



Cesar José Calderon Filho

Estudo teórico de sistemas de elétrons altamente correlacionados

Campinas
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Cesar José Calderon Filho

Estudo teórico de sistemas de elétrons
altamente correlacionados

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Es-
tadual de Campinas como parte dos re-
quisitos à obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFEN-
DIDA PELO ALUNO CESAR JOSÉ
CALDERON FILHO E ORIENTADA
PELO PROF. DR. GASTON EDUARDO
BARBERIS.

A handwritten signature in green ink, which appears to be "G. Barberis", is written over the text of the co-orientator's name.

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

C127e Calderon Filho, Cesar José, 1987-
Estudo teórico de sistemas de elétrons altamente correlacionados / Cesar José Calderon Filho. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Gaston Eduardo Barberis.
Coorientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Multiferróico. 2. Efeito magnetoelétrico. 3. Raman, Espalhamento. 4. Ressonância paramagnética eletrônica. I. Barberis, Gaston Eduardo, 1941-. II. Silva, Eduardo Granado Monteiro da, 1974-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Theoretical study of highly correlated electron systems

Palavras-chave em inglês:

Multiferroic

Magnetoelectric effect

Raman scattering

Electron paramagnetic resonance

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Gaston Eduardo Barberis [Orientador]

Paulo Pureur Neto

Antônio Gomes de Souza Filho

Mário Eusébio Foglio

Kléber Roberto Pirota

Data de defesa: 15-09-2014

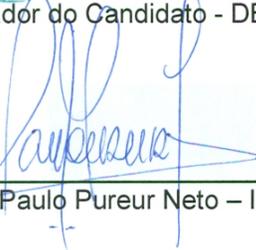
Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CESAR JOSÉ CALDERON FILHO** – RA: **042596** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15 / 09 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



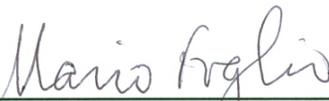
Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis
Orientador do Candidato - DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Paulo Pureur Neto – IF/UFRGS



Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho – DF/UFC



Prof. Dr. Mario Eusébio Foglio - DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota - DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Este trabalho é dedicado ao estudo dos multiferróicos, um tipo especial de sistema de elétrons fortemente correlacionados. Foram analisadas teoricamente estas substâncias e estudada a família LiMPO_4 (M: Mn, Fe, Co, Ni) em particular. Este trabalho focou particularmente no composto de Mn, LiMnPO_4 , onde foram utilizados os dados existentes e os recém obtidos de espalhamento inelástico de nêutrons (INS), magnetização, espalhamento Raman e ressonância paramagnética eletrônica (ESR) para modelar as interações magnéticas presentes no material. Os resultados obtidos em monocristais deste composto permitem refinar o conhecimento das interações magnéticas do mesmo. O modelo desenvolvido realiza um ajuste simultâneo dos novos dados de espalhamento Raman e os já publicados de INS, mostrando uma clara interpretação do papel dos parâmetros de troca no material escolhido. É esperado que este cálculo seja estendido para toda a família e para outros compostos. Esta tese tenta ser auto-contida, por isso incluiu-se boa parte do material necessário para o leitor e futuros continuadores deste trabalho.

Abstract

This work is devoted to the study of an special type of strongly correlated electrons' compounds, namely the multiferroics. We analyze theoretically those substances, and we study a particular family of them, the LiMPO_4 (M: Mn, Fe, Co, Ni) family. We focus particularly in the Mn compound, LiMnPO_4 , where we use existing and newly obtained data from Inelastic Neutron Scattering, Magnetization, Raman Scattering and Electron Spin Resonance to model the magnetic interactions in the material. The results in single crystals of this compound allow us to refine the knowledge of the magnetic interactions in LiMnPO_4 . Our model develops a calculation that fits together the new Raman experiments and the already published INS, arriving to a clear interpretation of the role of the exchange parameters in the chosen material. We expect that our calculation will be extended in the future to the whole family and to other compounds. This thesis tried to be self-contained, so we included some material that can be useful for the readers and future continuators of this work.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Materiais Multiferróicos	3
2.1	Introdução	3
2.2	Materiais magnéticos	5
2.2.1	Introdução ao magnetismo atômico	5
2.2.2	Paramagnetismo e correções de campo cristalino	13
2.2.3	Interações magnéticas	18
2.2.4	Correção da Lei de Curie	32
2.2.5	Ondas de Spin	34
2.2.6	Domínios magnéticos	43
2.3	Materiais Ferroelétricos	45
2.3.1	Definições e conceitos básicos	45
2.3.2	Hamiltoniano do problema	46
2.3.3	Teoria de Campo Médio	48
2.4	Multiferróicos	53
2.4.1	A incompatibilidade entre magnetismo e ferroeletricidade convencional	53
2.4.2	Multiferroicidade induzida por ordenamento helicoidal de spin	55
3	O efeito magnetoelétrico	57
3.1	Definição de efeito magnetoelétrico	57
3.2	Limitante superior do tensor de susceptibilidade magnetoelétrica	59
3.3	Sistemas de unidades	62
3.4	O uso da simetria para a obtenção do tensor de susceptibilidade magnetoelétrica	64
4	Estudo do composto multiferróico LiMnPO_4	73
4.1	Resumo da literatura	73

4.2	Experimento de EPR	74
4.2.1	Generalização do Método de Scholand	77
4.2.2	Resultados obtidos no experimento de EPR	83
4.3	Ondas de spin	86
4.3.1	Propriedades da transformação canônica T	88
4.3.2	Experimento de espalhamento inelástico de nêutrons	92
5	Estudo do composto multiferróico LiMnPO_4 - Espalhamento Raman	97
5.1	Teoria geral do espalhamento Raman	98
5.2	Teoria de Fleury-Loudon	101
5.2.1	O Operador de Fleury-Loudon	101
5.2.2	A seção de choque diferencial	103
5.3	Espalhamento Raman para o composto LiMnPO_4	106
5.3.1	Operador de Fleury-Loudon para o composto LiMnPO_4	106
5.3.2	Experimento de espalhamento Raman no composto LiMnPO_4	109
5.3.3	Ajustes simultâneos do espectro Raman e de nêutrons para obtenção dos parâmetros de troca	110
6	Conclusão	115
A	Cristais Magnéticos e Grupos de Simetria Pontual	119
A.1	Tensores	119
A.2	Simetria Espacial	120
A.2.1	Os 32 Grupos Pontuais e matrizes geradoras	122
A.3	Grupos Pontuais Magnéticos e Simetria de Inversão Temporal	123
A.3.1	Inversão Temporal	123
A.3.2	Operadores de simetria no espaço-tempo	125
B	Formas Quadráticas	133
C	Eletromagnetismo no espaço quadridimensional	137
C.1	Notação	137
C.2	Potenciais eletrodinâmicos e equações de Maxwell	138
C.3	O tensor de campo e o tensor de polarização	139
D	Simulated Annealing	141
D.1	Introdução	141
D.2	O método do Simulated Annealing	142

D.2.1	Passos	143
D.2.2	Valores utilizados nas simulações	145
D.3	Ajustes simultâneos para diversos conjuntos de dados	146
D.3.1	Incerteza dos parâmetros e matriz de covariância	146

Few if any seemed to have grasped the Principle of Reality; new knowledge leads always to yet more awesome mysteries.

Stephen King - The Dark Tower Series

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer meus pais, Cesar José Calderon e Márcia Munhoz Calderon, por me apoiarem em todas as decisões que já tomei ao longo da minha vida. Agradeço também ao meu irmão Ricardo Calderon, sempre muito solidário.

Agradeço aos meus amigos de Jundiaí, de Campinas e os mais recentes do Rio de Janeiro, seja pelos cafezinhos depois do almoço, pelas ajudas prestadas ou pelos bares visitados.

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

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Granado pela amizade e pelas discussões valiosas que ocorreram durante todo o meu doutorado; ao Prof. Dr. David Vaknin, pelo fornecimento das amostras estudadas e pelos 2 meses de convivência em sua estadia no Brasil, enriquecendo ainda mais meus conhecimentos; ao Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano pela ajuda na orientação da amostra de LiMnPO_4 e aos ex-alunos Wellington Iwamoto, Leandro Buifaçal, Paulo Freitas Gomes, Ali Garcia Flores e Priscila Rosa pela realização dos experimentos contidos nesta tese.

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

Agradeço também à FAPESP pelo apoio financeiro.

Capítulo 1

Introdução

A maioria dos materiais que são utilizados em aplicações tecnológicas apresentam propriedades que são praticamente insensíveis a repulsão entre os elétrons constituintes do sistema. As propriedades elétricas, mecânicas e térmicas do silício, alumínio, diamante e grafeno podem ser entendidas muito bem com uma teoria de elétrons não interagentes. Nestes materiais, devido ao Princípio de Exclusão de Pauli e ao caráter delocalizado dos estados eletrônicos (constituídos principalmente dos orbitais s e p), a energia cinética é dominante em relação a interação elétron-elétron. Até mesmo para materiais em que as propriedades derivam das interações eletrônicas, como ferromagnetos itinerantes, as interações são tratadas frequentemente como um elemento secundário. Isto resulta em metais comuns, semicondutores, isolantes e semimetais, todos derivados da teoria de bandas.

Entretanto, existem casos em que as interações entre os elétrons determinam totalmente as propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e algumas vezes mecânicas dos materiais. Isto pode ser evidenciado até mesmo no nível atômico, onde as regras de Hund em metais de transição determinam a configuração do estado fundamental através da minimização da repulsão Coulombiana entre os elétrons do orbital d . As interações eletrônicas, além do caráter quântico dos sistemas, são responsáveis pela formação de ordenamento magnético nos materiais. Além disso, elétrons que interagem atrativamente (qualquer que seja a partícula que esteja mediando a interação) dão origem a supercondutividade.

Supercondutores são sistemas diamagnéticos perfeitos que conduzem corrente elétrica sem nenhuma resistência e a aplicação tecnológica destes materiais é imediata. Porém, para se tornar possível o uso de aparelhos com supercondutores a usuários comuns, é necessário descobrir materiais que apresentam este fenômeno em temperatura ambiente. Além disso, estes materiais são importante no âmbito científico, devido a inúmeras propriedades não usuais que estes apresentam. O entendimento destas propriedades pode

levar a obtenção da desejada supercondutividade a temperatura ambiente.

Outra classe de materiais em que as interações eletrônicas são extremamente importantes é a dos multiferróicos. Os multiferróicos são materiais que apresentam ordenamento magnético e ferroeletricidade simultaneamente em alguma faixa de temperatura (esta não é a definição precisa; como será visto adiante, outros tipos de ordenamento podem estar envolvidos). Caso as unidades microscópicas que dão origem ao magnetismo e a ferroeletricidade no material forem as mesmas (ou correlacionadas), existirá uma interação entre estas duas fases que pode dar origem ao conhecido efeito magnetoeletrico. Isto implicará no controle do parâmetro de ordem ferroelétrico através de um campo magnético e o contrário, o controle do parâmetro de ordem magnético através de um campo elétrico. Esta aplicação é muito interessante na área de spintrônica, onde o controle dos spins através de um campo elétrico terá um gasto energético menor do que com um campo magnético.

O tema geral desta tese de doutorado são os multiferróicos. Inicialmente, no capítulo 2 será abordado o tema da multiferroicidade, introduzindo primeiramente a origem do ordenamento magnético nos materiais e, posteriormente, uma explicação fenomenológica da ferroeletricidade. O capítulo finaliza citando as condições necessárias para o surgimento da multiferroicidade. No capítulo 3 será discutido o efeito magnetoeletrico, que dá origem as mais diversas aplicações tecnológicas. Será discutido também porque o efeito magnetoeletrico é tão importante nos materiais multiferróicos.

O tema mais específico desta tese é a família de ortofosfatos de lítio LiXPO_4 (onde $X = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). Estes compostos multiferróicos são sistemas isoestruturais ortorrômbicos com o grupo espacial $Pnma$, apresentando o coeficiente magnetoeletrico relativamente elevado (em torno de 1 ps/m). No capítulo 4, aborda-se resultados já obtidos da literatura e reobtem-se a energia das ondas de spin através da curva de dispersão de neutrons. O capítulo 5 discute o espalhamento Raman obtido pelo nosso grupo de pesquisa e compara-se as curvas experimentais com aquelas esperadas utilizando os parâmetros de ajuste da curva de dispersão de neutrons. O capítulo 6 resume as conclusões retiradas neste trabalho.

Por último, é importante citar que este trabalho foi feito com a intenção de ser autocontido; assim, grande parte dos resultados obtidos estão demonstrados em seções anteriores ou nos apêndices. Isto porque esta tese foi escrita com a intenção de servir como referência aos futuros alunos de meu grupo de pesquisa, assim como qualquer outra pessoa interessada.

Capítulo 2

Materiais Multiferróicos

2.1 Introdução

Um material ferróico (ou uma fase ferróica) é aquele que apresenta um parâmetro de ordem passível de alteração através da aplicação de um campo conjugado a este parâmetro. Por exemplo, um material ferroelétrico apresenta a polarização como parâmetro de ordem, que pode ser alterado através de um campo elétrico. Dada esta definição, um material multiferróico é aquele que apresenta duas ou mais fases ferróicas. Individualmente, os materiais ferróicos apresentam uma variedade de aplicações que permeiam vários aspectos tecnológicos do mundo atual. A integração de mais fases ferróicas é ainda mais interessante pois auxiliam na miniaturização dos dispositivos criados. Porém, o principal interesse do desenvolvimento de materiais multiferróicos está na possibilidade do surgimento de uma correlação entre as fases ferróicas.

A convenção da literatura, porém, é utilizar o termo multiferróico para sistemas que apresentam algum tipo de ordenamento magnético aliado a presença da ferroeletricidade [1, 2]. Esta convenção será usada neste trabalho. Já a correlação que pode surgir entre estas duas fases ferróicas é o chamado efeito magnetoelétrico. Entretanto, o efeito magnetoelétrico é um fenômeno mais geral que a multiferroicidade e pode surgir em materiais que não apresentam nenhum tipo de ordenamento magnético e/ou elétrico. A figura (2.1) apresenta a relação entre os materiais multiferróicos e magnetoelétricos.

Dispositivos multiferróicos que apresentam o efeito magnetoelétrico tem um número elevado de aplicações. Alguns exemplos são: dispositivos ferromagnéticos ressonantes controlados por campo elétrico [3], elementos de memória de múltiplos estados [3], transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente [3], dispositivos de leitura/gravação onde os dados podem ser escritos eletricamente e lidos magneticamente (explorando o melhor aspecto da FeRAM - *Ferroelectric Random Access Memory* - e do armazenamento de

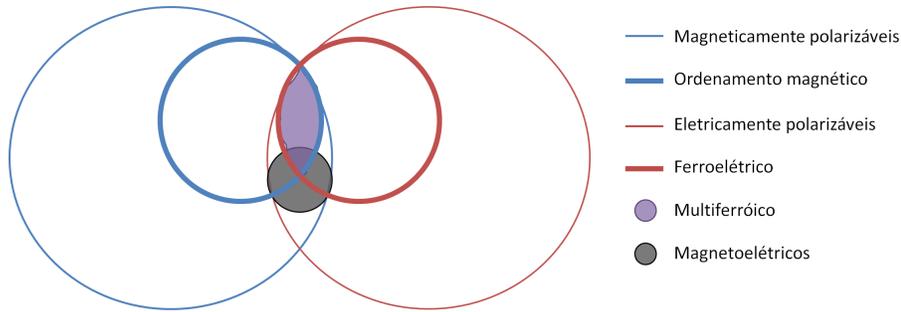


Figura 2.1: Materiais com ordenamento magnético (ferroelétricos) formam um subconjunto dos materiais polarizáveis magneticamente (eletricamente) como paramagnetos (paraelétricos). A intersecção (roxa) representam os materiais multiferróicos. Materiais magnetoelétricos (cinza) é um fenômeno independente, que pode surgir nos materiais multiferróicos.

dados magneticamente) [2], aplicações na área de sensores e atuadores [4] e, por último, spintrônica (onde o controle dos spins via campo elétrico consome menos energia do que o controle magnético) [1].

Conforme será mostrado no capítulo 3 (ver equação (3.22)), o tensor de susceptibilidade magnetoelétrica α que acopla os campos magnético e elétrico é limitado superiormente por uma média geométrica dos tensores de susceptibilidade magnética e elétrica. Assim, para um dado material exibir altos valores deste acoplamento, é necessário apresentar altos valores das susceptibilidades elétrica (o que ocorre, em geral, com ordenamento elétrico) e magnética (o que ocorre, em geral, com ordenamento magnético). Por isto, os multiferróicos são os materiais mais propensos a exibir altos valores do efeito magnetoelétrico. Porém, veja que o resultado da equação (3.22) é só um limitante superior, não indicando se o material irá exibir o acoplamento.

Os multiferróicos foram crescidos pela primeira vez em 1958, quando íons magnéticos $3d$ substituíam íons com a estrutura de camada fechada em *perovskites*, gerando os compostos ferroelétricos e antiferromagnéticos $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ e $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [5]. Hoje, existem mais de 80 multiferróicos com diferentes estruturas como as boracitas, compostos da forma BaMF_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [4] e da família LiMPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [6, 7, 8, 9, 10]. Em particular, este trabalho irá se concentrar no composto multiferróico LiMnPO_4 , nos capítulos 4 e 5.

Nas seções a seguir, será descrito separadamente como surge o ordenamento magnético e ferroelétrico nos materiais. Também será visto a aparente incompatibilidade da ferroeletricidade e magnetismo e os meios que surgiram até hoje para contornar este problema.

2.2 Materiais magnéticos

2.2.1 Introdução ao magnetismo atômico

Nesta seção, será revisada a teoria magnética dos materiais isolantes. As propriedades magnéticas dos materiais podem ser entendidas em termos das propriedades individuais dos átomos e íons que compõem o material com, caso necessário, o acréscimo do efeito de campo cristalino devido aos átomos ou íons da vizinhança. Para isto, inicialmente será feita uma revisão da própria teoria atômica.

Todas as partículas carregadas apresentam um momento de dipolo magnético, já que todas apresentam um momento angular intrínseco (conhecido por spin). Dos constituintes do átomo, os elétrons são as partículas que apresentam o maior valor do momento de dipolo magnético. De fato, o momento de dipolo magnético de uma partícula com spin \vec{S} é dado por:

$$\vec{\mu} = g \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (2.1)$$

onde g é conhecido como fator g e vale 2 para o elétron livre, q é a carga da partícula e m sua massa. Pelo fato de que o elétron apresenta uma massa muito pequena, seu momento magnético passa a ser extremamente elevado quando comparado com o momento magnético do próton ou do nêutron. Portanto, tópicos usuais de magnetismo se preocupam somente com a origem eletrônica do magnetismo. Deve ser lembrado também que elétrons são férmions e, portanto, respeitam o princípio de exclusão de Pauli.

Para o estudo a seguir, serão utilizadas unidades atômicas, tal que $\hbar = 1$, $c = 1$, $e = 1$ (carga do elétron), $m_e = 1$ (massa do elétron) e $4\pi\epsilon_0 = 1$. Resultados conhecidos derivados da mecânica quântica não relativística que podem ser obtidos em [11, 12, 13] serão usados sem referência nesta seção.

Átomo monoelétrônico

Como é bem conhecido, o átomo é constituído de um núcleo de cargas positivas (prótons) e de nêutrons. O núcleo atômico permanece coerente pela interação forte que é mais intensa que a repulsão Coulombiana entre os prótons. Este núcleo é cercado por elétrons de carga negativa que balanceiam a carga positiva de modo que a carga total do átomo seja nula. O potencial entre um elétron e o núcleo é dado por:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \quad (2.2)$$

onde Z é conhecido como número atômico e define o número de prótons presentes no núcleo e r é a distância do elétron ao núcleo. Para um átomo de um único elétron, os autoestados e a energia podem ser obtidos resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo para átomos hidrogenóides:

$$\left[-\frac{1}{2m_R} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

onde $m_R = \frac{M}{M+1} \sim 1$ é a massa reduzida do sistema (e M é a massa do núcleo expressa em termos da massa do elétron), E é a autoenergia da função de onda eletrônica Ψ . A função de onda pode ser expressa como:

$$\Psi_{nlm}(r, \phi, \theta) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

As funções $R_{nl}(r)$ e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são as partes radial e orbital da função de onda, respectivamente. Esta separação só é possível pelo fato de que o potencial de Coulomb apresenta simetria esférica. O índice n é conhecido como número quântico principal e remete aos níveis de energia dos átomos hidrogenóides:

$$E_n = -R\frac{Z}{n^2} \quad (2.5)$$

onde R é conhecida como a constante de Rydberg e equivale a energia de ionização do átomo de hidrogênio em seu estado fundamental.

O índice l é o número quântico orbital conhecido por descrever o autovalor do operador L^2 . De fato, se o sistema apresenta um número quântico orbital l , o mesmo é caracterizado por ter um autovalor de L^2 igual a $l(l+1)$. Para qualquer sistema com número quântico principal igual a n , segue que $0 \leq l \leq n-1$. O último índice m é conhecido como número quântico magnético e equivale ao autovalor do operador L_z . Para um dado valor de l , o índice m pode assumir $2l+1$ valores. Dessa forma, é fácil verificar que as autoenergias E_n apresentam uma degenerescência n^2 . Na verdade, essa degenerescência deve ser igual a $2n^2$ devido ao acréscimo do spin. É interessante notar que é comum utilizar letras para

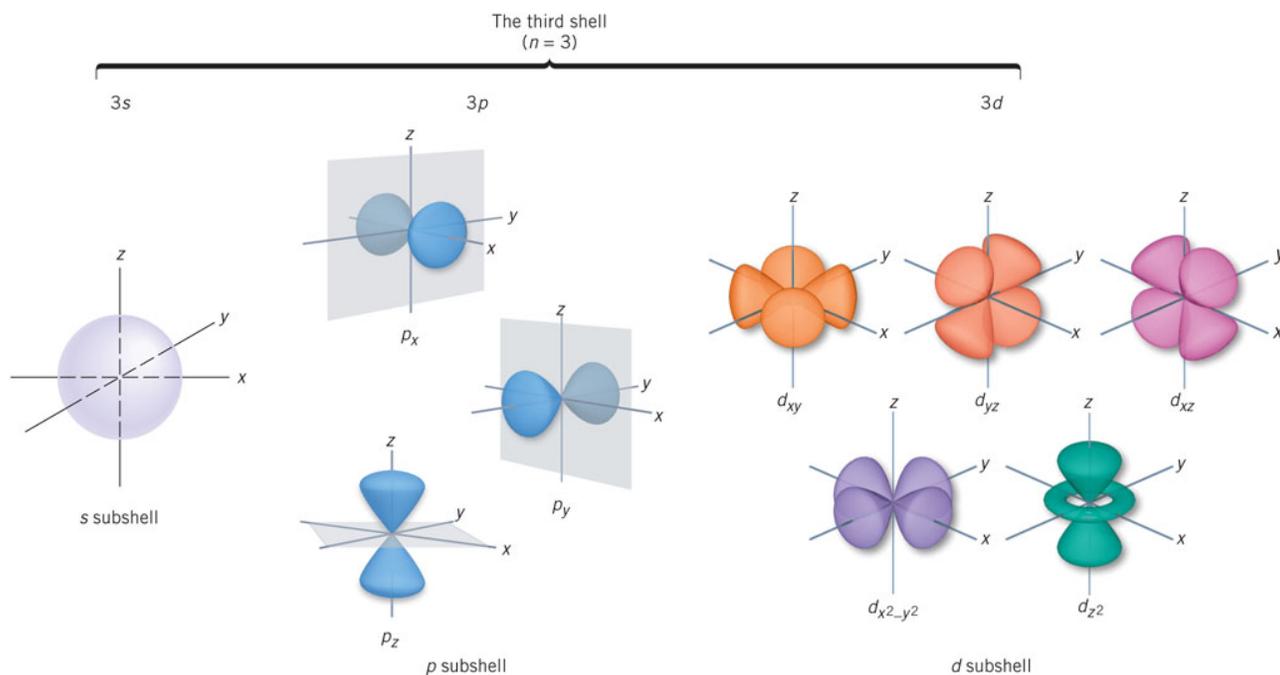


Figura 2.2: A distribuição espacial dos orbitais possíveis para $n = 3$. Figura retirada de http://www.sci.uidaho.edu/Chem101/Lecture%20photos/Fig5_12Orbitals.jpg (acessado em 12/12/2012).

representar o número quântico orbital: s para $l = 0$, p para $l = 1$, d para $l = 2$ e f para $l = 3$. A figura (2.2) exemplifica a distribuição angular dos orbitais s , p e d .

Átomos com vários elétrons

A seguir, para estudar casos reais, é interessante estudar as propriedades dos átomos com mais de um elétron. O Hamiltoniano de um problema de N elétrons é:

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Este é o Hamiltoniano atômico geral que leva em consideração a interação Coulombiana entre os elétrons. Por este fato, a equação de Schrödinger não pode ser separável em uma parte radial e outra angular como no problema de um elétron. Porém, assume-se, em geral, que o efeito do campo gerado pelos outros $N - 1$ elétrons é enfraquecer o campo do núcleo, reduzindo a carga efetiva do mesmo (fenômeno chamado de *screening*). Se isto é verdade, é possível descrever a interação entre os elétrons como sendo esférica com uma pequena correção não esférica. Esta é a hipótese básica do tratamento de átomos

com mais de um elétron, criando, assim, uma ponte entre os sistemas de muitos elétrons e os átomos hidrogenóides. Esta aproximação é conhecida como *aproximação de campo central* (cf). A parte residual, como dito, não é esférica mas pequena e tratada como perturbação. Matematicamente, o potencial que age em um elétron é descrito na forma:

$$V_{cf}(r_i) = -\frac{Z}{r_i} + S(r_i) \quad (2.7)$$

onde $S(r)$ é a parte simétrica do potencial de interação eletrônica. Portanto, o Hamiltoniano é descrito como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{cf}(r_i) \right] + \left[\sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N S(r_i) \right] \\ \mathcal{H} &\equiv \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_1 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Agora é possível separar a solução para a parte esférica \mathcal{H}_{cf} . É possível ver que a autofunção para um elétron submetido a este potencial é:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{cf}(r_i) \right] u_{nlm}(\vec{r}) &= E_{nl} u_{nlm}(\vec{r}) \\ \Rightarrow u_{nlm}(\vec{r}) &= R_{nl}^{cf}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Obviamente, a parte radial de um elétron e de vários elétrons são distintas, mas a parte angular não deve ser modificada. Assim,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cf} \Psi_c &= \left[\sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{cf}(r_i) \right) \right] \Psi_c \\ &= E_c \Psi_c \\ \Rightarrow \Psi_c &= \prod_{i=1}^N u_{n_i l_i m_i}(\vec{r}_i) \quad \text{e} \quad E_c = \sum_i^N E_{n_i l_i} \end{aligned} \quad (2.10)$$

As autofunções do campo central são simplesmente produtos de todas as autofunções de um único elétron e a autoenergia é a soma das autoenergias individuais. Porém, é importante lembrar que além dos três números quânticos nlm é preciso acrescentar o número quântico de spin. Como o campo central independe da orientação do spin, as

autofunções tornam-se:

$$u_{nlms}(\vec{r}, \vec{s}) = R_{nl}^{cf}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_s \quad (2.11)$$

Ao incluir o spin, a função Ψ_c proposta na equação (2.10) não é mais válida, visto que não é antissimétrica na troca de dois elétrons. Uma maneira de antissimetrizar a função de onda é utilizar o determinante de Slater, de forma que:

$$\Psi_c(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \begin{vmatrix} u_{n_1 l_1 m_1 s_1}(\vec{r}_1, \vec{s}_1) & u_{n_2 l_2 m_2 s_2}(\vec{r}_1, \vec{s}_1) & \dots & u_{n_N l_N m_N s_N}(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \\ u_{n_1 l_1 m_1 s_1}(\vec{r}_2, \vec{s}_2) & u_{n_2 l_2 m_2 s_2}(\vec{r}_2, \vec{s}_2) & \dots & u_{n_N l_N m_N s_N}(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{n_1 l_1 m_1 s_1}(\vec{r}_N, \vec{s}_N) & u_{n_2 l_2 m_2 s_2}(\vec{r}_N, \vec{s}_N) & \dots & u_{n_N l_N m_N s_N}(\vec{r}_N, \vec{s}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Veja que se dois elétrons estiverem no mesmo estado (isto é, $n_i l_i m_i s_i = n_j l_j m_j s_j$ para algum i e j diferentes entre si), o determinante é nulo. Isto demonstra o Princípio de Exclusão de Pauli, onde 2 elétrons não podem ocupar os mesmos estados. Por isso, os elétrons em um dado átomo não podem ocupar todos o estado fundamental. É necessário preencher os estados da mais baixa para a mais alta energia. Porém, veja que alterações nas energias dos estados podem surgir devido ao termo \mathcal{H}_1 da equação (2.8), além do acoplamento spin-órbita (interação entre o momento angular orbital e o momento de spin do elétron). Com isso, o Hamiltoniano completo fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{cf} + \left[\sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N S(r_i) \right] + \left[\sum_{i=1}^N \eta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] \\ &\equiv \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde

$$\eta(r_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{r_i} \frac{dV_{cf}(r_i)}{dr_i} \quad (2.14)$$

O termo de acoplamento spin-órbita sai da teoria relativística de Dirac e está descrito nas referências [12, 14]. Pode ser demonstrado que o termo \mathcal{H}_2 devido as camadas atômicas

preenchidas é nulo (intuitivamente isto pode ser observado, pois todo estado l apresenta 2 elétrons com spins opostos). Em geral, assume-se que $\mathcal{H}_2 \ll \mathcal{H}_1$, que é verdade somente para números atômicos relativamente pequenos (\mathcal{H}_2 é escalado com Z^2).

Remoção das degenerescências através do termo \mathcal{H}_1

O fato dos elétrons estarem correlacionados é evidente pelo termo \mathcal{H}_1 , conforme discutido acima. Este termo remove algumas das $2n^2$ degenerescências dos estados quânticos principais. Intuitivamente, os elétrons pretendem maximizar a distância entre eles de modo a diminuir a repulsão Coulombiana (ou seja, o termo \mathcal{H}_1) e favorecendo assim algumas configurações de momento angular nas camadas não completamente preenchidas. Pode ser demonstrado que o Hamiltoniano $\mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_1$ comuta com os operadores de momento angular orbital total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ (onde \vec{l}_i e \vec{s}_i são os operadores de momento angular orbital e de spin individuais de cada elétron do átomo). Também mostra-se que a soma comuta com o momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (a esta soma separada dos momentos angulares orbital e de spins dos elétrons dá-se o nome de acoplamento Russel-Saunders). Por isso, tanto L como S são bons números quânticos. Para qualquer camada fechada, vê-se que $L = S = 0$, o que significa que somente os elétrons das camadas parcialmente preenchidas são interessantes para determinar o momento angular orbital e de spin totais. Para determinar os possíveis valores de L e S , é necessário conhecer as regras de soma de momento angular (que pode ser visto em [12]) além do Princípio de Exclusão de Pauli. Isto não será visto aqui. Os autoestados de $\mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_1$ são denotados $|\gamma LSM_L M_S\rangle$, onde M_L e M_S são as projeções dos momentos angulares orbital e de spin totais na direção do eixo z e γ é um número quântico análogo ao número quântico principal. Estes estados apresentam uma degenerescência $(2L+1)(2S+1)$, visto que para um átomo isolado não existem orientações preferenciais e, portanto, os níveis de energia devem ser independentes de M_L e M_S .

Além disso, o cálculo da configuração do estado fundamental também não é simples. Existem, porém, algumas regras empíricas chamadas de Regras de Hund (ver [14]) que determinam (em muitos casos) a configuração do estado fundamental dos momentos angulares de um dado átomo. As primeiras duas regras podem ser entendidas intuitivamente tendo como base a repulsão Coulombiana expressada por \mathcal{H}_1 :

- **Primeira Regra de Hund:** em uma camada parcialmente preenchida, é necessário que a configuração de momento angular seja feita de modo a maximizar o spin S . Como o princípio de Pauli inibe elétrons com spins paralelos estarem na mesma posição, isto minimiza o termo \mathcal{H}_1 .

- **Segunda Regra de Hund:** Após maximizar o spin, o momento angular L deve ser maximizado. Elétrons em órbitas paralelas entre si podem mais facilmente maximizar a distância entre eles, evitando a repulsão.

Resta ainda tratar o acoplamento spin-órbita.

Remoção das degenerescências através do termo \mathcal{H}_2

O acoplamento spin-órbita é a interação entre o momento angular orbital e de spin do mesmo elétron (a interação entre diferentes elétrons é desprezível) favorecendo um alinhamento antiparalelo entre os momentos. Isto também deve remover algumas das $(2L+1)(2S+1)$ degenerescências descritas acima. Pode ser provado que os operadores \vec{L} e \vec{S} não comutam com o termo \mathcal{H}_2 e dessa forma L e S não são bons números quânticos. Porém, este termo comuta com o operador \vec{J} e assim os números quânticos bons são J e M_j (autovalor da projeção J_z). Como $\mathcal{H}_1 \gg \mathcal{H}_2$, o *splitting* causado pelo termo de spin-órbita é pequeno comparado com o termo de correlação Coulombiana. Dessa forma, os diferentes multipletos LS não irão se misturar devido ao acoplamento spin-órbita e podem ser calculados separadamente. Assim, para cada multipletos LS tem-se:

$$\mathcal{H}_2 = \lambda_{LS} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.15)$$

e o valor de λ_{LS} é específico para cada multipletos. Vale lembrar que as configurações com $L = 0$ ou $S = 0$ não sofrem o *splitting*. Usando a base conveniente $|\gamma LSJM_j\rangle$, a mudança de energia para o multipletos pode ser calculada em primeira ordem de teoria de perturbação:

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_j | \mathcal{H}_2 | \gamma LSJM_j \rangle &= \frac{\lambda_{LS}}{2} \langle \gamma LSJM_j | J^2 - L^2 - S^2 | \gamma LSJM_j \rangle \\ &= \frac{\lambda_{LS}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Usando as regras de adição de momento angular, os valores possíveis de J são $|L-S|$, $|L-S|+1, \dots, L+S$. A diferença de energia entre os níveis é dado por $E(J) - E(J-1) = \lambda_{LS}J$. Assim, dependendo do sinal de λ_{LS} , o estado com máximo ou mínimo J podem ser o estado fundamental. Este sinal depende se a camada parcialmente preenchida está cheia mais ou menos da metade (exatamente metade preenchida faz com que não haja *splitting*). Isto resulta na terceira lei de Hund:

- **Terceira Lei de Hund:** O estado com $J = |L - S|$ será o estado fundamental se a camada parcialmente preenchida estiver com menos da metade cheia. Se esta camada estiver com mais da metade cheia, o estado fundamental será $J = L + S$.

Mesmo com o termo \mathcal{H}_2 , não há uma direção preferencial no espaço e, portanto, os novos estados devem ter uma degenerescência $J(J + 1)$.

Uma vez que se conhece a configuração do estado fundamental, é possível saber qual o momento magnético resultante deste átomo. Certamente, para átomos com $L = S = 0$ (isto é, com camadas completamente preenchidas), o momento magnético deve ser nulo. Para um átomo com índices L e S não nulos, sabe-se que:

$$\vec{\mu}_S = -2\mu_B\vec{S} \Rightarrow \mu_S^2 = 4\mu_B^2S(S + 1) \quad (2.17)$$

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B\vec{L} \Rightarrow \mu_L^2 = \mu_B^2L(L + 1) \quad (2.18)$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.19)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m_e$ (em unidade do SI) é conhecido como magneton de Bohr.

Porém, é mais interessante escrever o momento de dipolo magnético total relacionando com o momento total J . Na figura (2.3) têm-se uma representação esquemática dos vetores utilizados. Veja que o vetor $\vec{\mu}$ não é paralelo a \vec{J} devido a diferentes contribuições do momento orbital e de spin. Na ausência de um campo magnético aplicado, \vec{J} é uma constante de movimento; entretanto, \vec{L} , \vec{S} e $\vec{\mu}$ apresentam magnitude constante mas precessionam em torno de \vec{J} , de modo que a componente de $\vec{\mu}$ perpendicular a \vec{J} tem uma média temporal nula. Assim, um campo magnético aplicado irá sentir somente a componente de $\vec{\mu}$ paralela a \vec{J} , que é denotada $\vec{\mu}_J$. Seja então:

$$\mu_J^2 = g^2J(J + 1)\mu_B^2 \quad (2.20)$$

onde g é conhecido como fator de Landé.

