notando que as funções $\phi_{2n}(\alpha)$ na eq. (4.3.12) convergem rapidamente para qualquer valor de $\alpha > 0$, a função $f_1(\alpha)$ foi determinada numericamente; cálculos para a função $f_3(\alpha)$ na eq. (4.3.11) estão em andamento.

O resultado para τ_c como função de γ^* , onde

$$\gamma^* = \gamma/\gamma_0 \quad , \quad (4.3.21)$$

com γ definido na eq. (4.2.4), e

$$\gamma_0 = 0.021659 \quad , \quad (4.3.22)$$

é apresentado na fig. (4.2), onde sobressaem os seguintes fatos:

- (i) O limite clássico, correspondente a $\gamma^* \ll 1$, i.e., $E_c \ll W$, é corretamente obtido.
- (ii) Não há fase ferroelétrica para $\gamma^* \geq 1$, i.e., o material estará sempre na fase paraelétrica a qualquer temperatura.
- (iii) Todos os valores de $T_c(Q)$ se encontram abaixo do correspondente valor clássico. Em outras palavras, os efeitos quânticos tendem a reduzir a região de existência de fase ferroelétrica.
- (iv) Tanto na região $\gamma^* \ll 1$, como para $\gamma^* \gtrsim 1$, a temperatura crítica é bastante sensível ao valor de γ^* .

Uma curva qualitativamente semelhante à da fig. (4.2) é apresentada por Tsallis⁽⁹⁾, fig. (4.3), usando o modelo de Blinc⁽⁶⁾.

Chegamos assim à conclusão que o presente modelo - no caso do poço quadrado simples sem barreira é bastante competente para descrever qualitativamente certas propriedades dos ferroelétricos quânticos, mesmo sem fazer uso do conceito de tunelamento ou de frequência de tunelamento tal como ocorre no modelo de Blinc.

A importância da existência de um modelo simples - reside no fato que agora certos cálculos ou desenvolvimentos são factíveis, ou factíveis com menos trabalho.

No presente modelo as quantidades \underline{W} e \underline{a} são relacionadas com as propriedades químicas ou eletrônicas sendo insensíveis à massa do ion. Assim a substituição de protons por deutérios no KDP só poderia alterar o valor de γ^* através da presença da massa m do ion na expressão de E_c .

No capítulo V exploramos a possibilidade de adaptação do presente modelo à transição de fase do KDP, onde veremos que nosso modelo permite considerar a transição do KDP como sendo desencadeada pelos protons numa transição de caráter displacivo, em vez de "ordem-desordem". Veremos também que os resultados de Samara⁽¹⁰⁾ para a variação de T_c com a pressão no KDP podem ser qualitativamente descritos tanto pelo nosso modelo simplificado como pelo modelo de Tsallis.

Os cálculos correspondentes no tratamento quântico para o poço com barreira e o poço com buraco nos permitirão incluir efeitos parecidos com o do tunelamento, ou do poço com dois mínimos. Tais cálculos se encontram em andamento.

CAPÍTULO V
APLICAÇÃO DO MODELO PARA O KH_2PO_4

5.1 Introdução

Nesse capítulo apresentaremos uma breve discussão sobre o KH_2PO_4 (KDP), e em seguida procuraremos aplicar os resultados obtidos nas seções anteriores na descrição da mudança da temperatura crítica com a composição isotópica, e na descrição da variação de T_c com a pressão hidrostática, conforme os resultados experimentais de Samara.

As propriedades ferroelétricas do KDP foram descobertas em 1935 por Busch e Sherrer⁽¹⁸⁾, e o primeiro modelo molecular foi proposto por Slater⁽⁵⁾ (1941), baseado na hipótese de que a transição ferroelétrica estaria ligada a um ordenamento dos prótons nas ligações hidrogênicas.

Bacon e Pease⁽¹⁹⁾ concluíram através da difração de neutrons que a distribuição da 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. As conclusões de Bacon e Pease parecem favorecer, no presente modelo, a adoção do poço quadrado sem barreira, que corresponde na fase paraelétrica a ausência de localização dos prótons. Entretanto poderíamos considerar os resultados de Bacon e Pease para a distribuição protônica como ainda prematuros, e na dependência de uma teoria mais adequada para o fator de Debye-Waller dos prótons. De qualquer forma, o resultado do referido trabalho favorece a hipótese de que a transição de fase no KDP está associada ao ordenamento dos prótons sobre as ligações hidrogênicas.

Na fase ferroelétrica o KDP pertence à classe dos cristais ortorrômbicos, sendo c o eixo ferroelétrico⁽²⁰⁾. Na fase paraelétrica a simetria é tetragonal⁽²⁰⁾. Cada átomo de fósforo é envolvido por quatro átomos de oxigênio, distribuídos nos vértices de um tetraedro quase regular⁽²⁰⁾ (fig.5.1). Os centros desses tetraedros estão localizados numa rede tetragonal ou ortorrômbica do tipo do diamante, conforme o cristal se encontre respectivamente na fase para ou ferroelétrica. Cada grupo PO_4 é ligado a quatro vizinhos por meio de ligações hidrogênicas. Essas ligações são aproximadamente perpendiculares ao eixo c , eixo ferroelétrico. A ligação entre os grupos PO_4 é feita de maneira-

que cada ligação hidrogênica sempre liga um oxigênio superior de um tetraedro com um oxigênio inferior de um outro tetraedro vizinho (21).

Na fase ferroelétrica, conforme as experiências de difração de neutrons, os protons estão arranajados ordenadamente, de tal modo que todos os hidrogênios estão ligados aos oxigênios superiores ou inferiores, conduzindo a uma polarização espontânea respectivamente na direção $-c$ ou $+c$. Um modelo simplificado (22) para a relação entre a posição dos protons e a orientação dos dipolos dos grupos PO_4 é dado na fig. (5.2). A difração de neutrons também indicou que os ions K e P sofrem deslocamentos opostos ao longo do eixo c , relativo à posição de equilíbrio que ocupavam na fase paraelétrica. Acima do ponto de Curie, fase paraelétrica, os protons apresentam movimentos de maior amplitude, em torno do centro da ligação, de maneira a induzir uma polarização efetiva nula. Em outras palavras, a localização dos protons próximos ao oxigênio inferior é igualmente provável à localização próxima ao oxigênio superior.

Um aspecto interessante que ocorre no KDP é o chamado efeito isotópico. A deuteração, isto é, a substituição dos hidrogênios por deutérios, quase duplica a temperatura de transição, ou mais precisamente, dos dados experimentais (20),

$$T_c(H) = 123^\circ K \quad , \quad (5.1.1)$$

$$T_c(D) = 213^\circ K \quad , \quad (5.1.2)$$

$$\frac{T_c(D)}{T_c(H)} = 1.73 \quad (5.1.3)$$

5.2 Descrição do Modelo Microscópico para o KDP

Para facilitar nossa discussão num sentido eurístico vamos partir da fig. (5.2) que nos parece não muito longe da realidade. Notemos que a fig. (5.2b) descreve o estado de polarização positiva dos mesmos ions que se encontram na fig. (5.2a). - Vamos assumir dois tipos de protons na referida fig. (5.2a): os protons pares e os protons ímpares, todos "pertencentes" ao mesmo plano de índice i . Vamos assumir que o plano i corresponde ao plano (x,y) , e que o movimento dos protons responsável pela transição ocorre na direção z .

Nessa formulação pictórica o KDP não seria um cristal uni-axial, uma vez que apresentaria dois eixos privilegiados; o eixo x (o mesmo que c) de polarização elétrica e o eixo z de deslocamento dos protons.

Para concretizar o modelo, vamos considerar, no plano i, que os ions pares estão fortemente acoplados entre si, - que os ímpares também têm acoplamento forte, de tal forma que os deslocamentos na direção z estão relacionados por

$$u_1(i) = u_3(i) = u_5(i) = \dots = u_{\text{ímpar}}(i) \quad (5.2.1)$$

$$u_2(i) = u_4(i) = u_6(i) = \dots = u_{\text{par}}(i); \quad (5.2.2)$$

vamos assumir também que os ions pares do plano i estão fortemente acoplados com os ions ímpares do plano i, isto é, que

$$u_{\text{ímpar}}(i) = -u_{\text{par}}(i) = u_i \quad (5.2.3)$$

Além das coordenadas do protons, precisamos ainda das coordenadas dos dipolos PO_4 . Assumir que o movimento dos dipolos de PO_4 é comandado pelo movimento dos protons, tal como na fig. (5.2a), significa dizer que as coordenadas dos PO_4 estão fortemente acopladas às dos protons respectivos. Em outras palavras, vamos assumir sinteticamente que:

$$\frac{p_{1x}(i)}{u_1(i)} = \frac{p_{3x}(i)}{u_3(i)} = \dots = Z^* |e| \quad (5.2.4)$$

$$\frac{p_{2x}(i)}{u_2(i)} = \frac{p_{4x}(i)}{u_4(i)} = \dots = -Z^* |e| \quad (5.2.5)$$

onde $Z^* > 0$ é o mesmo para todos os ions. As componentes dos dipolos dos fosfatos na direção z são tais que

$$\frac{p_{2z}(i)}{u_2(i)} = \frac{p_{4z}(i)}{u_4(i)} = \dots = \frac{p_z(i)}{u_{\text{par}}(i)} = A \quad (5.2.6)$$

$$\frac{p_{1z}(i)}{u_1(i)} = \frac{p_{3z}(i)}{u_3(i)} = \dots = \frac{-p_z(i)}{u_{\text{ímpar}}(i)} = +A \quad (5.2.7)$$

As eqs. (5.2.4) ... (5.2.7) são outra forma de dizer que a orientação do dipolo do PO_4 está fortemente acoplada ao deslocamento do proton na direção z.

A componente z do dipolo total dos PO_4 do plano i é nula pois há um cancelamento entre as contribuições entre os ions pares e os ions impares, conforme eqs. (5.2.6) e (5.2.7), - razão pela qual a constante A não vai aparecer no problema.