Para relacionar o fator de Landé com os valores de L , S e J , serão utilizados os vetores da figura (2.3), usando o fato que os módulos dos vetores \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} são $\sqrt{L(L + 1)}$, $\sqrt{S(S + 1)}$ e $\sqrt{J(J + 1)}$, respectivamente. Com isto:

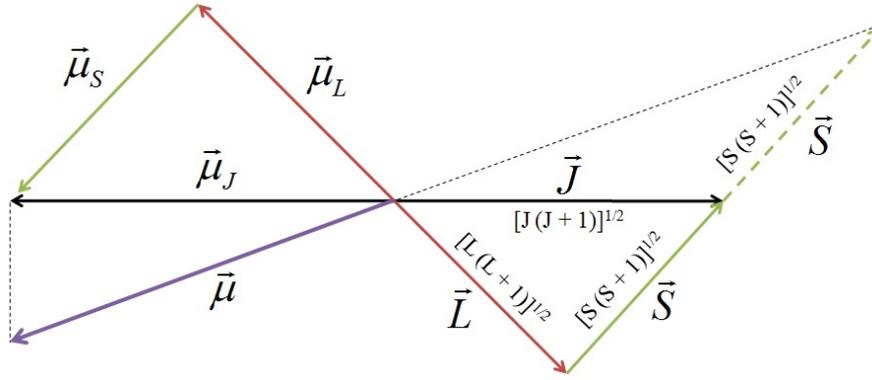


Figura 2.3: Relações vetoriais entre o spin, a órbita e o momento angular total e os vetores de momento magnético associados.

$$\begin{aligned}
 \mu_J^2 &= \frac{(\vec{\mu} \cdot \vec{J})^2}{J(J+1)} = \mu_B^2 \frac{((\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}))^2}{J(J+1)} \\
 &= \mu_B^2 \frac{L(L+1) + 2S(S+1) + 3\vec{L} \cdot \vec{S}}{J(J+1)} \\
 &= \mu_B^2 \frac{L(L+1) + 2S(S+1) + \frac{3}{2}(J(J+1) - S(S+1) - L(L+1))}{J(J+1)} \\
 &= \mu_B^2 \frac{(3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1))^2}{2J(J+1)} \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

Comparando com a equação (2.20), é possível verificar que:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.22)$$

Não foi feito acima uma demonstração rigorosa do momento magnético $\vec{\mu}_J$, mas somente uma tentativa de torná-lo fisicamente plausível. Para uma discussão mais quantitativa do problema, pode-se ver a referência [15].

2.2.2 Paramagnetismo e correções de campo cristalino

O paramagneto simples

Ao formar um material composto por N átomos livres com momentos magnéticos $\vec{\mu}_J$, caso não exista interação entre estes momentos, o material não irá exibir nenhum

tipo de ordenamento magnético espontâneo. Porém, se aplicado um campo magnético, os momentos tendem a se orientar na direção do campo, exibindo uma magnetização não nula. A este fenômeno dá-se o nome de paramagnetismo. Embora esse fenômeno não enquadre o material entre os multiferróicos, a fase paramagnética é o limite de altas temperaturas para materiais com correlação magnética quando esta última passa a ser desprezível comparada com a energia térmica kT . A interação de um átomo com o campo magnético \vec{H} aplicado, o chamado efeito Zeeman [14], é dado por:

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H} \quad (2.23)$$

Usando como base os estados $|\gamma LSJM_J\rangle$ e considerando que a direção de aplicação do campo magnético equivale ao eixo z , as autoenergias do Hamiltoniano acima são:

$$E_{M_J} = -g\mu_B M_J H \quad M_J = J, J-1, \dots, -J \quad (2.24)$$

Com isto, podem ser utilizados alguns resultados da Física Estatística, obtidos em [16]. Uma grandeza de interesse, por exemplo, é a magnetização gerada com a aplicação de um campo magnético. Veja que esta deve ser dada por:

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_{J,H} \rangle \quad (2.25)$$

onde $\mu_{J,H}$ é o valor do vetor $\vec{\mu}_J$ na direção do campo magnético, N é o número de átomos do material e V o seu volume. O valor médio da equação acima deve ser calculado utilizando a probabilidade de Boltzmann $P(M_J)$ [16] para cada valor de M_J . Com isso, verifica-se que:

$$\begin{aligned} \langle \mu_{J,H} \rangle &= \sum_{M_J} P(M_J) \mu_{J,H} = g\mu_B \sum_{M_J} M_J \frac{e^{-g\mu_B M_J H/kT}}{\sum_{M_J} e^{-g\mu_B M_J H/kT}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial H} \ln \left[\sum_{M_J} e^{-g\mu_B M_J H/kT} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial H} \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J} \frac{g\mu_B JH}{kT}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J} \frac{g\mu_B JH}{kT}\right)} \right] \\ &= g\mu_B J B_J \left(\frac{g\mu_B JH}{kT} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde $B_J(x)$ é conhecida como função de Brillouin e é definida como:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.27)$$

Finalmente, a magnetização é dada por:

$$M = \frac{Ng\mu_B J}{V} B_J\left(\frac{g\mu_B JH}{kT}\right) \quad (2.28)$$

No limite de altas temperaturas, isto é, $g\mu_B JH \ll kT$, é fácil perceber que:

$$B_J\left(\frac{g\mu_B JH}{kT}\right) \approx \frac{J+1}{3J} \frac{g\mu_B JH}{kT} \quad (2.29)$$

Isto leva que:

$$M = \frac{C}{T} H \quad \text{onde} \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{kV} \quad (2.30)$$

A equação acima é conhecida como Lei de Curie. É uma das formas de se conhecer experimentalmente se o material apresenta momento magnéticos localizados ou não. A Lei de Curie diz que a susceptibilidade $\chi = C/T$ do material é independente do campo magnético aplicado e inversamente proporcional a temperatura.

Também pode ser verificado para $T = 0$ que:

$$B_J(\infty) = 1 \Rightarrow M = \frac{Ng\mu_B J}{V} \equiv M_S \quad (2.31)$$

onde M_S é conhecida como magnetização de saturação e equivale a magnetização se todos os momentos $\vec{\mu}_J$ estiverem completamente alinhado com o campo magnético aplicado.

Campo Cristalino

Ao colocar o íon magnético envolto por íons não magnéticos, podem surgir interações entre os elétrons do átomo paramagnético com a distribuição eletrônica vizinha. Esta interação dá origem a um potencial denominado potencial cristalino e deve ser acrescido no Hamiltoniano atômico (2.13). O conceito de campo cristalino foi originalmente desenvolvido por Van Vleck [15], Bethe [17], entre outros. O tratamento usado aqui foi baseado em [14].

O potencial cristalino é, em geral, mais fraco que a repulsão Coulombiana entre os elétrons de um mesmo átomo, mas é comparável com o acoplamento spin-órbita. É possível distinguir 3 casos:

- fraco, se é menos intenso que o acoplamento spin-órbita (em geral, isto ocorre para terras raras e actinídeos, já que as camadas $4f$ e $5f$ são mais localizadas próximas do núcleo);
- intermediária, se é mais intensa que o acoplamento spin-órbita mas ainda mais fraco que a força de Coulomb intra-atômica entre os elétrons (caso dos elementos do grupo do Ferro);
- forte, se é mais intensa que o a interação intra-atômica.

A interação dos íons ligantes com o íons magnético pode ser expresso por meio de um potencial de Coulomb da forma:

$$V_{crystal}(\vec{r}) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.32)$$

onde q_j é a carga do íon localizado na posição \vec{R}_j .

Quando se quer estudar o efeito do campo cristalino, é útil expandir o potencial acima em termos de harmônicos esféricos. Isto porque permite facilmente utilizar as propriedades de simetria da distribuição dos íons ligantes e, portanto, excluir os termos proibidos por critérios de simetria. Realizando a troca para coordenadas esféricas, onde $\vec{R}_j \rightarrow (R_j, \theta_j, \phi_j)$ e $\vec{r} \rightarrow (r, \theta, \phi)$, o potencial pode ser reescrito na forma:

$$V_{crystal}(r, \theta, \phi) = \sum_j \sum_l \sum_{m=-l}^l q_j \frac{r^l}{R_j^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.33)$$

Define-se coeficientes C_{lm} de forma que:

$$C_{lm} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_j q_j \frac{Y_{lm}^*(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{l+1}} \quad (2.34)$$

Dessa forma, o potencial cristalino fica:

$$V_{crystal}(r, \theta, \phi) = \sum_l \sum_{m=-l}^l r^l C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.35)$$

O Hamiltoniano relacionado com o potencial cristalino acima equivale a soma das energias $-eV_{crystal}$ para todos os elétrons da camada não preenchida do íon magnético. Utilizando unidades atômicas, onde $e = 1$, o Hamiltoniano é escrito:

$$\mathcal{H}_{crystal} = - \sum_i V_{crystal}(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (2.36)$$

A próxima tarefa deve ser calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano acima na base dos orbitais do íons paramagnético livre. No caso de íons $3d$, a energia potencial de campo cristalino dada pela equação acima é maior que o acoplamento spin-órbita, e a base utilizada é $\{|LSM_S M_L\rangle\}$. Já para íons $4f$, a base ideal é $\{|LSJM_J\rangle\}$, pois o acoplamento spin-órbita é mais intenso.

Como os harmônicos esféricos são operadores tensoriais de ordem 2, é possível utilizar o teorema de Wigner-Eckart [13] para relacionar os harmônicos esféricos com o operador momento angular total \vec{J} , ou mesmo obter as regras de seleção. O teorema de Wigner-Eckart atesta que:

$$\langle l' m' | Y_{kq} | l m \rangle \neq 0 \quad \text{somente quando} \quad q = m' - m \quad \text{e} \quad |l' - l| \leq k \leq l' + l \quad (2.37)$$

Assim, para o íons $3d$, por exemplo, onde $l = 2$, o valor máximo de k é 4 (ou seja, na equação (2.36), a soma em l vai somente até 4). Isto é equivalente a dizer que termos de ordens superiores que 4 não perturbam a distribuição de elétrons $3d$.

A aplicação do teorema de Wigner-Eckart para o cálculo dos elementos de matriz, relacionando os harmônicos esféricos com as componentes do operador \vec{J} geram os chamados operadores equivalentes de Stevens. Na prática, trocam-se as componentes cartesianas dos harmônicos esféricos pelas componentes de \vec{J} , levando em consideração a não comutatividade das diferentes componentes. Por exemplo, o teorema de Wigner-Eckart relaciona o harmônico esférico Y_{20} da seguinte maneira:

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \rightarrow \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle \mathcal{O}_2^0 \quad (2.38)$$

O mesmo pode ser realizado para outros elementos, mas não será feito aqui. É sugerido a leitura de [14] para ver com mais detalhes a obtenção de outros elementos.

Com isto, o campo cristalino pode separar níveis de energia degenerados, mas esta

separação depende se o acoplamento spin-órbita é mais ou menos intenso. Caso o acoplamento spin-órbita seja mais intenso, a degenerescência do íon será quebrada primeiramente pelo spin-órbita e em seguida pelo campo cristalino. Caso contrário, a degenerescência será quebrada primeiro pelo campo cristalino e depois pelo spin-órbita.

Uma consequência da separação de níveis degenerados é o chamado *quenching* do momento angular orbital. Para estados não degenerados, pode-se demonstrar que [14]:

$$\langle n | \vec{L} | n \rangle = 0 \quad (2.39)$$

Portanto, caso o campo cristalino tenha uma simetria tal que o estado fundamental do sistema passe a ser não degenerado, o valor médio do momento angular orbital será nulo para o estado fundamental. Porém, o acoplamento spin-órbita pode ainda restaurar alguns momentos orbitais por meio de uma mistura dos diferentes singletos do cristal. Isto irá resultar em direções preferenciais de alinhamento dos momentos magnéticos dando origem a anisotropia para o íon. Sem levar em conta a simetria do problema, o termo de anisotropia pode ser acrescentado ao sistema na forma:

$$\mathcal{H}_{aniso} = D_z S_z^2 + D_y S_y^2 + D_x S_x^2 \quad (2.40)$$

onde x , y e z são os eixos de simetria do material. Isto implica que o alinhamento do momento magnético de spin será na direção de menor constante de anisotropia, buscando minimizar a energia. Um exemplo levando-se em consideração a simetria do problema pode ser o caso de simetria axial onde o termo de anisotropia pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{aniso} = D_z S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.41)$$

Dessa forma, para a simetria axial, deve-se ter $D_z = D$, $D_x = -D_y = E$.

2.2.3 Interações magnéticas

A existência de uma magnetização espontânea em um material não pode ser entendida sem a existência de um acoplamento entre os momentos magnéticos resultantes dos íons que o constituem. Como será explicado adiante, a origem física desta interação é a interação eletrostática Coulombiana, construída a partir de funções de onda completamente antissimetrizadas, que não surgem na física clássica. Este acoplamento irá depender da

troca dos índices das partículas idênticas e, portanto, recebe o nome de acoplamento de troca. Este fenômeno foi descoberto independentemente por Dirac e Heisenberg em 1926 e será tratado nesta subseção. É importante ressaltar que até hoje não existe uma teoria fechada sobre o magnetismo que pode descrever todos os fenômenos de uma maneira unificada. O tratamento utilizado nesta seção é baseado em [18].

Em materiais isolantes (não será tratado aqui magnetismo em metais), o magnetismo é produzido por momentos magnéticos localizados das camadas parcialmente preenchidas dos íons (camadas $3d$, $4f$, entre outras). Para estes materiais, o magnetismo é bem descrito pelo modelo de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.42)$$

onde J_{ij} é a integral de troca. A justificativa física deste acoplamento é o tema central desta subseção.

Tipos de ordenamento magnético

Antes de justificar o Hamiltoniano acima, é interessante notar que o ordenamento magnético é dependente do sinal de J , além da dependência dos diferentes acoplamentos que podem ocorrer em um determinado material. No caso em que o sinal de J_{ij} seja negativo, o ordenamento de spins paralelos é vantajoso energeticamente para o material; a este ordenamento dá-se o nome de ferromagnético. No caso em que J_{ij} seja positivo, o ordenamento preferencial seria de spins antiparalelos, isto é, um ordenamento anti-ferromagnético. Outra forma comum de ordenamento magnético é o “ferromagnetismo fraco”, isto é, o ordenamento dos momentos magnéticos apresenta um pequeno desvio em relação ao alinhamento antiferromagnético, gerando uma fraca magnetização espontânea em baixas temperaturas. Materiais magnéticos ainda podem exibir o ordenamento ferromagnético, que ocorre para materiais onde o ordenamento antiparalelo acontece para momentos magnéticos de diferentes magnitudes. É possível verificar os diferentes ordenamentos magnéticos na figura (2.4).

Acoplamento de troca direta

Será demonstrado como um simples exemplo de um sistema de dois elétrons, unido com o princípio de exclusão de Pauli, pode levar a efeitos magnéticos mesmo que o Hamiltoniano seja independente do spin e, portanto, não permita uma descrição direta da

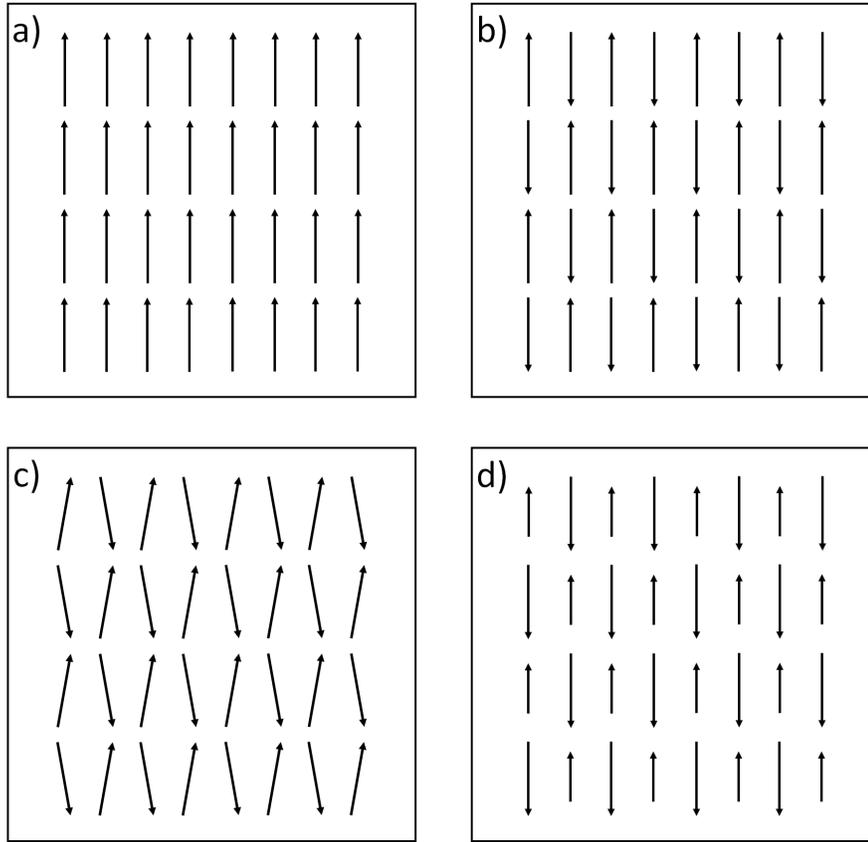


Figura 2.4: Os diferentes tipos de ordenamento magnético: (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético, (c) Ferromagnético fraco, (d) Ferrimagnético.

interação entre os momentos magnéticos. Como elétrons são férmions, a função de onda total deve ser antissimétrica na troca de duas partículas. Seja o Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^2 \frac{p_i^2}{2} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.43)$$

Como o Hamiltoniano acima é independente do spin, a função de onda deve ser o produto das partes de spin e espacial:

$$|\psi\rangle = |q\rangle^\pm |S; m_S\rangle^\mp \quad (2.44)$$

onde $|q\rangle$ é a parte espacial, $|S, m_S\rangle$ é a parte de spin e o índice + ou - indica se a função é simétrica ou antissimétrica na troca de duas partículas. Para um sistema de dois elétrons,

existem as possibilidades de $S = 0$ ou $S = 1$. Portanto, o estado antissimétrico de spin é o singlete:

$$|0; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.45)$$

e a parte simétrica são os estados tripleto:

$$|1; 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (2.46)$$

$$|1; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.47)$$

$$|1; -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (2.48)$$

A simetria da parte de spin irá fixar a simetria da parte espacial, já que $|\psi\rangle$ deve ser antissimétrica. Portanto, serão 4 autovetores na forma:

$$|\psi_1\rangle = |q\rangle^+ |0; 0\rangle \quad (2.49)$$

$$|\psi_2\rangle = |q\rangle^- |1; m_S\rangle \quad m_S = 0, \pm 1 \quad (2.50)$$

O Hamiltoniano age somente na parte espacial. As autoenergias serão denotadas E_+ e E_- tal que:

$$\mathcal{H}|q\rangle^\pm = E_\pm |q\rangle^\pm \quad (2.51)$$

Se as autoenergias forem diferentes, irá existir uma preferência de orientação e, com isso, um ordenamento magnético espontâneo. Isto implica que se pode trocar o Hamiltoniano original \mathcal{H} por um Hamiltoniano efetivo $\tilde{\mathcal{H}}$ que irá agir exclusivamente na parte de spin. Será escolhido $\tilde{\mathcal{H}}$ de tal forma que:

$$\tilde{\mathcal{H}}|0; 0\rangle = E_+ |0; 0\rangle \quad (2.52)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}|1; m_S\rangle = E_- |1; m_S\rangle \quad (2.53)$$

Para descobrir a forma deste operador efetivo, veja que a atuação do operador de spin \vec{s} para uma partícula única de spin 1/2 é:

$$s^2|1/2, m_s\rangle = s(s+1)|1/2, m_s\rangle = \frac{3}{4}|1/2, m_s\rangle \quad (2.54)$$

Veja que a atuação do operador $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = \frac{1}{2}(S^2 - s_1^2 - s_2^2)$ nos estados de spin de 2 partículas é:

$$\begin{aligned} (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)|0; 0\rangle &= \frac{1}{2}(S^2 - s_1^2 - s_2^2)|0; 0\rangle = \frac{1}{2}\left(0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right)|0; 0\rangle \\ &= -\frac{3}{4}|0; 0\rangle \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} (\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2)|1; m_S\rangle &= \frac{1}{2}(S^2 - s_1^2 - s_2^2)|1; m_S\rangle = \frac{1}{2}\left(2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right)|1; m_S\rangle \\ &= \frac{1}{4}|1; m_S\rangle \end{aligned} \quad (2.56)$$

Deste resultado, sai que a escolha do operador:

$$\tilde{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}(E_+ + 3E_-) - (E_+ - E_-)(\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2) \quad (2.57)$$

devolve as mesmas informações que o Hamiltoniano original. Se for definido:

$$E_0 = \frac{1}{4}(E_+ + 3E_-) \quad (2.58)$$

$$J_{12} = (E_- - E_+) \quad (2.59)$$

o Hamiltoniano efetivo pode ser escrito na forma:

$$\tilde{\mathcal{H}} = E_0 + J_{12}(\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2) \quad (2.60)$$

e fica na forma mencionada na equação (2.42), a menos de uma constante.

Para continuar a discussão do Hamiltoniano acima, será demonstrada a possibilidade das energias E_+ e E_- serem diferentes, além da origem física do acoplamento de troca do Hamiltoniano efetivo. Para isto, será utilizado o método de Heitler-London conforme tratado em [18]. Este método é simplesmente o sistema de dois elétrons da molécula de

H_2 . Com esse mesmo procedimento, também poderá ser entendido alguns princípios da ligação covalente.

O método supõe dois átomos monoelétrônicos tal que o Hamiltoniano completo \mathcal{H} pode ser dividido em Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H}_0 e a perturbação \mathcal{H}_1 . Dessa forma:

$$\mathcal{H}_0 = \left(\frac{1}{2} p_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} \right) + \left(\frac{1}{2} p_2^2 - \frac{1}{r_{2b}} \right) \quad (2.61)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \quad (2.62)$$

onde foi desprezada a interação entre os núcleos. As distâncias estão representadas na figura (2.5).

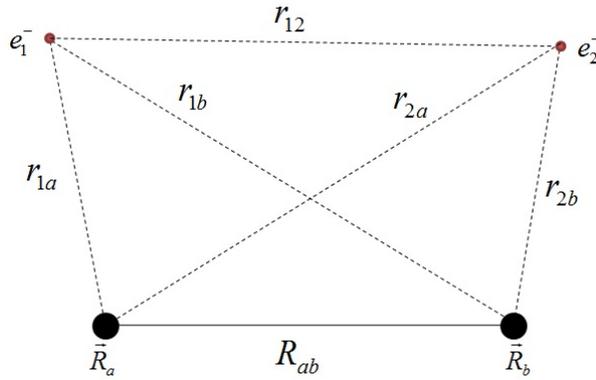


Figura 2.5: Distâncias na molécula de H_2 . Os pontos pretos grandes representam o núcleo enquanto os pequenos representam os elétrons.

Novamente, o Hamiltoniano não tem nenhuma parte dependente do spin e, portanto, as funções de onda podem ser fatorizadas:

$$|\psi_s\rangle = |q\rangle^+ |0; 0\rangle \quad (2.63)$$

$$|\psi_t\rangle = |q\rangle^- |1; m_S\rangle \quad (2.64)$$

$$(2.65)$$

Porém, o problema acima não pode ser resolvido exatamente devido ao acoplamento de Coulomb. O problema não perturbado (onde $\mathcal{H}_1 = 0$) pode ser feito na prática para uma separação infinita dos dois núcleos. O que se tem, então, são 2 átomos de hidrogênio e sua solução foi obtida na subseção 2.2.1. A solução para cada átomo será denotada

$|\phi_{a,b}^{(1,2)}\rangle$ para a autoenergia $E_{a,b}$ (o índice a denota se o orbital está centrado no átomo a ou b e o índice 1, 2 indica o elétron). Logo, para o sistema não perturbado, a solução espacial deve ser da forma:

$$|q\rangle^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_a^{(1)}\rangle|\phi_b^{(2)}\rangle \pm |\phi_a^{(2)}\rangle|\phi_b^{(1)}\rangle) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|q_1\rangle \pm |q_2\rangle) \quad (2.66)$$

Veja que no caso não perturbado $\langle\phi_a^{(1,2)}|\phi_b^{(1,2)}\rangle = 0 \Rightarrow \langle q_1|q_2\rangle = 0$ pois não existe sobreposição dos orbitais dos diferentes átomos.

Isso não será mais verdade quando os dois núcleos forem aproximados fazendo com que interação \mathcal{H}_1 não seja mais nula. Neste caso, o problema pode ser resolvido somente de maneira aproximada. Já que tanto \mathcal{H}_0 e \mathcal{H}_1 devem ser simétricos na troca de partícula (pela simetria do problema), o *ansatz* utilizado pode ser da forma:

$$|q\rangle^\pm = c_1|q_1\rangle \pm c_2|q_2\rangle \quad (2.67)$$

onde c_1 e c_2 são números reais. Veja que os estados $|q_1\rangle$ e $|q_2\rangle$ são os estados definidos em (2.66) mas não são mais ortogonais entre si. A integral de sobreposição será definida por L , tal que:

$$L \equiv \langle\phi_a^{(1,2)}|\phi_b^{(1,2)}\rangle = \int d^3r \phi_a^*(\vec{r})\phi_b(\vec{r}) \Rightarrow \langle q_1|q_2\rangle = L \quad (2.68)$$

Veja que o *ansatz* exclui termos na forma $|\phi_a^{(1)}\rangle|\phi_a^{(2)}\rangle; |\phi_b^{(1)}\rangle|\phi_b^{(2)}\rangle$ que descreve situações em que ambos os elétrons estão no mesmo átomo. Porém, estas situações podem ser excluídas pois a repulsão Coulombiana tornam estes estados altamente desfavoráveis.

Para encontrar os coeficientes c_1 e c_2 dos estados $|q\rangle^\pm$ será utilizado o método variacional, isto é, definindo a energia:

$$E_V^\pm(c_1, c_2) = \frac{\pm\langle q|\mathcal{H}|q\rangle^\pm}{\pm\langle q|q\rangle^\pm} \quad (2.69)$$

esta pode ser minimizada escolhendo os coeficientes c_1 e c_2 corretos.

Para calcular as energias acima, surgem algumas integrais características. A primeira delas, definida como integral de Coulomb, é dada por:

$$V \equiv \langle q_1 | \mathcal{H} | q_1 \rangle = \langle q_2 | \mathcal{H} | q_2 \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \mathcal{H} |\phi_a(\vec{r}_1)|^2 |\phi_b(\vec{r}_1)|^2 \quad (2.70)$$

A outra integral, chamada de integral de troca, é definida como:

$$X \equiv \langle q_1 | \mathcal{H} | q_2 \rangle = \langle q_2 | \mathcal{H} | q_1 \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) \quad (2.71)$$

Com estas definições, é possível escrever:

$$E_V^\pm(c_1, c_2) = \frac{(c_1^2 + c_2^2)V \pm 2c_1c_2X}{(c_1^2 + c_2^2) \pm 2c_1c_2L^2} \quad (2.72)$$

A condição de minimização leva a:

$$\frac{\partial E_V^\pm(c_1, c_2)}{\partial c_1} = \frac{\partial E_V^\pm(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 0 \Rightarrow (c_1^2 - c_2^2)(X - VL^2) = 0 \quad (2.73)$$

Usando a condição de normalização $c_1^2 + c_2^2 = 1$, chega-se que:

$$|q\rangle^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(|q_1\rangle \pm |q_2\rangle) \quad (2.74)$$

de modo que as energias ficam na forma:

$$E_\pm = \frac{V \pm X}{1 \pm L^2} \quad (2.75)$$

Desta forma, se X e L são diferentes de zero, as duas energias são diferentes, e há favorecimento na escolha de um ordenamento magnético. Colocando na forma do Hamiltoniano efetivo da equação (2.57), o coeficiente $J_{12} \equiv (E_- - E_+)$ vale:

$$J_{12} = 2 \frac{VL^2 - X}{1 - L^4} \quad (2.76)$$

O sinal de J_{12} depende das forças relativas das integrais L , V e X . Na maioria dos casos, $L \ll 1$ e $X < 0$, de modo que $J_{12} \approx -2X > 0$, favorecendo o alinhamento

antiferromagnético, isto é, o estado singleto.

A generalização disso na forma do Hamiltoniano da equação (2.42) não é óbvia, e é dada como um postulado. Porém, vários resultados experimentais comprovam a validade do modelo.

Alguns pontos devem ser ressaltados:

1. É importante (e pode ser provado exatamente [18]) que J_{12} é determinado pela sobreposição das funções de onda. Se as funções de onda dos elétrons interagentes não tem sobreposição, então não há magnetismo;
2. Os estados que foram excluídos do *ansatz* assume implicitamente que os elétrons devem pertencem a átomos diferentes e, portanto, este modelo não pode ser utilizado em metais;
3. Os dois pontos anteriores se excluem mutualmente. Por um lado, o modelo é bom somente se as funções de onda praticamente não tem sobreposição (argumento 2); por outro lado, se não existe sobreposição, não há acoplamento de troca (argumento 1).

De fato, pelo argumento 3 acima, o acoplamento direto entre os íons magnéticos dificilmente será o mediador das interações magnéticas nos materiais isolantes. Existem, porém, outro mecanismo de acoplamento chamado de supertroca (ou, do inglês, *superexchange*) que será descrito adiante. Esta situação ocorre quando a interação de dois íons magnéticos se dá através da mediação de um íon não magnético.

Acoplamento de supertroca

O conceito de interação de troca indireta não é único. Existem 3 mecanismos principais de troca indireta:

- Interação Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY): é uma interação que ocorre entre íons magnéticos localizados mediada pelos elétrons de condução do sistema. Não será tratado aqui, mas pode ser visto em [14, 18]
- Interação de dupla-troca: é típica de sistemas onde o íon magnético existe em dois estados de valência, porém, dá origem a termos da ordem de $(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^n$. Também não será discutido aqui. É discutido em [18]
- Interação de supertroca: é o tipo de interação mais relevante para materiais isolantes. O nome supertroca é dado pela distância relativamente grande dos íons magnéticos, mediada por um íon não magnético.

A interação de supertroca é muito comum em óxidos metálicos, como MnO, NiO, entre outros. As camadas d parcialmente preenchidas dos íons Mn^{2+} e Ni^{2+} são bem distantes uma das outras e, portanto, a sobreposição direta das funções de onda é desprezível. O acoplamento de troca verdadeiro é resultado de um íon intermediário não magnético (como o O^{2-}), conforme a figura (2.6). Para explicar o acoplamento de supertroca, será utilizado o tratamento semiclássico de [18], chamado de *cluster model*.

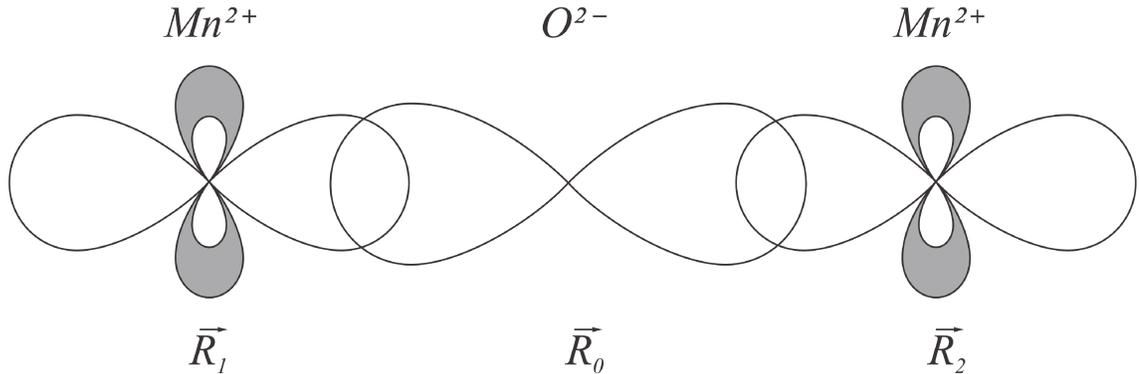


Figura 2.6: Modelo de *cluster* utilizado para explicar o mecanismo de supertroca.

O *cluster* consiste em dois íons magnéticos localizados nas posições \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , com um íon não magnético localizado entre os dois na posição \vec{R}_0 , conforme a figura (2.6). A função de onda p do íon não magnético se sobrepõe fortemente com as funções de onda d dos íons magnéticos. Por causa disto, algumas transições são possíveis. Porém, algumas restrições devem ser seguidas: o ânion não magnético não aceita facilmente um elétron extra, entretanto ele rapidamente o doa para os íons magnéticos; já os íons magnéticos aceitam esse elétron eficientemente, mas não doam com facilidade. As regras de Hund também devem ser satisfeitas. Por exemplo, no caso do MnO, o elétron que vai de O^{2-} para Mn^{2+} deve se orientar antiparalelamente ao spin total do Mn^{2+} já que sua camada $3d$ está preenchida até a metade.

Seja, então, o seguinte modelo semiclássico:

- Os íons magnéticos são tratados como spins clássicos de comprimento constante mas de orientação variável tal que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S^2 \cos \theta$;
- Somente os elétrons do ânion podem se transferir para os cátions. Seus spins são antiparalelos entre si e são orientados antiparalelamente aos spins dos cátions localizados em \vec{R}_1 e \vec{R}_2 .

Antes de estudar o modelo em si, alguns resultados devem ser mostrados. Suponha, por exemplo, que o spin \vec{S}_1 defina o eixo z . Dessa maneira, o spin do íon não magnético

da camada p que se localiza em \vec{R}_1 na transferência é

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Resta saber qual será a orientação do spin da camada p localizado em \vec{R}_2 . Como \vec{S}_2 faz um ângulo de θ com o eixo z , os estados de spin são:

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{e}) \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

onde \hat{e} é o versor unitário ao longo de \vec{S}_2 . Como os 2 spins formam um plano, e supondo que este é o plano xz , chega-se que:

$$(\vec{\sigma} \cdot \hat{e}) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen} \theta \\ \text{sen} \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

Os autovalores do operador acima são $\lambda = \pm 1$. Como o autovalor de interesse é -1 , o autovetor respectivo é:

$$|\chi\rangle^{(-)} = \begin{pmatrix} \text{sen} \theta / 2 \\ -\cos \theta / 2 \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

Com estes resultados, é possível retornar ao modelo proposto. Existem 4 configurações possíveis permitidas neste modelo.

1. Ambos os elétrons do ânion na camada p ainda estão no ânion. O estado deve ser:

$$|1\rangle = |\phi(\vec{r}_1 - \vec{R}_0)\rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes |\phi(\vec{r}_2 - \vec{R}_0)\rangle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

A energia deste estado deve ser:

$$E_1 = 2E_d + 2E_p \quad (2.81)$$

onde E_d é a energia do elétron ocupar o orbital d e o análogo para E_p .

2. Um dos elétrons da camada p do ânion foi para o cátion 1. O estado é:

$$|2\rangle = |\phi(\vec{r}_1 - \vec{R}_1)\rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes |\phi(\vec{r}_2 - \vec{R}_0)\rangle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

A energia deste segundo estado é:

$$E_2 = 3E_d + E_p + U \quad (2.83)$$

onde U é a repulsão Coulombiana que surge dos elétrons estarem no orbital localizado d .

3. Um dos elétrons da camada p do ânion foi para o cátion 2. Por simetria, esta situação é equivalente a situação anterior. Neste caso, o vetor \vec{S}_2 define o eixo z . O estado é definido como:

$$|3\rangle = |\phi(\vec{r}_1 - \vec{R}_2)\rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes |\phi(\vec{r}_2 - \vec{R}_0)\rangle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

A energia é:

$$E_3 = 3E_d + E_p + U \quad (2.85)$$

4. O último estado equivale aos 2 elétrons da camada p localizados um em cada cátion. Com isso, o estado fica:

$$|4\rangle = |\phi(\vec{r}_1 - \vec{R}_1)\rangle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes |\phi(\vec{r}_2 - \vec{R}_2)\rangle \begin{pmatrix} \text{sen}\theta/2 \\ -\text{cos}\theta/2 \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

A energia deste estado é:

$$E_4 = 4E_d + 2U \quad (2.87)$$

Neste modelo, estes 4 estados constituem um conjunto completo. Os autoestados do Hamiltoniano devem ser combinações lineares destes estados.

Nesta base, os elementos de matrizes são:

$$\mathcal{H}_{12} = \langle 1|\mathcal{H}|2\rangle = \mathcal{H}_{21} = \mathcal{H}_{13} = \mathcal{H}_{31} = t \quad (2.88)$$

onde t é o chamado elemento de transferência (que, em geral, é pequeno) e envolve a transição do elétron.

Para os elementos $\mathcal{H}_{24} = \mathcal{H}_{42}$ tem-se:

$$\mathcal{H}_{24} = \mathcal{H}_{42} = t \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{sen}\theta/2 \\ -\text{cos}\theta/2 \end{pmatrix} = t\text{sen}\theta/2 \quad (2.89)$$

Naturalmente, por simetria, $\mathcal{H}_{34} = \mathcal{H}_{43} = \mathcal{H}_{24}$. Considerando que a transferência de 2 elétrons simultaneamente é desfavorável, considera-se que $\mathcal{H}_{14} = \mathcal{H}_{41} = 0$. Por último, considerando também desprezível a transferência dupla, do cátion para o ânion e para o outro cátion, também assume-se $\mathcal{H}_{23} = \mathcal{H}_{32} = 0$. Portanto:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} 2E_d + 2E_p & t & t & 0 \\ t & 3E_d + E_p + U & 0 & t\text{sen}\theta/2 \\ t & 0 & 3E_d + E_p + U & t\text{sen}\theta/2 \\ 0 & t\text{sen}\theta/2 & t\text{sen}\theta/2 & 4E_d + 2U \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

Para encontrar os autovalores E , sejam as seguintes definições:

$$x = 2E_d + 2E_p - E \quad (2.91)$$

$$y = E_d - E_p + U \quad (2.92)$$

Com isto, a equação secular $\det(\mathcal{H} - \mathbf{I}E) = 0$ (onde \mathbf{I} é a matriz identidade) fica na forma:

$$(x + y) [x^3 + 3x^2y + x[(\cos \theta - 3)t^2 + 2y^2] - 4yt^2] = 0 \quad (2.93)$$

Um dos autovalores é facilmente obtido e igual a:

$$x_4 = -y \Rightarrow E = 3E_d + E_p + U \quad (2.94)$$

Os outros três devem ser obtidos da equação:

$$x^3 + 3x^2y + x[(\cos \theta - 3)t^2 + 2y^2] - 4yt^2 = 0 \quad (2.95)$$

Primeiramente, supondo que a integral de transferência t é uma quantidade pequena, um *ansatz* dado por um polinômio em t é uma boa solução. Para isto, se $t = 0$, os autovalores obtidos são:

$$x_1^{(0)} = 0 \quad (2.96)$$

$$x_2^{(0)} = -y \quad (2.97)$$

$$x_3^{(0)} = -2y \quad (2.98)$$

$$(2.99)$$

É interessante de se obter as correções da autoenergia do estado fundamental em função de t . O estado fundamental é aquele que com dois elétrons na camada p do ânion e um elétron na camada d para cada cátion, quando $t = 0$. Isto equivale a $x = 0$, que é o primeiro autovalor obtido. Para obter a solução com as correções em t , supõe-se o *ansatz*:

$$x_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n t^n \quad (2.100)$$

Com isto, o estado fundamental E_0 fica:

$$E_0 = \left[2E_d + 2E_p - \frac{2}{E_d - E_p + U} t^2 + \frac{3}{(E_d - E_p + U)^3} t^4 \right] + \frac{\cos \theta}{(E_d - E_p + U)^3} t^4 \quad (2.101)$$

Usando o fato que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S^2 \cos \theta$, é possível reescrever o estado fundamental na forma:

$$E_0 = \text{cte} + \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{S^2(E_d - E_p + U)^3} t^4 \quad (2.102)$$

Como dito anteriormente, a integral de transferência é uma quantidade pequena, de modo que uma aproximação da ordem de t^4 é uma boa aproximação. Aceitando essa ordem, o Hamiltoniano efetivo pode ser escrito na forma:

$$\tilde{\mathcal{H}} = J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{cte} \quad \text{onde} \quad J_{12} = \frac{1}{S^2(E_d - E_p + U)^3} t^4 \quad (2.103)$$

Portanto, o mecanismo proposto acima também leva a uma interação na forma de um Hamiltoniano efetivo de Heisenberg, onde o acoplamento de troca pode variar de sinal. Este mecanismo proposto é chamado de supertroca. Na literatura, existem inúmeras modificações e extensões do mecanismo proposto acima. Por exemplo, Goodenough [19] e Kanamori [20] propuseram o seguinte modelo: um dos elétrons da camada p do ânion se desloca para o cátion e se orienta segundo a regra de Hund; o elétron p que sobra do ânion o torna paramagnético e isto faz com que surja uma interação de troca direta com o outro cátion. Isto gera um acoplamento indireto entre os dois cátions, que pode ser tanto ferromagnético ou antiferromagnético.

2.2.4 Correção da Lei de Curie

A Lei de Curie da equação (2.30) foi deduzida supondo um material paramagnético cujos momentos magnéticos não interagem. Embora esta aproximação seja boa (melhor quanto mais alta a temperatura), o efeito das correlações levam a uma correção importante da Lei de Curie mesmo neste regime. Para ver esta correção, será utilizada a teoria de campo molecular de Weiss [21].

A teoria de campo molecular supõe que os spins vizinhos a um dado spin i agem como um campo magnético resultante (molecular) e, portanto, o campo magnético aplicado efetivo a um dado spin deve ser a soma de um campo externo aplicado e o campo molecular. Este campo molecular deve ser proporcional a magnetização da amostra, ou seja, o campo molecular pode ser escrito como:

$$\vec{H}_M = \gamma \vec{M} \quad (2.104)$$

onde γ é conhecido como coeficiente do campo molecular de Weiss.

Trabalhando com o Hamiltoniano de Heisenberg (2.42) somente em um dado spin, tem-se:

$$\mathcal{H}_S = J \vec{S}_i \cdot \sum_{j=1}^z \vec{S}_j \quad (2.105)$$

onde z é o número de vizinhos do átomo i .

A teoria de Weiss pretende substituir a ação dos spins vizinhos pelo campo molecular, isto é, reescrever o Hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H}_S = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H}_M \quad (2.106)$$

Comparando as duas equações acima, elas serão equivalentes se:

$$\vec{H}_M = -\frac{J}{g\mu_B} \sum_{j=1}^z \vec{S}_j \quad (2.107)$$

Veja que, se os spins vizinhos tem um alinhamento paralelo ($J < 0$), o campo molecular é paralelo ao alinhamento destes spins. Caso contrário, o campo molecular é antiparalelo ao alinhamento.

Na aproximação de Weiss, será assumido que cada valor de \vec{S}_j possa ser substituído por seu valor médio $\langle \vec{S}_j \rangle$. Dessa maneira, é possível relacionar este valor médio com a magnetização segundo a equação (2.25):

$$\vec{M} = \frac{Ng\mu_B}{V} \langle \vec{S}_j \rangle \quad (2.108)$$

Com isto, o campo molecular é dado por:

$$\vec{H}_M = -\frac{zJ}{Ng^2\mu_B^2} V \vec{M} \quad (2.109)$$

Supondo que o campo efetivo seja $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}_M$ onde \vec{H}_0 é um campo magnético externo, a magnetização do sistema dada pela equação (2.30) vale:

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{kV}\vec{H}_{eff} = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{kV}\left[\vec{H}_0 - \frac{zJ}{Ng^2\mu_B^2}V\vec{M}\right] \\ &= \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{kV}\vec{H}_0 - \frac{JzS(S+1)}{3kT}\vec{M} \equiv \frac{C}{T}\vec{H}_0 + \frac{\theta}{T}\vec{M}\end{aligned}\tag{2.110}$$

onde C é definido da mesma maneira que a equação (2.30) e θ é dado por:

$$\theta = -\frac{JzS(S+1)}{3k}\tag{2.111}$$

onde o sinal de “-” foi adotado para seguir a convenção da literatura ($\theta > 0$ devido a interações ferromagnéticas e $\theta < 0$ para interações antiferromagnéticas). Com isto, é possível escrever a magnetização como:

$$\vec{M} = \frac{C}{T-\theta}\vec{H}_0\tag{2.112}$$

A equação acima é conhecida como Lei de Curie-Weiss. Veja que se $\theta \rightarrow 0$ (ou seja, não existem interações tal que $J = 0$), a Lei de Curie-Weiss se torna a Lei de Curie tradicional.

2.2.5 Ondas de Spin

Dado um sistema magnético em seu estado fundamental, com o aumento da temperatura os momentos magnéticos do sistema começam a sofrer excitações térmicas e saem do estado de completo ordenamento. Em um estudo mais criterioso, usando teoria de muitos corpos, é possível ver que estas excitações são quantizadas e agem como partículas bosônicas denominadas magnons. A estas excitações também dá-se o nome de “ondas de spin”.

Transformação de Holstein-Primakoff

Antes de estudar as propriedades térmicas de um sistema magnético, é importante a escolha do método de análise do problema. No caso de ondas de spin, a linguagem de segunda-quantização é muito interessante, pois esta facilita a obtenção de grandezas macroscópicas como energia e magnetização do sistema. Para recorrer a esta linguagem é necessário representar os operadores de spin usando a transformação de Holstein-Primakoff que será detalhada abaixo.

Como as ondas de spin representam excitações em materiais magnéticos, é conveniente trocar a base de representação dos operadores de spin - ao invés de usar os autovalores m do operador \hat{S}_z , utilizam-se os autovalores do operador $\hat{\delta} \equiv S - \hat{S}_z$ que mede o desvio do spin do alinhamento total onde $m = S$. Veja que, dado um autovalor δ , é possível relacioná-lo univocamente com o autovalor $m = S - \delta$. Com isto, as duas bases de representações são equivalentes. Relembrando das propriedades dos operadores de spin na base $\{|m\rangle\}$ [11]:

$$S_+|m\rangle = \sqrt{(S-m)(S+m+1)}|m+1\rangle \quad (2.113)$$

$$S_-|m\rangle = \sqrt{(S+m)(S-m+1)}|m-1\rangle \quad (2.114)$$

$$S_z|m\rangle = m|m\rangle \quad (2.115)$$

Utilizando as relações acima para a nova base $\{|\delta\rangle\}$:

$$S_+|\delta\rangle = \sqrt{2S(1 - \frac{\delta-1}{2S})}\sqrt{\delta}|\delta-1\rangle \quad (2.116)$$

$$S_-|\delta\rangle = \sqrt{2S(1 - \frac{\delta}{2S})}\sqrt{\delta+1}|\delta+1\rangle \quad (2.117)$$

$$S_z|\delta\rangle = (S-\delta)|\delta\rangle \quad (2.118)$$

O interesse de usar esta nova base de representações está em utilizar a segunda-quantização para representar a criação e a destruição destas excitações magnéticas em um dado sistema. Pelas relações acima, estas excitações se comportam como partículas bosônicas e isto faz com que seja útil definir operadores de criação e destruição destas excitações da seguinte forma:

$$a|\delta\rangle = \sqrt{\delta}|\delta-1\rangle \quad (2.119)$$

$$a^\dagger|\delta\rangle = \sqrt{\delta+1}|\delta+1\rangle \quad (2.120)$$

$$a^\dagger a|\delta\rangle = \delta|\delta\rangle \quad (2.121)$$

Portanto, é possível reescrever os operadores de spin:

$$S_+ = \sqrt{2S\left(1 - \frac{a^\dagger a}{2S}\right)}a \equiv \sqrt{2S}f(S)a \quad (2.122)$$

$$S_- = a^\dagger \sqrt{2S\left(1 - \frac{a^\dagger a}{2S}\right)} \equiv \sqrt{2S}a^\dagger f(S) \quad (2.123)$$

$$S_z = (S - a^\dagger a) \quad (2.124)$$

As igualdades acima são conhecidas como *transformação de Holstein-Primakoff* [22]. Alguns pontos devem ser notados: a transformação acima converte um sistema de spins em um sistema de partículas bosônicas que surgem devido aos “spin-flips” do sistema; também é interessante notar que estas excitações não devem existir no estado fundamental fazendo com que o potencial químico deste sistema de *quasipartículas* seja nulo ($\mu = 0$).

As ondas de spin (ou magnons, em referência ao sistema de quasipartículas) surgem no limite diluído destas excitações (gás diluído de bósons), onde os “spin-flips” não ocorrem entre spins vizinhos e isto faz com que o sistema de magnons seja não interagente. Nesta aproximação, o número médio de “spin-flips” que um dado momento magnético realiza é muito menor que o seu valor máximo, isto é, $\langle a^\dagger a \rangle \ll S$. Fisicamente, este limite é atingido no caso em que $T \ll T_O$, onde T_O é a temperatura de transição da fase de ordenamento magnético para a fase paramagnética. Neste limite, a função $f(S) \approx 1$ em primeira ordem. Termos de ordens superiores faz com que surjam interações entre os magnons, que estão além do escopo deste trabalho.

Ondas de spin para sistemas ferromagnéticos

O Hamiltoniano de interesse é o Hamiltoniano (2.42) descrito na subseção anterior. Acrescentando a possibilidade de aplicação de um campo magnético externo, o Hamiltoniano utilizado é:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}^i \cdot \vec{S}^j - g\mu_B H \sum_i \hat{S}_z^i \quad (2.125)$$

onde o sinal de menos é utilizado para explicitar o caráter ferromagnético do sistema (isto é, $J > 0$).

Usando a transformação de Holstein-Primakoff em (2.122), (2.123) e (2.124), é possível reescrever a equação acima na forma:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_z^i S_z^j + \frac{1}{2}(S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j)) - g\mu_B H \sum_i S_z^i \\
&= -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S - a_i^\dagger a_i)(S - a_j^\dagger a_j) \\
&\quad + \frac{1}{2}(2S f_i(S) a_i a_j^\dagger f_j(S) + 2S a_i^\dagger f_i(S) f_j(S) a_j) \\
&\quad - g\mu_B H \sum_i (S - a_i^\dagger a_i) \\
&\approx -\frac{JNZS^2}{2} + 2JZS \sum_i a_i^\dagger a_i - JS \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j) \\
&\quad - g\mu_B HNS + g\mu_B H \sum_i a_i^\dagger a_i
\end{aligned} \tag{2.126}$$

onde Z é o número de primeiros vizinhos (conhecido como número de coordenação). O resultado final é obtido na aproximação de magnons livres (onde $f_{i,j}(S) \approx 1$), em que aparecem somente termos quadráticos. Para facilitar o estudo deste Hamiltoniano, é interessante trocar a representação de posição e ir para a representação de momentos, realizando uma transformação de Fourier, tal que:

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}}^\dagger \tag{2.127}$$

e a soma em \vec{k} é restrita na zona de Brillouin. É fácil ver que isto irá desacoplar os diferentes sítios do sistema. Veja que:

$$\begin{aligned}
\sum_i a_i^\dagger a_i &= \sum_{i, \vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{N} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}'} \\
&= \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}'} \\
&= \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}}
\end{aligned} \tag{2.128}$$

E também que:

$$\begin{aligned}
\sum_{\langle i,j \rangle} a_i a_j^\dagger &= \sum_{i, \vec{\delta}, \vec{k}, \vec{k}'} \frac{1}{N} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{R}_i + \vec{\delta})} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}^\dagger \\
&= \sum_{\vec{\delta}, \vec{k}, \vec{k}'} \left(\sum_i \frac{1}{N} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \right) e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}^\dagger \\
&= \sum_{\vec{\delta}, \vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\delta}} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}^\dagger \\
&= \sum_{\vec{\delta}, \vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger \\
&\equiv Z \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger
\end{aligned} \tag{2.129}$$

onde $\vec{\delta}$ é o vetor que conecta um sítio da rede aos seus primeiros vizinhos.

Usando a última equação em (2.126), chega-se que:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -\frac{JNZS^2}{2} - g\mu_B HNS + \sum_{\vec{k}} (2JZS + g\mu_B H - 2JSZ\gamma_{\vec{k}}) a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \\
&\equiv E_0 + \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}}
\end{aligned} \tag{2.130}$$

onde $E_0 = -\frac{JNZS^2}{2} - g\mu_B HNS$ é a energia do estado fundamental (sem a presença de magnons) e $\epsilon(\vec{k}) = 2JZS(1 - \gamma_{\vec{k}}) + g\mu_B H$ é a energia de um único magnon de momento \vec{k} .

É possível, usando os resultados acima, calcular 2 grandezas importantes de sistemas magnéticos: a magnetização em função da temperatura (que diminui conforme aumentasse a excitação de magnons) e o calor específico. Obviamente, o comportamento obtido usando este formalismo vale somente no regime de baixas temperaturas. Lembrando que magnons devem respeitar a distribuição de Bose-Einstein, a magnetização do sistema em função da temperatura é:

$$\begin{aligned}
M(T) &= M(0) - \frac{g\mu_B}{V} \sum_i \langle a_i^\dagger a_i \rangle \\
&= \frac{g\mu_B NS}{V} - \frac{g\mu_B}{V} \sum_{\vec{k}} \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle \\
&= \frac{g\mu_B NS}{V} - \frac{g\mu_B}{8\pi^3} \int d^3k \frac{1}{e^{\beta\epsilon(\vec{k})} - 1}
\end{aligned} \tag{2.131}$$

Para facilitar o cálculo acima, serão feitas algumas aproximações para campo externo nulo. Verificando atentamente a equação acima, no limite de baixas temperaturas (onde $\beta \rightarrow \infty$) a maior contribuição virá de termos onde $\epsilon(\vec{k}) \rightarrow 0$. Para isto acontecer, é necessário que $k \sim 0$. Em sistemas em que para um dado sítio existem 2 vizinhos opostos (sistemas cúbicos, tetragonais e ortorrômnicos, por exemplo), vê-se que:

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{\delta}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{\delta}) = 1 + \frac{1}{Z} \sum_{\vec{\delta}} \frac{(i\vec{k} \cdot \vec{\delta})^2}{2} + o(k^4) \tag{2.132}$$

Com isto:

$$\epsilon(\vec{k}) = Gk^2 \tag{2.133}$$

onde G é conhecido como *rigidez de spin*. Usando este resultado de energia na equação (2.131) chega-se que:

$$\begin{aligned}
M(T) &= \frac{g\mu_B NS}{V} - \frac{g\mu_B}{2\pi^2} \int k^2 dk \frac{1}{e^{\beta Gk^2} - 1} \\
&= \frac{g\mu_B NS}{V} - \frac{g\mu_B}{2\pi^2} \left(\int dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} \right) \frac{(\beta G)^{-3/2}}{2}
\end{aligned} \tag{2.134}$$

usando $x = \beta Gk^2$. Isto mostra que:

$$\Delta M(T) = M(0) - M(T) \sim T^{3/2} \tag{2.135}$$

O comportamento do desvio de magnetização dado acima é conhecido como *Lei de Bloch*.

O calor específico pode ser calculado de maneira análoga, já que:

$$E = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle \quad (2.136)$$

onde é desprezada a energia do estado fundamental.

Usando o mesmo procedimento acima, mostra-se que:

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \sim T^{3/2} \quad (2.137)$$

Ondas de spin para sistemas antiferromagnéticos

Para o caso antiferromagnético, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}^{i,A} \cdot \vec{S}^{j,B} - g\mu_B H_a \left(\sum_i S_z^{i,A} - \sum_j S_z^{j,B} \right) \\ & - g\mu_B H \left(\sum_i S_z^{i,A} + \sum_j S_z^{j,B} \right) \end{aligned} \quad (2.138)$$

Na equação acima, o sistema antiferromagnético é separado em duas subredes magnéticas A e B, onde os momentos estão alinhados em um mesmo sentido dentro de uma mesma subrede mas em sentidos opostos se forem diferentes (isto ocorre no estado fundamental onde não existem excitações térmicas). Além do campo externo \vec{H} , acrescenta-se um campo local de anisotropia \vec{H}_a de modo que este seja sempre paralelo com qualquer momento magnético da rede.

A principal diferença do caso antiferromagnético para o caso anterior é o fato de se ter 2 diferentes subredes magnéticas: são necessários dois conjuntos de operadores de spin para cada subrede, pois, por exemplo, a ação do operador S_+ na subrede de spin up é de destruir uma excitação de “spin-flip” mas na subrede de spin down este operador cria uma excitação de “spin-flip”. De fato, os dois conjuntos de operadores podem ser escritos como:

$$\hat{S}_+^A = \sqrt{2S}f^A(S)a \quad (2.139)$$

$$\hat{S}_-^A = \sqrt{2S}a^\dagger f^A(S) \quad (2.140)$$

$$\hat{S}_z^A = (S - a^\dagger a) \quad (2.141)$$

$$\hat{S}_+^B = \sqrt{2S}b^\dagger f^B(S) \quad (2.142)$$

$$\hat{S}_-^B = \sqrt{2S}f^B(S)b \quad (2.143)$$

$$\hat{S}_z^B = (-S + b^\dagger b) \quad (2.144)$$

Ao realizar a troca dos operadores acima no Hamiltoniano da equação (2.138) e passando para o espaço de momentos via transformação de Fourier, tem-se que:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -NJZS^2 - 2g\mu_B NSH_a + (JZS + g\mu_B(H_a + H)) \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \\ & + (JZS + g\mu_B(H_a - H)) \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}} + JZS \sum_{\vec{k}} (\gamma_{\vec{k}} a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + \gamma_{\vec{k}}^* a_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger) \end{aligned} \quad (2.145)$$

onde $\gamma_{\vec{k}}$ é o mesmo definido no caso ferromagnético. A soma nos vetores \vec{k} é restrita a **zona de Brillouin da subrede magnética** e não da rede completa (aqui foi suposto que a rede completa apresenta $2N$ momentos magnéticos, N momentos para cada). Assim, como a subrede magnética tem um parâmetro de rede duas vezes maior que a rede completa, a zona de Brillouin da subrede é metade da zona da rede completa.

É interessante notar que a equação acima apresenta somente termos quadráticos mas não é diagonal - o último termo acopla os magnons das diferentes subredes magnéticas. Neste ponto, Holstein e Primakoff introduziram uma transformação canônica nos operadores de maneira a tentar diagonalizar o Hamiltoniano acima, em clara conexão com a transformação usada por Bogoliubov no problema de superfluidez e supercondutividade [23]. A idéia é supor uma transformação da forma:

$$\alpha_{\vec{k}} = u_{\vec{k}} a_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger \quad (2.146)$$

$$\beta_{\vec{k}}^\dagger = u_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^\dagger - v_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \quad (2.147)$$

onde aqui supõe-se que o material tem simetria de inversão tal que $\gamma_{\vec{k}} = \gamma_{-\vec{k}}$. Para a transformação ser canônica, os novos operadores devem respeitar as regras de comutação dos operadores bosônicos. Dessa forma, a condição necessária é:

$$u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 = 1 \quad (2.148)$$

Assim, é possível parametrizar $u_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ usando um parâmetro $\theta_{\vec{k}}$ tal que:

$$u_{\vec{k}} = \cosh\theta_{\vec{k}} \quad (2.149)$$

$$v_{\vec{k}} = \sinh\theta_{\vec{k}} \quad (2.150)$$

que respeita sempre a condição anterior. Fazendo a troca no Hamiltoniano da equação (2.145):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -JNZS^2 - 2g\mu_B NSH_a + 2(JSZ + g\mu_B H_a) \sum_{\vec{k}} \sinh^2\theta_{\vec{k}} + JSZ \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}} \sinh 2\theta_{\vec{k}} \\ & + \sum_{\vec{k}} ((JSZ + g\mu_B H_a) \cosh 2\theta_{\vec{k}} + JSZ \gamma_{\vec{k}} \sinh 2\theta_{\vec{k}} + g\mu_B H) \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} \\ & + \sum_{\vec{k}} ((JSZ + g\mu_B H_a) \cosh 2\theta_{\vec{k}} + JSZ \gamma_{\vec{k}} \sinh 2\theta_{\vec{k}} - g\mu_B H) \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \\ & + \sum_{\vec{k}} ((JSZ + g\mu_B H_a) \sinh 2\theta_{\vec{k}} + JSZ \gamma_{\vec{k}} \cosh 2\theta_{\vec{k}}) (\alpha_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}^\dagger + \beta_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (2.151)$$

Assim, para tornar o Hamiltoniano acima diagonal a última linha deve ser nula. Isto leva a condição de que:

$$\tanh 2\theta_{\vec{k}} = \frac{-\gamma_{\vec{k}}}{1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ}} \quad (2.152)$$

Usando esta condição no Hamiltoniano (2.151) chega-se que:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -JNZS(S+1) - g\mu_B NH_a(2S+1) + JSZ \sum_{\vec{k}} \left(\left(1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ}\right)^2 - \gamma_{\vec{k}}^2 \right)^{1/2} \\ & + JSZ \sum_{\vec{k}} \left(\left(\left(1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ}\right)^2 - \gamma_{\vec{k}}^2 \right)^{1/2} - g\mu_B H \right) \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} \\ & + JSZ \sum_{\vec{k}} \left(\left(\left(1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ}\right)^2 - \gamma_{\vec{k}}^2 \right)^{1/2} + g\mu_B H \right) \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}} \\ \equiv & E_0 + \sum_{\vec{k}} (\epsilon_{\uparrow}(\vec{k}) \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} + \epsilon_{\downarrow}(\vec{k}) \beta_{\vec{k}}^\dagger \beta_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (2.153)$$

onde

$$\epsilon_{\uparrow}(\vec{k}) = \left(\left(1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ} \right)^2 - \gamma_{\vec{k}}^2 \right)^{1/2} - g\mu_B H \quad (2.154)$$

é a energia dos magnons gerados com spin paralelo ao campo externo e

$$\epsilon_{\downarrow}(\vec{k}) = \left(\left(1 + \frac{g\mu_B H_a}{JSZ} \right)^2 - \gamma_{\vec{k}}^2 \right)^{1/2} + g\mu_B H \quad (2.155)$$

é a energia dos magnons com spin antiparalelo. Veja que isto não quer dizer que são magnons das duas diferentes subredes, pois a transformação de Bogoliubov das equações (2.146) e (2.147) combina linearmente os magnons das diferentes subredes.

Também é possível buscar o comportamento da magnetização (de uma subrede) e do calor específico em função da temperatura, analogamente ao caso ferromagnético. Com isto, para campo externo nulo, deve-se ter:

$$\Delta M(T) \sim T^2 \quad (2.156)$$

$$c_V \sim T^3 \quad (2.157)$$

observando que para $k \sim 0 \rightarrow \epsilon_{\uparrow}(\vec{k}) = \epsilon_{\downarrow}(\vec{k}) = G'k$.

2.2.6 Domínios magnéticos

Veja que a temperatura crítica de uma barra de ferro (a temperatura acima da qual o sistema passa da fase ferromagnética para paramagnética) é superior a 1000 K. Porém, as amostras de ferro do cotidiano parecem estar não magnetizadas, mas este mesmo pedaço é atraído quando há aplicação de um campo magnético mais fortemente que uma substância paramagnética. Para explicar este fenômeno é necessário considerar a chamada interação dipolar magnética entre os spins. Embora seja mais fraca que a interação de troca (em torno de 10^{-4} meV contra os usuais 1 meV do acoplamento de troca [24]), o seu alcance é maior (enquanto a interação de troca cai exponencialmente, o acoplamento dipolar cai com o inverso do cubo da distância [24]). Por isso, a configuração magnética de uma amostra macroscópica pode ser mais complicada pois a interação dipolar passa a ser considerável.

Em particular, uma configuração uniformemente magnetizada (como um sistema ferromagnético) é extremamente dispendioso quanto a energia dipolar magnética. Para esta energia ser diminuída, pode-se dividir a amostra em domínios uniformes de tamanho macroscópico, em que os vetores de magnetização total podem apontar para qualquer

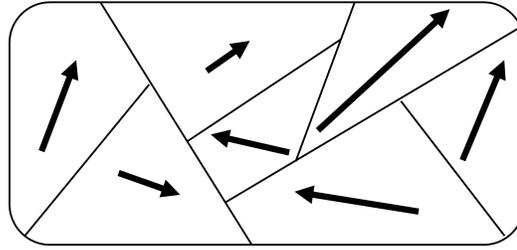


Figura 2.7: Material magnético macroscópico onde a energia dipolar é diminuída pela quebra em diferentes domínios de ordenamento magnético.

direção como na figura (2.7). Claramente, esta subdivisão aumenta a energia de troca para os spins próximos a fronteira do domínio. Contudo que os domínios não sejam muito pequenos, a formação deles é favorecida do que um sistema uniforme de spins.

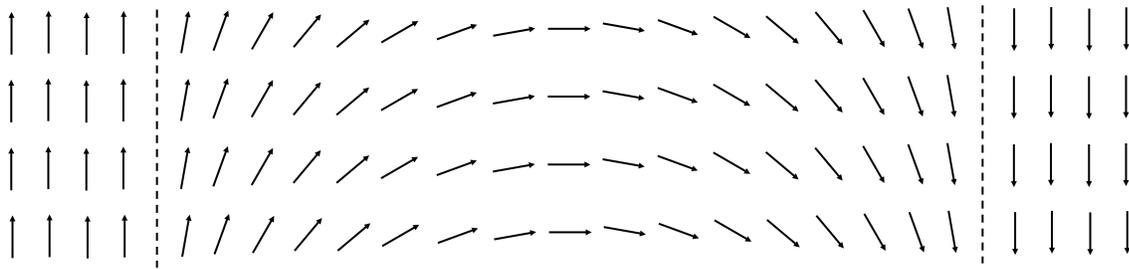


Figura 2.8: Detalhe de uma parede de domínio.

A estrutura da fronteira entre dois domínios (conhecido como parede de domínio ou parede de Bloch) não deve ser abrupta. Para uma barreira abrupta entre dois domínios, o custo de energia de troca é extremamente alto. A energia pode ser diminuída caso a reversão aconteça gradualmente em uma parede da espessura de vários spins, conforme figura (2.8). Veja que para uma inversão abrupta, o custo por spin da troca é JS^2 ; para uma parede com a espessura de n spins, o custo de energia passa a ser $JS^2 \cos(\pi/n) \approx JS^2(1 - 1/2(\pi/n)^2)$. Assim, a parede não abrupta diminui a energia da parede abrupta em um fator proporcional a $\pi^2/2n^2$.

O fato de existir domínios magnéticos em materiais abaixo da temperatura de transição gera o fenômeno conhecido como histerese, mostrado na figura (). O fenômeno da histerese é extremamente interessante para aplicação em armazenamento de dados, pois gera um sistema com 2 estados de magnetização de saturação ($+M_S$ e $-M_S$) que podem ser interpretados como os binários 0 e 1.

2.3 Materiais Ferroelétricos

2.3.1 Definições e conceitos básicos

Dependendo da sua simetria, os cristais são classificados em 7 sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Esses sistemas são subdivididos também em grupos pontuais de simetria de acordo com a simetria de um ponto do sistema (ver apêndice (A)). Dos 32 grupos pontuais cristalinos, 11 deles possuem um centro de simetria. Assim, se uma pressão é aplicada num destes cristais, o pequeno movimento das cargas será simetricamente distribuído em torno do centro de simetria de modo a compensar todos os movimentos. A aplicação de um campo elétrico irá produzir uma deformação, mas esta deformação não é alterada com a orientação reversa do campo, isto é, o efeito é quadrático. Esta propriedade do cristal é chamada de eletrostrição e ocorre naturalmente em todas as substâncias e não somente nos 11 grupos pontuais citados acima.

Das 21 classes restantes, exceto uma não exhibe polarização elétrica quando submetida a uma pressão. Neste caso, para as 20 classes restantes, além da eletrostrição, existe uma dependência linear com o campo elétrico na deformação, causando uma resposta reversa com a inversão do campo. Este fenômeno é chamado de piezoelectricidade. Destas 20, 10 são caracterizadas pelo fato apresentarem um único eixo polar (ver apêndice (A)). Tais cristais irão apresentar uma polarização espontânea (ou momento elétrico).

Para um cristal ser chamado de ferroelétrico, o mesmo deve apresentar dois ou mais estados orientados na ausência de campo elétrico e pode ser alterado de um estado para o outro com a aplicação de campo. Os dois estados de orientação são idênticos (ou enantiomorfos) diferindo somente no vetor polarização na ausência de campo. É possível caracterizar o material ferroelétrico por uma fase de simetria mais alta (compatível com a estrutura ferroelétrica) e acrescentar pequenas perturbações na estrutura. A esta fase de maior simetria dá-se o nome de fase protótipo. Para a grande maioria dos cristais ferroelétricos, a fase protótipo é o limite de altas temperaturas do sistema, onde se torna paraelétrico (em analogia com um sistema paramagnético). É importante destacar que os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos materiais ferrodistorcivos (aqueles em que há uma distorção de elementos com ou sem carga resultante).

Nas subseções seguintes, será estudado um Hamiltoniano simplificado de um sistema ferroelétrico para entender o fenômeno de maneira qualitativa. Será utilizada também a teoria estatística de campo médio, seguindo a referência [25]

2.3.2 Hamiltoniano do problema

O modelo básico de um Hamiltoniano que descreve a transição de fase estrutural (e ferroelétricos em particular) usa o fato de que essa transição acontece devido ao rearranjo de alguns átomos da célula unitária, enquanto outros permanecem não perturbados. Assim, um modelo básico irá utilizar as coordenadas destes átomos perturbados e usar os outros como um banho térmico.

Um Hamiltoniano básico que descreve um sólido é escrito na forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{electron} + \mathcal{H}_{electron-ion} \quad (2.158)$$

O primeiro termo do lado direito descreve os íons do sistema que interagem através de um potencial que depende somente das posições iônicas $\vec{R}_i, \vec{R}_j, \dots$. O segundo termo representa o movimento dos elétrons da valência e o último termo representa a interação dos elétrons da valência com os núcleos dos íons. É bem estabelecido que o movimento eletrônico e iônico podem ser separados (aproximação Born-Oppenheimer, ver [24]). Nesta aproximação, entende-se que os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos e, por isso, os estados eletrônicos são dependentes somente das posições iônicas. Isto permite reescrever o termo $\mathcal{H}_{electron-ion}$ como uma contribuição de energia potencial $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$ no Hamiltoniano do movimento iônico \mathcal{H}_{ion} . Dessa forma:

$$\mathcal{H}_{ion}^{eff} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) + E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (2.159)$$

onde o primeiro e o segundo termo são a energia cinética e potencial exclusivamente dos íons, e o terceiro termo é acréscimo da energia de interação com os elétrons. A segunda aproximação utilizada é assumir que o termo E independe da configuração eletrônica. Desta maneira, os dois potenciais U e E podem ser somados em um único potencial efetivo V e chega-se que o Hamiltoniano do problema é da forma:

$$\mathcal{H}_{ion}^{eff} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (2.160)$$

É importante ressaltar que, embora o potencial V seja um potencial iônico efetivo que depende somente das posições iônicas, este é a soma de duas contribuições onde uma delas tem origem eletrônica. Assim, o Hamiltoniano acima não descreve o movimento de íons

rígidos mas inclui o movimento relativo do núcleo rígido mais os elétrons da valência.

A parte não cinética do Hamiltoniano da equação (2.160) é melhor descrito se for utilizado vetores de deslocamento \vec{q}_{lb} do íon b na célula unitária l em uma referencial fixo. O referencial fixo utilizado é a fase protótipo do ferroelétrico. Dessa forma, podem ser definidos momentos de modo local generalizados π_l e deslocamentos de modo local generalizados ϵ_l a partir dos momentos e deslocamentos de íon local \vec{p}_{lb} e \vec{q}_{lb} através das equações:

$$\vec{p}_{lb} = m_b \vec{u}_{lb} \pi_l \Rightarrow \pi_l = \sum_b \vec{u}_{lb} \cdot \vec{p}_{lb} \quad (2.161)$$

$$\vec{q}_{lb} = \vec{u}_{lb} \epsilon_l \Rightarrow \epsilon_l = \sum_b m_b \vec{u}_{lb} \cdot \vec{q}_{lb} \quad (2.162)$$

onde a soma em b indica a soma em todos os íons da célula unitária l , m_b é a massa do íon b e o vetor $m_b^{1/2} \vec{u}_{lb}$ é a componente b do autovalores locais normalizado tais que:

$$\sum_b m_b \vec{u}_{lb} \cdot \vec{u}_{lb} = 1 \quad (2.163)$$

Assim, ϵ_l é uma grandeza escalar que caracteriza a transição de fase. Portanto, o Hamiltoniano da equação (2.160) pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{ion}^{eff} = \frac{1}{2} \sum_l \pi_l^2 + V(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N) \quad (2.164)$$

onde N é o número de células unitárias

O potencial $V(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N)$ pode ser decomposta em uma soma de contribuições de uma única célula unitária $V(\epsilon_l)$ e uma parte de interações entre as células. Será suposto que a interação é bilinear entre 2 células na forma $v_{ll'} \epsilon_l \epsilon_{l'}$. Embora uma generalização mais complexa seja também interessante, muitas informações importantes dos materiais ferroelétricos podem ser retiradas nesse formalismo bilinear. Finalmente, o Hamiltoniano simplificado de um sistema ferroelétrico é escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{ion}^{eff} = \sum_l \left[\frac{1}{2} \pi_l^2 + V(\epsilon_l) \right] - \frac{1}{2} \sum_{l,l'} v_{ll'} \epsilon_l \epsilon_{l'} \quad (2.165)$$

2.3.3 Teoria de Campo Médio

Teoria Estática

De maneira a obter uma descrição do fenômeno da transição de fase ferroelétrica, a teoria de campo médio é suficiente e informativa. Nesta aproximação, será considerada uma célula unitária representativa l , com coordenadas de modo local π_l e ϵ_l que irão descrever a transição de fase de interesse, e as demais células unitárias serão substituídas por médias térmicas. Ou seja, para todo $l' \neq l$, os operadores $\epsilon_{l'}$ serão substituídos por $\langle \epsilon_{l'} \rangle$ (que é determinado de maneira autoconsistente). Assim, o Hamiltoniano da equação (2.165) para a célula unitária l é:

$$\mathcal{H}_l = \frac{1}{2}\pi_l^2 + V(\epsilon_l) - E\epsilon_l - \sum_{l'} v_{ll'}\epsilon_l\langle \epsilon_{l'} \rangle \quad (2.166)$$

onde foi acrescentada a possibilidade da aplicação de um campo elétrico estático E an direção da deformação.