Por outro lado, na direção x=c, teremos, conforme (5.2.4) e (5.2.5):

$$\langle p_{1x} \rangle = \langle p_{3x} \rangle = \dots = Z^*e \langle u_{\text{impar}} \rangle \quad (5.2.8)$$

$$\langle p_{2x} \rangle = \langle p_{4x} \rangle = \dots = -Z^*e \langle u_{\text{par}} \rangle \quad , \quad (5.2.9)$$

e o dipolo elétrico médio, por ion, na direção x, será:

$$P_{\text{ion}} = \frac{1}{2} (\langle p_{1x} \rangle + \langle p_{2x} \rangle) = Z^*e \langle u_i \rangle \quad , \quad (5.2.10)$$

razão pela qual o problema fica então reduzido à determinação de $\langle u_i \rangle$, i.e., a média do deslocamento dos protons ímpares apenas. Nessa interpretação, mesmo que os hidrogênios tenham um caráter iônico com carga efetiva não nula, eles não irão contribuir para a quantidade P_{ion} , i.e., o dipolo dos protons pares é cancelado pelo dipolo dos protons ímpares num mesmo plano i.

Vemos assim que o papel dos protons é o de desencadear a transição ferroelétrica, sem que eles mesmos contribuam para o valor numérico da polarização. Notemos, na eq. (5.2.10), - que a carga efetiva Z^* será um parâmetro imprescindível somente quando formos analisar os dados de polarização de saturação, o que não iremos fazer na presente tese.

A função das eqs. (5.2.1) ... (5.2.7) é reduzir o número de coordenadas do plano i, apenas à coordenada de um único proton ímpar do plano i.

Vamos, nessa primeira tentativa, assumir que os dipolos dos PO_4 não interagem diretamente entre si, pois já assumimos que eles estão fortemente acoplados aos protons. Em outras palavras, a possível interação entre os PO_4 , ocorre somente pelo esquema da fig. (5.3), i.e., via protons.

Considerando que a massa do radical PO_4 é muito maior que a do proton, vamos desprezar sua energia cinética compar

rada com a do proton, razão pela qual o problema ficará reduzido a uma Hamiltoniana envolvendo somente as coordenadas dos protons, tal como no modelo proposto no Capítulo II.

Ao término da presente tese localizamos um trabalho de Pirene⁽²³⁾ de 1949 apresentando idéias bastante similares às do presente modelo, mas sem ter apresentado claramente um modelo microscópico com uma Hamiltoniana bem definida, tratada com aproximações específicas. Convém notar que nesse trabalho o campo elétrico interno efetivo é proporcional à polarização elétrica do material, o que corresponderia a atribuir ao termo J_{ij} de interação uma origem dipolar.

5.3 O Modelo do Poço Quadrado Quântico

Assumindo que

$$J(H) = J(D) \quad , \quad (5.3.1)$$

$$a(H) = a(D) \quad , \quad (5.3.2)$$

pois J e a são quantidades envolvendo potenciais interionicos de terminados pela estrutura eletrônica, resulta que

$$W(H)/W(D) = 1 \quad , \quad (5.3.3)$$

e que

$$E_c(H)/E_c(D) = 2 \quad , \quad (5.3.4)$$

com o que se obtem, das eq^s. (4.3.21) e (4.2.4)

$$\gamma^*(H)/\gamma^*(D) = 2 \quad . \quad (5.3.5)$$

Usando agora a fig. (4.2), podemos formular o seguinte problema matemático: qual o par de pontos D e H da figura para o qual

$$\gamma^*(H)/\gamma^*(D) = 2 \quad ,$$

bem como

$$T_c(H)/T_c(D) = 0.577 \quad , \quad (5.3.6)$$

conforme resultado experimental eq. (5.1.3). Dessas duas condições segue uma única solução dada por

$$\gamma^*(H) = 0.819 \quad (5.3.7)$$

$$\gamma^*(D) = 0.409 \quad (5.3.8)$$

bem como

$$\tau_c(H) = 0.34 \quad , \quad (5.3.9)$$

$$\tau_c(D) = 0.59 \quad . \quad (5.3.10)$$

Notando que τ_c da fig. (4.2), é o mesmo da eq. (3.2.9), com $T=T_c$, usando o valor experimental de T_c para o KDP, da eq. (5.1.1), obtemos

$$W \cong 0.37 \text{ ev} \quad . \quad (5.3.11)$$

Notando que $\gamma^* = \gamma/\gamma_0$, onde $\gamma_0 \cong 0.0216$, e que $\gamma = E_c/W$, das eq. (5.3.7) e (5.3.11) obtem-se

$$E_c(H) \cong 0.0067 \text{ ev} \quad , \quad (5.3.12)$$

bem como, com eq. (5.3.4)

$$E_c(D) = 0.0033 \text{ ev} \quad . \quad (5.3.13)$$

Usando o resultado eq. (5.3.12), na eq. (3.2.3), com $m=m_{\text{proton}}$, obtem-se

$$a = 1.75 \text{ \AA} \quad , \quad (5.3.14)$$

um resultado surpreendentemente compatível com as distâncias obtidas por difração de neutrons, Fig. (5.1).

Com os valores de a e de W , das eqs. (5.3.14) e (5.3.11), com $W=Ja^2$, obtem-se

$$J \cong 0.12 \text{ ev/\AA}^2 \quad , \quad (5.3.15)$$

resultado que, grosseiramente, é compatível com uma interação de

caráter dipolar entre os protons, conforme se pode mostrar.

Quanto aos resultados acima obtidos para E_c , para-comparação poderíamos usar as frequências de absorção no infra-vermelho correspondentes à transição do estado fundamental do poço quadrado para seu primeiro nível excitado na ausência de polarização, i.e., na fase paraelétrica. Para o KDP isso corresponderia à previsão das bandas

$$\nu(H) = 162 \text{ cm}^{-1}, \quad (5.3.16)$$

para o KDP, e

$$\nu(D) = 81 \text{ cm}^{-1}, \quad (5.3.17)$$

para o DKDP. Wakuta⁽²⁴⁾, em 1963, usando técnicas de absorção no infravermelho, obtem uma banda centrada em torno de 180 cm^{-1} , para o KDP; um valor não muito afastado do previsto por eq. (5.3.16); a banda observada em 180 cm^{-1} foi atribuída por Wakuta ao "movimento dos protons". Sobre a banda prevista a 81 cm^{-1} para o DKDP nada podemos dizer no momento, já que experimentalmente a referida região parece de difícil detecção.

Notando que a frequência de absorção $\nu(H)$ deve depender do estado de polarização do material conforme o presente modelo, a quantidade $\nu(H)$ deve apresentar uma variação térmica - conforme o material passe da fase paraelétrica à fase ferro. A referida variação pode ser completamente calculada no presente modelo. Até agora, tanto quanto seja do nosso conhecimento, não há estudos experimentais detalhados sobre o deslocamento térmico da banda observada por Wakuta.

5.4 Aplicação do Modelo Simplificado

Samara⁽¹⁰⁾ em 1971, obteve, através de medidas da constante dielétrica, a mudança da temperatura crítica para o KDP em termos da pressão hidrostática. O resultado obtido por Samara é apresentado na fig. (5.4) desta tese. Nota-se na fig. (5.4) um comportamento semelhante ao da fig. (4.2). Tal semelhança nos encorajou a tentarmos um ajuste quantitativo do presente modelo com os resultados de Samara, assumindo obviamente na fig. (4.2) que o efeito da pressão hidrostática é forçar o aumento de $\gamma^*(H)$ entre os valores $\gamma^* = 0.819$, conforme eq. (5.3.7), e $\gamma^*=1$ correspondentes ao aumento da pressão de zero até 17.1 kbar.

Inicialmente, usando a fig. (4.2) do poço quadrado sem barreira examinamos a hipótese mais simples correspondente a uma variação linear de γ^* com a pressão na forma

$$\gamma^* = \gamma^*(0) (1 + Dp^*), \quad (\text{caso I}) \quad , \quad (5.4.1)$$

onde

$$p^* = p/p_0 \quad , \quad (5.4.2)$$

e $p_0 = 17.1$ kbar é a pressão necessária para reduzir T_c a $T_c = 0$. A hipótese inicial, caso I, bem como o caso II mais adiante conduziram a resultados qualitativamente razoáveis mas quantitativamente em desacordo com os resultados de Samara. Não consideramos essa discrepância como descartando as idéias básicas do presente modelo. Em outras palavras ainda não foi descartada a possibilidade do poço com barreira tratado quanticamente - vir a descrever quantitativamente os resultados de Samara, mesmo assumindo a relação linear (5.4.1).

Uma outra tentativa tão razoável quanto a da hipótese do caso I, seria assumir que, no KDP,

$$W = W(0) (1 + Ap^*) \quad , \quad (5.4.3)$$

$$E_c = E_c(0) (1 + Bp^*) \quad , \quad (5.4.4)$$

com a consequência de que

$$\gamma^* = \gamma^*(0) \frac{1 + Bp^*}{1 + Ap^*} \quad , \quad (\text{caso II}) \quad (5.4.5)$$

onde $\gamma^*(0) = 0.819$. Note-se que a hipótese do caso I corresponde à do caso II com $A=0$, curva 1 da fig. 5.5.

Notemos que a introdução das quantidades p^* e γ^* - têm a função de normalizar tanto a curva experimental como a teórica ao intervalo (0,1). Assim o ponto $p^*=1$, deve corresponder a $\gamma^*=1$, e $p^*=0$ corresponde a $\gamma^*(0)$. Essa normalização introduz uma relação $B=0.22+1.22 A$, entre os parâmetros adimensionais A e

B da eq. (5.4.6), ficando assim com um único parâmetro ajustável. No caso da hipótese linear, caso I, nem a quantidade D é ajustável, pois a condição de normalização conduz a um único valor numérico para D, D=0.22. Os resultados no caso da hipótese não linear, caso II, são apresentados na fig. (5.5), e na tabela I.

TABELA I		
CURVA	A	B
1	0.00	0.22
2	0.50	0.83
3	0.75	1.13
4	1.00	1.44
5	2.00	2.66

A escolha de valores negativos para A conduzem a curvas que se afastam mais para cima, das demais curvas. Notemos na fig. (5.5) que a inflexão observada na curva 5 é um resultado da hipótese eq. (5.4.5) e nada tem a ver com a inflexão existente no início da curva teórica, fig. (4.2), já que no KDP somente o pedaço final da curva estará envolvido na experiência de Samara.

Faltou-nos examinar o caso

$$\gamma^* = \gamma^*(0) (1 + A p^* + B p^{*2}) \quad , \quad (\text{caso III}) \quad (5.4.6)$$

para qual os cálculos correspondentes já se acham em andamento.

5.5 Aplicação do Modelo de Tsallis

Tsallis em seu trabalho⁽⁹⁾ apresenta um resultado qualitativamente semelhante ao da fig. (4.2). Tal resultado é apresentado na fig. (4.3) da presente tese.

Na fig. (4.3) ao invés de γ^* temos a quantidade Γ^* definida por

$$\Gamma^* = 2\Gamma/J^* \quad , \quad (5.5.1)$$

onde Γ representa a frequência de tunelamento do próton ou deutério, entre os dois mínimos de um duplo poço de potencial, e J^* é o parâmetro que sai do termo de interação de muitos corpos.

De acordo com Känzig⁽²¹⁾, Hill⁽²⁵⁾ a deuteração reduz a frequência de estiramento por um fator da ordem de $1/\sqrt{2}$, e assumindo a mesma razão para a frequência de tunelamento, temos

$$\Gamma(H)/\Gamma(D) \approx 1.41 \quad , \quad (5.5.2)$$

resultado este que é consistente com a hipótese de que a frequência de tunelamento é proporcional a $1/\sqrt{m}$, o que não é obrigatório.

Na eq. (3.1) do trabalho de Tsallis⁽⁹⁾ a relação que determina a temperatura crítica é dada por

$$\tau_c = \Gamma^*/\text{arcth}\Gamma^* \quad , \quad (5.5.3)$$

onde

$$\tau_c = 4kT_c/J^* \quad , \quad (5.5.4)$$

e Γ^* é definido na eq. (5.5.1). Da eq. (5.5.3) vemos imediatamente que $\tau_c=1$ para $\Gamma^*=0$ e que $\tau_c=0$ para $\Gamma^*=1$; em outras palavras a curva da fig. (4.3) já se encontra convenientemente normalizada a 1.

Assim sendo podemos estabelecer uma correspondência entre o nosso τ_c com o de Tsallis, com o que o nosso γ^* seria substituído por Γ^* de Tsallis.

Da eq. (5.5.1), assumindo que

$$J^*(H) = J^*(D) \quad , \quad (5.5.5)$$

obtemos

$$\Gamma^*(H)/\Gamma^*(D) = 1.41 \quad . \quad (5.5.6)$$

Da eq. (5.5.3), usando eq. (5.5.4) e (5.5.5), obtemos

$$\frac{T_c(H)}{T_c(D)} = \frac{\Gamma^*(H)}{\Gamma^*(D)} \cdot \frac{\text{arcth}\Gamma^*(D)}{\text{arcth}\Gamma^*(H)} \quad (5.5.7)$$

ou ainda

$$\frac{1}{1.41} \frac{T_c(H)}{T_c(D)} = \frac{\text{arcth}(\Gamma^*(H)/1.41)}{\text{arcth} \Gamma^*(H)}, \quad (5.5.8)$$

onde fizemos uso da eq. (5.5.6). Substituindo na eq. (5.5.8) a quantidade $T_c(H)/T_c(D)$ pelo seu valor experimental obtemos uma equação para determinar $\Gamma^*(H)$ com o resultado

$$\Gamma^*(H) = 0.96, \quad (5.5.9)$$

• bem como

$$\Gamma^*(D) = 0.68, \quad (5.5.10)$$

$$\tau_c(H) = 0.49, \quad (5.5.11)$$

$$\tau_c(D) = 0.84. \quad (5.5.12)$$

valores estes que devem ser comparados com eqs. (5.3.7)...(5.3.10).

Para analisar os dados de Samara para a variação de T_c com a pressão hidrostática procedemos com o modelo de Tsallis tal como fizemos na secção (5.4). O resultado se encontra na fig. 5.6, e na tabela II.

TABELA II		
CURVA	A	B
1	0.00	0.04
2	2.00	2.13

Note-se na fig. (5.6) que para $A=2.00$, caso II, a curva teórica se ajusta muito bem com os dados experimentais, dentro do erro experimental.

A comparação obtida na fig. (5.6) é um resultado novo.

Apesar dos resultados do modelo simplificado, fig. (5.5), não serem tão bons como o que se obtém no modelo de Tsallis, devemos notar que o método de Samara se baseia na medida da constante dielétrica, procurando-se localizar o pico correspondente a $T=T_c$, com o que se determina a temperatura crítica para uma dada pressão. Ocorre que para altas pressões, na região acima de 10 kbar o pico observado na curva de constante fica ca-

da vez menos bem definido, o que abre a possibilidade de T_c corresponder a valores diferentes daqueles aceitos por Samara. Daí concluímos que seria interessante a determinação de T_c por outros métodos, como por exemplo, através da medida do calor específico ou através da ressonância magnética dos prótons.

Por outro lado, o relativo insucesso do modelo simplificado, descarta somente o caso do poço quadrado sem barreira. Não está ainda excluído que a pequena discrepância observada possa ser descrita através da inclusão da barreira no poço quadrado, o que será feito oportunamente.

6.1 Introdução

A ferroeletricidade do Nitrito de Sódio (NaNO_2) tem sido o objeto de um grande número de investigações teóricas e experimentais desde que foi descoberta por Sawada et. al. (26) em 1958. Estudos detalhados tem sido feitos sobre suas várias propriedades, tais como: elétricas (27)(28)(29), térmicas (30)(31), ópticas (32), raio-X (33)(34)(35), eletromecânica (36). Análises estruturais tem sido feitas por vários pesquisadores (37)(38), etc. Desses trabalhos conclui-se que o NaNO_2 é um ferroelétrico do tipo "ordem-desordem", e que o alinhamento ordenado dos radicais NO_2^- produz uma polarização espontânea ao longo do eixo b. O número de radicais orientados na direção -b e daqueles orientados na direção +b torna-se aproximadamente o mesmo na temperatura de transição (437°K), e a polarização espontânea desaparece.

De acordo com vários autores (27)(39)(40), na fase paraelétrica o NaNO_2 pertence à classe dos cristais ortorrômbicos e sua estrutura é "não-polar". Não está claro para os presentes autores o significado de "estrutura não-polar". Temos a impressão de que por estrutura não-polar os referidos autores querem indicar ausência de dipolo elétrico no radical NO_2^- , i.e., que na fase paraelétrica o NO_2^- teria a configuração linear O - N - O, em vez da configuração polar semelhante à de molécula da água.

Se assim for, somos de opinião que o referido resultado é extremamente improvável, pois dos próprios dados de Raio-X, (tabela III), o radical NO_2^- tem um tamanho muito menor do que as distâncias intermoleculares, com a implicação de que provavelmente as forças intra-moleculares são muito maiores do que as forças inter-moleculares. Em outras palavras, seria de se esperar que a configuração geométrica da molécula NaNO_2 no sólido não devia ser muito diferente daquela que se observa no gás. Dados sobre espectroscopia molecular no NO_2^- na fase gasosa (41)(42) indicam uma configuração polar aproximadamente na forma de um triângulo retângulo com dois catetos iguais. Seria extremamente improvável que o campo cristalino no sólido fosse tão forte ao ponto de alterar substancialmente a forma do radical NO_2^- . Usualmente o campo cristalino no sólido não produz efeitos maiores do que 5% (43).

Em vista do exposto tudo indica que, na fase para-elétrica, apesar do ion NO_2^- ter a forma não linear, a difração de Raios-X será capaz somente de determinar uma posição média do Nitrogênio, resultando na aparente configuração linear.

Chegamos assim à conclusão da necessidade de se desenvolver uma teoria mais adequada para a correta interpretação dos dados de difração de Raios-X e de neutrons térmicos.

Na fase ferroelétrica dados de Raios-X⁽³⁷⁾ indicam uma estrutura polar ortorrômbica.

6.2 Formulação de um Modelo para o NaNO_2

Como vimos na secção anterior, somos de opinião que um modelo adequado para o NaNO_2 deveria partir de hipótese de que o radical NO_2^- é praticamente rígido e apresenta um movimento libratório que altera a direção de seu dipolo elétrico \vec{p} sem alterar apreciavelmente seu módulo $|\vec{p}|$. Tal tratamento corresponde essencialmente às idéias de Fowler⁽⁴⁴⁾ em sua teoria das rotações moleculares em cristais (ferroelétricos) polares, como HcI , HI , etc., onde as moléculas giram dentro de um potencial local cuja forma efetiva depende do ordenamento das outras moléculas. Convém separar o potencial local em dois termos, sendo que o primeiro, corresponderia ao poço com dois mínimos da fig. (6.1), e o segundo, de muitos corpos, produziria o campo elétrico efetivo devido à polarização auto-consistente das demais moléculas.

Não temos ainda disponível as conclusões que se poderia chegar com a adaptação do modelo de Fowler aos resultados experimentais existentes para o Nitrito de Sódio.

Assim, na presente tese, iremos tentar somente uma aplicação grosseira, qualitativa, do modelo simplificado ao Nitrito de Sódio, procurando correlacionar os dados de Raios-X com o valor experimental da temperatura crítica. Para isso, em vez de assumir a rigidez do radical NO_2^- , vamos assumir que o nitrogênio efetua um movimento linear, correspondendo a um dipolo elétrico variável dado por

$$\vec{p} = e^* \vec{u} \quad (6.2.1)$$

onde

$$e^* = Ze \quad (6.2.2)$$

é uma carga efetiva cujo valor será posteriormente estimado através dos dados para a polarização elétrica de saturação a zero graus absolutos. Vamos também assumir que a interação de dois corpos responsável pela transição de fase, i.e., o termo eq. (2.1.4) do modelo simplificado, tem origem dipolar correspondendo a uma interação de longo-alcance.

A interação entre dois dipolos elétricos é dada por

$$H_{\text{inter.}} = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\vec{p}_2 \cdot \hat{r}_{12})}{r_{12}^3} \quad (6.2.3)$$

onde \hat{r}_{12} é o versor na direção da molécula 1 para a molécula 2, r_{12} sendo a distância de separação das mesmas.

Assumindo que

$$\vec{p}_1 = p_1 \hat{z}$$

$$\vec{p}_2 = p_2 \hat{z}$$

$$\hat{r}_{12} = \hat{z}$$

teremos

$$H_{\text{int}} = \frac{p_1 p_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{p_1 p_2}{r_{12}^3} = -2 \frac{p_1 p_2}{r_{12}^3}, \quad (6.2.4)$$

ou

$$H_{\text{int}} = -2 \frac{e^*{}^2 u_1 u_2}{r_{12}^3}, \quad (6.2.5)$$

com o que obtemos a identificação

$$J_{ij} = \frac{e^*{}^2}{r_{ij}^3} \quad (6.2.6)$$

Notando que $r_{ol} = |\ell|d$, onde ℓ é um número inteiro positivo ou negativo e d é a distância entre dois dipolos conse-

cutivos na cadeia, obteremos, da eq. (2.2.4)

$$J = 2 \zeta(3) Z^2 \frac{e^2}{d^3}, \quad (6.2.7)$$

onde $\zeta(n)$ é a função zeta de Riemann. Notemos que a expressão (6.2.7) corresponde a assumir que somente os dipolos ao longo de uma mesma reta, na direção \hat{z} , interagem entre si. Estamos portanto assumindo que o NaNO_2 tem um caráter fibrado e que ions de retas diferentes não interagem entre si.