O Hamiltoniano acima é conhecido como aproximação de campo médio estática. Isto torna o problema de muitos corpos anterior em um *ensemble* de osciladores isolados cercados por um banho térmico. Assim, resultados conhecidos da Física Estatística (como podem ser vistos em [16]) para médias térmicas podem ser utilizados. Uma grandeza de particular interesse é a média do deslocamento estático $\langle \epsilon_l \rangle$ que representa o parâmetro de ordem do sistema. Na teoria quântica, mesmo a aproximação de campo médio estática é muito difícil de ser obtida quantitativamente para um potencial $V(\epsilon_l)$ já que requiere uma solução quântica em um potencial arbitrário. Dessa maneira, as aproximações são sempre feitas de maneira clássica, de modo que:

$$\langle \epsilon \rangle_E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_l \text{Exp}(-W_l/kT) d\epsilon_l}{\int_{-\infty}^{+\infty} \text{Exp}(-W_l/kT) d\epsilon_l} \quad (2.167)$$

onde $\langle \epsilon \rangle_E$ é a média de deslocamento para um dado campo aplicado E (o subíndice l pode ser removido pois a média independe da célula utilizada) e

$$W_l = V(\epsilon_l) - E\epsilon_l - v(0)\epsilon_l\langle \epsilon \rangle_E \quad (2.168)$$

$$v(0) \equiv \sum_{l'} v_{ll'} \quad (2.169)$$

As integrais acima podem ser calculadas numericamente para diferentes formas de potenciais locais. Porém, expandindo as exponenciais em primeira ordem no parâmetro $\langle \epsilon \rangle_E$ com $E = 0$ é possível estudar o limite de $\langle \epsilon \rangle_0 \rightarrow 0$ na transição de fase $T = T_C$. É possível ver que:

$$kT_C = v(0)\langle \epsilon^2 \rangle \quad (2.170)$$

Isto mostra que, se não existir interações entre as células vizinhas, não deve haver transição de fase ferrodistorciva, o que é intuitivo.

De maneira análoga ao caso ferromagnético, a susceptibilidade estática $\chi(0)$ é da forma de Curie-Weiss tal que:

$$\frac{1}{\chi(0)} = \beta(T - T_C) \quad T > T_C \quad (2.171)$$

$$\frac{1}{\chi(0)} = 2\beta(T - T_C) \quad T < T_C \quad (2.172)$$

$$(2.173)$$

O fator 2 entre a fase paraelétrica e ferroelétrica é familiar da teoria termodinâmica dos ferroelétricos [25].

Teoria Dinâmica

É interessante discutir também a dinâmica da transição de fase usando também a teoria de campo médio através da aplicação de um campo externo dependente do tempo. Para iniciar o estudo, as interações entre as células unitárias serão desligadas (isto é, $v_{ll'} = 0$). Seja então um campo aplicado da forma:

$$E_l(t) = E + \delta E_l e^{i\omega t} \quad (2.174)$$

Tratando o resto do cristal como um banho térmico para a coordenada ϵ_l , deve-se ter:

$$\epsilon_l(t) = \langle \epsilon_l(t) \rangle + \Delta \epsilon_l(t) \quad (2.175)$$

$$\langle \epsilon_l(t) \rangle = \langle \epsilon \rangle_E + \delta \langle \epsilon_l \rangle e^{-i\omega t} \quad (2.176)$$

A média do *ensemble* $\langle \epsilon_l(t) \rangle$ é formada pela média estática $\langle \epsilon \rangle_E$ e uma parte de resposta linear $\delta \langle \epsilon_l \rangle$ (ordens superiores foram desprezadas). Além disso, para a resposta $\epsilon_l(t)$ total foi considerado uma parte de flutuações em torno do estado de equilíbrio $\Delta \epsilon_l(t)$.

A parte estática é obtida a partir do cálculo de equilíbrio e, em geral, é uma função não linear do campo E . No limite de $E \rightarrow 0$, a solução estática pode ser escrita na forma:

$$\langle \epsilon \rangle_E = \langle \epsilon \rangle_0 + E \chi_S(0) \quad (2.177)$$

onde $\chi_S(0)$ é a susceptibilidade estática (o subíndice S denota a resposta de uma única célula).

Para obter a resposta linear $\delta \langle \epsilon_l \rangle$ devido ao termo oscilatório, seja um poço de potencial quadrático (oscilador harmônico) acrescido de um termo de *damping* Γ . Com isto, a equação diferencial para $\epsilon_l(t)$ deve ser da forma:

$$\frac{d^2 \epsilon_l}{dt^2} + \Gamma \frac{d \epsilon_l}{dt} + \Omega_S^2 \epsilon_l = \Omega_S^2 \chi_S(0) E_l(t) + \langle \epsilon \rangle_0 \quad (2.178)$$

Substituindo as equações (2.174) e (2.176), desprezando a parte de flutuações, na equação diferencial acima chega-se que:

$$-\omega^2 \delta \langle \epsilon_l \rangle + i\omega \Gamma \delta \langle \epsilon_l \rangle + \Omega_S^2 \delta \langle \epsilon_l \rangle = \Omega_S^2 \chi_S(0) \delta E_l \quad (2.179)$$

para a parte dinâmica. A parte estática leva a solução já obtida (2.177). Seja a susceptibilidade generalizada $\chi_S(\omega)$ tal que seja igual a razão $\delta \langle \epsilon_l \rangle / \delta E_l$. Pela equação acima, mostra-se que:

$$\chi_S(\omega) = \chi_S(0) \frac{\Omega_S^2}{\Omega_S^2 + i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (2.180)$$

Com os resultados acima, as interações entre as células podem ser “ligadas”. A maneira de se acrescentar a interação entre as células também é utilizando um campo médio dinâmico tal que o campo aplicado (2.174) se torne um campo efetivo da forma:

$$E_l^{eff}(t) = E + \delta E_l e^{i\omega t} + \sum_{l'} v_{ll'} \langle \epsilon_{l'}(t) \rangle \quad (2.181)$$

Utilizando a equação (2.176), é possível escrever o campo efetivo acima na forma:

$$E_l^{eff}(t) = E^{eff} + \delta E_l^{eff} e^{i\omega t} \Rightarrow \begin{cases} E^{eff} & = v(0)\langle\epsilon\rangle_E + E \\ \delta E_l^{eff} & = \sum_{l'} v_{ll'} \delta\langle\epsilon_{l'}\rangle + \delta E_l \end{cases} \quad (2.182)$$

Dessa forma, usando teoria de resposta linear, é fácil mostrar que:

$$\delta\langle\epsilon_l\rangle = \chi_S(\omega) \left(\delta E_l + \sum_{l'} v_{ll'} \delta\langle\epsilon_{l'}\rangle \right) \quad (2.183)$$

Para desacoplar os diferentes sítios da rede, utiliza-se a transformação de Fourier de modo que:

$$\delta\langle\epsilon_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \delta\langle\epsilon(\vec{q})\rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{l}} \quad (2.184)$$

$$\delta E_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \delta E(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{l}} \quad (2.185)$$

$$v(\vec{q}) = \sum_{l'} v_{ll'} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')} \quad (2.186)$$

Com isso, a equação (2.183) fica:

$$\delta\langle\epsilon(\vec{q})\rangle = \chi_S(\omega) (\delta E(\vec{q}) + v(\vec{q})\delta\langle\epsilon(\vec{q})\rangle)$$

$$\chi_S \delta E(\vec{q}) = \delta\langle\epsilon(\vec{q})\rangle (1 - v(\vec{q})\chi_S(\omega))$$

$$\frac{\delta\langle\epsilon(\vec{q})\rangle}{\delta E(\vec{q})} \equiv \chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_S(\omega)}{1 - v(\vec{q})\chi_S(\omega)} \quad (2.187)$$

Percebe-se, portanto, a possibilidade de uma instabilidade elétrica. Para sistemas em equilíbrio termodinâmico a instabilidade ocorre (caso ela ocorra) em $\omega = 0$ e a divergência da resposta coletiva deve ser tal que:

$$v(\vec{q})\chi_S(0) = 1 \quad (2.188)$$

A instabilidade ocorre, então, no modo $\vec{q} = \vec{q}_0$ tal que $v(\vec{q})$ é máximo. Caso $\vec{q}_0 = 0$, o sistema é ferrodistorcivo. Caso $\vec{q}_0 = \frac{1}{2}\vec{K}$, onde \vec{K} é um vetor da rede recíproca, o sistema tem ordenamento antiferrodistorcivo. Para um \vec{q}_0 geral, a estrutura pode apresentar um modo de ordenamento mais complicado.

Já as frequências dos modos normais são os pólos da susceptibilidade dinâmica (2.187), como pode ser visto em qualquer livro de teoria de muitos corpos [26]. Com isso, os modos normais devem respeitar a equação $v(\vec{q})\chi_S(\omega) = 1$.

Outra maneira de obter os modos normais é utilizar o resultado obtido em (2.180) em (2.187) de modo que:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi(\vec{q}, 0)\Omega^2(\vec{q})}{\Omega^2(\vec{q}) + i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (2.189)$$

onde

$$\Omega^2(\vec{q}) = \Omega_S^2(1 - v(\vec{q})\chi_S(0)) \quad (2.190)$$

Veja que a forma da equação (2.189) é análoga a (2.180), onde há somente a substituição da frequência natural de oscilação Ω_S por uma frequência $\Omega(\vec{q})$, que é chamada de frequência renormalizada. Com isso, os pólos da susceptibilidade generalizada são:

$$\omega^\pm(\vec{q}) = \pm \left(\Omega^2(\vec{q}) - \frac{1}{4}\Gamma^2 \right)^{1/2} + \frac{1}{2}i\Gamma \quad (2.191)$$

A equação acima são referentes as quasipartículas geradas no sistema devido ao surgimento de interações (análogo ao caso do líquido de Fermi). Neste caso, estas quasipartículas são interpretadas como os fônons que são gerados no sistema. Veja que no caso da instabilidade, a frequência renormalizada vai a zero, o que implica que $\omega \rightarrow 0$. Este fônon de energia nula faz com que a distorção seja favorável energeticamente e aconteça espontaneamente. A este fônon de energia nula dá-se o nome de *soft mode*.

2.4 Multiferróicos

2.4.1 A incompatibilidade entre magnetismo e ferroeletricidade convencional

Conforme definido no início deste capítulo, um material multiferróico é aquele que deve apresentar a ferroeletricidade e algum tipo de ordenamento magnético. Porém, é notável a existência de poucos materiais que exibem este fenômeno e o assunto já foi abordado em diversos artigos da literatura [1, 2, 3, 4, 27].

Inicialmente, pensava-se que a principal razão para a existência de poucos materiais multiferróicos era uma questão de simetria. Existem somente 13 grupos pontuais magnéticos que permitem a existência de magnetização e polarização espontâneas (ver apêndice A). Isto significa somente uma pequena fração dos grupos pontuais magnéticos existentes. Porém, se o espaço de estudo for restrito a todos materiais que tem como simetria somente estes 13 grupos pontuais, a existência de materiais multiferróicos entre eles ainda é baixa. Assim, a simetria não deve ser o principal fator.

Outro motivo apontado pela literatura seria a necessidade de que o material multiferróico, para exibir polarização espontânea, deve ser isolante. Embora não seja um requisito, a maioria dos materiais ferromagnéticos são metais. Portanto, a falta de multiferróicos poderia ser justificada devido a baixa ocorrência de materiais ferromagnéticos isolantes. Entretanto, os materiais multiferróicos não são necessariamente ferromagnéticos, mas podem exibir outros tipos de ordenamento, como antiferromagnético. Neste caso, o argumento anterior não é mais válido pois a grande maioria dos materiais antiferromagnéticos são isolantes e, ainda assim, nestes materiais, a ocorrência dos multiferróicos é baixa. De fato, este motivo serve somente para explicar a maior ocorrência de multiferróicos antiferromagnéticos do que ferromagnéticos.

Porém, o grande responsável pela existência de poucos materiais multiferróicos está nas condições de existência da ferroeletricidade convencional. A ferroeletricidade convencional é aquela que ocorre nas *perovskites* comuns, que está representada na figura (2.9). Nesta estrutura, o cátion B deslocado (responsável pelo surgimento da polarização) apresenta uma configuração eletrônica d^0 . Como não existem elétrons na camada d gerando momentos magnéticos localizados, não é possível observar qualquer forma de ordenamento magnético. A primeira idéia, portanto, seria substituir este cátion B por outro magneticamente ativo (isto é, com elétrons na camada d). Mas, resultados experimentais e teóricos mostram que a distorção, responsável por remover o centro de simetria, desaparece quando a camada d do cátion B está parcialmente preenchida [3]. Portanto, a ferroeletricidade e a ordem magnética parecem ser fenômenos excludentes.

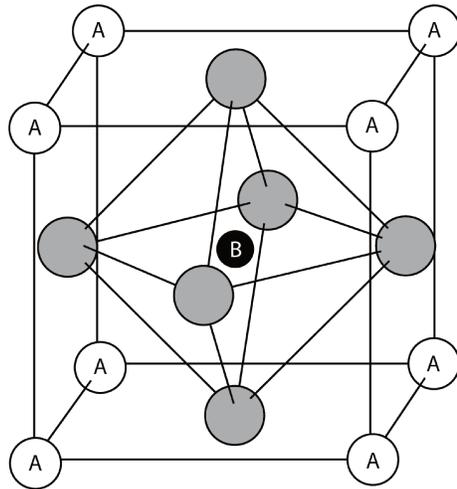


Figura 2.9: Estrutura cúbica da perovskite. O cátion menor B está localizado no centro do octaedro de oxigênio (em cinza). Os cátions maiores A ocupam os cantos da célula unitária.

Uma das suposições é de que os cátions com alguma ocupação na camada d devem promover distorções de Jahn-Teller: uma distorção de primeira ordem que mantém o centro de simetria (por exemplo, por um alongamento do octaedro dos oxigênios ligantes) e uma distorção de segunda ordem que tende a desaparecer com o centro de simetria através do deslocamento do metal de transição central. Como, em geral, o processo de segunda ordem é bem menor que o de primeira ordem, é necessário encontrar metais de transição em que a distorção de Jahn-Teller de primeira ordem não ocorra. E isso só é possível para cátions com a camada d vazia [4].

A idéia mais simples de integrar sistemas ferroelétricos com ordenamento magnético usando as *perovskites* é utilizar duas estruturas funcionais diferentes, isto é, ter um cátion A com valência (ns^2) (como Bi^{3+}) que favorece a estabilidade de estruturas ferroelétricas; ao mesmo tempo, utilizam-se cátions B com camadas d parcialmente preenchidas que dão origem ao magnetismo do material. Este método evita a regra de exclusão citada acima no mesmo sítio. Um exemplo deste caso é o composto $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$, onde o íon Nb^{5+} é ferroelectricamente ativo e o íon Fe^{3+} é um íon magnético [28].

Porém, embora isto crie um material multiferróico, não irá gerar necessariamente

um acoplamento magnetoelétrico muito forte, justamente pelo fato de que a unidade microscópica geradora da ferroeletricidade e magnetismo não são a mesma. Assim, outras alternativas são desejáveis.

2.4.2 Multiferroicidade induzida por ordenamento helicoidal de spin

Existem outras formas de ferroeletricidade que não seguem o mecanismo estudado acima. Estes mecanismos incluem ferroeletricidade gerada por pares isolados de elétrons na camada de valência (que é análogo ao mecanismo anterior de estruturas funcionais diferentes). Existem também estruturas deformadas da *perovskite* original que dão origem a ferroeletricidade chamada de imprópria. Porém, o mecanismo mais interessante para gerar a multiferroicidade acontece com o surgimento de ordenamento helicoidal de spin, que dá origem a uma polarização induzida.

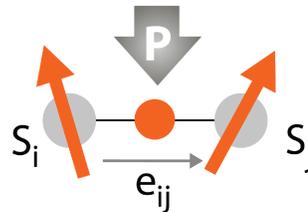


Figura 2.10: Surgimento de polarização espontânea devido a quebra da simetria de inversão. Adaptado de [29]

Quando spins de átomos adjacentes estão inclinados um em relação ao outro, a simetria de reflexão é perdida, resultando na possibilidade de geração de polarização ao longo da direção vertical como na figura (2.10) [30, 31]. Também é demonstrado teoricamente que a sobreposição de funções de onda eletrônicas entre átomos com spins inclinados produzem uma polarização devido ao acoplamento spin-órbita. Em outras palavras, uma corrente de spin corre ao longo dos spins inclinados (em analogia com correntes elétricas produzindo campo magnéticos, as correntes de spin produzem um campo elétrico fictício, ou uma polarização) [29]. O famoso composto Cr_2O_3 (primeiro material descoberto que apresenta efeito magnetoelétrico intrínseco) apresenta um mecanismo de geração de polarização através de correntes de spin.

Quando spins formam uma modulação helicoidal transversal ao longo de uma direção cristalográfica específica, cada par de primeiros vizinhos produz uma polarização local e

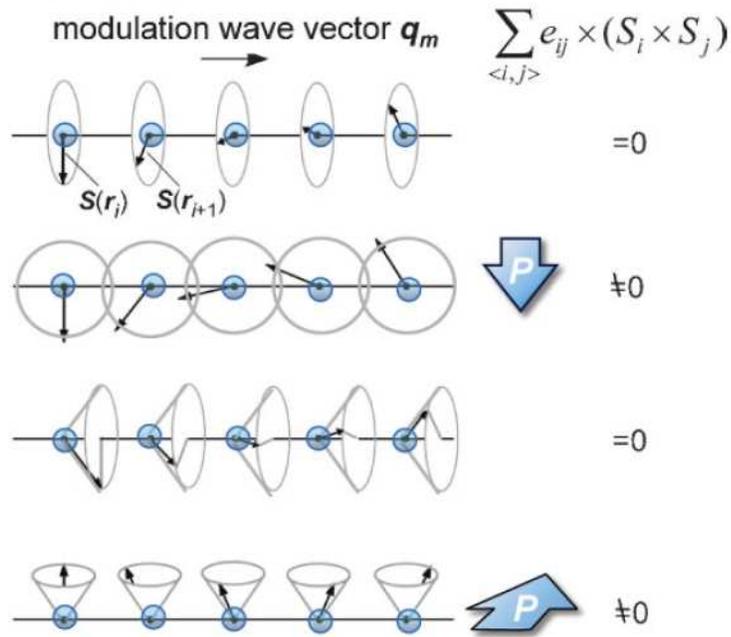


Figura 2.11: Ilustração esquemática de alguns tipos de ordenamento unidimensional de momentos magnéticos. Extraído de [29].

a polarização macroscópica deve ser dada então por:

$$\vec{P} = a \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.192)$$

onde \hat{e}_{ij} é o versor que une os dois sítios i e j e a uma constante determinada pelo acoplamento spin-órbita e pelas interações de troca. O sinal da polarização irá depender se a rotação do spin é horária ou antihorária (chamada de helicidade). Exemplos de polarizações geradas estão na figura (2.11). É interessante notar que a polarização gerada irá ser fortemente dependente do campo, já que a direção da modulação e a modulação em si podem ser facilmente alteradas com a aplicação de um campo magnético (ver [29]). Para mais detalhes teóricos de como a polarização surge em sistemas magnéticos, o leitor deve ir em [31, 30].

Capítulo 3

O efeito magnetoelétrico

Embora um fenômeno diferente da multiferroicidade, o acoplamento magnetoelétrico é o principal efeito que justifica o crescimento de materiais multiferróicos. As principais aplicações dos multiferróicos (citadas no capítulo anterior) somente serão alcançadas com altos valores de acoplamento entre o campo elétrico e magnético no interior do material. Por isso, o estudo deste fenômeno é extremamente importante e será realizado ao longo deste capítulo.

3.1 Definição de efeito magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico é definido como o acoplamento entre os campos magnético e elétrico na matéria, gerando a possibilidade de se magnetizar (polarizar) um sistema através da aplicação de um campo elétrico (magnético). Embora seja desejável que isto ocorra em materiais multiferróicos, este fenômeno é mais geral e pode ocorrer em materiais onde não existe nenhum tipo de ordenamento (magnético ou elétrico).

A conexão entre eletricidade e magnetismo é conhecida desde o século XIX. Em 1820, Christian Oersted observou a deflexão da agulha de uma bússola quando ligava ou desligava um circuito elétrico próximo da mesma. Mais de 40 anos após a observação de Oersted, com as contribuições de Ampère e Faraday, a teoria clássica do eletromagnetismo foi finalmente estabelecida com a unificação de Maxwell. As quatro equações de Maxwell que governam o eletromagnetismo mostram que as interações magnéticas e o movimento de cargas elétricas são fenômenos acoplados. Em 1888, Röntgen observou que um material dielétrico em movimento numa região de campo elétrico torna-se magnetizado, seguida da observação do efeito reverso (geração de polarização por um dielétrico em movimento numa região de campo magnético). Porém, as duas observações não são efeitos intrínsecos de materiais. Em 1894, devido a questões de simetria, Curie propõe que

o efeito magnetoelétrico intrínseco deve ocorrer em alguns cristais em seu famoso artigo “*On the symmetry in physical phenomena*”. É importante lembrar que o termo “magnetoelétrico” foi utilizado pela primeira vez por Debye em 1926 [32] e passou a ser adotado por Van Vleck em 1932 [15]. O termo foi finalmente estabelecido por Dzyaloshinskii em 1959, ao propor teoricamente que o efeito magnetoelétrico devesse ocorrer no composto Cr_2O_3 [33] e verificado experimentalmente neste mesmo composto por Astrov em 1960 [34].

O efeito magnetoelétrico pode ser entendido termodinamicamente através de uma expansão da energia livre em função dos campos elétrico e magnético. Em unidades do SI, a energia livre pode ser escrita como (a convenção de Einstein é adotada neste capítulo):

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

onde F_0 é a energia do estado fundamental, \vec{P}^S e \vec{M}^S são os vetores polarização e magnetização espontâneas, respectivamente. Os tensores ϵ e μ são as susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente. O tensor α é responsável pelo efeito magnetoelétrico linear e os tensores β e γ são responsáveis pelo efeito não linear. Veja que os tensores ϵ , μ são tensores simétricos e que β e γ são simétricos na troca dos dois últimos índices, por isto são precedidos da fração $1/2$. Neste trabalho, não será vista a parte do efeito magnetoelétrico não linear e a partir daqui este será ignorado.

O efeito magnetoelétrico pode ser subdividido em 2 fenômenos segundo [35]: a geração de polarização devido a aplicação de campo magnético (denominado de efeito ME_H) e a geração de magnetização devido a aplicação de campo elétrico (denominado de efeito ME_E). Para obter-se os valores das componentes de polarização, por exemplo, basta derivar a energia livre em relação ao campo elétrico:

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

Analogamente, a magnetização obtida é:

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

3.2 Limitante superior do tensor de susceptibilidade magnetoelétrica

O primeiro ponto interessante de se notar é que a susceptibilidade magnetoelétrica α tem um limite superior [36], derivado da teoria de perturbação termodinâmica [16]. Desta teoria, calcula-se a correção da energia livre para um sistema perturbado por um Hamiltoniano de interação \mathcal{V} . A energia livre de um sistema segundo esta teoria é:

$$F = F_0 + \langle \mathcal{V} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^0 - E_m^0} - \frac{1}{2kT} \langle (V_{nm} - \langle V \rangle)^2 \rangle \quad (3.4)$$

onde F_0 é a energia livre do sistema não perturbado, E_n^0 as autoenergias (conhecidas) do Hamiltoniano sem a perturbação \mathcal{V} . O símbolo $\langle \quad \rangle$ denota:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_n O_{nn} w_n \quad (3.5)$$

onde

$$w_n = e^{(F_0 - E_n^0)/kT} \quad (3.6)$$

é a probabilidade de Boltzman (veja que $e^{F_0/kT}$ é a função de partição do sistema não perturbado).

É possível utilizar a equação (3.4) acima no contexto dos materiais que apresentam o efeito magnetoelétrico. Para isto, é necessário conhecer qual é a interação \mathcal{V} entre o sistema magnetoelétrico e os campos magnético e elétrico. Na presença de campos eletromagnéticos, o Hamiltoniano do sistema em unidades do SI é dado por [13]:

$$\mathcal{H} = \sum \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - e\phi - \vec{y}_s \cdot \nabla \times \vec{A} \right] \quad (3.7)$$

onde e , m , \vec{p} e \vec{y}_s são, respectivamente, a magnitude da carga elétrica, a massa do elétron, o momento do elétron e o momento magnético devido ao spin do elétron. A soma é efetuada para todos os elétrons do sistema. É possível verificar que o Hamiltoniano de interação \mathcal{V} é dado por:

$$\mathcal{V} = \sum \left[\frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} A^2 - e\phi - \vec{y}_s \cdot \nabla \times \vec{A} \right] \quad (3.8)$$

Usando o gauge de Lorentz, onde $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, os potenciais escalar ϕ e vetorial \vec{A} para campos \vec{E} e \vec{H} uniformes podem ser escritos como:

$$\phi = -\vec{E} \cdot \vec{r} \quad (3.9)$$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r} \quad (3.10)$$

Dessa forma, a interação fica:

$$\mathcal{V} = \sum \left[-(\vec{y}_L + \vec{y}_s) \cdot \vec{H} + e\vec{r} \cdot \vec{E} + \frac{e^2}{8m} r_{\perp}^2 H^2 \right] \quad (3.11)$$

onde r_{\perp} é a projeção do vetor \vec{r} no plano perpendicular ao vetor campo magnético e

$$\vec{y}_L = -\frac{e}{2m} \vec{r} \times \vec{p} \quad (3.12)$$

é o momento magnético devido ao momento angular orbital do elétron.

O material magnetoelétrico em questão deve ter a forma de um elipsóide oblato e é posicionado na região de campo de maneira que os campos sejam perpendicular ao eixo de revolução do elipsóide, isto é feito de maneira a ignorar correções devido ao efeito demagnetizante na susceptibilidade (para mais detalhes, ver [36]). Será suposto também que os campos são posicionados ao longo dos eixos cristalinos do material em particular. Assim, deve se ter uma componente de campo elétrico E_{ξ} e uma de campo magnético H_{η} . Assim, reescreve-se a equação (3.11) na forma:

$$\mathcal{V} = a^{\eta} H_{\eta} + b^{\xi} E_{\xi} + \frac{1}{2} d^{\eta} H_{\eta}^2 \quad (3.13)$$

Veja que a convenção de Einstein não deve ser usada aqui, pois as componentes η e ξ são direções específicas do cristal. Denotando por F_2 a parte da energia livre que é quadrática com os campos e usando a interação da equação anterior em (3.4) chega-se que:

$$\begin{aligned}
F_2 = & -\frac{1}{2} \sum_{n,m \neq n} \frac{|a_{nm}^\eta H_\eta + b_{nm}^\xi E_\xi|^2 (w_m - w_n)}{E_n^0 - E_m^0} \\
& - \frac{1}{2kT} \langle [(a_{nn}^\eta - \langle a^\eta \rangle) H_\eta + (b_{nn}^\xi - \langle b^\xi \rangle) E_\xi]^2 \rangle + \frac{1}{2} \langle d^\eta \rangle H_\eta^2
\end{aligned} \quad (3.14)$$

É interessante notar que o primeiro e o segundo termos da equação acima são sempre negativos independente do valor dos campos magnético e elétrico (para o primeiro termo, basta notar que se $E_n > E_m \Rightarrow w_m > w_n$). Para estudar o último termo, é fácil verificar que:

$$\langle d^\eta \rangle = \sum \frac{e^2}{4m} \langle r_\perp^2 \rangle \equiv -\mu_0 \mu_{\eta\eta}^d \quad (3.15)$$

A primeira igualdade acima sai da comparação da equação (3.11) com a equação (3.13). O último termo é a definição da susceptibilidade diamagnética de Larmor [24]. Assim, a partir da equação (3.14), é fácil verificar que:

$$F_2 + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{\eta\eta}^d H_\eta^2 \leq 0 \quad (3.16)$$

onde a igualdade ocorre para campos nulos.

Verificando a equação (3.1), verifica-se que:

$$F_2 = -\frac{1}{2} \mu_0 \mu_{\eta\eta} H_\eta^2 - \alpha_{\eta\xi} H_\eta E_\xi - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\xi\xi} E_\xi^2 \quad (3.17)$$

Desta forma, usando a equação anterior e (3.16) mostra-se que:

$$\frac{1}{2} \mu_0 \mu_{\eta\eta}^p H_\eta^2 + \alpha_{\eta\xi} H_\eta E_\xi + \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\xi\xi} E_\xi^2 \geq 0 \quad (3.18)$$

onde $\mu_{\eta\eta}^p$ é a contribuição paramagnética da susceptibilidade magnética.

Para a equação acima ser sempre verdade para qualquer valor de campo, é necessário que (ver apêndice B):

$$\mu_{\eta\eta}^p > 0 \quad (3.19)$$

$$\epsilon_{\xi\xi} > 0 \quad (3.20)$$

$$\alpha_{\eta\xi}^2 < \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{\xi\xi} \mu_{\eta\eta}^p \quad (3.21)$$

A primeira inequação acima expressa a conhecida limitação da susceptibilidade paramagnética, assim como a segunda expressa a limitação da susceptibilidade elétrica. Entretanto, a última inequação expressa um limitante superior para o tensor de susceptibilidade magnetoelétrica. Por último, para materiais com momentos magnéticos localizados, a contribuição diamagnética é em geral desprezada perto da contribuição paramagnética. Para motivações prática, a última inequação anterior pode ser escrita como:

$$\alpha_{\eta\xi}^2 < \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{\xi\xi} \mu_{\eta\eta} \quad (3.22)$$

Assim, para um dado material exibir um alto valor de susceptibilidade magnetoelétrica, é necessário que o material apresente também valores elevados de susceptibilidade magnética (o que ocorre, em geral, para materiais com ordenamento magnético) e de susceptibilidade elétrica (que ocorre, em geral, para materiais ferroelétricos). Por isso, é esperado que os multiferróicos sejam os materiais que devem exibir um acoplamento magnetoelétrico mais intenso que outros, explicando a necessidade de estudo destes materiais. É importante ressaltar, entretanto, que a conta acima indica somente um limitante superior dos elementos do tensor α , mas não qual será esse valor ou se ainda o material irá exibir tal acoplamento.

3.3 Sistemas de unidades

No eletromagnetismo, a conversão de um sistema de unidades para outro são dados em numerosas tabelas e livros-texto (ver, por exemplo [37, 38]). Porém, pelo fato que o estudo do efeito magnetoelétrico ser mais recente, estas tabelas não incluem conversões para este tipo de acoplamento. É importante notar que o sistema de unidades SI é um sistema racionalizado enquanto o sistema Gaussiano não; isto introduz um fator de 4π em várias das equações que muitas vezes não é levado em consideração, gerando um série de erros ao comparar os diferentes coeficientes obtidos nos diferentes sistemas de unidades.

Nesta pequena subseção, será discutido como realizar a conversão de unidades do

tensor α do sistema de unidades SI e Gaussiano, conforme discutido em [35]. Para isto, será definido que grandezas sem “linha” estão no sistema de unidades do SI e aquelas com “linha” (E' , H' , etc) estão no sistema de unidades Gaussiano. A convenção de Einstein passará novamente a ser utilizada.

É necessário, para realizar a conversão, ver a forma da energia livre quanto ao efeito magnetoelétrico para os dois sistemas de unidades:

$$F_{ME} = -\alpha_{ij}E_iH_j \quad (SI) \quad (3.23)$$

$$F'_{ME} = -\frac{\alpha'_{ij}}{4\pi}E'_iH'_j \quad (G) \quad (3.24)$$

As energias livres acima só dizem respeito a parte do efeito magnetoelétrico. Para o SI, as unidades são:

$$[F] = \text{VAs/m}^3 = \text{J/m}^3 = \text{kg/s}^2\text{m} \quad (3.25)$$

$$[E] = \text{V/m} \quad (3.26)$$

$$[H] = \text{A/m} \quad (3.27)$$

Isto leva que a unidade do tensor α no SI é s/m.

O mesmo pode ser feito para o sistema Gaussiano:

$$[F'] = \text{erg/cm}^3 = \text{g/s}^2\text{cm} \quad (3.28)$$

$$[E'] = \text{statvolt/cm} \quad (3.29)$$

$$[H'] = \text{Oe} \quad (3.30)$$

É importante lembrar que as unidades statvolt/cm e Oe são as mesmas no sistema Gaussiano [39]. Dessa forma, vê-se que no sistema Gaussiano o tensor magnetoelétrico é adimensional.

Para realizar a conversão, seja suposto que, no sistema SI, $E = x$ [V/m], $H = y$ [A/m]. Para simplificar as contas, será suposto também que o tensor magnetoelétrico é um tensor de ordem 0, isto é, somente um coeficiente. Por último, seja $\alpha = z$ [s/m]. Desta forma:

$$F = -\alpha EH = -zxy[\text{kg/s}^2\text{m}] \quad (3.31)$$

Esta energia corresponde a $F' = -10zxy$ [g/s²m]. Realizando a conversão de unidades dos campos elétrico e magnético para o sistema Gaussiano segundo [39], mostra-se que $E' = (10^4/\{c\})x$ [statvolt/cm] ($\{c\}$ equivale ao valor numérico da velocidade da luz no vácuo em unidades do SI) e $H' = (4\pi/1000)y$ [Oe]. Desta maneira, é possível ver que:

$$\alpha' = 4\pi \frac{-F'}{E'H'} = 4\pi \frac{10zxy}{10^4 4\pi xy} 1000\{c\} = \{c\}z \quad (3.32)$$

Portanto, como regra geral, para obter o valor o tensor α' no sistema Gaussiano, uma vez medido no SI, basta usar:

$$\alpha' = \alpha c \quad (3.33)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. Veja que a equação acima faz com que α' seja adimensional.

3.4 O uso da simetria para a obtenção do tensor de susceptibilidade magnetoelétrica

Nesta última subseção, serão estudadas as condições de simetria para a ocorrência do efeito magnetoelétrico e qual a forma do tensor de acordo com as operações de simetria do grupo pontual que caracteriza o sistema. De forma a facilitar o estudo das condições de simetria do efeito magnetoelétrico, é necessário estudar este efeito no espaço quadridimensional, pois a operação de inversão temporal deve ser levada em consideração. Assim, nesta subseção será visto o tensor de susceptibilidade generalizado para o espaço quadridimensional que irá facilitar o estudo da proposta acima. Ao longo desta subseção, os índices gregos α, β, \dots serão utilizados para coordenadas espaciais e os índices i, j, \dots serão utilizados para as coordenadas no espaço-tempo. A convenção de Einstein também deve ser levada em consideração. Os resultados demonstrados aqui foram obtidos por O'Dell [40].

Para resolver um problema em eletromagnetismo em meios materiais, é necessário conhecer as relações constitutivas do meio em que estão sendo gerados os campos \vec{E} , \vec{B} , \vec{D} e \vec{H} . No vácuo, as relações constitutivas são simplesmente dadas por [37]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (3.34)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (3.35)$$

Em geral, as relações constitutivas acima são utilizadas de forma a substituir os campos \vec{D} e \vec{B} , pois os campos \vec{E} e \vec{H} apresentam as mesmas condições de contorno: suas componentes tangenciais em qualquer fronteira devem ser contínuas [37].