Da eq. (6.2.7) obtemos a expressão

$$W = 2 \zeta(3) Z^2 \frac{e^2 a^2}{d^3} \quad (6.2.8)$$

Valores aproximados para a e d podem ser obtidos a partir dos dados de Raios-X existentes⁽³⁰⁾. A carga efetiva Z será estimada a partir da relação

$$P_{\text{sat}} = Ze a/2, \quad (6.2.9)$$

onde usaremos o valor experimental máximo da polarização de cada ion que deveria corresponder ao máximo de deslocamento possível para o ion. Assim teremos os valores

$$Z \approx 0.86, \quad (6.2.10)$$

$$a \approx 1.33 \text{ \AA}, \quad (6.2.11)$$

$$d \approx 5.58 \text{ \AA}, \quad (6.2.12)$$

que substituídos na eq. (6.2.8) nos dão o resultado

$$W \approx 0.26 \text{ ev}, \quad J \approx 0.15 \text{ eV/\AA}^2 \quad (6.2.13)$$

O valor de E_c é estimado da eq. (3.2.3), onde m é a massa do nitrogênio e onde a é o dobro da altura do triângulo- NO_2 , com o resultado

$$E_c \approx 0.001 \text{ ev}, \quad (6.2.14)$$

Usando os valores (6.2.13) e (6.2.14) obtemos

$$\gamma^* \approx 0.17 \quad , \quad (6.2.15)$$

com o que obtemos, na fig. (4.2), o valor

$$\tau_c \approx 0.76 \quad , \quad (6.2.16)$$

correspondente a uma redução quântica da ordem de 24% para esse material, assumindo o poço quadrado sem barreira.

Com o valor de W em (6.2.13), na eq. (3.2.15) obtemos

$$T_c(\text{clássico}) = 255^\circ\text{k}, \quad (6.2.17)$$

com o que se obtem, com eq. (6.2.16), o resultado teórico (quântico)

$$T_c = 194^\circ\text{k} \quad (6.2.18)$$

que é da mesma ordem do valor experimental

$$T_c(\text{exp.}) = 437^\circ\text{k} \quad ,$$

a menos de um fator 2.25.

A levarmos o modelo mais adiante, de acordo com os resultados da secção (3.3), ainda seria possível aumentar o valor calculado de T_c até o valor experimental, através de inclusão de uma barreira no poço quadrado, com o valor de η não muito diferente de 1/2.

Os resultados acima para o modelo simplificado parecem indicar que a interação dipolar joga um papel importante na transição ferroelétrica do Nitrito de Sódio.

Comparando a curva de polarização espontânea em função da temperatura, fig. 3.2, obtida classicamente, com a fig. (1) que aparece no texto de Keffer⁽¹⁵⁾, somos levados a esperar que os efeitos quânticos deveriam aumentar a polarização fazendo-a se aproximar da curva experimental de Sawada et al⁽²⁷⁾.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Na presente tese foi discutida uma Hamiltoniana bastante simples para a descrição de uma transição de fase do tipo ferroelétrico. A referida Hamiltoniana contém essencialmente um termo de energia cinética, um potencial local simétrico e anarmônico, mais um termo bilinear semelhante à interação de Heisenberg. Com o uso da ACM a interação de muitos corpos aparece na teoria somente através de um único parâmetro $J = \sum_{\ell \neq 0} J_{0\ell}$. A aproximação do campo molecular é usualmente bem justificada quando as interações são de longo-alcance, o que reduz os efeitos da dimensionalidade do espaço. Estudos foram feitos para os casos do poço quadrado sem barreira (clássico e quântico), poço quadrado com barreira (clássico), e poço quadrado com buraco (clássico).

Analisando os resultados podemos dizer em linhas gerais que:

- (1) O potencial local tem um papel importante na determinação da ordem da transição, bem como na determinação do valor da temperatura crítica.
- (2) Na aproximação clássica, a inclusão de uma barreira no poço quadrado aumenta o valor da temperatura crítica, outros fatores mantidos constantes.
- (3) Os efeitos quânticos tendem a reduzir o valor numérico da temperatura crítica no caso do poço quadrado sem barreira.
- (4) Comparando o caso ferroelétrico com a teoria do ferromagnetismo no que respeita aos efeitos quânticos sobre a curva de polarização - quando p_s é normalizada a 1 para $T=0$ - chegamos à conclusão de que os efeitos quânticos devem aumentar o valor da polarização para o mesmo valor de T/T_c .
- (5) O efeito isotópico surge somente associado aos efeitos quânticos, os quais aparecem através de um único parâmetro adimensional $\gamma = E_c/W$. O limite clássico foi reproduzido no limite $\gamma^* \rightarrow 0$, i.e., $\gamma^* \ll 1$, conforme se conclui da fig. (4.2). Com os valores $\gamma^*(\text{NaNO}_2) \approx 0.17$, $\gamma^*(\text{DKDP}) \approx 0.41$ e $\gamma^*(\text{KDP}) \approx 0.82$ vemos que, tanto o DKDP quanto o KDP são bastante quânticos enquanto que o NaNO_2 se aproxima do limite clássico.
- (6) Os detalhes de aplicação das presentes idéias ao KDP, e ao NaNO_2 se encontram discutidos nos capítulos V e VI respectivamente. Notando que

$$W(\text{KDP}) \approx 0.37 \text{ ev} \quad .$$

$$W(\text{NaNO}_2) \approx 0.26 \text{ ev} \quad ,$$

chegamos a conclusão que a interação dipolar deveria ter um papel importante tanto no KDP como no NaNO_2 . Comparando as quantidades

$$E_c(\text{KDP}) \approx 0.007$$

$$E_c(\text{NaNO}_2) \approx 0.001$$

vemos que a diferença principal entre os dois casos não ocorre através da interação de muitos corpos, mas através da diferença de massa entre o hidrogênio e o nitrogênio.

CAPÍTULO VIII
POSSIBILIDADES DE FUTUROS TRABALHOS

- (i) Como vimos no Cap. VI é muito provável que a presença de uma barreira no poço quadrado venha melhorar os resultados para o Nitrito de Sódio, para o qual existem dados disponíveis - bastante precisos da curva de polarização espontânea vs temperatura⁽²⁷⁾. Assim vemos a oportunidade de que sejam efetuados cálculos da curva para $P_s(T)$ no caso do poço com barreira tanto na aproximação clássica como no tratamento quântico. Também nos interessa, para o poço com barreira, determinar a importância dos efeitos quânticos sobre a temperatura crítica.
- (ii) Seria também interessante estudar com mais detalhe a possibilidade do poço com buraco, na região $a_3 > 0$, vir a produzir transição de primeira ordem.
- (iii) Na análise dos resultados de Samara, de T_c vs pressão, seria interessante verificar se, no caso III, seria possível ajustar os parâmetros A e B de forma que o poço quadrado sem barreira, quântico, pudesse ainda descrever os resultados experimentais.
- (iv) Quanto à interpretação dos dados de Raios-X e difração de neutrons para o Nitrito de Sódio, seria interessante partir do Modelo de Fowler, e assumir que o radical NO_2^- tem uma estrutura rígida apresentando somente rotações. O objetivo aqui seria o cálculo dos correspondentes fatores Debye-Waller envolvendo o NO_2^- .
- (v) Escrevendo $u_j = \langle u_j \rangle + \delta u_j$, estudar os efeitos das flutuações de polarização em torno de seu valor médio, correlacionando tais flutuações com a forma da linha Raman.
- (vi) Do ponto de vista da teoria seria conveniente abrir mão da ACM e fazer uso de outras aproximações, como a aproximação de fases aleatórias, ou fazendo uso das funções de Green térmicas, tal como no trabalho de Ribeiro⁽⁴⁵⁾.

BIBLIOGRAFIA

1. A.F. Devonshire, *Advances in Physics* 3, 85 (1954).
2. A.F. Devonshire, *Phil. Mag.* 40, 1040 (1949); 42, 1065 (1951).
3. M. Born and T. von Kármán, *Physik Z.* 13, 297 (1912).
4. W. Cochran, *Advances in Physics* 9, 387 (1960); 10, 401 (1961).
5. J.C. Slater, *Journ. Chem. Phys.* 9, 16 (1941).
6. R. Blinc and et al, *Mol. Phys.* 1, 391 (1958); R. Blinc, *Journ. Phys. Chem. Solids* 13, 204 (1960).
7. W. Heisenberg, *Z. Phys.* 49, 619 (1928).
8. P. Weiss, *Jour. Phys.* 5, 129 (1924).
9. C. Tsallis, *Le Jour. de Phys.* 33, 1121 (1972).
10. G.A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* 27, 103 (1971).
11. M. Born and K. Huang, "Dynamical of Crystal Lattice", Oxford Univ. Press, New York (1954).
12. A.D.B. Woods and et al, *Phys. Rev.* 119, 980 (1960).
13. L.W. Bragg and E.J. Williams, *Proc. Roy. Soc. of London* 145, 699 (1934); 151, 540 (1935).
14. K. Huang, "Statistical Mechanics", John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).
15. Veja-se por exemplo, F. Keffer, "Spin Waves", *Handbook der Physik*, vol. 18, fig. 1.
16. G.N. Watson, "A Treatise on the Theory of Bessel Functions" Cambridge Univ. Press (1966).
17. Veja-se notação usada no "Handbook of Mathematical Functions", M. Abramowitz and I.A. Stegun, Dover Publications, Inc., New York.
18. G. Bush and P. Scherrer, *Naturwiss* 23, 737 (1935).
19. G.E. Bacon and R.S. Pease, *Proc. Roy. Soc. of London* A220, 397 (1953); A230, 359 (1955).
20. F. Jona and G. Shirane, "Ferroelectrics Crystals", cap. III, Pergamon Press, New York (1962).
21. W. Kängig, "Solid State Physics", vol. 4, 1-199, editado por Seitz and Turnbull, Academic Press (1957).
22. W. Kängig, "Ferroelectrics and Antiferroelectrics", fig. 84, Academic Press, New York (1957).
23. J. Pirene, *Physica* 15, 1019 (1949).
24. Y. Wakuta, *Jour. Phys. Soc. of Japan* 18, 672 (1963).
25. R.M. Hill and et al, *Journ. Chem. Phys.* 48, 838 (1968).
26. S. Sawada and et al, *Phys. Rev. Lett.* 1, 320 (1958).
27. S. Sawada and et al, *Journ. Phys. Soc. of Japan* 16, 2207 (1961).
28. S. Nomura, *Jour. Phys. Soc. of Japan* 16, 2440 (1961).

29. E. Nakamura, Journ. Phys. Soc. of Japan 17, 961 (1962).
30. S. Nomura, Jour. Phys. Soc. of Japan 16, 1352 (1961).
31. I. Yoshida and et al, Journ. Phys. Soc. of Japan 16, 2467 (1961).
32. Y. Sato and et al, Journ. Phys. Soc. of Japan 16, 2171 (1961).
33. I. Shibuya, Jour. Phys. Soc. of Japan 16, 490 (1961).
34. S. Tanisaki, Jour. Phys. Soc. of Japan 16, 579 (1961).
35. S. Hoshino and et al, Journ. Phys. Soc. of Japan 16, 1254 (1961).
36. K. Hamano and et al, Jap. Journ. App. Phys. 2, 83 (1963).
37. G.E. Ziegler and et al, Phys. Rev. 38, 1040 (1931).
38. M.I. Kay and et al, Acta Cryst. 14, 56 (1961).
39. B. Strijk and et al, Rec. Trav. Chim. 62, 705 (1943); 65, 127 (1946).
40. B.C. Frazer and et al, Acta Cryst. 13, 1089 (1960).
41. D. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 61, 2987 (1939).
42. A. Langseth and et al, Z. Phys. Chem. B27, 209 (1934).
43. E. Schemp and P.J. Bray, "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy" Physical Chemistry, vol. IV, cap. 11, editado por D. Henderson, Academic Press, New York (1970).
44. R.H. Fowler, Proc. Roy. Soc. of London 149, 1 (1935).
45. L.A.A. Ribeiro, "Funções de Green Aplicadas aos Ferroeelétricos do Tipo Ordem-Desordem", Tese de Mestrado, Belo Horizonte (1973).

COMENTÁRIOS SOBRE AS FIGURAS

- Fig. (2.1) - Poço Quadrado Simples
- Fig. (2.2) - Poço Quadrado com Barreira
- Fig. (2.3) - Poço Quadrado com Buraco
- Fig. (2.4) - Potencial efetivo no caso do poço quadrado simples: (a) Potencial efetivo na ausência de polarização espontânea; (b) Potencial efetivo na presença de polarização
- Fig. (3.1) - Representação gráfica das funções F e G, no caso do poço quadrado simples, em função de $\xi = \beta V_0 / 2$, conforme explicado no texto.
- Fig. (3.2) - A curva cheia representa a polarização espontânea adimensional em função de T/T_c , no caso do poço quadrado simples, e a curva tracejada representa o campo elétrico efetivo, na aproximação clássica.
- Fig. (3.3) - Comportamento de τ_c , i.e., da temperatura crítica em função dos parâmetros adimensionais η e B, que descrevem respectivamente a largura e a altura relativa da barreira de potencial.
- Fig. (3.4) - O mesmo que a fig. (3.3), para $0.7 \leq \eta \leq 1.0$.
- Fig. (3.5) - A parte hachuriada na figura indica a região de valores de η e B/τ , no caso do poço quadrado com buraco, para os quais $a_3 > 0$. A existência dessa região torna provável uma transição de primeira ordem.
- Fig. (4.1) - Gráfico para F e G em função de ω , onde $\omega = V_0 / E_c$ conforme explicado no texto. A função F foi calculada quanticamente, para o caso do poço quadrado simples; o valor de γ dá uma medida da importância relativa dos efeitos quânticos e $\tau^* \equiv \tau / \tau_c$ (preliminar). (a) $\gamma = 0.002$; a reta G praticamente coincide com a curva 2; (b) $\gamma = 0.010$; (c) $\gamma = 0.020$.

- Fig. (4.2) - A curva 1 descreve a variação de $\tau_c = T_c(\text{Quântico})/T_c(\text{Clássico})$ em função de γ^* , conforme explicado no texto. A curva 2 corresponde à aproximação clássica. O limite clássico é corretamente obtido para $\gamma^* \rightarrow 0$.
- Fig. (4.3) - Variação da temperatura crítica T_c com os parâmetros Γ e J^* conforme Tsallis⁽⁹⁾.
- Fig. (5.1) - Estrutura da célula unitária do KH_2PO_4 , no grupo espacial $I\bar{4}2d$, de acordo com a fig. (3.17) do livro de Shirane⁽²⁰⁾. Os parâmetros cristalográficos a_1 , a_2 e c valem respectivamente 7.43 Å, 7.43 Å e 6.94 Å.
- Fig. (5.2) - Modelo simplificado⁽²²⁾ para a relação entre a posição dos protons e a orientação dos dipolos dos grupos PO_4 .
- Fig. (5.3) - Representação esquemática das interações entre os ions hidrogênios e os radicais PO_4 no KDP, no modelo simplificado da presente tese.
- Fig. (5.4) - Variação da temperatura crítica em função da pressão hidrostática de acordo com Samara⁽¹⁰⁾. A variável adimensional p^* é definida por $p^* \equiv p/p_0$, conforme o texto. $T_c(0) = 123^\circ\text{K}$, é o valor de T_c para pressão nula.
- Fig. (5.5) - As curvas teóricas 1,2,... 5, representam a variação da temperatura crítica com o aumento da pressão hidrostática, no modelo simplificado da presente tese. Os pontos Φ representam os dados experimentais.
- Fig. (5.6) - Variação de T_c com a pressão hidrostática. As curvas cheias 1 e 2 são obtidas para o caso II conforme explicado no texto, no modelo de Tsallis. Os pontos Φ representam os resultados experimentais.
- Fig. (6.1) - (a) Coordenada libracional do dipolo do radical NO_2^- no Nitrito de Sódio; (b) Representação esquemática do potencial local com dois mínimos para o radical NO_2^- no Nitrito de Sódio.

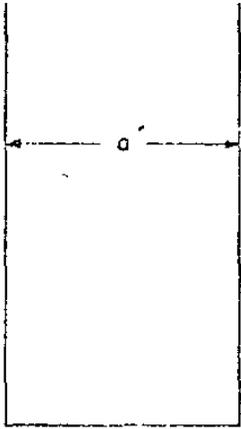


Fig. (2.1)

POTENCIAL QUADRADO

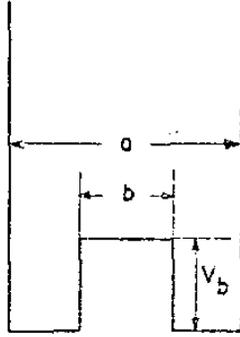


Fig. (2.2)

POTENCIAL QUADRADO
COM BARREIRA

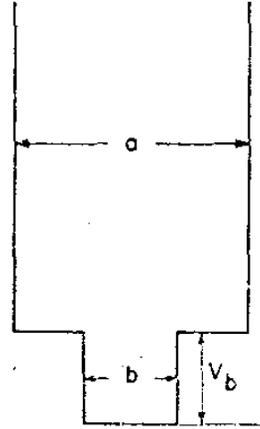
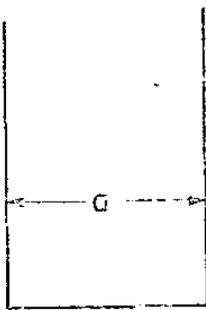
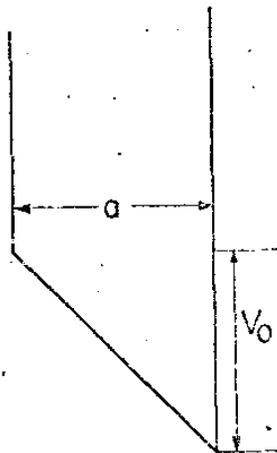


Fig. (2.3)

POTENCIAL QUADRADO
COM BURACO



(a)



(b)

Fig. (2.4)

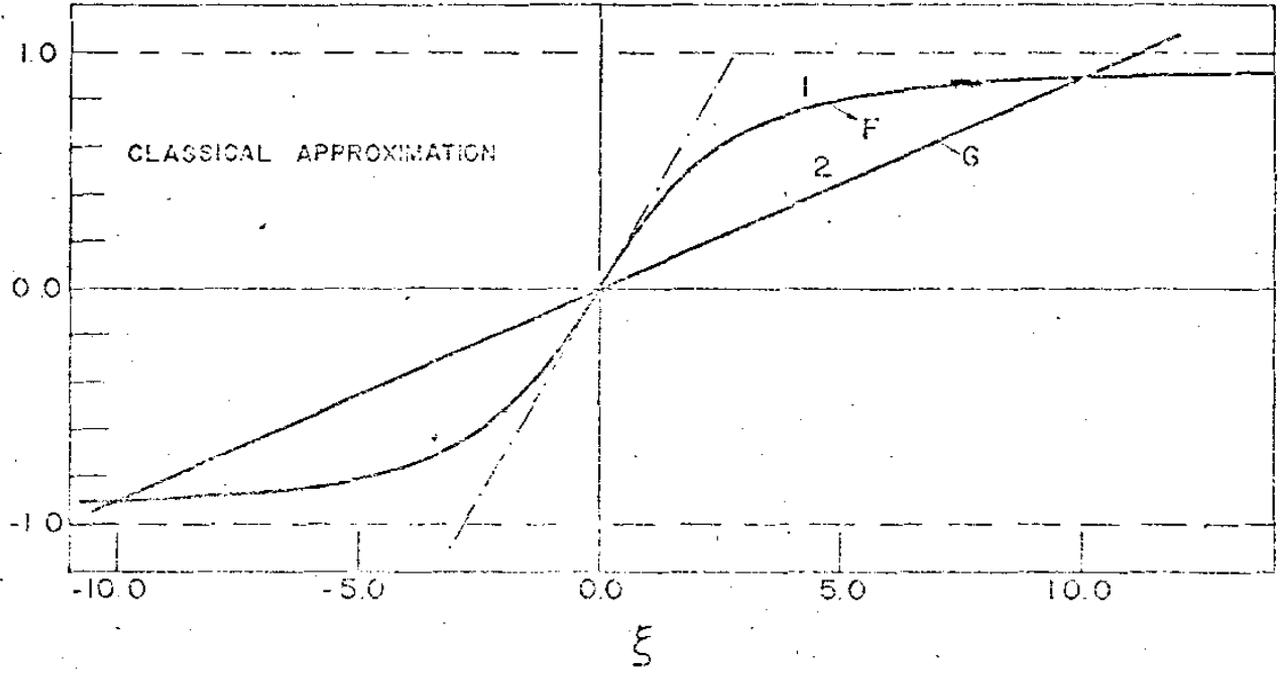


Fig. (3.1)