Para um meio magnetoelétrico, as relações constitutivas que poderiam ser utilizadas são originadas das equações (3.2) e (3.3). Na notação que será utilizada nesta seção tem-se:

$$P^\mu = P_S^\mu + \epsilon_0 \epsilon^{\mu\nu} E_\nu + \alpha^{\mu\nu} H_\nu \quad (3.36)$$

Sabe-se que [37]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.37)$$

Combinando as duas relações acima, a primeira relação constitutiva obtida é da forma:

$$D^\mu = P_S^\mu + \epsilon_0 (\delta^{\mu\nu} + \epsilon^{\mu\nu}) E_\nu + \alpha^{\mu\nu} H_\nu \quad (3.38)$$

A equação acima é uma das equações constitutivas de um meio magnetoelétrico usando \vec{E} e \vec{H} como variáveis independentes. Da mesma maneira, mostra-se que:

$$B^\mu = M_S^\mu + \mu_0 (\delta^{\mu\nu} + \mu_0 \epsilon^{\mu\nu}) H_\nu - \alpha^{\nu\mu} E_\nu \quad (3.39)$$

usando a relação (3.3) e a relação:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (3.40)$$

As relações constitutivas das equações (3.38) e (3.39) são conhecidas como *relações constitutivas de Dzyaloshinskii*. Na prática, usa-se as relações constitutivas para escrever

as relações de Maxwell

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.41)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.42)$$

em termos dos campos independentes \vec{E} e \vec{H} . Veja que as relações constitutivas de meios onde o efeito magnetoelétrico não existe (ou seja, o tensor magnetoelétrico é um tensor nulo), isto é realizado facilmente. Porém, usando as relações constitutivas de de Dzyaloshinskii, as duas equações de Maxwell acima não ficam somente em termos dos campos independentes \vec{E} e \vec{H} . Esta dificuldade vem da escolha destes campos como variáveis independentes devido a uma convenção histórica. Em [40], é proposto que as variáveis independentes passem a ser os campos vetoriais \vec{E} e \vec{B} e as variáveis dependentes os campos \vec{D} e \vec{H} . Assim, ainda segundo [40], as relações constitutivas devem ser originadas a partir de (excetuando-se a polarização e magnetização espontânea):

$$P^\mu = \chi_{(e)}^{\mu\nu} E_\nu + \chi_{(em)}^{\mu\nu} B_\nu \quad (3.43)$$

$$M^\mu = \chi_{(me)}^{\mu\nu} E_\nu + \chi_{(m)}^{\mu\nu} B_\nu \quad (3.44)$$

Dessa forma, as novas relações constitutivas passam a ser da forma:

$$D^\mu = (\epsilon_0 \delta^{\mu\nu} + \chi_{(e)}^{\mu\nu}) E_\nu + \chi_{(em)}^{\mu\nu} B_\nu \quad (3.45)$$

$$H^\mu = \left(\frac{1}{\mu_0} \delta^{\mu\nu} - \chi_{(m)}^{\mu\nu}\right) B_\nu - \chi_{(me)}^{\nu\mu} E_\nu \quad (3.46)$$

Veja que com as novas relações constitutivas acima é possível escrever as duas equações rotacionais de Maxwell acima somente em termos dessa nova escolha de variáveis independentes. Assim, as propriedades de um meio qualquer podem ser descritas pelos 4 tensores χ acima. Porém, o método de trabalhar com estes 4 tensores não é mais trivial, pois com o acréscimo dos tensores magnetoelétrico (não simétricos) nem sempre será possível diagonalizá-los [40]. Uma alternativa de se trabalhar com estes novos tensores é utilizar o espaço-tempo na teoria eletromagnética de Maxwell, fazendo com que os campos \vec{E} e \vec{B} percam sua individualidade e tornem-se um único tensor de campo eletromagnético \mathbf{E} (equação (C.15)). Uma revisão das equações de Maxwell nas coordenadas de espaço-

tempo está feita no apêndice (C).

Dessa maneira, uma vez que os campos perdem sua individualidade e tornam-se um tensor único de campo eletromagnético, o mesmo irá ocorrer para a polarização e magnetização que irão tornar um único tensor de polarização eletromagnética \mathbf{M} (equação (C.21)). Com isso, uma forma possível de escrever a relação constitutiva no espaço quadridimensional é:

$$\mu_0 c M_{ij} = \frac{1}{2} \chi_{ij}^{rs} E_{rs} \quad (3.47)$$

onde χ_{ij}^{rs} é o tensor de susceptibilidade eletromagnética, que deve ser adimensional devido a constante multiplicativa $\mu_0 c$. Conforme verificado no apêndice C, os tensores \mathbf{E} e \mathbf{M} são antissimétricos. Com isto, mostra-se que:

$$\chi_{ij}^{rs} = -\chi_{ij}^{sr} = \chi_{ji}^{sr} = -\chi_{ji}^{rs} \quad (3.48)$$

Usando a relação acima e a relação constitutiva da equação (3.47), mostra-se, por exemplo para $(ij) = (12)$:

$$M_z = \frac{1}{\mu_0} (\chi_{12}^{12} B_z + \chi_{12}^{31} B_y + \chi_{12}^{23} B_x) + \frac{i}{\mu_0 c} (\chi_{12}^{41} E_x + \chi_{12}^{42} E_y + \chi_{12}^{43} E_z) \quad (3.49)$$

Fazendo todas as escolhas possíveis para o par (ij) , e utilizando as relações (3.43) e (3.44), chega-se que:

$$[\chi_{(e)}^{\alpha\beta}] = -\frac{1}{\mu_0 c^2} \begin{pmatrix} \xi_{41}^{41} & \xi_{41}^{42} & \xi_{41}^{43} \\ \xi_{42}^{41} & \xi_{42}^{42} & \xi_{42}^{43} \\ \xi_{43}^{41} & \xi_{43}^{42} & \xi_{43}^{43} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

$$[\chi_{(m)}^{\alpha\beta}] = \frac{1}{\mu_0} \begin{pmatrix} \xi_{23}^{23} & \xi_{23}^{31} & \xi_{23}^{12} \\ \xi_{31}^{23} & \xi_{31}^{31} & \xi_{31}^{12} \\ \xi_{12}^{23} & \xi_{12}^{31} & \xi_{12}^{12} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

$$[\chi_{(em)}^{\alpha\beta}] = \frac{i}{\mu_0 c} \begin{pmatrix} \xi_{41}^{23} & \xi_{41}^{31} & \xi_{41}^{12} \\ \xi_{42}^{23} & \xi_{42}^{31} & \xi_{42}^{12} \\ \xi_{43}^{23} & \xi_{43}^{31} & \xi_{43}^{12} \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

$$[\chi_{(me)}^{\alpha\beta}] = \frac{i}{\mu_0 c} \begin{pmatrix} \xi_{23}^{41} & \xi_{23}^{42} & \xi_{23}^{43} \\ \xi_{31}^{41} & \xi_{31}^{42} & \xi_{31}^{43} \\ \xi_{12}^{41} & \xi_{12}^{42} & \xi_{12}^{43} \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

Antes de estudar o uso das operações de simetria no tensor de susceptibilidade eletromagnética, é possível mostrar que o tensor apresenta uma simetria intrínseca independente do grupo pontual magnético de simetria da estrutura cristalina do material. Para tanto, seja um meio material homogêneo, independente do tempo, linear e não dissipativo de forma que os elementos ξ_{ij}^{rs} sejam constantes. Dessa forma, a diferencial de energia livre deve ser dada por uma diferencial perfeita da forma [40]:

$$dF = -\frac{1}{2c} E^{ij} dM_{ij} \quad (3.54)$$

Utilizando a relação (3.47), chega-se que:

$$\frac{\partial F}{\partial E_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} E^{ij} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial F}{\partial E_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{ik} g^{jl} E_{kl} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.56)$$

Portanto, é fácil verificar que:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial E_{mn} \partial E_{rs}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial E_{rs} \partial E_{mn}} = -\frac{1}{4\mu_0 c^2} g^{ir} g^{js} \xi_{ij}^{mn} \quad (3.58)$$

Como dF é uma diferencial exata, conclui-se que:

$$g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} = g^{ir} g^{js} \xi_{ij}^{mn} \quad (3.59)$$

$$g_{rh} g_{sk} g^{im} g^{jn} \xi_{ij}^{rs} = \xi_{hk}^{mn} \quad (3.60)$$

Usando coordenadas cartesianas, sabe-se que o tensor \mathbf{g} é um tensor diagonal com todos os autovalores igual a 1. Dessa maneira:

$$\xi_{mn}^{hk} = \xi_{hk}^{mn} \quad (3.61)$$

Portanto, no espaço cartesiano, o tensor de susceptibilidade eletromagnética é invariante sob troca dos índices superiores com os inferiores. Com isso, é possível verificar que os tensores de susceptibilidade elétrica $\chi_{(e)}^{\alpha\beta}$ e magnética $\chi_{(m)}^{\alpha\beta}$ são simétricos, como esperado pela teoria clássica eletromagnética [37]. Para os tensores de susceptibilidade magnetoelétrica, verifica-se que um tensor é o transposto do outro, isto é:

$$\chi_{(em)}^{\alpha\beta} = \chi_{(me)}^{\beta\alpha} \quad (3.62)$$

Isto faz com que existam somente 21 elementos do tensor de susceptibilidade eletromagnética para serem encontrados: 6 elementos do tensor de susceptibilidade elétrica, 6 elementos do tensor de susceptibilidade magnética e 9 elementos do tensor de susceptibilidade magnetoelétrica. Este número, porém, pode ser reduzido ainda mais se o grupo pontual magnético de simetria do cristal estudado for conhecido. Para isto, basta utilizar o princípio de Newmann que sugere que a simetria do cristal irá definir as simetrias de suas propriedades [41]. Para uma revisão dos grupos pontuais magnéticos, ver o apêndice A.

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

$${}'\xi_{rs}^{ij} = \frac{\partial y^i}{\partial x^k} \frac{\partial y^j}{\partial x^l} \frac{\partial x^m}{\partial y^r} \frac{\partial x^n}{\partial y^s} \xi_{mn}^{kl} \quad (3.63)$$

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

Por exemplo, para a operação de inversão espacial $\bar{1}$, sabe-se que $y^i = -x^i$ para $i = 1, 2$ e 3 , e que $y^4 = x^4$. Verificando a equação (3.50), pode ser visto que qualquer elemento do tensor de susceptibilidade elétrica apresenta dois índices iguais a 4 e, portanto, os outros dois índices são sempre referentes às coordenadas espaciais. Assim, para todos os elementos do tensor de susceptibilidade elétrica:

$${}'\xi_{rs}^{ij} = (+1)(+1)(-1)(-1)\xi_{rs}^{ij} \quad (3.64)$$

$${}'\xi_{rs}^{ij} = \xi_{rs}^{ij} \quad (3.65)$$

Mas, segundo o princípio de Newmann, a relação acima já é verdade caso a transformação de inversão espacial seja uma operação de simetria do material. Dessa maneira, a transformação espacial não altera em nada o tensor de susceptibilidade elétrica. O mesmo pode ser realizado com o tensor de susceptibilidade magnética e também mostra-se que não há alteração segundo a operação de inversão espacial. Isto já não ocorre para os tensores de susceptibilidade magnetoelétrica, onde todos os elementos dos tensores apresentam um único índice referente à coordenada temporal. Logo,

$${}'\xi_{rs}^{ij} = (+1)(-1)(-1)(-1)\xi_{rs}^{ij} \quad (3.66)$$

$${}'\xi_{rs}^{ij} = -\xi_{rs}^{ij} \quad (3.67)$$

Mas, se o sistema apresenta como operação de simetria a inversão espacial, pelo princípio de Newmann ${}'\xi_{rs}^{ij} = \xi_{rs}^{ij}$. Para que as duas relações sejam respeitadas simultaneamente, é necessário que todos os elementos do tensor magnetoelétrico sejam nulos. Em resumo, embora os tensores de susceptibilidade magnética e elétrica não sejam afetados caso o sistema tenha a operação de simetria de inversão espacial, os tensores de

susceptibilidade magnetoelétrica são nulos. O procedimento pode ser repetido para a inversão temporal, com um resultado idêntico. Conclui-se, portanto, que para sistemas que possuam simetria de inversão temporal e/ou inversão espacial, o efeito magnetoelétrico não pode estar presente. Porém, caso o sistema apresente como simetria o produto das duas operações, o sistema poderá apresentar o efeito.

Veja que a simplificação realizada acima pode ser feita para todos os operadores de simetria possíveis de cada grupo pontual magnético. Assim, em [40], O'Dell obteve todas as matrizes de transformação de coordenadas necessárias e utilizou-se do princípio de Neumann para obter a forma desejada dos tensores segundo cada operação. O'Dell resumiu seu resultado em duas tabelas muito práticas, reproduzidas aqui nas figuras (3.1) e (3.2).

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

Figura 3.1: Forma geral dos tensores magnético, elétrico e magnetoelétrico segundo as operações de simetria de ordem 1 ou 2. Elementos • indicam que estes elementos são permitidos e elementos . são elementos nulos. Extraído de [40].

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

Figura 3.2: Forma geral dos tensores magnético, elétrico e magnetoelétrico segundo as operações de simetria de ordem 3 ou 4. Elementos • indicam que estes elementos são permitidos (• - • são elementos forçados a serem iguais e • - o são elementos forçados a terem o mesmo módulo, mas sinais opostos) e elementos . são elementos nulos. Extraído de [40].

Para obter a forma de um dado tensor segundo um grupo pontual magnético, deve ser feitas combinações entre as figuras da tabela para cada operação de simetria do grupo. Por exemplo, seja um cristal magnético com grupo pontual magnético **mm2** (ver apêndice A). Para este grupo, as operações de simetria são $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$ e 2_z . Pela figura (3.1), pode ser visto que o tensor elétrico e magnético devem respeitar simultaneamente as formas:

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

Para isto, o tensor deve ser da forma

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

Usando o mesmo procedimento para o tensor magnetoelétrico, este deve ser da forma:

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

Para concluir o assunto do uso das simetrias no estudo do efeito magnetoelétrico, é importante verificar quais os grupos pontuais magnéticos que permitem a existência do mesmo. Conforme pode ser verificado no apêndice A, existem 90 grupos pontuais magnéticos dos quais 32 não apresentam a inversão temporal como operador de simetria e 58 grupos pontuais onde a inversão temporal está combinada com alguma outra transformação espacial. Destes últimos, 21 apresentam a simetria de inversão espacial. Além disso, existem 8 grupos pontuais magnéticos hexagonais ($\bar{6}$, **6**, **6/m**, **622**, **6mm**, $\bar{6}m2$, $\bar{6}m2$ e **6/mmm**) que apresentam as transformações de simetria $\bar{2}_z$ ou 2_z conjuntamente com as operações 3_z ou $\bar{3}_z$. Utilizando as figuras (3.1) e (3.2), é possível ver que os elementos do tensor magnetoelétrico devem ser todos nulos. Também existem 3 grupos cúbicos (**432**, $\bar{4}3m$ e **m3m**) que apresentam 3 eixos $\bar{4}$ ou 4 perpendiculares entre si. Isto também gera elementos magnetoelétricos nulos. Portanto, existem 32 (21+8+3) grupos pontuais magnéticos que não permitem a existência do efeito magnetoelétrico implicando que existem 58 grupos pontuais que permitem a existência do mesmo.

Capítulo 4

Estudo do composto multiferróico

LiMnPO₄

Este capítulo tem como foco estudar a amostra monocristalina do composto LiMnPO₄. Inicialmente, será realizado um resumo de resultados experimentais obtidos na literatura e, em seguida, estudado 2 experimentos realizados na amostra: o experimento de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e o de dispersão inelástica de nêutrons (INS).

4.1 Resumo da literatura

Os compostos multiferróicos de ortofosfatos de lítio LiMPO₄ (com M = Mn, Fe, Co, Ni) são sistemas ortorrômbicos isoestruturais (grupo espacial Pnma). Estes materiais são magnetoelétricos porém não apresentam polarização elétrica espontânea significativa. Como seu ordenamento é antiferromagnético, a magnetização espontânea também não é significativa. A temperatura de transição varia de 21 K (Ni) até 50 K (Fe). A forma do tensor magnetoelétrico para cada estrutura é:

$$\alpha_{Co,Fe} = \begin{pmatrix} \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \quad \alpha_{Ni} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \bullet \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \bullet & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \quad \alpha_{Mn} = \begin{pmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{pmatrix}$$

Essa diferença é originada devido as diferentes orientações do spin de cada material. A tabela abaixo mostra as características principais dos íons magnéticos.

Medidas de calor específico foram realizadas para os 4 compostos no grupo de pesquisa (GPOMS-IFGW-UNICAMP) e podem ser vistas na figura (4.1). A estrutura magnética do composto pode ser vista na figura (4.2).

Tabela 4.1: Características dos íons magnéticos para os 4 compostos de lítio. As referências estão localizadas na última linha da tabela.

	LiMnPO ₄	LiFePO ₄	LiCoPO ₄	LiNiPO ₄
Íon magnético	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ⁵	[Ar] 3d ⁶	[Ar] 3d ⁷	[Ar] 3d ⁸
L	0	2	3	3
S	5/2	2	3/2	1
Orientação do spin	a	b	b	c
Parâmetros de rede	$a = 10,524 \text{ \AA}$ $b = 6,095 \text{ \AA}$ $c = 4,75 \text{ \AA}$	$a = 10,337 \text{ \AA}$ $b = 6,011 \text{ \AA}$ $c = 4,695 \text{ \AA}$	$a = 10,093 \text{ \AA}$ $b = 5,89 \text{ \AA}$ $c = 4,705 \text{ \AA}$	$a = 10,0317 \text{ \AA}$ $b = 5,8539 \text{ \AA}$ $c = 4,6768 \text{ \AA}$
Grupo pontual	<u>mmm</u>	<u>mmm</u>	<u>mmm</u>	<u>mmm</u>
T _N	33,75 K	50 K	21,8 K	T _{N1} = 20,8 K T _{N2} = 21,8 K
$ \alpha_{max} (ps/m)$	1	3	30,6	2
Referências	[9, 42]	[8, 42]	[7, 10]	[6]

Com os resultados acima, é possível ver que o composto de LiMnPO₄ difere dos outros em 2 maneiras. Primeiramente, o tensor magnetoelétrico que o caracteriza é diagonal. Outro fato é que o íon magnético do composto apresenta momento angular orbital nulo. Isto faz com que o acoplamento spin-órbita do material seja baixo, implicando em uma baixa anisotropia para o íon magnético. Os parâmetros de troca do material, juntamente com as anisotropias, são conhecidas mas serão detalhadas na próxima seção.

Um resultado interessante é o fato de que baixos valores de anisotropia do íon magnético irá permitir que o material apresente uma transição spin-flop. Este fenômeno acontece ao aplicar um campo magnético intenso o suficiente ao longo do eixo de orientação dos momentos magnéticos de spin para que estes sofram uma rotação de noventa graus e fiquem perpendicular ao campo magnético aplicado. Na verdade, este fenômeno só ocorre se o alinhamento dos spins não é perfeito, fazendo com que a aplicação de campo gere um custo energético por efeito Zeeman. Ao rotacionar os spins, este custo é reduzido. Isto é, de fato, verificado no composto de LiMnPO₄ ao aplicar um campo entre 4 a 4,7 T (dependente da temperatura), fazendo com que os momentos magnéticos rotacionem do eixo *a* para o eixo *c* do material [43].

4.2 Experimento de EPR

O funcionamento básico do EPR consiste em aplicar um campo magnético não oscilante na amostra (gerando um “splitting” nos níveis de energia devido ao efeito Zeeman)

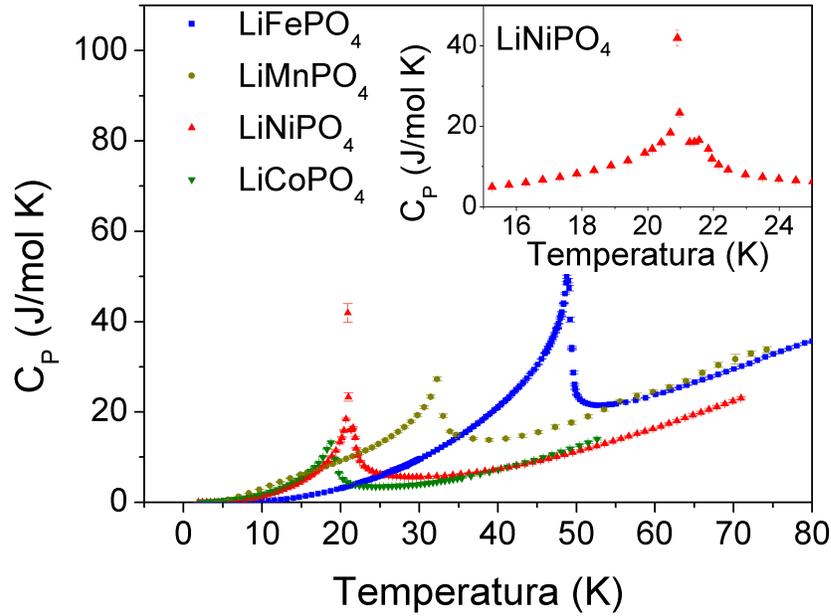


Figura 4.1: Medidas de capacidade térmica para os 4 compostos da família LiMPO_4 . No painel superior localiza-se a capacidade térmica do composto com Ni, verificando as duas temperaturas de transição.

e um outro campo magnético oscilante de frequência bem definida perpendicular ao anterior. Quando o fóton do campo magnético oscilante tem a mesma energia que alguma separação de níveis do sistema, o fóton é absorvido. Se o módulo do campo magnético não oscilante é varrido em um intervalo de valores, é possível observar em quais valores deste mesmo campo ocorre a absorção e, assim, caracterizar os níveis de energia do sistema. A maneira mais comum de caracterizar o sistema é através do valor g , que é a razão da energia do fóton absorvido e a energia magnética do efeito Zeeman na ressonância, dado por

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H_r} = 714,49213 \frac{\nu}{H_r} \quad (4.1)$$

onde ν é a frequência do campo oscilante que deve ser dada em GHz e H_r o campo em que ocorre a absorção (chamado de campo ressonante) em Oe.

Um sistema é caracterizado através do tensor \mathbf{G} que fisicamente significa a decomposição do valor g nas diferentes direções cristalográficas. Podemos relacionar o tensor \mathbf{G}

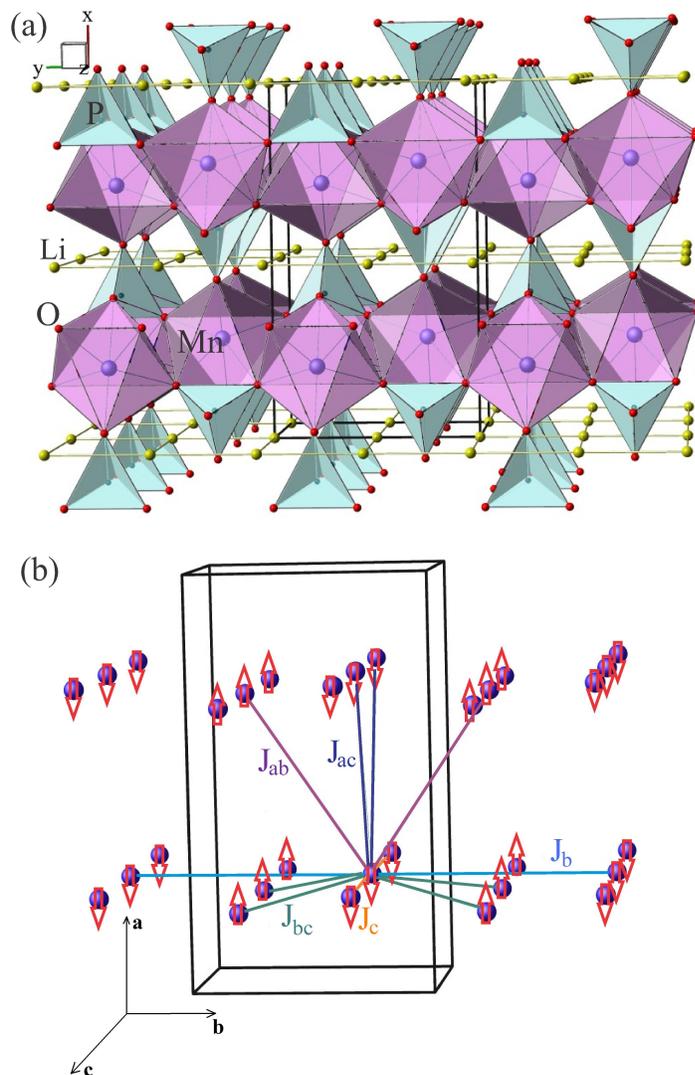


Figura 4.2: Estrutura (a) cristalina e (b) magnética do composto LiMnPO₄. Em (b), o acoplamento de troca é tomado até os quintos vizinhos.

com o valor g através de:

$$g^2 = \hat{h}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{h} \quad (4.2)$$

onde \mathbf{h} é o versor do campo magnético ressonante aplicado (o símbolo ^T indica *transposto*) e $\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{G}$ é o quadrado do tensor \mathbf{G} . O tensor \mathbf{G} mostra que a resposta ao campo ressonante aplicado pode ser diferente para cada direção cristalográfica, como se o campo ressonante criasse uma resposta vetorial e o EPR só conseguisse medir o módulo deste vetor que é o valor g . Um caso simples é imaginar um campo aplicado na direção \hat{x} .

Assim:

$$g^2 = g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2 \quad (4.3)$$

como se estivéssemos decompondo o valor g nas três direções devido a um campo aplicado na direção \hat{x} (é interessante notar que o tensor \mathbf{g} deve ser simétrico pois ao aplicar o campo em um sentido oposto, a resposta não deve ser alterada já que o sistema está na fase paramagnética). Veja que se o tensor \mathbf{G} é isotrópico (isto é, o tensor \mathbf{G} é diagonal com elementos idênticos) o elemento da diagonal do tensor \mathbf{G} é igual ao valor g .

Para caracterizar um sistema por meio de parâmetros do EPR, é interessante encontrar qual é o tensor \mathbf{G} (experimental) do sistema e comparar com um tensor \mathbf{G} (teórico) obtido através de modelos feitos para explicar o mesmo sistema. O experimento de EPR pode ser feito de maneira a se obter o valor g em função do ângulo de rotação do campo para uma dada face, e repetir o experimento para diferentes faces. Com isto, é possível obter o tensor \mathbf{G} do material. Se estas faces são as faces perpendiculares aos eixos cristalinos, a obtenção do tensor \mathbf{G} é praticamente trivial. Entretanto, não existe nenhuma literatura a respeito de como se obter o tensor \mathbf{G} para 3 faces que não sejam perpendiculares entre si. Schonland descreve um método para obtenção do tensor \mathbf{G} de uma amostra monocristalina, mas utilizando um conjunto de 3 planos em condições especiais: dois deles são ortogonais entre si e um outro plano não ortogonal, mas tal que a intersecção desse plano com um deles é paralela a normal do outro plano [44]. Muitas vezes, a realização de um experimento de EPR deste tipo não é possível pela dificuldade de orientação da amostra. Dessa forma, a necessidade de um método que utilize 3 planos gerais de uma amostra torna-se extremamente necessário, além de muito conveniente. A subseção a seguir demonstra o resultado obtido nesta tese que generaliza o método desenvolvido por Scholand.

4.2.1 Generalização do Método de Scholand

Seja $\mathbf{M}(\hat{n}, \psi)$ a matriz de rotação de um dado vetor em torno do versor \hat{n} por um ângulo ψ no sentido antihorário (utilizando a regra da mão direita). Essa matriz de rotação é escrita na forma:

$$\mathbf{M}(\hat{n}, \psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi + (1 - \cos \psi)n_1^2 & (1 - \cos \psi)n_1n_2 - n_3 \sin \psi & (1 - \cos \psi)n_1n_3 + n_2 \sin \psi \\ (1 - \cos \psi)n_1n_2 + n_3 \sin \psi & \cos \psi + (1 - \cos \psi)n_2^2 & (1 - \cos \psi)n_2n_3 - n_1 \sin \psi \\ (1 - \cos \psi)n_1n_3 - n_2 \sin \psi & (1 - \cos \psi)n_2n_3 + n_1 \sin \psi & \cos \psi + (1 - \cos \psi)n_3^2 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Através da matriz acima, é possível obter a rotação do campo magnético em um dado

plano do cristal, conhecendo-se a orientação inicial e a normal do plano. Supondo \hat{n} a normal unitária e \hat{h}_i o versor do campo magnético na posição inicial, é possível obter o versor do campo magnético para um dado ângulo de rotação:

$$\hat{h} = \mathbf{M}(\hat{n}, \psi) \cdot \hat{h}_i = \hat{h}_i \cos \psi + (\hat{n} \times \hat{h}_i) \sin \psi \quad (4.5)$$

A equação acima é obtida levando em consideração que os versores normal e campo magnético são ortogonais. Com isto, é possível mostrar que o valor g em função do ângulo de rotação do campo sempre pode ser escrito da forma:

$$g^2 = \alpha + \beta \cos 2\psi + \gamma \sin 2\psi \quad (4.6)$$

Antes de demonstrar o caso geral acima, vejamos alguns exemplos do cálculo do valor de g^2 , usando os casos especiais de Schonland.

O primeiro exemplo pode ser verificado usando o plano xy , que apresenta como normal unitária o versor \hat{z} . Usando o campo inicial alinhado com o eixo x , $\hat{h}_i = \hat{x}$. Portanto, usando a equação (4.5):

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \hat{x} \cos \psi + (\hat{z} \times \hat{x}) \sin \psi \\ &= \hat{x} \cos \psi + \hat{y} \sin \psi \end{aligned}$$

Dessa forma, o valor de g^2 pode ser obtido usando a equação (4.2):

$$\begin{aligned} g^2 &= \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi \\ \sin \psi \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= A_{11} \cos^2 \psi + A_{22} \sin^2 \psi + 2A_{12} \sin \psi \cos \psi \\ &= \frac{1}{2}(A_{11} + A_{22}) + \frac{1}{2}(A_{11} - A_{22}) \cos 2\psi + A_{12} \sin 2\psi \end{aligned}$$

Comparando a equação acima com (4.6), obtém-se que:

$$\alpha = \frac{1}{2}(A_{11} + A_{22}) \quad (4.7)$$

$$\beta = \frac{1}{2}(A_{11} - A_{22}) \quad (4.8)$$

$$\gamma = A_{12} \quad (4.9)$$

Outro exemplo pode ser obtido usando o plano xz , onde a normal é o versor \hat{y} . Se o

campo está inicialmente orientado na direção \hat{z} , teremos:

$$\begin{aligned}\hat{h} &= \hat{z} \cos \psi + (\hat{y} \times \hat{z}) \sin \psi \\ &= \hat{z} \cos \psi + \hat{x} \sin \psi\end{aligned}$$

Novamente, usando a equação (4.2), chega-se em:

$$\begin{aligned}g^2 &= \begin{pmatrix} \sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \psi \\ 0 \\ \cos \psi \end{pmatrix} \\ &= A_{33} \cos^2 \psi + A_{11} \sin^2 \psi + 2A_{13} \sin \psi \cos \psi \\ &= \frac{1}{2}(A_{33} + A_{11}) + \frac{1}{2}(A_{33} - A_{11}) \cos 2\psi + A_{13} \sin 2\psi\end{aligned}$$

Portando, neste caso, os dados obtidos implicariam em:

$$\alpha = \frac{1}{2}(A_{33} + A_{11}) \quad (4.10)$$

$$\beta = \frac{1}{2}(A_{33} - A_{11}) \quad (4.11)$$

$$\gamma = A_{13} \quad (4.12)$$

Por último, façamos o estudo para um plano que contém o eixo y e que encontra o plano xz numa reta que faz um ângulo ϵ com o eixo z , medido no sentido positivo (de z para x). Neste caso, a normal deve ser dada por $\hat{x} \cos \epsilon - \hat{z} \sin \epsilon$. Coloquemos o campo inicialmente na posição \hat{y} . Dessa forma:

$$\begin{aligned}\hat{h} &= \hat{y} \cos \psi + ((\hat{x} \cos \epsilon - \hat{z} \sin \epsilon) \times \hat{y}) \sin \psi \\ &= \hat{x} \sin \psi \sin \epsilon + \hat{y} \cos \psi + \hat{z} \sin \psi \cos \epsilon\end{aligned}$$

Dessa forma:

$$\begin{aligned}
g^2 &= \begin{pmatrix} \sin \psi \sin \epsilon & \cos \psi & \sin \psi \cos \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \psi \sin \epsilon \\ \cos \psi \\ \sin \psi \cos \epsilon \end{pmatrix} \\
&= A_{11} \sin^2 \psi \sin^2 \epsilon + A_{22} \cos^2 \psi + A_{33} \sin^2 \psi \cos^2 \epsilon + 2A_{12} \sin \psi \cos \psi \sin \epsilon + \\
&\quad 2A_{13} \sin^2 \psi \sin \epsilon \cos \epsilon + 2A_{23} \cos \psi \sin \psi \cos \epsilon \\
&= \frac{1}{2}(A_{11} \sin^2 \epsilon + A_{13} \sin \epsilon \cos \epsilon + A_{22} + A_{13} \sin \epsilon \cos \epsilon + A_{33} \cos^2 \epsilon) + \\
&\quad \frac{1}{2}(-A_{11} \sin^2 \epsilon - A_{13} \sin \epsilon \cos \epsilon + A_{22} - A_{13} \sin \epsilon \cos \epsilon - A_{33} \cos^2 \epsilon) \cos 2\psi + \\
&\quad (A_{12} \sin \epsilon + A_{23} \cos \epsilon) \sin 2\psi
\end{aligned}$$

Com isto, pode ser verificado que:

$$\alpha + \beta = A_{22} \quad (4.13)$$

$$\alpha - \beta = A_{11} \sin^2 \epsilon + 2A_{13} \sin \epsilon \cos \epsilon + A_{33} \cos^2 \epsilon \quad (4.14)$$

$$\gamma = A_{12} \sin \epsilon + A_{23} \cos \epsilon \quad (4.15)$$

Para o caso geral, iremos denotar $\hat{k} = \hat{n} \times \hat{h}_i$. Denotando j e m como componentes x , y ou z , é visto que, através da equação (4.5):

$$\begin{aligned}
h_j^2 &= h_{i,j}^2 \cos^2 \psi + k_j^2 \sin^2 \psi + 2h_{i,j}k_j \sin \psi \cos \psi \\
&= \frac{1}{2}(h_{i,j}^2 + k_j^2) + \frac{1}{2}(h_{i,j}^2 - k_j^2) \cos 2\psi + h_{i,j}k_j \sin 2\psi
\end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}
h_j h_m &= h_{i,j}h_{i,m} \cos^2 \psi + (h_{i,j}k_m + h_{i,m}k_j) \cos \psi \sin \psi + k_j k_m \sin^2 \psi \\
&= \frac{1}{2}(h_{i,j}h_{i,m} + k_j k_m) + \frac{1}{2}(h_{i,j}h_{i,m} - k_j k_m) \cos 2\psi \\
&\quad + \frac{1}{2}(h_{i,j}k_m + h_{i,m}k_j) \sin 2\psi
\end{aligned} \quad (4.17)$$

Desse modo, o caso geral de g^2 é obtido de (4.16) e (4.17) (ver eq. (4.2)):

$$\begin{aligned}
g^2 &= A_{11}h_1^2 + A_{22}h_2^2 + A_{33}h_3^2 + 2A_{12}h_1h_2 + 2A_{13}h_1h_3 + 2A_{23}h_2h_3 \\
&= \frac{1}{2}[A_{11}(h_{i,1}^2 + k_1^2) + A_{22}(h_{i,2}^2 + k_2^2) + A_{33}(h_{i,3}^2 + k_3^2) + 2A_{12}(h_{i,1}h_{i,2} + k_1k_2) \\
&\quad + 2A_{13}(h_{i,1}h_{i,3} + k_1k_3) + 2A_{23}(h_{i,2}h_{i,3} + k_2k_3)] + \frac{1}{2}[A_{11}(h_{i,1}^2 - k_1^2) + A_{22}(h_{i,2}^2 - k_2^2) \\
&\quad + A_{33}(h_{i,3}^2 - k_3^2) + 2A_{12}(h_{i,1}h_{i,2} - k_1k_2) + 2A_{13}(h_{i,1}h_{i,3} + k_1k_3) \\
&\quad + 2A_{23}(h_{i,2}h_{i,3} + k_2k_3)] \cos 2\psi + \frac{1}{2}[A_{11}h_{i,1}k_1 + A_{22}h_{i,2}k_2 \\
&\quad + A_{33}h_{i,3}k_3 + 2A_{12}(h_{i,1}k_2 + h_{i,2}k_1) + 2A_{13}(h_{i,1}k_3 + h_{i,3}k_1) \\
&\quad + 2A_{23}(h_{i,2}k_3 + h_{i,3}k_2)] \sin 2\psi
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Comparando com (4.6), é possível obter um sistema linear:

$$\alpha + \beta = A_{11}h_{i,1}^2 + A_{22}h_{i,2}^2 + A_{33}h_{i,3}^2 + 2A_{12}h_{i,1}h_{i,2} + 2A_{13}h_{i,1}h_{i,3} + 2A_{23}h_{i,2}h_{i,3} \tag{4.19}$$

$$\alpha - \beta = A_{11}k_1^2 + A_{22}k_2^2 + A_{33}k_3^2 + 2A_{12}k_1k_2 + 2A_{13}k_1k_3 + 2A_{23}k_2k_3 \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
2\gamma &= A_{11}h_{i,1}k_1 + A_{22}h_{i,2}k_2 + A_{33}h_{i,3}k_3 + 2A_{12}(h_{i,1}k_2 + h_{i,2}k_1) + 2A_{13}(h_{i,1}k_3 + h_{i,3}k_1) \\
&\quad + 2A_{23}(h_{i,2}k_3 + h_{i,3}k_2)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Ao invés de trabalhar com um sistema de matrizes 6x6 para encontrar os coeficiente do tensor \mathbf{A} , é possível escolher um referencial onde um dos planos está ao longo do plano xy e o campo inicial estudado neste plano está apontado inicialmente ao longo do eixo x , e assim, neste referencial, os coeficiente A_{11} , A_{22} e A_{12} serão conhecidos através das equações 4.7, 4.8 e 4.9. Restará somente encontrar os outros três coeficientes neste sistema de referência. Uma vez encontrado o tensor \mathbf{A} , é necessário rotacioná-lo para o sistema de referência dos eixos cristalinos. Para levar um plano ao plano xy , com um versor normal \hat{n} dado por $(\cos \phi_N \sin \theta_N, \sin \phi_N \sin \theta_N, \cos \theta_N)$ em relação aos eixos cristalinos necessita-se rotacionar o versor \hat{n} em torno do eixo z um ângulo de ϕ_N no sentido horário e depois rotacioná-lo em torno do eixo y um ângulo θ_N também no sentido horário. Restará somente uma rotação em torno do eixo z para colocar o campo inicialmente no eixo x . Esse ângulo de rotação deve ser o ângulo entre o campo magnético já rodado pelas duas operações anteriores e o eixo x . Assim, a matriz de rotação que leva a normal \hat{n} para o

eixo z e o campo magnético inicial ao longo do eixo x é:

$$\mathbf{R}^T = \mathbf{R}_z^T(\hat{h}_2)\mathbf{R}_y^T(\theta_N)\mathbf{R}_z^T(\phi_N) = \begin{pmatrix} \hat{h}_2 \cdot \hat{x} & \hat{h}_2 \cdot \hat{y} & 0 \\ -\hat{h}_2 \cdot \hat{y} & \hat{h}_2 \cdot \hat{x} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta_N & 0 & -\sin \theta_N \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_N & 0 & \cos \theta_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi_N & \sin \phi_N & 0 \\ -\sin \phi_N & \cos \phi_N & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

onde $\hat{h}_2 = \mathbf{R}_y^T(\theta_N)\mathbf{R}_z^T(\phi_N)\hat{h}_i$ é o campo inicial rotacionado pelas duas operações anteriores. Veja que estas duas rotações levam o versor normal do plano já ao eixo z, e portanto o campo está no plano xy (já que é perpendicular a normal). Resta somente uma rotação para colocar o campo inicialmente no eixo x, dado pela matriz $\mathbf{R}_z^T(\hat{h}_2)$. É fácil conferir que o resultado acima rotaciona o sistema em um novo referencial que é o desejado. Feito isto, os coeficientes A_{11} , A_{22} e A_{12} deste referencial são obtidos através dos valores de α , β e γ deste plano rotacionado. Resta somente encontrar os outros 3 coeficientes, realizando o experimento em outro plano e obtendo novos valores de α , β e γ . Mas devemos lembrar que no equacionamento de g^2 devemos usar versores normal e de campo magnético inicial em relação ao novo sistema de referência. Diferenciando α , β e γ deste último plano por um subíndice 2 e os do primeiro plano por um subíndice 1, para encontrar os outros 3 coeficientes A_{13} , A_{23} e A_{33} neste novo referencial basta resolver o sistema linear da forma $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{I}$, onde:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 2h_{i,1}h_{i,3} & 2h_{i,2}h_{i,3} & h_{i,3}^2 \\ 2k_1k_3 & 2k_2k_3 & k_3^2 \\ 2(h_{i,1}k_3 + h_{i,3}k_1) & 2(h_{i,2}k_3 + h_{i,3}k_2) & h_{i,3}k_3 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} A_{13} \\ A_{23} \\ A_{33} \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \alpha_2 + \beta_2 - ((\alpha_1 + \beta_1)h_{i,1}^2 + (\alpha_1 - \beta_1)h_{i,2}^2 + 2\gamma_1 h_{i,1}h_{i,2}) \\ \alpha_2 - \beta_2 - ((\alpha_1 + \beta_1)k_1^2 + (\alpha_1 - \beta_1)k_2^2 + 2\gamma_1 k_1k_2) \\ 2\gamma_2 - ((\alpha_1 + \beta_1)h_{i,1}k_1 + (\alpha_1 - \beta_1)h_{i,2}k_2 + 2\gamma_1(h_{i,1}k_2 + h_{i,2}k_1)) \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Para resolver este problema, basta simplesmente inverter a matriz \mathbf{Q} , e assim $\mathbf{a} = \mathbf{Q}^{-1} \cdot \mathbf{I}$.