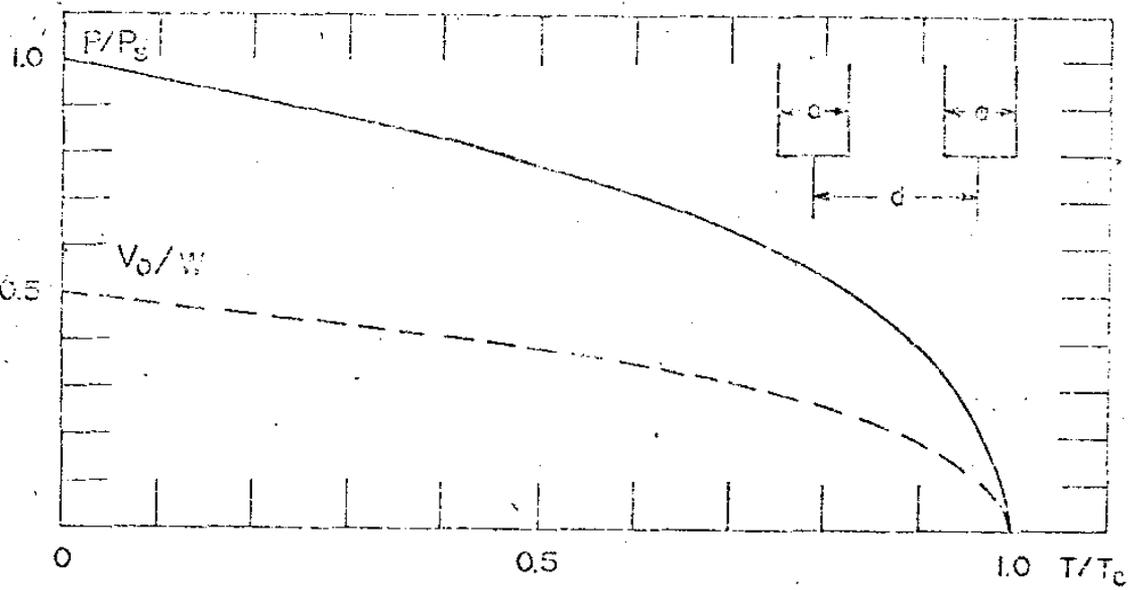


Fig. (3.2)

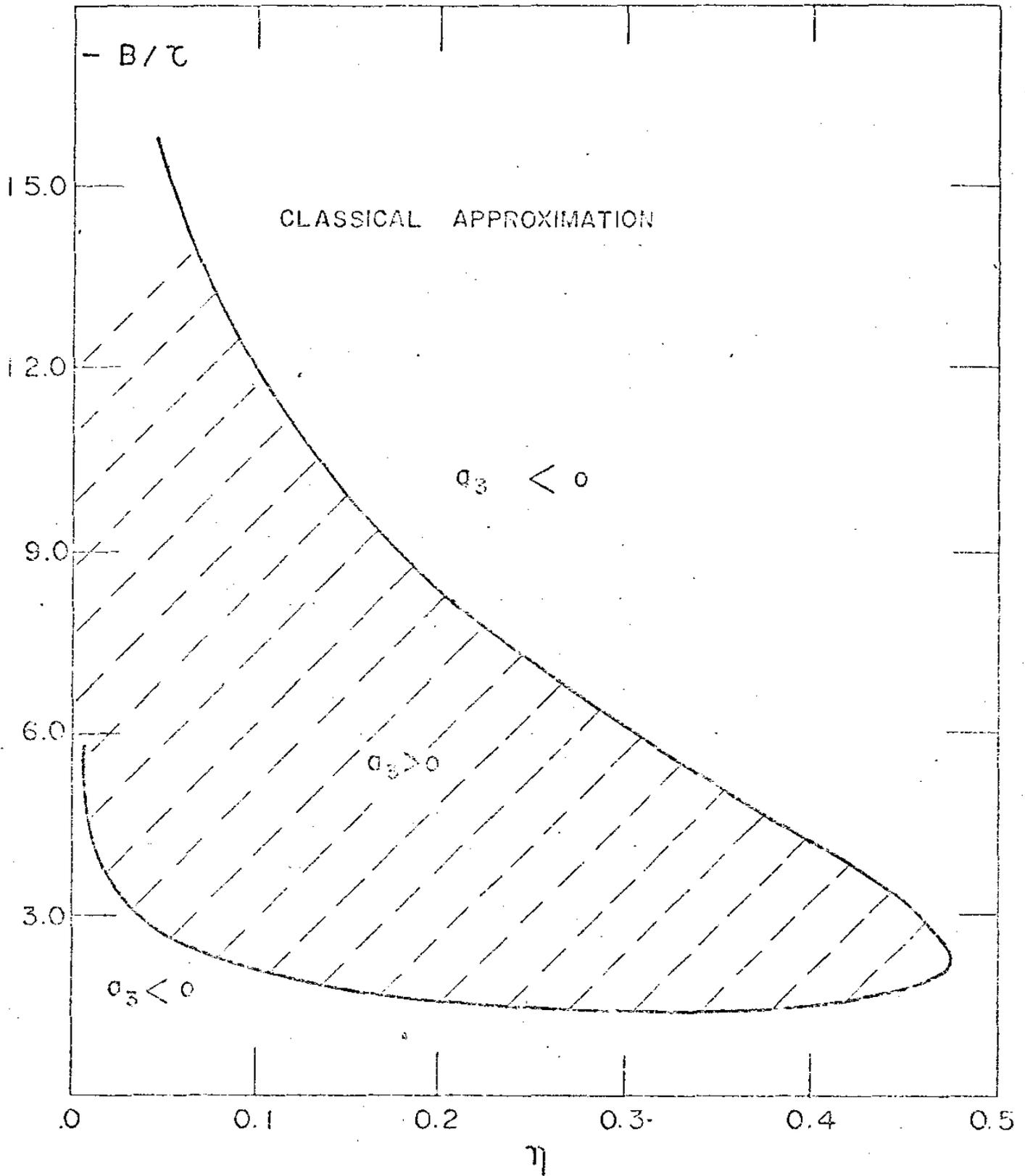
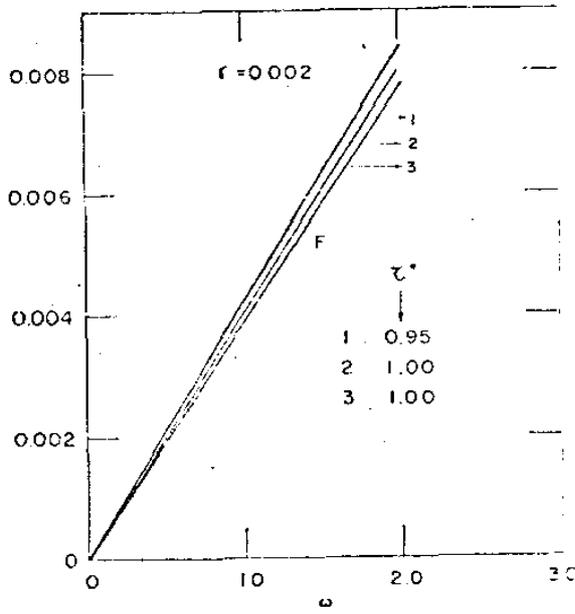
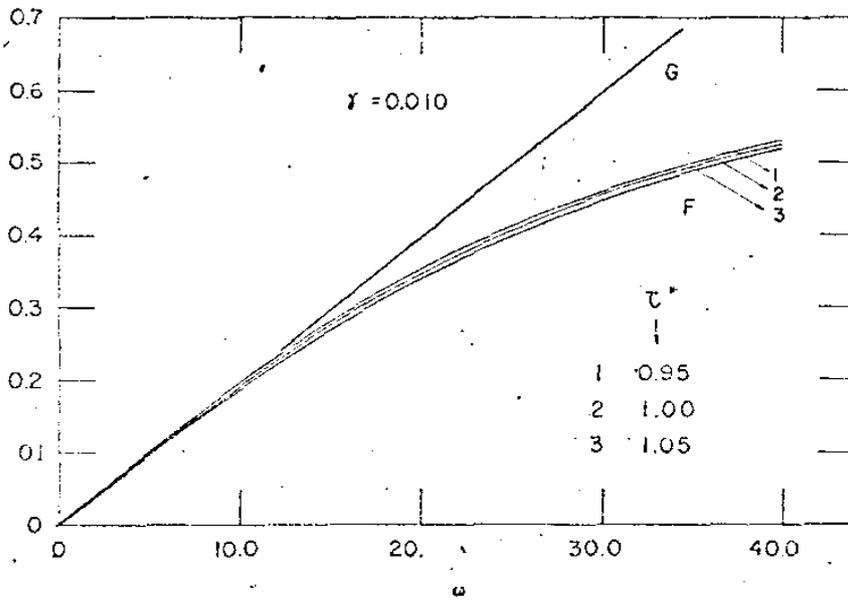


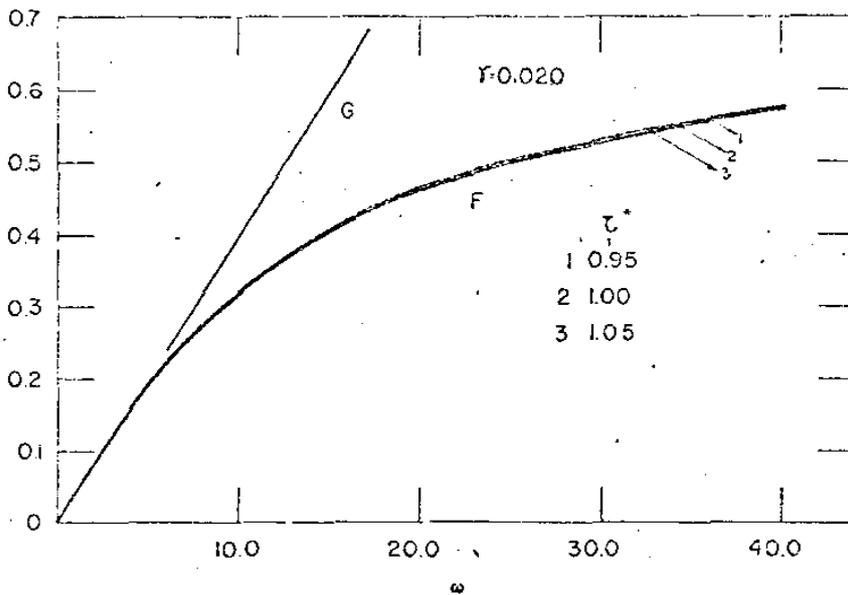
Fig. (3.5)



(a)



(b)



(c)

Fig. (4.1)

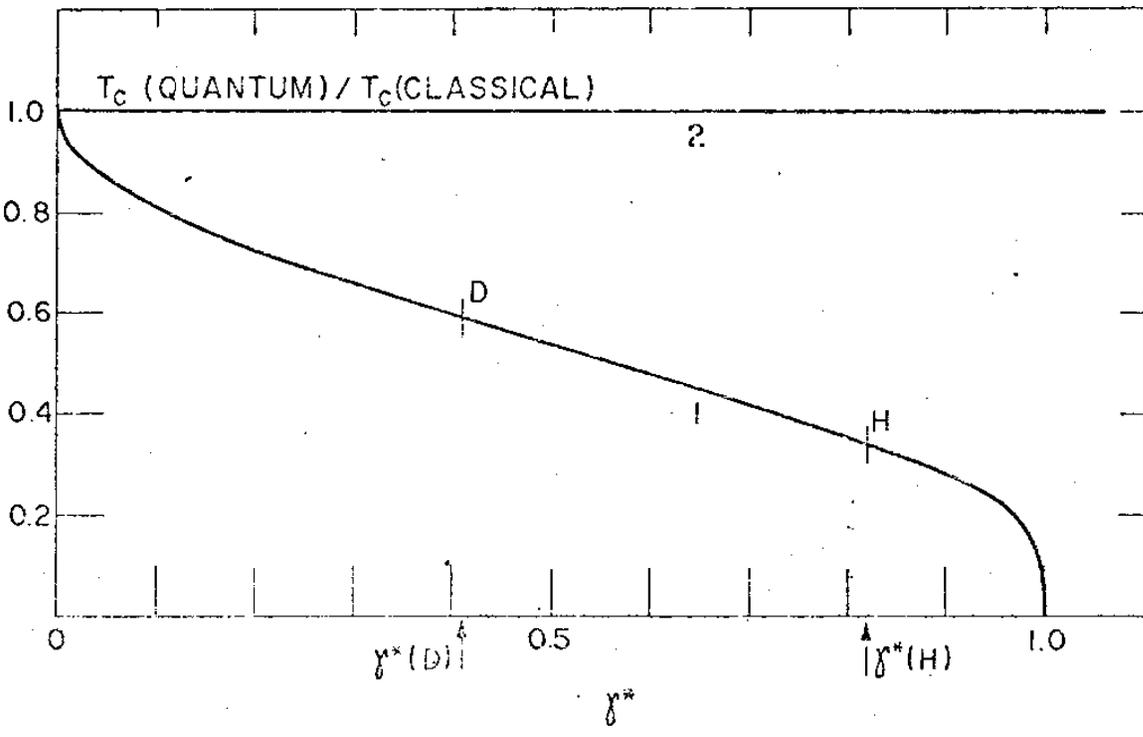


Fig. (4.2)

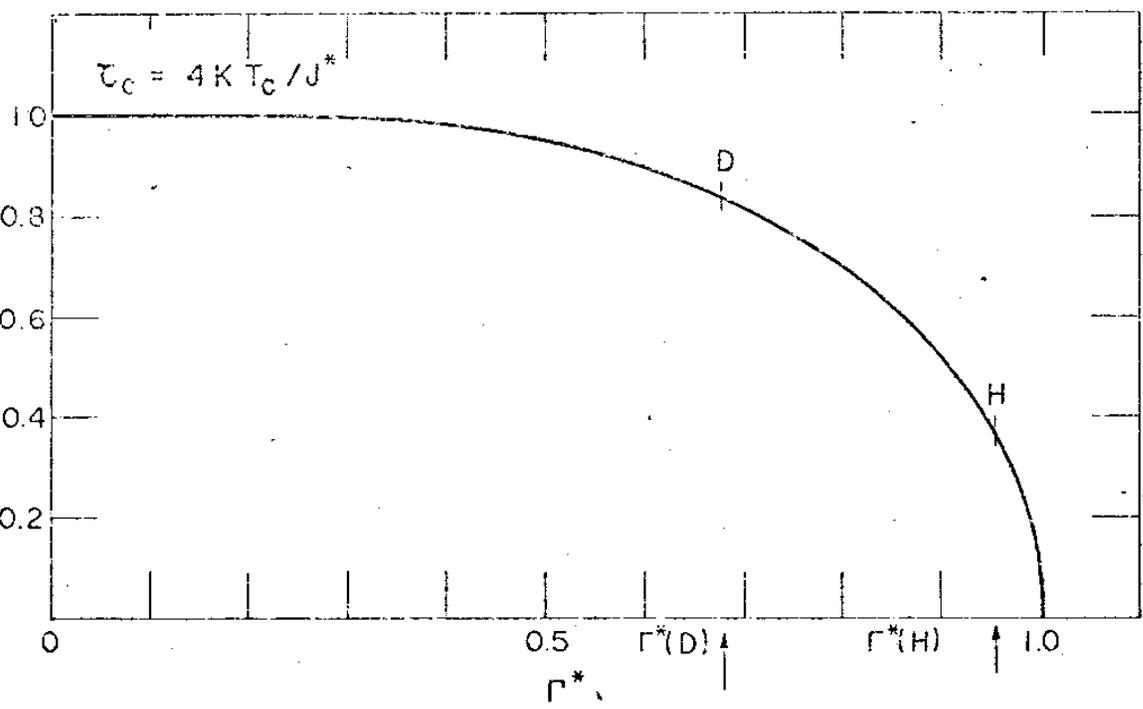


Fig. (4.3)

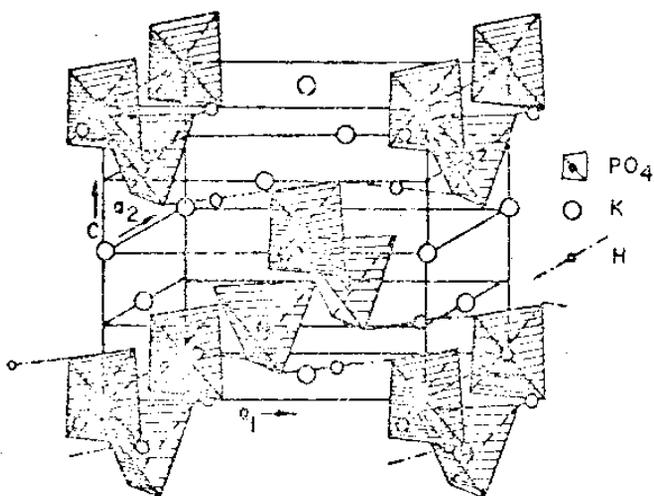


Fig. (5.1)

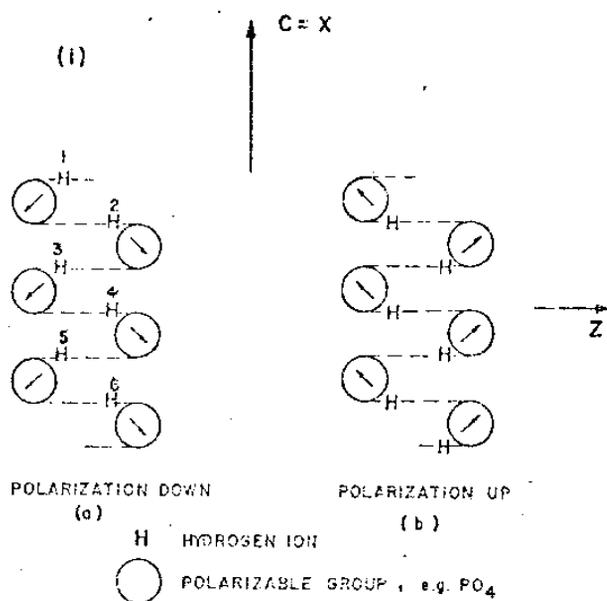


Fig. (5.2)

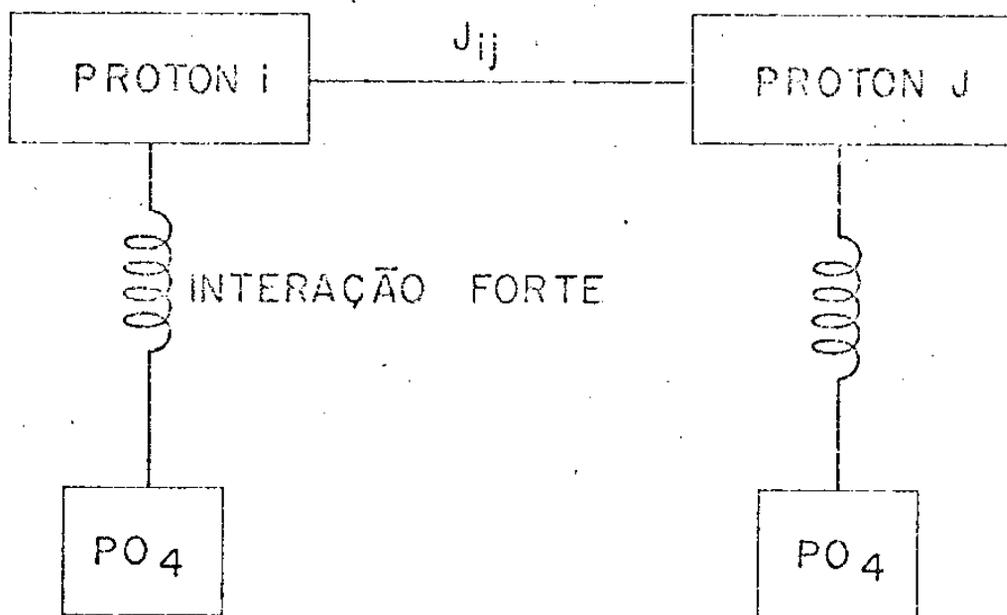


Fig. (5.3)