Mas pode ser facilmente verificado que a matriz \mathbf{Q} é singular (se a matriz \mathbf{Q} é calculada numericamente através de uma rotina, ela pode ser do tipo má condicionada devido a arredondamentos dos números, mas ela é exatamente singular, como pode ser verificado acima). Portanto, para remover esta singularidade, é necessário um estudo em um terceiro plano, encontrar um novo sistema $\mathbf{Q}' \cdot \mathbf{a} = \mathbf{I}'$. Para tornar o sistema não singular, fazemos $(\mathbf{Q} + \mathbf{Q}') \cdot \mathbf{a} = \mathbf{I} + \mathbf{I}'$. Desse modo os coeficientes restantes são facilmente obtidos. Resta somente encontrar o tensor \mathbf{A} em relação aos eixos cristalinos. Para isso, devemos rotacionar usando a matriz de rotação \mathbf{R}^T encontrada acima. Chamando de \mathbf{A} o tensor em relação aos eixos cristalinos e \mathbf{A}' o tensor rotacionado (que foi obtido acima) a relação entre eles é dada por:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{R}^T \quad (4.26)$$

4.2.2 Resultados obtidos no experimento de EPR

Obtenção do tensor \mathbf{A} em um experimento

Para um dado experimento, precisamos saber como encontrar a direção do campo magnético inicial e a direção da normal do plano que será estudado. Para isto, é necessário o uso de amostras orientadas, por qualquer método, de modo que os índices de Miller sejam conhecidos. Assim, o método mais conveniente é alinhar o campo magnético paralelo a dois planos conhecidos, onde um deles é o plano que será estudado. O outro plano é utilizado somente como uma referência inicial da posição do campo., conforme a figura abaixo.

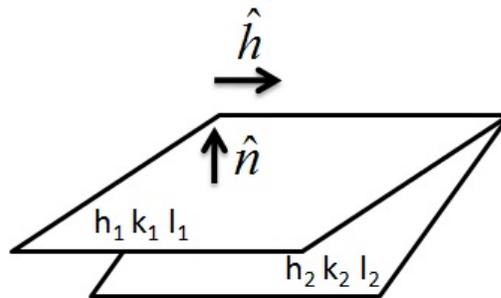


Figura 4.3: *Orientação da normal e do campo magnético inicial. Escolhemos a posição inicial do campo para estar paralelo a dois planos conhecidos (em geral, planos da face do nosso cristal). Na figura são indicados os índices de Miller.*

Seja suposto então que o campo magnético é inicialmente paralelo aos planos com

índices (h_1, k_1, l_1) e (h_2, k_2, l_2) , sendo (h_1, k_1, l_1) o plano estudado. Devemos lembrar que os índices de Miller são as componentes do vetor normal a este plano no espaço recíproco. Em nosso estudo, vamos utilizar cristais ortorrômbicos, embora isto seja facilmente generalizado para cristais com menor grau de simetria. Sendo assim, se o nosso cristal tem parâmetros de rede a , b e c , o vetor normal do plano estudado deve ser proporcional ao vetor $(h_1/a, k_1/b, l_1/c)$. Para encontrar o vetor normal, basta normalizar o vetor anterior. O campo magnético, em seu momento inicial, por ser paralelo a dois planos simultaneamente, deve ser perpendicular aos vetores normais dos dois planos. Assim, $\hat{h}_i \propto (h_1/a, k_1/b, l_1/c) \times (h_2/a, k_2/b, l_2/c)$. Desta forma, $\hat{h}_i \propto (\frac{k_1 l_2 - k_2 l_1}{bc}, \frac{l_1 h_2 - l_2 h_1}{ac}, \frac{h_1 k_2 - h_2 k_1}{ab})$. Resta somente normalizar para encontrar o vetor campo magnético inicial. Isso deve ser feito para todos os planos estudados, que são em geral 3. O único problema é que o vetor normal do plano estudado pode ser a normal obtida anteriormente, ou a normal inversa. Veja que isto é indiferente para o campo magnético, já que aplicar o campo em uma direção ou na direção oposta tem o mesmo resultado. O uso do sinal de menos ou não na normal obtida depende da posição da origem dos eixos cristalinos, que varia para cada amostra.

Obtidos os vetores normal e de campo inicial para os três planos, e os parâmetros α , β e γ também dos três planos, os métodos acima podem ser facilmente empregados. Assim, iremos exemplificar com o estudo abaixo.

Resultados obtidos para o LiMnPO_4

O resultado obtido acima pelo aluno é importante para o estudo da família de compostos citada. Na realidade, somente a amostra de Mn apresenta sinal em EPR, mas este sinal apresenta uma variação angular, e as faces conhecidas desta amostra não estão nas condições especiais de Scholand. De fato, os planos utilizados da amostra são $(-1 -9 -1)$, $(3 2 -6)$ e $(-12 -3 -1)$, não sendo, portanto, ortogonais entre si. A orientação inicial do campo magnético para cada face é paralelo também a face $(3 -2 6)$, $(-12 -3 -1)$ e $(3 -2 6)$, respectivamente. Para obtenção da orientação dos planos, também é importante o conhecimento dos parâmetros de rede, que podem ser verificados na tabela (4.1). Abaixo segue a caracterização angular das três faces estudadas, utilizando os dados experimentais obtidos pelo atual prof. Dr. Leandro Felix Bufaiçal (na época, aluno de doutorado no GPOMS-IFGW-UNICAMP).

As informações da tabela (4.2) levam a um tensor \mathbf{A} igual a (já no sistema dos eixos cristalinos):

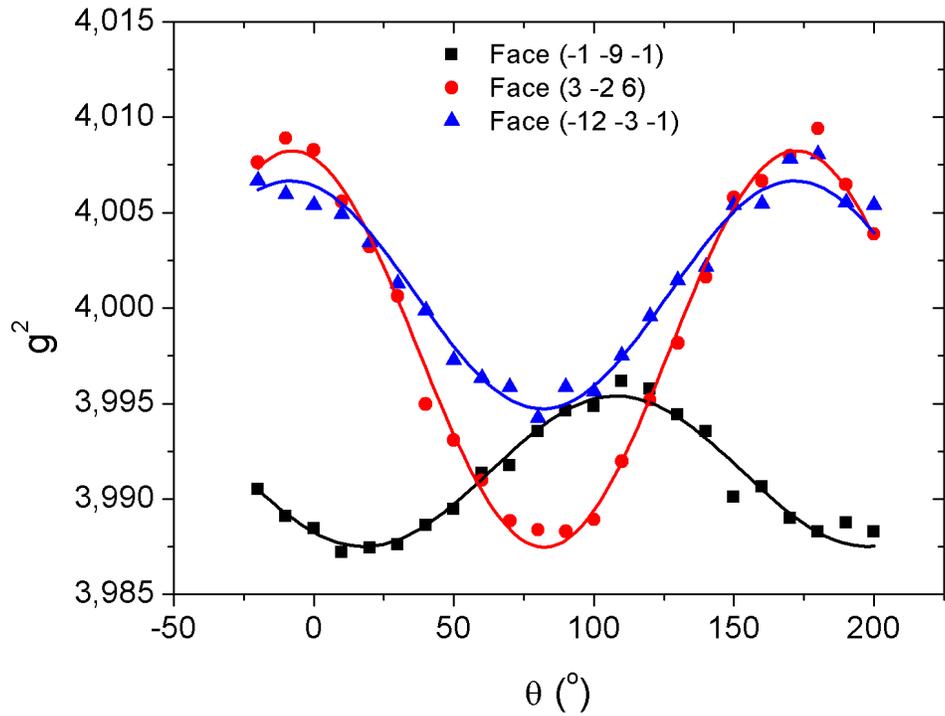


Figura 4.4: As medidas realizadas para o valor g em três diferentes faces. Para a face $(-1 -9 -1)$ o campo estava inicialmente paralelo também a face $(3 -2 6)$. Para a face $(3 -2 6)$, o campo estava inicialmente paralelo também a face $(-12 -3 -1)$. Por último, para a face $(-12 -3 -1)$, o campo estava inicialmente paralelo também a face $(3 -2 6)$.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos no ajuste das curvas da figura (4.4) utilizando a equação (4.6).

Parâmetros	Face $(-1 -9 -1)$	Face $(3 -2 6)$	Face $(-12 -3 -1)$
α	3,9915	3,9979	4,0007
β	-0,0032	0,0100	0,0057
γ	-0,0023	-0,0028	-0,0017

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3,9864 & -0,0086 & -0,0023 \\ -0,0086 & 4,0076 & -0,0040 \\ -0,0023 & -0,0040 & 3,9940 \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

É possível verificar que:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1,9966 & -0,0022 & -0,0006 \\ -0,0022 & 2,0019 & -0,0010 \\ -0,0006 & -0,0010 & 1,9985 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 2,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 2,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 2,00 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Portanto, é possível considerar que o íon de Manganês está imerso em um meio isotrópico com um valor de g igual ao do elétron livre. Isto concorda com o fato do Mn^{2+} apresentar $L = 0$, além de concordar com as observações realizadas na seção a seguir e do próximo capítulo.

4.3 Ondas de spin

Nesta seção, será estudada a curva de dispersão de magnons para a amostra de LiMnPO_4 , usando as mesmas idéias de ondas de spin desenvolvidas na subseção (2.2.5). A parte crucial será a adição de mais interações de troca (até quintos vizinhos), que tornará o problema atraente para utilização de matrizes. O método descrito aqui é o mesmo utilizado por [45] para o caso do LiNiPO_4 , e que já foi realizado para o LiMnPO_4 em [9]

O Hamiltoniano em que será baseado o modelo assume um termo de interações entre os spins (Hamiltoniano de Heisenberg) e um termo de anisotropia, em que irá favorecer uma direção de alinhamento do spin na amostra (neste caso, o eixo cristalino a , que será o eixo de quantização z , enquanto os eixos x e y são respectivamente os eixos cristalinos c e b). Aqui será considerado que a anisotropia ao longo do eixo de quantização será nula ($D_z = 0$) e os demais termos de anisotropia D_x e D_y são diferentes de zero e positivos. Com isto, o Hamiltoniano é:

$$\mathcal{H} = \sum_{\eta, \langle i, j \rangle_{\eta}} J_{\eta} \vec{S}^i \cdot \vec{S}^j + D_x \sum_i (S_x^i)^2 + D_y \sum_i (S_y^i)^2 \quad (4.29)$$

Nesta seção, para $J > 0$ a interação é antiferromagnética e para $J < 0$ a interação é ferromagnética. Isto não implica qual será o alinhamento entre os spins - isso deve depender de todas as interações que um dado spin sofre.

Assumindo um dado spin up posicionado em $(0, 0, 0)$, os vizinhos do mesmo são (sem repetir os vizinhos na direção oposta):

- Interação J_{bc} - vizinhos com spin down: $\vec{r}_1 = (0, b/2, c/2)$ e $\vec{r}_2 = (0, b/2, -c/2)$
- Interação J_{ab} - vizinhos com spin down: $\vec{r}_3 = (a/2, b/2, 0)$ e $\vec{r}_4 = (a/2, -b/2, 0)$

- Interação J_b - vizinhos com spin up: $\vec{r}_5 = (0, b, 0)$
- Interação J_c - vizinhos com spin up: $\vec{r}_6 = (0, 0, c)$
- Interação J_{ac} - vizinhos com spin up: $\vec{r}_7 = (a/2, 0, c/2)$ e $\vec{r}_8 = (a/2, 0, -c/2)$

Abrindo o Hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{bc} + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{ac} + \mathcal{H}_{ab} + \mathcal{A}_c + \mathcal{A}_b \quad (4.30)$$

é possível escrever, usando os operadores das equações (2.139) a (2.144) com $f^{A,B}(S) \approx 1$ (aproximação linear das ondas de spin) e passando para o espaço de momentos:

$$\mathcal{H}_{bc} = J_{bc}S \sum_{\vec{k}} [4(a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) + 2(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_2))(a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger)] \quad (4.31)$$

$$\mathcal{H}_b = -2J_b S \sum_{\vec{k}} (1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_5))(a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) \quad (4.32)$$

$$\mathcal{H}_c = -2J_c S \sum_{\vec{k}} (1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_6))(a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) \quad (4.33)$$

$$\mathcal{H}_{ac} = -2J_{ac}S \sum_{\vec{k}} (2 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_7) - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_8))(a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) \quad (4.34)$$

$$\mathcal{H}_{ab} = J_{ab}S \sum_{\vec{k}} [4(a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) + 2(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_3) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_4))(a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger)] \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_c &= D_c(S - 1/2) \sum_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) \\ &+ \frac{D_c(S - 1/2)}{2} \sum_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}}^\dagger + a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger + b_{\vec{k}} b_{-\vec{k}}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_b &= D_b(S - 1/2) \sum_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}}) \\ &- \frac{D_b(S - 1/2)}{2} \sum_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}}^\dagger + a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} + b_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger + b_{\vec{k}} b_{-\vec{k}}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

Colecionando todos os termos acima, é possível escrever o Hamiltoniano completo na forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}}^\dagger & a_{-\vec{k}} & b_{\vec{k}}^\dagger & b_{\vec{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & 0 & D \\ B & A & D & 0 \\ 0 & D & A & B \\ D & 0 & B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\vec{k}} \\ a_{-\vec{k}}^\dagger \\ b_{\vec{k}} \\ b_{\vec{k}}^\dagger \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \mathbf{a}_{\vec{k}}^\dagger \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{a}_{\vec{k}} \quad (4.38)$$

onde

$$A = 4S(J_{bc} + J_{ab}) - 2S[J_b(1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_5)) + J_c(1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_6)) + J_{ac}(2 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_7) - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_8))] + (D_c + D_b)(S - 1/2) \quad (4.39)$$

$$B = (D_c - D_b)(S - 1/2) \quad (4.40)$$

$$D = 2J_{bc}S(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_1) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_2)) + 2J_{ab}S(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_3) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_4)) \quad (4.41)$$

A idéia é, como no caso antiferromagnético, obter uma transformação canônica \mathbf{T} que diagonalize o Hamiltoniano acima. Matricialmente, a transformação \mathbf{T} é tal que:

$$\mathbf{a}_{\vec{k}} = \mathbf{T}\alpha_{\vec{k}} \quad (4.42)$$

e que:

$$\mathbf{a}_{\vec{k}}^\dagger \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{a}_{\vec{k}} = \alpha_{\vec{k}}^\dagger \mathbf{T}^\dagger \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T} \alpha_{\vec{k}} = \alpha_{\vec{k}}^\dagger \boldsymbol{\omega}_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \quad (4.43)$$

tal que:

$$\boldsymbol{\omega}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_4 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

Se tal transformação canônica existe, os elementos da diagonal de $\boldsymbol{\omega}$ são as autoenergias do sistema de magnons e, portanto, não negativos.

4.3.1 Propriedades da transformação canônica T

A primeira observação que pode ser feita é de que a transformação \mathbf{T} não é unitária, ao contrário da grande maioria dos casos. Veja, por exemplo, que:

$$a_{\vec{k}} = T_{11}\alpha_{\vec{k}} + T_{12}\alpha_{-\vec{k}}^\dagger + T_{13}\beta_{\vec{k}} + T_{14}\beta_{-\vec{k}}^\dagger \quad (4.45)$$

$$a_{\vec{k}}^\dagger = T_{11}\alpha_{\vec{k}}^\dagger + T_{12}\alpha_{-\vec{k}} + T_{13}\beta_{\vec{k}}^\dagger + T_{14}\beta_{-\vec{k}} \quad (4.46)$$

$$(4.47)$$

Assim, como é conhecido $[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^\dagger] = 1$:

$$\begin{aligned} [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^\dagger] &= T_{11}^2 [\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}}^\dagger] + T_{12}^2 [\alpha_{-\vec{k}}^\dagger, \alpha_{-\vec{k}}] + T_{13}^2 [\beta_{\vec{k}}, \beta_{\vec{k}}^\dagger] + T_{14}^2 [\beta_{-\vec{k}}^\dagger, \beta_{-\vec{k}}] \\ 1 &= T_{11}^2 - T_{12}^2 + T_{13}^2 - T_{14}^2 \end{aligned} \quad (4.48)$$

Usando todas as relações de comutação dos operadores antigos e relacioná-los com os novos, é possível mostrar que:

$$\begin{pmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} & -T_{14} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} & -T_{34} \\ -T_{41} & T_{42} & -T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} & T_{41} \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} & T_{42} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} & T_{43} \\ T_{14} & T_{24} & T_{34} & T_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

ou seja:

$$(\mathbf{T}^\dagger)^{-1} \mathbf{T}^\dagger = \mathbf{I} \quad (4.50)$$

Segue, portanto, que:

$$(\mathbf{T}^\dagger)^{-1} = \begin{pmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} & -T_{14} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} & -T_{34} \\ -T_{41} & T_{42} & -T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Usando a equação (4.51) em (4.43), chega-se que:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T} &= (\mathbf{T}^\dagger)^{-1} \boldsymbol{\omega}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} T_{11} & -T_{12} & T_{13} & -T_{14} \\ -T_{21} & T_{22} & -T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & -T_{32} & T_{33} & -T_{34} \\ -T_{41} & T_{42} & -T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_4 \end{pmatrix} \\ &= \left(\omega_1 \begin{pmatrix} T_{11} \\ -T_{21} \\ T_{31} \\ -T_{41} \end{pmatrix}, \omega_2 \begin{pmatrix} -T_{12} \\ T_{22} \\ -T_{32} \\ T_{42} \end{pmatrix}, \omega_3 \begin{pmatrix} T_{13} \\ -T_{23} \\ T_{33} \\ -T_{43} \end{pmatrix}, \omega_4 \begin{pmatrix} -T_{14} \\ T_{24} \\ -T_{34} \\ T_{44} \end{pmatrix} \right) \end{aligned} \quad (4.52)$$

Definido as seguintes matrizes:

$$\mathbf{I}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

$$\mathbf{I}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

$$\mathbf{T}_n = \begin{pmatrix} T_{1n} \\ T_{2n} \\ T_{3n} \\ T_{4n} \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

é possível reescrever a equação (4.52) no conjunto de equações abaixo:

$$\mathbf{H}_{\vec{k}} \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{21} \\ T_{31} \\ T_{41} \end{pmatrix} = \omega_1 \begin{pmatrix} T_{11} \\ -T_{21} \\ T_{31} \\ -T_{41} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \omega_1 \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{21} \\ T_{31} \\ T_{41} \end{pmatrix} = \mathbf{I}_1 \omega_1 \mathbf{T}_1$$

$$\Rightarrow \mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_1 = \omega_1 \mathbf{T}_1 \quad (4.56)$$

$$\mathbf{I}_2 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_2 = \omega_2 \mathbf{T}_2 \quad (4.57)$$

$$\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_3 = \omega_3 \mathbf{T}_3 \quad (4.58)$$

$$\mathbf{I}_2 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_4 = \omega_4 \mathbf{T}_4 \quad (4.59)$$

É evidente que as equações (4.56) e (4.58) são equivalente, assim como (4.57) e (4.59). Também é fácil mostrar que (4.56) e (4.57) são equivalentes pois:

$$\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_n = \omega \mathbf{T}_n \Rightarrow \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_n = \mathbf{I}_1 \omega \mathbf{T}_n = \mathbf{I}_2 (-\omega) \mathbf{T}_n \Rightarrow \mathbf{I}_2 \mathbf{H}_{\vec{k}} \mathbf{T}_n = (-\omega) \mathbf{T}_n \quad (4.60)$$

Isso faz com que se ω for um autovalor de $\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}}$, então $-\omega$ será autovalor de $\mathbf{I}_2 \mathbf{H}_{\vec{k}}$ com o mesmo autovetor.

Veja também que, no caso de uma matriz na forma (4.38):

$$\begin{aligned}
(\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}} - \omega \mathbf{I}) \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} A - \omega & B & 0 & D \\ -B & -A - \omega & -D & 0 \\ 0 & D & A - \omega & B \\ -D & 0 & -B & -A - \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \\
\begin{pmatrix} -A + \omega & -B & 0 & -D \\ B & A + \omega & D & 0 \\ 0 & -D & -A + \omega & -B \\ D & 0 & B & A + \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \end{pmatrix} &= 0 \Rightarrow \\
\begin{pmatrix} A + \omega & B & 0 & D \\ -B & -A + \omega & -D & 0 \\ 0 & D & A + \omega & B \\ -D & 0 & -B & -A + \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_2 \\ T_1 \\ T_4 \\ T_3 \end{pmatrix} &= 0 \Rightarrow \\
\begin{pmatrix} A & B & 0 & D \\ -B & -A & -D & 0 \\ 0 & D & A & B \\ -D & 0 & -B & -A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_2 \\ T_1 \\ T_4 \\ T_3 \end{pmatrix} &= (-\omega) \begin{pmatrix} T_2 \\ T_1 \\ T_4 \\ T_3 \end{pmatrix} \tag{4.61}
\end{aligned}$$

Isto mostra que se ω é um autovalor de $\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}}$ com autovetor (T_1, T_2, T_3, T_4) , $(-\omega)$ também será com autovetor (T_2, T_1, T_4, T_3) .

O problema de se encontrar as energias dos magnons neste sistema se resume a encontrar os autovalores da matriz $\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}}$. Com isto, serão encontrados 4 autovalores: $\pm\omega_1$ e $\pm\omega_3$. Os autovalores de $\mathbf{I}_2 \mathbf{H}_{\vec{k}}$ são iguais aos de $\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}}$ como demonstrado acima. Como as energias devem ser todas positivas, deve-se ter obrigatoriamente que $\omega_1 = \omega_2 > 0$ e $\omega_3 = \omega_4 > 0$. Com isto, se os autovetores respectivos de ω_1 e ω_3 forem $(T_{11}, T_{21}, T_{31}, T_{41})$ e $(T_{13}, T_{23}, T_{33}, T_{43})$ então, a transformação \mathbf{T} deve ser:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{13} & T_{23} \\ T_{21} & T_{11} & T_{23} & T_{13} \\ T_{31} & T_{41} & T_{33} & T_{43} \\ T_{41} & T_{31} & T_{43} & T_{33} \end{pmatrix} \tag{4.62}$$

Por último, ao encontrar os autovetores \mathbf{T}_n , a norma do autovetor deve ser correta-

mente escolhida de modo a respeitar a álgebra de Bose na transformação, ou seja:

$$\mathbf{I}_1 = [\mathbf{a}_{\vec{k}}, \mathbf{a}_{\vec{k}}^\dagger] = [\mathbf{T}\boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}}, \boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger \mathbf{T}^\dagger] = \mathbf{T}[\boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}}, \boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger] \mathbf{T}^\dagger = \mathbf{T} \mathbf{I}_1 \mathbf{T}^\dagger \quad (4.63)$$

Seja suposto que os autovetores encontrados não são os corretos e a transformação denotada como $\tilde{\mathbf{T}}$. A relação de $\tilde{\mathbf{T}}$ e a transformação correta \mathbf{T} pode ser escrita como:

$$\mathbf{T} = [\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \mathbf{T}_3, \mathbf{T}_4] = [s\tilde{\mathbf{T}}_1, t\tilde{\mathbf{T}}_2, u\tilde{\mathbf{T}}_3, v\tilde{\mathbf{T}}_4] = \tilde{\mathbf{T}} \begin{pmatrix} s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v \end{pmatrix} \equiv \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{N} \quad (4.64)$$

Usando o fato bem conhecido de que duas matrizes diagonais sempre comutam, é possível mostrar que:

$$\mathbf{I}_1 = \mathbf{T} \mathbf{I}_1 \mathbf{T}^\dagger = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{N} \mathbf{I}_1 \mathbf{N}^\dagger \tilde{\mathbf{T}}^\dagger = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{I}_1 \mathbf{N}^2 \tilde{\mathbf{T}}^\dagger \Rightarrow \mathbf{N}^2 = \mathbf{I}_1 \tilde{\mathbf{T}}^{-1} \mathbf{I}_1 (\tilde{\mathbf{T}}^\dagger)^{-1} \quad (4.65)$$

Portanto, ao encontrar os autovetores do operador $\mathbf{I}_1 \mathbf{H}_{\vec{k}}$, a normalização correta pode ser encontrada facilmente usando a equação acima. No caso do sistema em estudo, usando o operador $\mathbf{H}_{\vec{k}}$ dado em (4.38), pode ser demonstrado que as energias do sistema de magnons são:

$$\hbar\omega_1 = \sqrt{A^2 - (B + D)^2} \quad (4.66)$$

$$\hbar\omega_3 = \sqrt{A^2 - (B - D)^2} \quad (4.67)$$

e a transformação \mathbf{T} correta é dada por:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{-B-D}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{A-\omega_1}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{B-D}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} & \frac{-A+\omega_3}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} \\ \frac{A-\omega_1}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{-B-D}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{-A+\omega_3}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} & \frac{B-D}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} \\ \frac{-B-D}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{A-\omega_1}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{-B+D}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} & \frac{A-\omega_3}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} \\ \frac{A-\omega_1}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{-B-D}{2[\omega_1(A-\omega_1)]^{1/2}} & \frac{A-\omega_3}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} & \frac{-B+D}{2[\omega_3(A-\omega_3)]^{1/2}} \end{pmatrix} \quad (4.68)$$

4.3.2 Experimento de espalhamento inelástico de nêutrons

Com o advento dos reatores nucleares, nêutrons tem se tornado uma ferramenta poderosa na investigação de propriedades de diversos sistemas de estado sólido; isto devido a inúmeras propriedades apresentadas pelos nêutrons:

1. O valor da massa de um nêutron resulta em um comprimento de onda de de Broglie

da ordem de distâncias interatômicas de materiais sólidos e líquidos - os efeitos de interferência que ocorrem podem dar informações sobre a estrutura do sistema;

2. O fato do nêutron não apresentar carga elétrica faz com que ele possa se aproximar mais dos núcleos do sistema do que outras técnicas por não sofrer repulsão Coulombiana - nêutrons são espalhados por interações nucleares;
3. A energia do nêutron térmico é da mesma ordem de grandeza de muitas excitações em matéria condensada. Assim, quando um nêutron é espalhado inelasticamente por criação ou destruição de uma excitação, a mudança de energia do nêutron é uma fração considerável da energia inicial do nêutron.
4. O nêutron apresenta momento magnético, o que significa que este interage com elétrons desemparelhados em átomos magnéticos - o espalhamento elástico dá informação sobre o arranjo do spin eletrônico e o espalhamento inelástico informa as energias das excitações magnéticas, isto é, os magnons do sistema.

Assim, conforme apontado pelo item 4 acima, o experimento de espalhamento inelástico de nêutrons pode devolver informação quanto ao valor das excitações magnéticas do sistema em questão. O momento do magnon gerado também é conhecido pois mede-se os momentos inicial e final do nêutron. Atualmente, o experimento de difração de nêutrons é o principal método de obtenção dos parâmetros de troca de um sistema magnético, usando as energias obtidas dos magnons em função do momento. Uma outra técnica de obtenção dos parâmetros de troca é o espalhamento Raman, que usa o espalhamento de fótons ao invés de nêutrons. Na teoria, as duas técnicas são semelhantes exceto pelo Hamiltoniano de interação entre o sistema e a partícula espalhada. Porém, no espalhamento Raman, muitas vezes a seção de choque de excitação dos magnons é extremamente baixa e sua obtenção experimental fica inviável. O espalhamento Raman excitando magnons do sistema será detalhado no próximo capítulo.

O experimento de espalhamento de nêutrons foi feito para o composto de LiMnPO_4 e os parâmetros de troca obtidos em [9]. O Prof. David Vaknin (um dos autores de [9]) forneceu os dados das energias dos magnons em função do momento para as três direções da Zona de Brillouin. Para a direção $a^* = (q, 1, 0)$ u.r.r. (unidades da rede recíproca, tal que $1 \text{ u.r.r.} = \frac{2\pi}{e}$ onde e é o parâmetro de rede na direção estudada), foram obtidos os dois ramos das equações (4.66) e (4.67), denotadas como ramo “+” e “-”, respectivamente. Para as outras duas direções, somente o ramo “-” foi adquirido. Foi realizando um ajuste usando a teoria do *Simulated Annealing* (ver Apêndice D) e comparado os valores obtidos com os obtidos em [9] (ver figura (4.5) e tabela (4.3)).

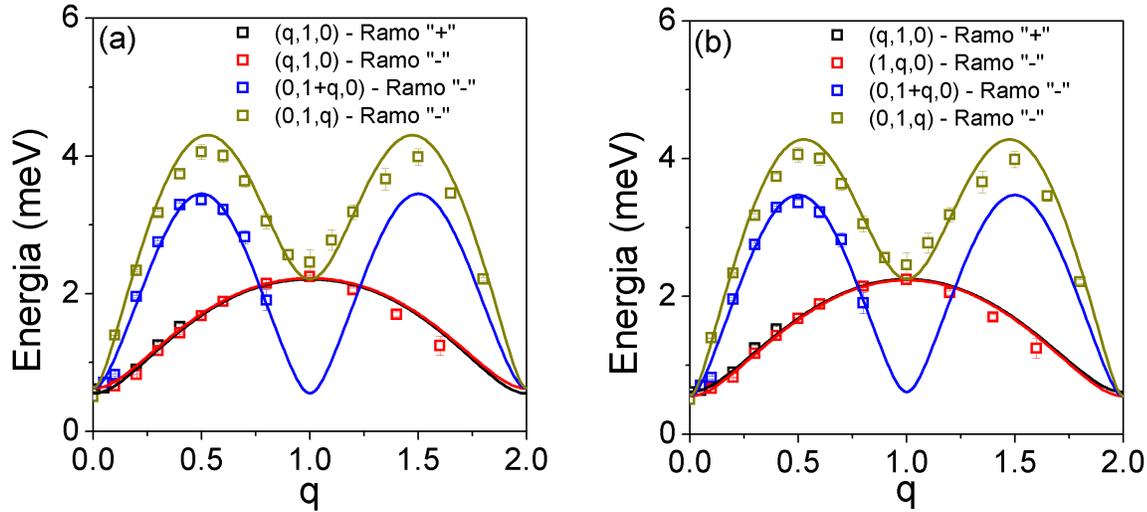


Figura 4.5: Curvas de dispersão de magnons ao longo das três direções a^* (vetor $(q, 1, 0)$), b^* (vetor $(0, 1 + q, 0)$) e c^* (vetor $(0, 1, q)$) da Zona de Brillouin medidos em 5K utilizando os parâmetros da (a) segunda e (b) terceira coluna da tabela 4.3. As linhas sólidas são ajustes teóricos usando as equações (4.66) ou (4.67) e a teoria de SA.

Tabela 4.3: Resultados obtidos para os parâmetros de troca

Parâmetro	Valores Ref. [9] (meV)	Valores SA (meV)
J_{bc}	$0,48 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,02$
J_b	$0,20 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,01$
J_c	$0,076 \pm 0,004$	$0,08 \pm 0,01$
J_{ac}	$0,036 \pm 0,002$	$0,009 \pm 0,007$
J_{ab}	$0,062 \pm 0,003$	$0,034 \pm 0,008$
D_c	$0,007 \pm 0,001$	$0,0091 \pm 0,0008$
D_b	$0,009 \pm 0,001$	$0,0074 \pm 0,0006$

Veja que os dados obtidos pelos diferentes métodos numéricos concordam bastante bem. Inicialmente, nota-se que a interação entre os planos de spin (paralelos ao plano bc) é fraca quando comparada com a interação mais intensa (J_{ac}/J_{bc} e J_{ab}/J_{bc} abaixo dos 15% para qualquer coluna da tabela). Isso faz com que o sistema seja considerado praticamente bidimensional. Outro fato importante é que a interação J_c também é fraca quando comparada com as interações J_{bc} e J_b . Portanto, o sistema é bidimensional com interações de primeiro e segundo vizinhos relevantes. Por último, nota-se que a anisotropia é extremamente baixa nas outras direções, característico de sistemas de momento angular nulo, como é o caso do Mn^{2+} .