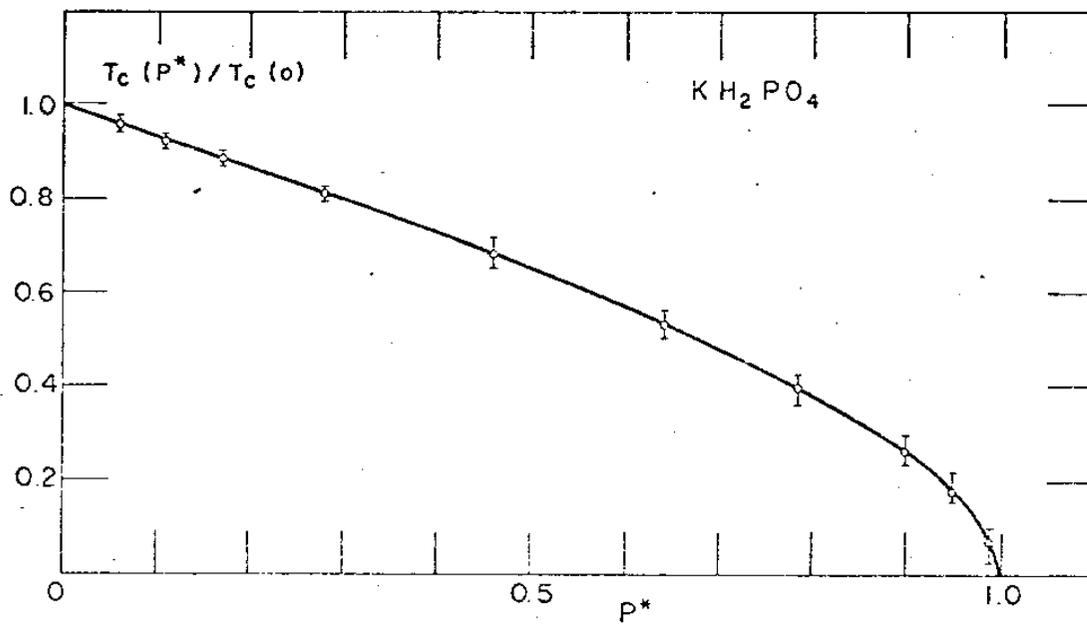


Fig. (5.4)

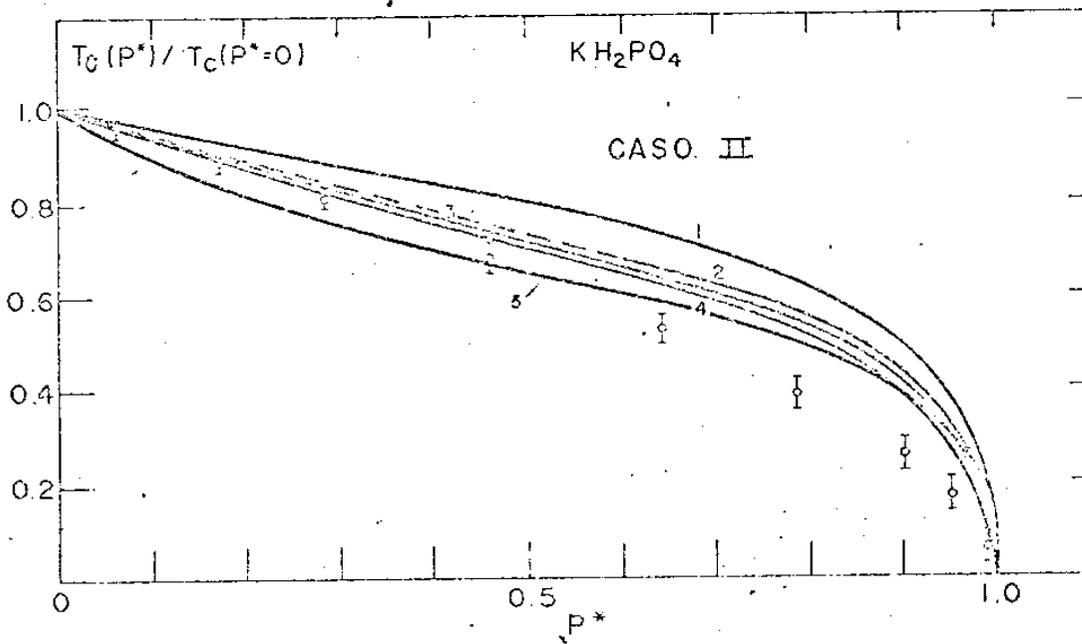


Fig. (5.5)

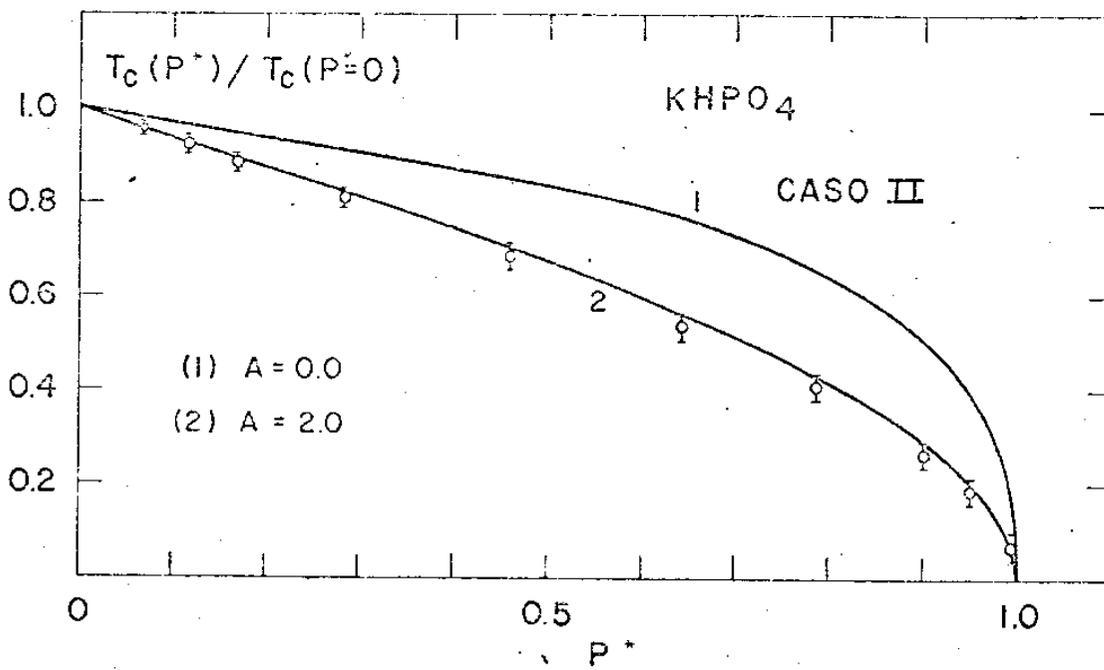


Fig. (5.6)

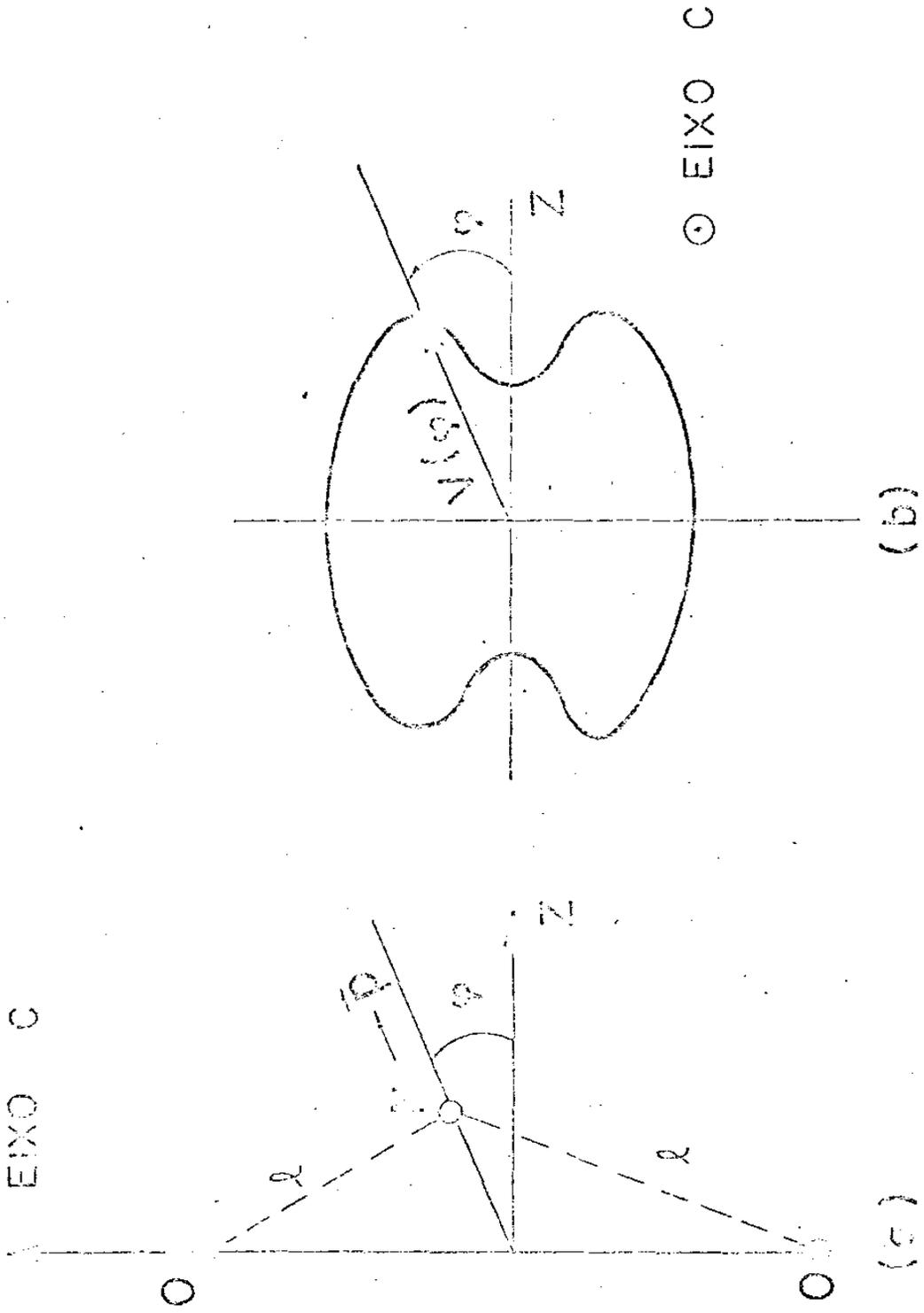


Fig. (6.1)