É fácil demonstrar que para estruturas bidimensionais (ou em estruturas onde a interação entre os diferentes planos é irrelevante) e que tem somente interações de primeiros e segundos vizinhos, o sistema tem uma estrutura magnética incomensurável se $J_b/J_{bc} > 0.5$. Este não é o caso aqui (a razão fica em torno de 0,35), e não é verificada nenhuma transição incomensurável. Um , composto análogo a este, LiNiPO_4 apresenta constantes de troca $J_{bc} = 1,04$ meV e $J_b = 0,670$ meV [46]. Isto favorece uma estrutura incomensurável e, de fato, é observado [6].

Capítulo 5

Estudo do composto multiferróico LiMnPO_4 - Espalhamento Raman

A premissa principal de qualquer mecanismo de espalhamento (seja espalhamento da luz, nêutrons ou de qualquer outro tipo) é encontrar qual é o mecanismo de interação entre a partícula espalhada e o sistema de interesse. Para isto é importante conhecer bem a partícula espalhada para ser possível inferir as principais características do sistema. No caso do espalhamento da luz (Raman ou Brillouin) através da criação/destruição de magnons do sistema, o mecanismo relevante é a interação entre fóton e magnon (isto é, fóton e o sistema de elétrons). Inicialmente, mecanismos de espalhamento da luz criando/destruindo um único magnon do sistema eletrônico foram estudados e bem estabelecidos: embora o acoplamento dipolar magnético fosse o mecanismo mais intuitivo [47], a consideração do acoplamento dipolar elétrico levou a uma melhor descrição dos resultados experimentais [48] (para ser possível o campo elétrico interagir com os magnons do sistema, é necessário que também exista um acoplamento spin-órbita). Geração de mais do que um magnon provenientes deste mesmo mecanismo deve ter uma probabilidade menor (portanto, uma seção de choque mais baixa). Fleury e Loudon [49] propuseram um outro mecanismo para excitações de dois magnons que deve existir somente em sistemas antiferromagnéticos. Como este segundo mecanismo não tem nenhuma relação com o primeiro, as suas forças relativas também não, podendo este segundo ter uma seção de choque mais eficiente que o primeiro. Este capítulo irá tratar somente do mecanismo de Fleury-Loudon de excitação de 2 magnons e comparar com os resultados de espalhamento Raman obtido para o composto de LiMnPO_4 .

5.1 Teoria geral do espalhamento Raman

Antes de iniciar o estudo do mecanismo de Fleury-Loudon, algumas definições básicas de espalhamento da luz devem ser feitas. O ponto principal do estudo teórico e experimental do espalhamento da luz é a obtenção da seção de choque. Para isto, será descrito um experimento simples de espalhamento e que tipos de seções de choque podem ser medidos.

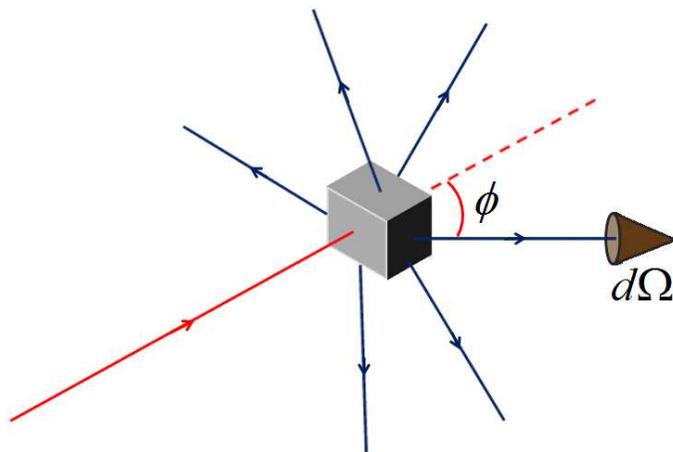


Figura 5.1: Esquema básico de um experimento de espalhamento Raman, onde o feixe paralelo incide na amostra (vermelho) e espalhado em todas as direções (azul). Alguns feixes espalhados são medidos por um detector.

Considere o experimento idealizado pela figura (5.1). Um feixe de luz paralela incide em uma amostra de volume V do material em estudo e é espalhado para todas as direções. Um detector é colocado para medir o feixe de luz espalhada a um ângulo ϕ do feixe incidente. O intervalo de “aproveitamento” do detector é limitado por um ângulo sólido $d\Omega$. A extensão de frequências do feixe incidente proveniente do laser é normalmente muito pequena e pode ser tratado como monocromático. O mesmo não ocorre com o feixe espalhado e um resultado típico pode ser visto na figura (5.2). O pico central do espectro é a contribuição do feixe incidente que foi espalhado elasticamente. Os demais picos correspondem ao espalhamento inelástico e o desvio em relação a frequência de incidência ocorre em duas diferentes regiões - os denominados espalhamentos Brillouin e Raman.

O espalhamento Brillouin, resultado do espalhamento dos fótons por ondas acústicas, ocorre próximo a frequência do feixe incidente (desvios típicos da ordem de 1 cm^{-1} ou menor). Já o espalhamento Raman, resultado do espalhamento devido as vibrações moleculares ou vibrações ópticas de um cristal, apresentam desvios significativamente mais altos. Os mecanismos básicos do espalhamento Raman e Brillouin são essencialmente os

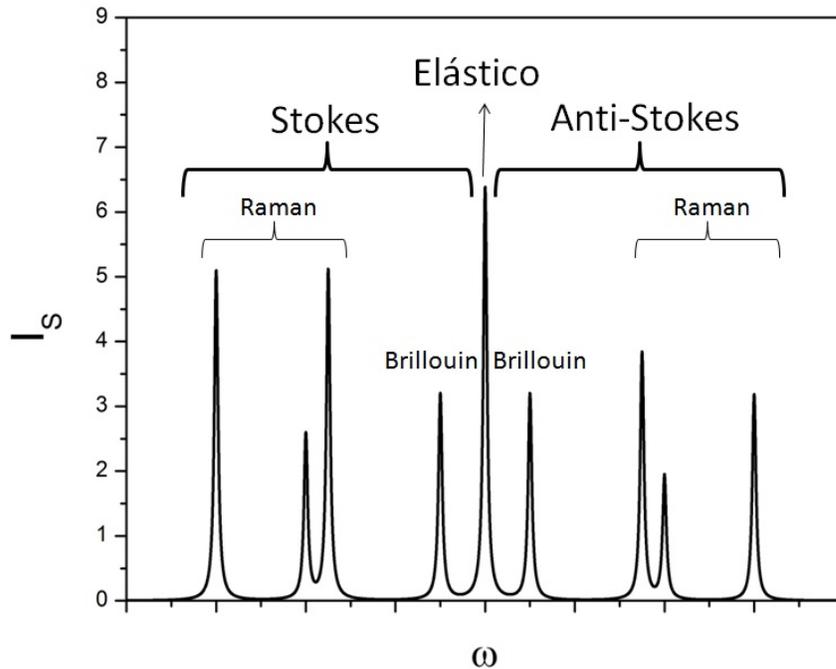


Figura 5.2: Espectro esquemático da luz espalhada em unidades arbitrárias de intensidade.

mesmos, embora as técnicas de obtenção experimental sejam diferentes. Isto não será tratado neste trabalho.

As contribuições inelásticas podem ser subdivididas ainda de outra maneira: aquelas com frequências maiores que a do feixe incidente e aquelas menores. As primeiras são chamadas de componentes anti-Stokes e as últimas de componentes Stokes. Denotando as frequências dos fótons incidente, Stokes e anti-Stokes por ω_I , ω_S e ω_{AS} , respectivamente, o espalhamento Stokes é associado com um ganho de energia da amostra de $\hbar\omega = \hbar(\omega_I - \omega_S)$ e o espalhamento anti-Stokes com uma perda de energia de $\hbar\omega = \hbar(\omega_{AS} - \omega_I)$. A ocorrência de fótons espalhados em determinadas frequências ω_S e ω_{AS} vem da capacidade da amostra de absorver ou emitir *quanta* de energia $\hbar\omega$ determinado anteriormente. A aplicação mais importante do espalhamento inelástico da luz é a determinação das energias de excitações através dos desvios da frequência ω_I (no caso do Raman, chamado de *Raman shifts*).

Medidas do espalhamento Stokes para um ângulo de espalhamento fixo determina a função:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S}$$

que é denominada seção de choque diferencial. A seção de choque diferencial é proporcional a intensidade medida pelo detector e as duas podem ser usadas para determinar o espectro de espalhamento em função da energia do fóton ou do *Raman shift*.

Uma definição análoga pode ser feita para o espalhamento anti-Stokes. Entretanto, é possível mostrar [50] que as duas seções de choque são relacionadas por :

$$n(\omega) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} = (n(\omega) + 1) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{AS}} \quad (5.1)$$

onde $n(\omega)$ é a distribuição de Bose-Einstein. Assim, na maioria dos tratamentos teóricos, somente o espalhamento Stokes é considerado e usando a equação acima é possível obter os resultados correspondentes para a componente anti-Stokes.

A seção de choque é obtida por integração direta da seção de choque diferencial, isto é:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\omega_S \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} \quad (5.2)$$

Assim como a seção de choque diferencial tem relação com a intensidade obtida de espalhamento, a seção de choque está relacionada com a intensidade integrada (isto é, a área abaixo do pico) do espectro.

Por último, a seção de choque total é obtida por integração da seção de choque:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (5.3)$$

A seção de choque total determina o espalhamento total em todas as direções. Na prática, é pouco utilizada pois sua obtenção experimental é extremamente complicada. Na teoria, é o ponto de partida para obtenção das outras duas seções de choque.

5.2 Teoria de Fleury-Loudon

5.2.1 O Operador de Fleury-Loudon

A teoria de Fleury-Loudon envolve a criação ou a destruição de um par de magnons. Para a componente Stokes, a diferença $\omega_I - \omega_S$ deve ser igual a soma das frequências $\omega_{\vec{k}} + \omega_{\vec{k}'}$ dos dois magnons criados devido a conservação de energia. Como os vetores de onda da luz são muito pequenos quando comparados com as bordas da Zona de Brillouin, deve-se ter:

$$\vec{k} \approx -\vec{k}' \quad (5.4)$$

devido a conservação de momento.

Para um cristal antiferromagnético com simetria de inversão espacial (como é o caso do composto LiMnPO_4), deve-se ter que $\omega_{\vec{k}} = \omega_{-\vec{k}}$. Com isto, a conservação de energia fica:

$$\omega_S = \omega_I - 2\omega_{\vec{k}} \quad (5.5)$$

Portanto, como $\omega_{\vec{k}}$ varia em um intervalo de valores, o espalhamento Raman é dado em um intervalo de frequências (isto não vale se um único magnon for criado, onde o magnon obrigatoriamente deve ser do centro da zona de Brillouin devido a conservação de momento).

Ao gerar 2 magnons em um material antiferromagnético, os estados possíveis são:

$$|2, +\rangle = |\uparrow \vec{k}, \uparrow -\vec{k}\rangle \quad (5.6)$$

$$|0, +\rangle = |\uparrow \vec{k}, \downarrow -\vec{k}\rangle + |\downarrow \vec{k}, \uparrow -\vec{k}\rangle \quad (5.7)$$

$$|0, -\rangle = |\uparrow \vec{k}, \downarrow -\vec{k}\rangle - |\downarrow \vec{k}, \uparrow -\vec{k}\rangle \quad (5.8)$$

$$|-2, +\rangle = |\downarrow \vec{k}, \downarrow -\vec{k}\rangle \quad (5.9)$$

Note que os três primeiros estados não existem para um sistema ferromagnético. Também é possível verificar que o terceiro estado tem paridade ímpar por simetria de inversão espacial (denotado por “-”). É bem conhecido que somente estados de paridade par são ativos em espalhamento Raman em sistemas com simetria de inversão espacial [49]. Com isto, o estado $|0, -\rangle$ pode ser desconsiderado para o espalhamento Raman.

Os outros três estados podem ser diferenciados pela aplicação de um campo magnético: como os três apresentam diferentes componentes S_z de spin, o *Raman shift* de cada um sofrerá um deslocamento devido ao efeito Zeeman. A teoria de Fleury-Loudon (e o observado experimentalmente pelos dados de espalhamento Raman coletados para a amostra de LiMnPO_4) trata especificamente sobre a excitação do estado $|0, +\rangle$, ou seja, aquele que não há deslocamento do pico gerado pela aplicação de campo. Conforme discutido em [49] e no caso do composto de estudo deste trabalho, o estado $|0, +\rangle$ envolve excitações simultâneas de um magnon de cada subrede. O tipo de operador responsável por excitar um estado $|0, +\rangle$ deve ser da forma:

$$S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j \quad (5.10)$$

A idéia de Fleury-Loudon foi a de supor um sistema representativo de dois íons i e j (cada um de uma subrede); o íon i apresenta um estado fundamental com um elétron na posição \vec{r}_1 com $s_z = 1/2$ acomodado em um orbital φ_i e o íon j um elétron em \vec{r}_2 com $s_z = -1/2$ e acomodado no orbital φ_j . A interação dos dois elétrons com a luz incidente no sistema pode ser aproximada pela interação dipolar elétrica, acrescida da repulsão de Coulomb:

$$\mathcal{H}_{int} = -e(\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5.11)$$

A idéia é transformar o Hamiltoniano acima em um Hamiltoniano efetivo em que a excitação do estado $|0, +\rangle$ seja explícita. Ou seja:

$$\mathcal{H}_{ef} = M_{ij} S_-^i S_+^j \quad (5.12)$$

Os dois Hamiltonianos não são idênticos, mas é possível, através de uma expansão usando teoria de perturbações, igualá-los na ordem mais baixa não nula (de modo que os estados de mais baixa energia sejam iguais). Veja que o processo de espalhamento Raman gerando magnons envolve teoria de perturbação de pelo menos terceira ordem: um processo para absorção do fóton, outro para a emissão do fóton e um para a interação Coulombiana entre os estados. Matematicamente, o que se quer é:

$$\langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} | \mathcal{H}_{ef} | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{i\uparrow} \rangle = \langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} | \mathcal{H}_{int} | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{i\uparrow} \rangle \quad (5.13)$$

Em terceira ordem de teoria de perturbação, mostra-se que:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} | \mathcal{H}_{int} | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{i\uparrow} \rangle = \\ & \sum_{\mu, \nu} \frac{\langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{j\uparrow} | e \vec{E}_2 \cdot \vec{r}_1 | \varphi_{i\downarrow} \varphi_{\nu\uparrow} \rangle \langle \varphi_{i\downarrow} \varphi_{\nu\uparrow} | e^2 / r_{12} | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{\mu\uparrow} \rangle \langle \varphi_{j\downarrow} \varphi_{\mu\uparrow} | e \vec{E}_1 \cdot \vec{r}_1 | \varphi_{j\downarrow} \varphi_{i\uparrow} \rangle}{(E_\nu + 2\hbar\omega_{\vec{k}} - \hbar\omega_I)(E_\mu - \hbar\omega_I)} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Existem, porém, mais termos do que o escrito acima. Estes termos similares ao obtido envolvem diferentes ordens dos operadores do Hamiltoniano original, trocando \vec{r}_1 por \vec{r}_2 . A expressão geral, supondo que existe somente um orbital excitado de interesse φ_0 com energia E_0 e que E_0 é muito maior que $\hbar\omega_I$, é:

$$\mathcal{H}_{ef} = 8e^2 \frac{\langle \varphi_j | \vec{E}_2 \cdot \vec{r}_1 | \varphi_0 \rangle J_{ij} \langle \varphi_0 | \vec{E}_1 \cdot \vec{r}_1 | \varphi_i \rangle}{E_0^2} S_-^i S_+^j \quad (5.15)$$

onde J_{ij} é a interação de troca entre as diferentes subredes.

Em uma “roupagem” mais moderna, o operador acima pode ser escrito como [51] (a menos de constantes):

$$\mathcal{O}_{FL} = \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} (\hat{e}_{in} \cdot \hat{d}_{ij}) (\hat{e}_{out} \cdot \hat{d}_{ij}) \vec{S}^i \cdot \vec{S}^j \quad (5.16)$$

onde o somatório é feito somente em pares de vizinhos de diferentes subredes, \hat{e}_{in} e \hat{e}_{out} são as polarizações de incidência e emergente da luz e \hat{d}_{ij} é o versor que liga os pares de vizinhos $\langle i, j \rangle$. Esta forma acrescenta termos de espalhamento elástico (S_z) mas que devem ser descartados adiante.

5.2.2 A seção de choque diferencial

Para relacionar o experimento com a teoria, é necessário relacionar o operador de Fleury-Loudon da equação (5.16) com a seção de choque diferencial do sistema. Seja então o Hamiltoniano de um sistema de interesse da forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \quad (5.17)$$

onde \mathcal{H}_0 é o Hamiltoniano do sistema sem interagir com o fóton e \mathcal{H}_{int} o Hamiltoniano de interação entre o sistema e os fótons. Desconsidera-se aqui o Hamiltoniano dos fótons não interagentes. As energias de \mathcal{H}_0 são bem conhecidas.

A seção de choque diferencial mede a taxa de remoção de energia de um feixe de luz incidente com frequência ω_I em um dado ângulo sólido $d\Omega$ com frequência do feixe espalhado igual a ω_S , no caso da componente Stokes. Essa taxa de remoção de energia é proporcional a taxa de absorção dos fótons incidentes. Lembrando que a probabilidade de transição de um estado inicial $|i\rangle$ em tempo t_0 para o estado final $|f\rangle$ em um tempo t é:

$$P_{i \rightarrow f} = |\langle f | e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t-t_0)} | i \rangle|^2 \quad (5.18)$$

Obviamente, a taxa de absorção dos fótons incidentes deve ser igual a taxa de transição $1/\tau$, que é dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dt} \sum_f |\langle f | e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t-t_0)} | i \rangle|^2 \quad (5.19)$$

Para assumir que condições estacionárias foram atingidas no instante em que interação surge, assume-se um tempo t_0 muito remoto ($t_0 \rightarrow -\infty$). Além disso, supõe-se também que a interação foi aumentada gradualmente desde t_0 (ligação adiabática da interação). Essa ligação adiabática evita os efeitos de transientes devido a uma ligação abrupta da interação. Matematicamente, substitui-se a interação pelo termo $e^{ct}\mathcal{H}_{int}$. Usando teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem [12] mostra-se que:

$$e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} = e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t} \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t'} \mathcal{H}_{int} e^{ct'} e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t'} dt' \right] \quad (5.20)$$

Com isto, é possível mostrar que:

$$\begin{aligned}
\langle f|e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t}|i\rangle &= -\langle f|\frac{i}{\hbar}e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t}\int_{-\infty}^te^{i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t'}\mathcal{H}_{int}e^{\epsilon t'}e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t'}dt'|i\rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar}e^{-i\omega_f t}\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle\int_{-\infty}^te^{i(\omega_f-i\epsilon-\omega_i)t'}dt' \\
&= -\frac{i}{\hbar}e^{-i\omega_f t}\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle\left(\frac{e^{i(\omega_f-i\epsilon-\omega_i)t'}}{i(\omega_f-i\epsilon-\omega_i)}\right)_{-\infty}^t \\
&= -\frac{i}{\hbar}e^{-i\omega_f t}\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle\frac{1}{i(\omega_f-i\epsilon-\omega_i)}(e^{i(\omega_f-i\epsilon-\omega_i)t}-0) \\
&= \frac{1}{\hbar}\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle\frac{e^{\epsilon t-i\omega_i t}}{\omega_i-\omega_f+i\epsilon}
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Portanto,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dt} \sum_f \frac{|\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle|^2}{\hbar^2} \frac{e^{2\epsilon t}}{(\omega_i - \omega_f)^2 + \epsilon^2} \tag{5.22}$$

Agora, no limite que $\epsilon \rightarrow 0$, é fácil ver que:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{2\epsilon t}}{(\omega_i - \omega_f)^2 + \epsilon^2} = \pi\delta(\omega_i - \omega_f) \tag{5.23}$$

Portanto, chega-se que:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f|\mathcal{H}_{int}|i\rangle|^2 \delta(\omega_i - \omega_f) \tag{5.24}$$

que é conhecida como Regra de Ouro de Fermi.

Neste trabalho, será suposto que o estado inicial do sistema é o estado fundamental mais n fótons incidentes e que o estado final é um dado estado excitado μ , $n - 1$ fótons incidentes e 1 fóton espalhado. Portanto,

$$\begin{aligned}
\omega_i - \omega_f &= (\omega_0 + n\omega_I) - (\omega_\mu + (n - 1)\omega_I + \omega_S) \\
&= \omega_I - \omega_S - (\omega_\mu - \omega_0) \\
&= \omega - \omega_\mu^*
\end{aligned} \tag{5.25}$$

onde $\hbar\omega$ é o *Raman shift* e $\hbar\omega_\mu^*$ é a energia necessária para excitar o sistema do estado fundamental para o estado μ (é o mesmo que supor que $\omega_0 = 0$).

Dado que a intensidade do espectro Raman é proporcional a seção de choque diferencial, tem-se que:

$$I(\omega) = const \times \sum_{\mu} |\langle \mu | \mathcal{H}_{int} | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_\mu^*) \quad (5.26)$$

5.3 Espalhamento Raman para o composto LiMnPO₄

5.3.1 Operador de Fleury-Loudon para o composto LiMnPO₄

A idéia, para usar a relação da equação (5.26) acima, é escrever o operador (5.16) na base que torna o Hamiltoniano (4.29) diagonal. Dessa forma, será possível utilizar as energias calculadas nas equações (4.66) e (4.67). Para isto, deve-se usar a teoria linear de spin na base original através dos operadores a , a^\dagger , b e b^\dagger e aplicar a transformação da equação (4.68). O operador irá ser diferente para diferentes polarizações da luz. Pode-se separar o estudo em 2 tipos de polarizações (mais utilizadas): a polarização paralela e cruzada. Para a polarização cruzada, foi utilizado $\hat{e}_{in} = \hat{b}$ e $\hat{e}_{out} = \hat{c}$. Para a polarização paralela, foi utilizada a orientação $\hat{e}_{in} = \hat{e}_{out} = \hat{b}$.

Para a polarização cruzada, o termo de seleção $(\hat{e}_{in} \cdot \hat{d}_{ij})(\hat{e}_{out} \cdot \hat{d}_{ij})$ só é diferente de zero se o versor \hat{d}_{ij} tem componentes tanto na direção do eixo \hat{b} quanto na direção do eixo \hat{c} . Lembrando que somente as interações J_{bc} e J_{ab} são interações entre as duas subredes magnéticas e que J_{ab} é uma interação com versores paralelos ao plano ab da amostra enquanto que a interação J_{bc} apresenta versores paralelos ao plano bc . Assim, a única interação que sobrevive para o termo de polarização cruzada é J_{bc} . Dessa forma:

$$\mathcal{O}_{FL}^{cross} = \frac{bcJ_{bc}}{b^2 + c^2} \left[\sum_{\langle i,j \rangle, \pm\vec{r}_1} \vec{S}^i \cdot \vec{S}^j - \sum_{\langle i,j \rangle, \pm\vec{r}_2} \vec{S}^i \cdot \vec{S}^j \right] \quad (5.27)$$

onde $\langle i, j \rangle, \pm\vec{r}_1$ e $\langle i, j \rangle, \pm\vec{r}_2$ denotam que a soma dos pares $\langle i, j \rangle$ devem ser realizadas ao longo dessas direções (definidas no capítulo anterior) e b e c são os parâmetros de rede do material (que valem $b = 6.095 \text{ \AA}$ e $c = 4.75 \text{ \AA}$). Usando a transformação de Holstein-Primakoff das equações (2.139) a (2.144) com $f^{A,B}(S) \approx 1$ mostra-se que:

$$\mathcal{O}_{FL}^{cross} = \frac{bcJ_{bc}}{b^2 + c^2} \sum_{\vec{k}} \mathbf{a}_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & F \\ 0 & 0 & F & 0 \\ 0 & F & 0 & 0 \\ F & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{a}_{\vec{k}} \quad (5.28)$$

onde

$$F = 2S(\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_1) - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_2)) \quad (5.29)$$

Usando a transformação (4.68), chega-se finalmente que:

$$\mathcal{O}_{FL}^{cross} = \frac{bcJ_{bc}}{b^2 + c^2} \sum_{\vec{k}} \boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} T & U & 0 & 0 \\ U & T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X & Y \\ 0 & 0 & Y & X \end{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}_{\vec{k}} \quad (5.30)$$

onde

$$T = -\frac{(B + D)F}{\omega_1} \quad (5.31)$$

$$U = \frac{AF}{\omega_1} \quad (5.32)$$

$$X = \frac{(B - D)F}{\omega_3} \quad (5.33)$$

$$Y = -\frac{AF}{\omega_3} \quad (5.34)$$

Os valores de A , B e D estão definidos em (4.39), (4.40) e (4.41), respectivamente, e $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_3$ são as energias em (4.66) e (4.67), respectivamente.

Desprezando a parte diagonal, que é responsável pelo espalhamento elástico, mostra-se que a intensidade Raman da equação (5.26) fica, retirando o termo constante:

$$I^{cross}(\omega) = \left[\frac{J_{bc}bc}{b^2 + c^2} \right]^2 \left[\sum_{\vec{k}} U^2 \delta(\omega - 2\omega_1(\vec{k})) + Y^2 \delta(\omega - 2\omega_3(\vec{k})) \right] \quad (5.35)$$

Para a polarização paralela tal que $\hat{e}_{in} = \hat{e}_{out} = \hat{b}$, as duas interações J_{bc} e J_{ab} sobre-

vivem. Mostra-se, então, que:

$$\mathcal{O}_{FL}^{par} = \frac{b^2}{b^2 + c^2} \sum_{\vec{k}} \mathbf{a}_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} L & 0 & 0 & D \\ 0 & L & D & 0 \\ 0 & D & L & 0 \\ D & 0 & 0 & L \end{pmatrix} \mathbf{a}_{\vec{k}} \quad (5.36)$$

onde

$$L = 4S(J_{bc} + J_{ab}) \quad (5.37)$$

Na base que diagonaliza o Hamiltoniano:

$$\mathcal{O}_{FL}^{par} = \frac{b^2}{b^2 + c^2} \sum_{\vec{k}} \mathbf{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger \begin{pmatrix} T' & U' & 0 & 0 \\ U' & T' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X' & Y' \\ 0 & 0 & Y' & X' \end{pmatrix} \mathbf{\alpha}_{\vec{k}} \quad (5.38)$$

tal que:

$$T' = \frac{-BD - D^2 + AL}{\omega_1} \quad (5.39)$$

$$U' = \frac{AD - (B + D)L}{\omega_1} \quad (5.40)$$

$$X' = \frac{BD - D^2 + AL}{\omega_3} \quad (5.41)$$

$$Y' = -\frac{AD + (B - D)L}{\omega_3} \quad (5.42)$$

A intensidade de Raman é:

$$I^{par}(\omega) = \left[\frac{b^2}{b^2 + c^2} \right]^2 \left[\sum_{\vec{k}} U'^2 \delta(\omega - 2\omega_1(\vec{k})) + Y'^2 \delta(\omega - 2\omega_3(\vec{k})) \right] \quad (5.43)$$

Como a intensidade de *background* não é conhecida, para os ajustes abaixo, será utilizada uma função intensidade na forma:

$$I'(\omega) = \frac{1}{I_0} (I(\omega) + I_b) \quad (5.44)$$

onde I_b é uma intensidade de *background* (que é utilizada como parâmetro de ajuste) e I_0 é uma intensidade de normalização para que o espectro fique normalizado com a intensidade máxima do pico igual a 1 (também utilizado como parâmetro de ajuste). O valor $I(\omega)$ é o valor da intensidade calculada pelas equações (5.35) e (5.43).

5.3.2 Experimento de espalhamento Raman no composto LiMnPO_4

O experimento de espalhamento Raman no composto LiMnPO_4 foi realizado pelo grupo de pesquisa do aluno (GPOMS-IFGW-UNICAMP), pelos ex-alunos Paulo Freitas Gomes e Ali Francisco Garcia Flores. Intensidade de espalhamento em função do *Raman shift* foram obtidos em diferentes temperaturas e polarizações, conforme as figuras (5.3), (5.4) e (5.5).

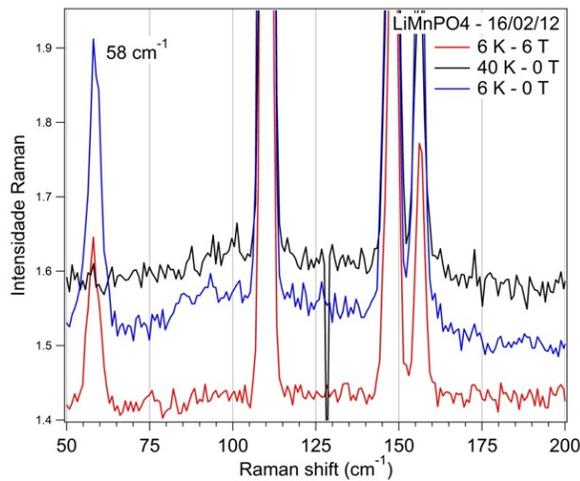


Figura 5.3: Espectro de espalhamento Raman em função do *Raman shift* para as temperaturas de 6 K e 40 K e campos de 0 T e 6 T.

O gráfico (5.3) mostra a existência de um pico centrado em 58 cm^{-1} , que desaparece acima da temperatura de transição antiferromagnética (que é $T_N = 33.75 \text{ K}$ [9]), evidenciando uma excitação de origem magnética. Veja que, pela curva de dispersão de magnons da figura (4.5), a energia do magnon no centro da zona de Brillouin vale 0.5 meV , que equivale a aproximadamente 4 cm^{-1} . Portanto, o pico de espalhamento Raman centrado em 58 cm^{-1} deve ser de geração de dois magnons. Outro fato que pode ser percebido é que a aplicação de um campo magnético de 6 T para um sistema $g = 2$ e $S_z = \pm 2$ geraria um efeito Zeeman em torno de $\pm 11 \text{ cm}^{-1}$, o que não é verificado. Isto implica que o estado excitado no espalhamento Raman é o estado $|0, +\rangle$.

O gráfico da figura (5.4) evidencia o caráter magnético do pico de espalhamento Raman

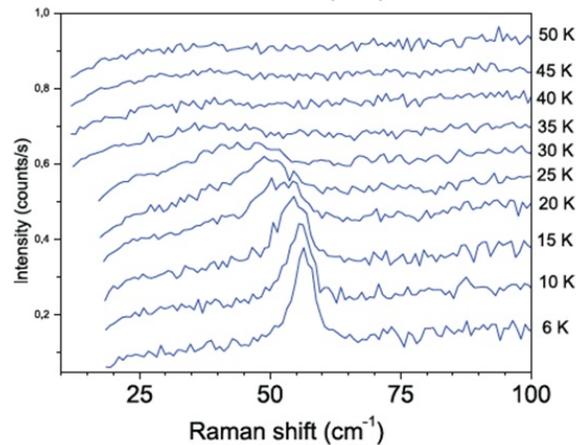


Figura 5.4: Espectro de espalhamento Raman do pico de origem magnética em função da temperatura.

e é possível fazer uma descrição qualitativa do que ocorre no espalhamento Raman: para baixas temperaturas, o sistema de elétrons popula somente o estado fundamental e o intervalo de energia do fóton emitido é bem restrito (devido a largura das bandas de energia dos magnons); para temperaturas mais elevadas, os elétrons populam níveis mais excitados devido a agitação térmica e, portanto, o intervalo de energia do fóton emitido não depende somente da largura das bandas de energia dos magnons mas também do máximo valor do nível de energia ocupado por elétrons devido a agitação térmica, quanto maior este segundo (já que a curva de magnons não é alterada significativamente com o aumento da temperatura) maior é o intervalo de energia do fóton emitido e a largura do pico aumenta. Para temperaturas acima da transição, o pico desaparece. O deslocamento do pico é explicado pois a energia média do sistema de elétrons é mais elevada devido a agitação térmica e menos energia é necessária para excitar dois magnons do sistema.

Por último, o gráfico da figura (5.5) mostra que o pico de 2 magnons existe somente para a polarização cruzada. Para as outras duas polarizações paralelas, o pico não é visível.

5.3.3 Ajustes simultâneos do espectro Raman e de nêutrons para obtenção dos parâmetros de troca

A primeira tentativa de comparação dos resultados experimentais com o resultado teórico é de utilizar as constantes de troca obtidas pelo espalhamento de nêutrons e comparar o pico obtido teoricamente com o pico experimental. Como a teoria foi desenvolvida para o estado fundamental, usa-se como comparação o pico na temperatura de 6 K, que

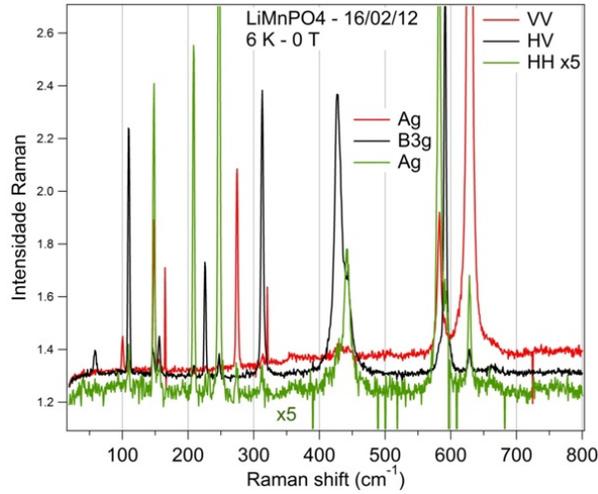


Figura 5.5: Medidas do espectro Raman para as três diferentes polarizações: HH e VV são polarizações paralelas aos eixos \hat{b} e \hat{c} do cristal e HV é a polarização cruzada.

é um pico bem definido e, portanto, bem próximo do esperado a temperatura nula. Os gráficos obtidos usando os parâmetros de troca da segunda e terceira coluna da tabela (4.3) estão localizados nas figuras (5.7 - (A) a (D)), usando as funções das equações (5.35) e (5.43). Para realizar as simulações, aproximou-se a função delta em uma lorentziana:

$$\delta(\omega - 2\omega_n) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{\eta^2 + (\omega - 2\omega_n)^2} \quad (5.45)$$

e, no caso destas simulações, $\eta = 0,09$ (o valor de η pouco altera a posição do pico; de fato, torna o pico mais ou menos ruidoso).

Os gráficos da figura (5.7) do item (A) a (D) mostram claramente que os dados teóricos e experimentais não são condizentes. Isto pode ocorrer devido a ambiguidades que possam ocorrer no ajuste das curvas de magnons: qualquer alteração em algum parâmetro de troca pode ser corrigido por outro, sem que a função “custo” do ajuste se altere significativamente.

A idéia seguinte foi de realizar um ajuste simultâneo das curvas de dispersão de magnons conjuntamente com o espectro Raman da polarização cruzada usando a técnica do *Simulated Annealing* do apêndice D. O valor da largura da lorentziana usada como aproximação da função delta (equação (5.45)) η também foi usado como parâmetro de ajuste e o valor obtido foi de $0,09 \pm 0,02$. Os resultados obtidos estão na figura (5.7) itens (E) e (F). A tabela (5.1) resume os resultados obtidos, com os valores obtidos via *Simulated Annealing* sem utilizar a curva obtida de Raman e a utilizando.

Tabela 5.1: Comparação dos parâmetros de troca encontrados usando o ajuste com e sem a curva de espalhamento Raman. A segunda e terceira coluna são as mesmas da tabela (4.3).

Parâmetro	Valores Ref. [9](meV)	SA sem Raman (meV)	SA com Raman (meV)
J_{bc}	$0,48 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,02$	$0,366 \pm 0,002$
J_b	$0,20 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,01$	$0,059 \pm 0,001$
J_c	$0,076 \pm 0,004$	$0,08 \pm 0,01$	$-0,019 \pm 0,002$
J_{ac}	$0,036 \pm 0,002$	$0,009 \pm 0,007$	$-0,012 \pm 0,002$
J_{ab}	$0,062 \pm 0,003$	$0,034 \pm 0,008$	$0,020 \pm 0,002$
D_c	$0,007 \pm 0,001$	$0,0091 \pm 0,0008$	$0,0125 \pm 0,0009$
D_b	$0,009 \pm 0,001$	$0,0074 \pm 0,0006$	$0,0086 \pm 0,0007$
η	$0,09 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$
I_b	31000 ± 3000	31000 ± 3000	31000 ± 3000
I_0	49000 ± 4000	49000 ± 4000	49000 ± 4000

Nota-se que as curvas ajustada nos itens (E) e (F) da figura (5.7) representam melhor a realidade experimental que as curvas dos itens (A) a (D). É possível notar também que os valores dos parâmetros de troca tem uma mudança significativa de valores (trocando de sinal, no caso de J_c e J_{ac}). Com isto, é possível ver que realmente há uma ambiguidade na escolha dos parâmetros no ajuste das curvas de nêutrons pois a mudança dos parâmetros alterou muito pouco a curva de dispersão de magnons, como pode ser visto na figura (5.6). Essa ambiguidade pode vir do número “elevado” de parâmetros utilizados. O espectro Raman serve para remover essa ambiguidade.

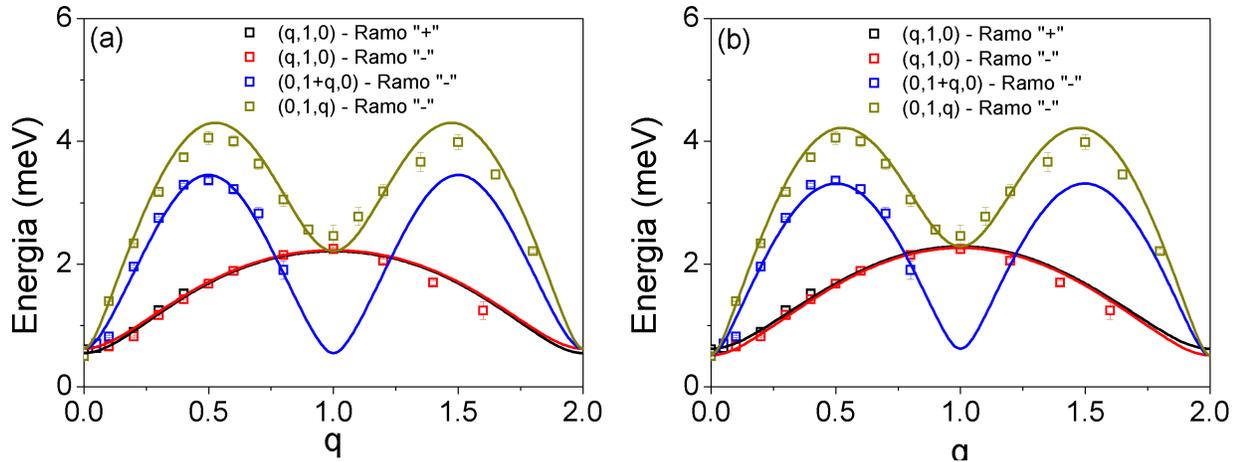


Figura 5.6: Curva de dispersão de magnons utilizando os parâmetros da (a) segunda e (b) quarta coluna da tabela 5.1.

A interpretação física do modelo também é alterada: o resultado mostra que o sistema é

predominantemente bidimensional onde somente a primeira interação de troca é relevante. As demais conclusões são mantidas: as constantes de anisotropia ainda são baixas, de acordo com o que se espera de um íon magnético com $L = 0$, e a razão J_b/J_{bc} ainda é menor que 0,5 (em torno de 0,16 contra 0,35 do capítulo anterior), reforçando a idéia de não promover o surgimento de nenhuma estrutura magnética incomensurável.

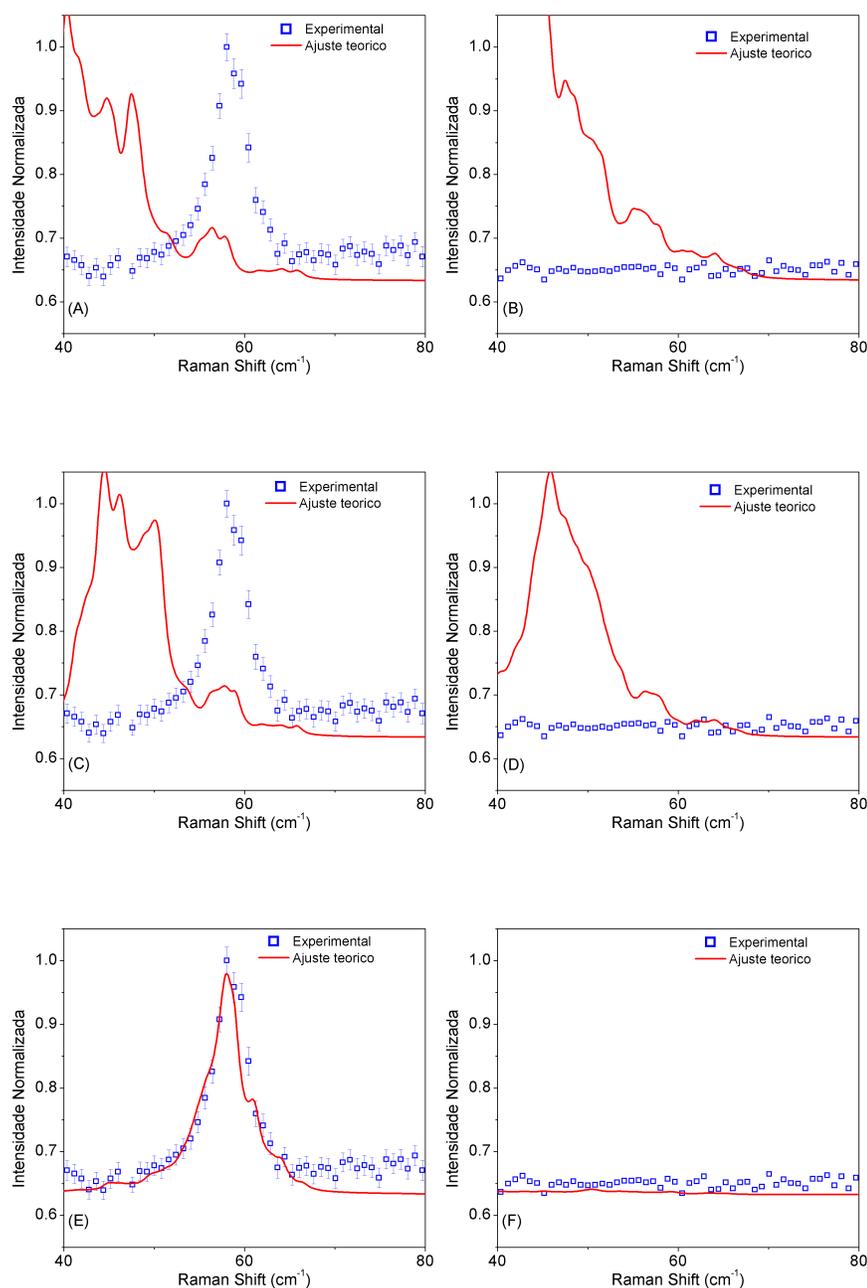


Figura 5.7: Diferentes ajustes teóricos comparados com os dados experimentais da curva de 6K para as polarizações YX (cruzada) e YY (paralela). (A) Curva teórica ajustada utilizando a segunda coluna da tabela 5.1 para a polarização YX, (B) Curva teórica utilizando a segunda coluna da tabela 5.1 para a polarização YY, (C) Curva teórica utilizando a terceira coluna da tabela 5.1 para a polarização YX, (D) Curva teórica utilizando a terceira coluna da tabela 5.1 para a polarização YY, (E) Curva teórica utilizando a quarta coluna da tabela 5.1 para a polarização YX e (F) Curva teórica utilizando a quarta coluna da tabela 5.1 para a polarização YY.

Capítulo 6

Conclusão

O principal interesse desta tese foi no estudo dos multiferróicos, isto é, nos materiais que apresentam mais de uma fase ferróica. O interesse no estudo destes compostos está na possibilidade dos mesmos apresentarem um alto coeficiente magnetoelétrico, tornando possível a polarização elétrica por meio de um campo magnético, como também a magnetização com a aplicação de um campo elétrico. Conforme discutido no capítulo 2, o valor deste coeficiente está limitado superiormente pelo produto da permissividade elétrica e permeabilidade magnética; altos valores deste limite superior serão encontrados em materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, respectivamente. Porém, como este valor é somente um limitante superior, não é obrigatório que os multiferróicos apresentem o efeito magnetoelétrico.

Uma questão sempre levantada é a existência de tão poucos multiferróicos na natureza. Estudos iniciais justificavam a sua ausência por questões de simetria, já que somente alguns grupos pontuais de simetria permitem a ocorrência de magnetização e polarização simultaneamente em um material. Porém, mesmo em materiais onde as condições de simetria são satisfeitas, raramente o material é multiferróico. Outra justificativa é de que o material multiferróico deve ser isolante (condição necessária para que o material possa se polarizar espontaneamente). Em geral, materiais ferromagnéticos são metais, embora isto não seja um fato obrigatório. Entretanto, materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos são isolantes em sua grande maioria, e pouquíssimos destes (com as condições de simetria favorável) são multiferróicos. A justificativa aceita até hoje é proveniente das distorções promovidas pelo íon magnético que não removem o centro de inversão do composto. Desta forma, não é possível ao material se polarizar. Existem, porém, outras formas de se induzir a multiferroicidade como o ordenamento helicoidal de spin.

Inúmeras aplicações do efeito magnetoelétrico são conhecidas: transdutores, armazenamento de dados, entre outros já citados ao longo desta tese. Assim, o estudo da

magnetoelétricidade deve levar ao estudo dos multiferróicos, e o contrário. Vale lembrar que o efeito magnetoelétrico é um fenômeno mais geral que a multiferroicidade e pode surgir em materiais que não são multiferróicos, bastando somente existir algum tipo de acoplamento entre o campo elétrico e magnético em sua energia livre. Ao se utilizar o espaço quadridimensional, o efeito magnetoelétrico surge naturalmente pelo fato de que os campos magnético e elétrico são diferentes naturezas de um mesmo campo eletromagnético. Assim, com a aplicação de um campo eletromagnético, o material polariza-se em um sentido mais geral (isto é, a magnetização e a polarização são também diferentes aspectos de um tensor de polarização eletromagnética). Com isto, é verificado que existem 58 grupos pontuais magnéticos que permitem a ocorrência do fenômeno.

Neste trabalho, estudou-se um composto multiferróico em particular, LiMnPO_4 . Este composto tem como estado fundamental um ordenamento antiferromagnético de spin com um grupo de simetria espacial $Pnma$ onde o spin é orientado ao longo do eixo a e apresenta a transição de fase numa temperatura $T_N = 33.75 \text{ K}$ [9], além de apresentar um efeito magnetoelétrico relativamente forte [4]. Medidas de dispersão de neutrons foram realizadas para este composto, e as constantes de acoplamento de troca até quintos vizinhos foram obtidas conjuntamente com as anisotropias dos eixos perpendiculares ao ordenamento dos spins [9]. Porém, o elevado número de potenciais termos relevantes no Hamiltoniano de spin do sistema leva a possíveis ambiguidades na determinação destes parâmetros. Este assunto não é exclusivo deste composto ou da família dos ortofosfatos de lítio, sendo mais um assunto geral onde parâmetros de troca além dos primeiros vizinhos devem ser determinados com precisão, como todos os multiferróicos em geral e alguns materiais com magnetismo frustrado. Claramente, um método mais robusto é necessário e isto foi desenvolvido ao longo do capítulo anterior: a combinação da dispersão de neutrons com a técnica de espalhamento Raman excitando ondas de spin soluciona a ambiguidade obtida de somente uma técnica. É interessante notar que a obtenção das constantes de troca utilizando somente o espalhamento Raman já foi feito como no caso dos cupratos [52]; porém, a utilização das duas técnicas combinadas através de uma teoria de magnons não interagentes, tal que a intensidade Raman é obtida através da base que diagonaliza o sistema de ondas de spin é única e utilizada somente nesta tese.

A mesma técnica pode ser ainda implementada para os demais compostos da família LiXPO_4 . É interessante notar que a mudança entre os compostos se resume a orientação de alinhamento dos spins, conservando a orientação entre si. Isto faz com que o produto interno entre os spins permaneça inalterado e as mesmas equações deduzidas acima possam ser utilizadas para os demais compostos (bastando somente reorientar os eixos xyz com respeito aos eixos do cristal). De fato, estudos de dispersão de magnons foram realizados

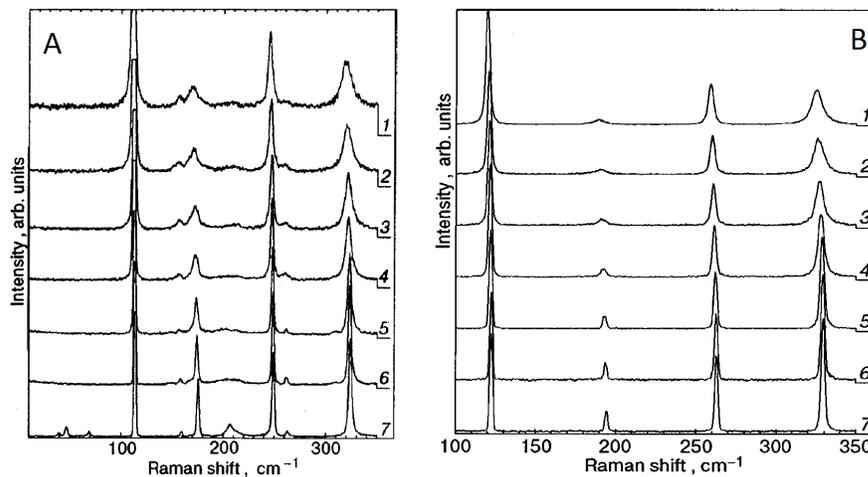


Figura 6.1: (A) Espalhamento Raman na polarização YZ para diferentes temperaturas para o composto LiCoPO_4 (os números indicam as temperaturas: 1-300K, 2-250K, 3-200K, 4-150K, 5-82K, 6-40K, 7-10K): veja que surge um pico em baixas energias para a temperatura $T = 10\text{K}$; (B) Espalhamento Raman na polarização YZ para diferentes temperaturas para o composto LiNiPO_4 (os números indicam as temperaturas: 1-300K, 2-250K, 3-200K, 4-150K, 5-90K, 6-25K, 7-5K. Extraído de [53] e [54], respectivamente.

nestes compostos [6, 7, 8], embora, no caso do ferro, a equação de ajuste é diferente da equação utilizada nesta tese. Ainda mais, estudos de Raman nestes compostos foram feitos, como mostram as figuras (6.1) e (6.2). Porém, no caso do Ni e Co, o estudo de espalhamento Raman tinha como objetivo o estudo de dispersão dos fônons dos dois materiais [53, 54]. Isso fez com que a visualização gráfica dos picos devido à excitação de magnons fosse prejudicada. Seria necessário, portanto, um novo estudo de espalhamento Raman para estes materiais. No caso do Fe, a curva de espalhamento Raman também foi obtida em nosso grupo de pesquisa (como no caso do LiMnPO_4), mas como mostra a figura (6.2), este caso é mais complexo. Foi verificada a existência de 3 picos que desaparecem acima da temperatura $T_N = 50\text{K}$ do material. Um dos picos reage ao campo magnético (em torno de 125 cm^{-1}) e, portanto, não equivale ao estado $S=0$ de dois magnons e não pode ser estudado usando a teoria de Fleury-Loudon. Outro pico tem uma energia baixa (próxima de 75 cm^{-1}), tal que qualquer estado de dois magnons excitados apresente um valor de energia superior. Isto nos leva a crer que um estado de energia de um único magnon seria suficiente para explicar a baixa energia obtida. Seria interessante como um trabalho futuro ver qual a contribuição das constantes de troca na excitação de um único magnon, levando também em consideração de que o único estado possível a ser excitado é aquele com $k = 0$ devido a conservação de momento. O outro pico não é deslocado com a presença de campo magnético e apresenta um valor de energia tal que possa ser

explicado pela teoria de Fleury-Loudon. Seria interessante, e fica como perspectiva futura deste trabalho, que todas estas contribuições fossem levadas em conta para encontrar as constantes de troca do composto de Fe. Esta teoria ainda poderia ser utilizada para outros compostos mais complexos, como os pnictides, ou qualquer outro material onde uma obtenção precisa das constantes de troca é necessária para se estudar as propriedades físicas dos sistemas.

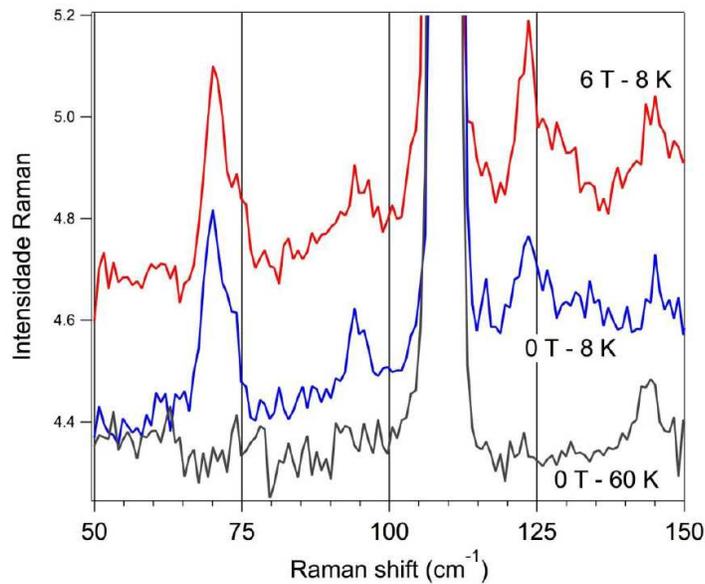


Figura 6.2: Espalhamento Raman para o composto de LiFePO₄ para diferentes temperaturas e campos magnéticos. Os picos de interesse são os centrados próximos a 70, 95 e 125 cm⁻¹. O pico em torno de 110 cm⁻¹ é de origem fonônica.

Apêndice A

Cristais Magnéticos e Grupos de Simetria Pontual

A.1 Tensores

Sejam dois sistemas de coordenadas retangulares com eixos Ox_1, Ox_2, Ox_3 e Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3 , respectivamente, que apresentam uma origem em comum, mas diferentes orientações. Seja também $\cos^{-1}l_{ip}$ o ângulo entre Ox'_i e Ox_p . Portanto, os nove coeficientes l_{ip} especificam a orientação de um sistema, dado o outro sistema como referência. Vale também ressaltar que os coeficientes não são independentes entre si, já que a orientação de um sistema em relação ao outro apresenta 3 graus de liberdade (por exemplo, os ângulos de Euler). Utilizando a convenção de Einstein, deve ser verificado que [55]:

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

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

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

onde o número de índices de \mathbf{T} determina a ordem do tensor.

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

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

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

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

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

A primeira equação se refere a tensores contravariantes e o segundo se refere a tensores covariantes (essa distinção entre os tensores somente é importante em sistemas de coordenadas curvilíneos; para sistemas cartesianos, as duas definições são idênticas). Um exemplo de um vetor contravariante é o deslocamento infinitesimal $d\vec{x}$, pois, pela regra da cadeia:

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

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

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

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

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

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

A.2 Simetria Espacial

As operações de simetria podem ser classificadas em termo de rotações de ordem n e eixos de rotação-inversão de ordem n (onde n é obrigatoriamente um inteiro não nulo). Um eixo de rotação de ordem n é aquele em que um objeto ao rotacionar um ângulo $\theta = \frac{2\pi}{n}$ permanece inalterado. Para um eixo de rotação-inversão de ordem n , o objeto permanece inalterado se após a rotação do ângulo θ for aplicado uma inversão de coordenadas; para diferenciá-lo de eixos de rotação, este eixo é denotado como \bar{n} .

Assim, todas as operações de simetria de um sistema podem ser descritas por estes

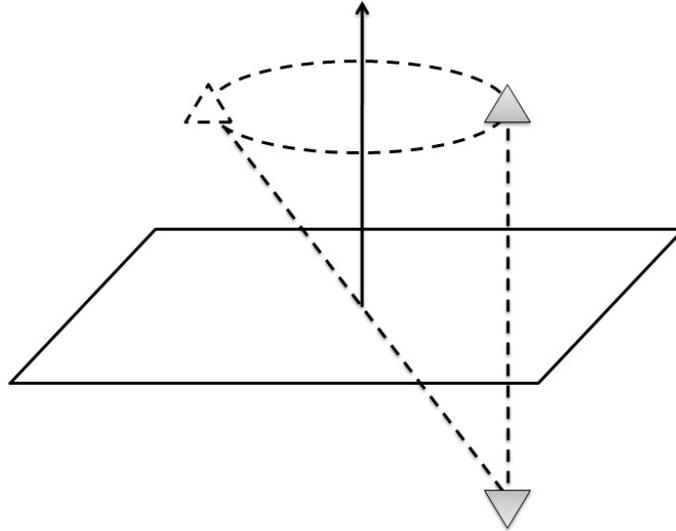


Figura A.1: Simetria através de um plano de reflexão. A simetria de um plano de reflexão é equivalente a operação $\bar{2}$, isto é, uma rotação de π seguida de uma inversão de coordenadas.

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

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

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

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

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

A.2.1 Os 32 Grupos Pontuais e matrizes geradoras

Um cristal monoaxial é aquele em que existe um único eixo de ordem n de simetria. Assim, para cada ordem n de simetria, existem três possibilidades: n , \bar{n} e $\frac{n}{n}$ (isto é, apresenta no mesmo eixo rotação de ordem n e rotação-inversão de ordem n). Porém, é facilmente verificado que $\frac{1}{1} = \bar{1}$ e também que $\frac{3}{3} = \bar{3}$. Desta forma, existem 13 possibilidades de grupos pontuais monoaxiais: 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{4}{4}$ e $\frac{6}{6}$. Os três últimos ainda podem ser denotados por $\frac{2}{m}$, $\frac{4}{m}$ e $\frac{6}{m}$, onde $\frac{m}{m}$ indica a presença de um plano de reflexão perpendicular ao eixo de simetria. Acrescentando a possibilidade de cristais poliaxiais, o número total de grupos pontuais existentes são de 32 grupos [41].

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

Em qualquer tipo de grupo, os elementos podem ser relacionados com operadores

lineares. Por exemplo, uma operação de simetria 3 pode ser relacionada com a matriz de rotação de 120° . Isto é chamado de *representação do grupo*. Assim, as matrizes geradoras se referem as matrizes correspondentes aos elementos geradores do grupo pontual. Para os 32 grupos pontuais, existem um conjunto total de 9 matrizes geradoras possíveis [41].

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

A.3 Grupos Pontuais Magnéticos e Simetria de Inversão Temporal

A.3.1 Inversão Temporal

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

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

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

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

Pela relação (A.2), um tensor de ordem 0, chamado de escalar, é invariante sob todas as rotações do sistema de coordenadas. Mesmo ψ_1 e ψ_2 sendo números (em geral, complexos), estes não são funções escalares no sentido de serem independentes da escolha do sistema de coordenadas. Sob uma transformação de coordenadas, ψ_1 e ψ_2 se transformam de uma maneira bem complicada. Esta transformação é mais fácil de ser visualizada se for utilizado um espaço bidimensional de spin em que ψ_1 e ψ_2 são componentes ortogonais

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

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

de um *spinor* de primeira ordem representado por [12]:

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

Dizer que a função acima é um spinor é dizer que este obedece a lei de transformação de spinores. Por exemplo, para uma rotação própria do sistema de coordenadas em um ângulo θ em torno de um eixo com cossenos diretores iguais a m_1 , m_2 e m_3 , o spinor transforma segundo [11]:

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

onde

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

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

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

já que troca ψ_1 e ψ_2 da mesma maneira que é invertido o spin. Porém, esta representação de R não comuta com o operador λ , que atua em um subespaço diferente. Portanto, para R comutar com λ , é necessário tomar R tal que [41]:

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

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

A.3.2 Operadores de simetria no espaço-tempo

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

Cristais não magnéticos são simétricos sob inversão temporal, portanto, o operador

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

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

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

$$G \ni S_g, S_h, S_i \tag{A.16}$$

$$M \ni S_h, \underline{S}_i \tag{A.17}$$

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

$$\underline{S}_i = RS_h \tag{A.18}$$

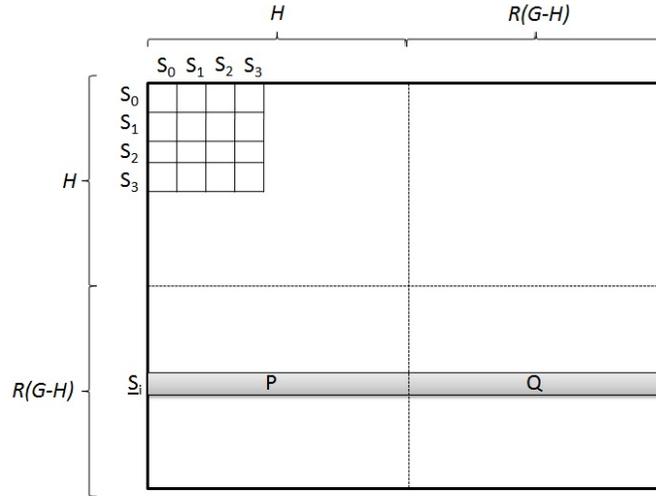


Figura A.2: Tabela de Multiplicação do Grupo Magnético M .

e se a ordem de S_h for μ , tem-se que:

$$\underline{S}_i S_h^{\mu-1} = R S_h S_h^{\mu-1} = R \tag{A.19}$$

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

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

então que:

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

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

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

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

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

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

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

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

Assim, conclui-se que o número de elementos de H deve ser o mesmo número de elementos de $R(G - H)$. Portanto, H deve ser um subgrupo de G de ordem 2. De maneira similar pode ser verificado que H ser de ordem 2 implica que M é um grupo [41]. Portanto, não é somente necessário que H seja um subgrupo de ordem 2 de G como também todos os subgrupos de ordem 2 de G satisfazem a condição de M ser um grupo. Existem, porém, alguns casos em que o grupo M formado é inadmissível, devido a presença do operador R . Isto ocorre se o operador S_i for de ordem ímpar, pois $\underline{S}_i^\mu = R^\mu S_i^\mu = R S_i^\mu = R$ também fará parte de M (sendo μ a ordem de S_i). Somente três operadores de simetria clássicos tem ordem ímpar: 1, +3 e -3. Desta forma, somente grupos contendo $R(+3)$ ou $R(-3)$ devem ser descartados (o operador 1 deve sempre fazer parte de H). Isto irá gerar mais 58 grupos magnéticos [41]. Portanto, tem-se um total de 90 grupos magnéticos (58 + 32 grupos clássicos) e 32 grupos não magnéticos (que apresentam a operação de simetria R).

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

Segue abaixo a tabela A.2 que apresenta os 90 grupos pontuais magnéticos com suas

operações de simetria e nomenclatura internacional.

Sistema	Grupo	Operadores de Simetria
Triclinico	1	1
	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
	$\bar{1}$	1, $\bar{1}$
Monoclinico	2	1, 2_z
	$\underline{2}$	1, $\underline{2}_z$
	m	1, $\bar{2}_z$
	\underline{m}	1, $\underline{\bar{2}}_z$
	2/m	1, $\bar{1}$, 2_z , $\bar{2}_z$
	$\underline{2/m}$	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_z$, $\underline{\bar{2}}_z$
	2/m	1, 2_z , $\bar{1}$, $\bar{2}_z$
	$\underline{2/m}$	1, $\underline{2}_z$, $\underline{1}$, $\underline{\bar{2}}_z$
Ortorrombico	222	1, 2_x , 2_y , 2_z
	$\underline{222}$	1, 2_z , $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$
	mm2	1, 2_z , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$
	$\underline{mm2}$	1, 2_z , $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$
	2mm	1, $\bar{2}_z$, $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$
	$\underline{2mm}$	1, $\underline{\bar{2}}_z$, $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$
	mmm	1, $\bar{1}$, 2_x , 2_y , 2_z , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_z$
	\underline{mmm}	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_z$, $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$, $\underline{\bar{2}}_z$
	mmm	1, 2_x , 2_y , 2_z , $\bar{1}$, $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_z$
\underline{mmm}	1, 2_z , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\underline{1}$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_z$	
Tetragonal	4	1, 2_z , $\pm 4_z$
	$\underline{4}$	1, 2_z , $\pm \underline{4}_z$
	$\bar{4}$	1, 2_z , $\pm \bar{4}_z$
	$\underline{\bar{4}}$	1, 2_z , $\pm \underline{\bar{4}}_z$
	4/m	1, $\bar{1}$, 2_z , $\bar{2}_z$, $\pm 4_z$, $\pm \bar{4}_z$
	$\underline{4/m}$	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_z$, $\underline{\bar{2}}_z$, $\pm \underline{4}_z$, $\pm \underline{\bar{4}}_z$
	4/m	1, 2_z , $\pm 4_z$, $\bar{1}$, $\bar{2}_z$, $\pm \bar{4}_z$
	$\underline{4/m}$	1, 2_z , $\pm \underline{4}_z$, $\underline{1}$, $\underline{2}_z$, $\pm \underline{\bar{4}}_z$
	422	1, 2_x , 2_y , 2_z , 2_{xy} , 2_{-xy} , $\pm 4_z$
	$\underline{422}$	1, 2_x , 2_y , 2_z , $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	422	1, 2_z , $\pm 4_z$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$
	4mm	1, 2_z , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_{xy}$, $\bar{2}_{-xy}$, $\pm 4_z$
	$\underline{4mm}$	1, 2_z , $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$, $\underline{\bar{2}}_{xy}$, $\underline{\bar{2}}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	4mm	1, 2_z , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_{xy}$, $\bar{2}_{-xy}$, $\pm 4_z$
	$\underline{42m}$	1, 2_x , 2_y , 2_z , $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	42m	1, 2_x , 2_y , 2_z , $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	$\underline{4m2}$	1, $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, 2_z , $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	42m	1, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, 2_z , $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$
	4/mmm	1, $\bar{1}$, 2_x , 2_y , 2_z , 2_{xy} , 2_{-xy} , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_z$, $\bar{2}_{xy}$, $\bar{2}_{-xy}$, $\pm 4_z$, $\pm \bar{4}_z$
	$\underline{4/mmm}$	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_z$, $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$, $\underline{\bar{2}}_z$, $\underline{\bar{2}}_{xy}$, $\underline{\bar{2}}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$, $\pm \underline{\bar{4}}_z$
4/mmm	1, $\bar{1}$, 2_x , 2_y , 2_z , 2_{xy} , 2_{-xy} , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_z$, $\bar{2}_{xy}$, $\bar{2}_{-xy}$, $\pm 4_z$, $\pm \bar{4}_z$	
$\underline{4/mmm}$	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_z$, $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$, $\underline{\bar{2}}_z$, $\underline{\bar{2}}_{xy}$, $\underline{\bar{2}}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$, $\pm \underline{\bar{4}}_z$	
4/mmm	1, $\bar{1}$, 2_x , 2_y , 2_z , 2_{xy} , 2_{-xy} , $\bar{2}_x$, $\bar{2}_y$, $\bar{2}_z$, $\bar{2}_{xy}$, $\bar{2}_{-xy}$, $\pm 4_z$, $\pm \bar{4}_z$	
$\underline{4/mmm}$	1, $\underline{1}$, $\underline{2}_x$, $\underline{2}_y$, $\underline{2}_z$, $\underline{2}_{xy}$, $\underline{2}_{-xy}$, $\underline{\bar{2}}_x$, $\underline{\bar{2}}_y$, $\underline{\bar{2}}_z$, $\underline{\bar{2}}_{xy}$, $\underline{\bar{2}}_{-xy}$, $\pm \underline{4}_z$, $\pm \underline{\bar{4}}_z$	

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

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

Apêndice B

Formas Quadráticas

Em critérios matemáticos, uma forma quadrática é um polinômio homogêneo de grau dois. Por exemplo, o polinômio

$$p = ax^2 + 2bxy + cy^2$$

é uma forma quadrática nas variáveis x e y .

De fato, uma forma quadrática pode ter qualquer número de variáveis. Neste apêndice, serão abordadas somente as formas quadráticas binárias, isto é, aquelas com somente duas variáveis.

Veja que a forma quadrática p acima pode ser escrita em termos matriciais:

$$\begin{aligned} p = ax^2 + 2bxy + cy^2 &= \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} y & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

O uso de matrizes para as formas quadráticas facilita, em geral, o estudo do intervalo de valores que a forma quadrática pode assumir. Suponha que se deve ter $p > 0$ para qualquer valores das variáveis x e y . Quais os critérios que os coeficientes a , b e c devem satisfazer?

Analisando a forma quadrática binária acima, para que esta seja positiva definida para qualquer valor de x e y , claramente p deve ser positiva definida para $y = 0$. Neste caso, p fica na forma:

$$p = ax^2 \tag{B.2}$$

Ou seja, a primeira condição para que $p > 0$ é de que $a > 0$. Da mesma maneira, outra condição necessária é $c > 0$ (basta satisfazer a condição de $p > 0$ para $x = 0$). A última condição sai de um estudo mais criterioso da matriz da forma quadrática. Suponha que seja feita uma transformação no sistema de coordenadas x e y (por exemplo, uma rotação); essa transformação pode ser representada por matriz \mathbf{T} unitária de tal forma que:

$$\begin{aligned} p &= \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \equiv \mathbf{x}^T \mathbf{P} \mathbf{x} \\ &= \mathbf{x}^T \mathbf{T}^T \mathbf{T} \mathbf{P} \mathbf{T}^T \mathbf{T} \mathbf{x} = \mathbf{x}'^T \mathbf{D} \mathbf{x}' \end{aligned} \tag{B.3}$$

onde $\mathbf{x}' = \mathbf{T} \mathbf{x}$ e $\mathbf{T} \mathbf{P} \mathbf{T}^T = \mathbf{D}$.

Agora, a transformação \mathbf{T} pode ser escolhida de forma que a matriz \mathbf{D} seja diagonal. Caso isto aconteça, a forma quadrática será escrita como:

$$p = \lambda_1 x'^2 + \lambda_2 y'^2 \tag{B.4}$$

onde λ_1 e λ_2 são os autovalores da matriz \mathbf{P} (e, portanto, os elementos da diagonal da matriz \mathbf{D}).

Da forma quadrática acima, é fácil verificar que para $p > 0$, é necessário que os dois autovalores de \mathbf{P} sejam positivos. Da equação (B.1), mostra-se que os autovalores de \mathbf{P} são:

$$\lambda_1 = \frac{a + c + \sqrt{(a + c)^2 - 4(ac - b^2)}}{2} \tag{B.5}$$

$$\lambda_2 = \frac{a + c - \sqrt{(a + c)^2 - 4(ac - b^2)}}{2} \tag{B.6}$$

Usando as condições já assumidas que $a > 0$ e $c > 0$, o autovalor λ_1 sempre é positivo. Para que o segundo autovalor seja sempre positivo, deve-se ter que:

$$\begin{aligned} a + c &> \sqrt{(a + c)^2 - 4(ac - b^2)} \\ \Rightarrow (a + c)^2 &> (a + c)^2 - 4(ac - b^2) \\ \Rightarrow (ac - b^2) &> 0 \Rightarrow \det(P) > 0 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Ou seja, para que a forma quadrática seja sempre positiva, devem ser satisfeitas simultaneamente as condições:

$$a > 0 \tag{B.8}$$

$$c > 0 \tag{B.9}$$

$$b^2 < ac \tag{B.10}$$

Apêndice C

Eletrromagnetismo no espaço quadridimensional

Neste apêndice será feita uma breve revisão das equações de Maxwell no espaço quadridimensional onde serão obtidos alguns importantes resultados que foram utilizados nos capítulos desta tese (estes resultados podem também ser verificados em [37]). Este apêndice também serve para especificar a notação que foi utilizada no capítulo 3. Ao longo deste apêndice, a convenção de Einstein é utilizada.

C.1 Notação

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

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

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

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

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

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

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

Por último, deve ser lembrado que um espaço quadridimensional deve ser caracterizado pela sua métrica g_{ij} do espaço-tempo. Desta forma, o elemento de linha $d\vec{s}$ é tal que:

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

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

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

como é esperado [37].

C.2 Potenciais eletrodinâmicos e equações de Maxwell

As equações de Maxwell utilizando os potenciais \vec{A} e ϕ , no calibre de Lorentz, podem ser reescritas da seguinte forma:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

C.3 O tensor de campo e o tensor de polarização

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

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

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

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

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

As equações de Maxwell podem ser obtidas usando este tensor de campo acima, trocando o potencial generalizado pela corrente generalizada usando a equação de Maxwell obtida acima (C.12). As equações de Maxwell para o tensor de campo pode ser verificado em [37].

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

$$[e_{ij}] = \begin{pmatrix} 0 & H_z & -H_y & -icD_x \\ -H_z & 0 & H_x & -icD_y \\ H_y & -H_x & 0 & -icD_z \\ icD_x & icD_y & icD_z & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.16})$$

onde, no vácuo:

$$\mu_0 c e_{ij} = E_{ij} \quad (\text{C.17})$$

Veja que [37]:

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

$$\vec{E} = \mu_0 c^2(\vec{D} - \vec{P}) \quad (\text{C.19})$$

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

$$E_{ij} = \mu_0 c(e_{ij} + M_{ij}) \quad (\text{C.20})$$

onde \mathbf{M} é o tensor de polarização. Este tensor pode ser escrito como (no caso de coordenadas cartesianas):

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

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

Apêndice D

Simulated Annealing

D.1 Introdução

Para todo modelo físico proposto, a comparação com a realidade experimental deve ser sempre realizada, quando possível. Em geral, a comparação é feita por meio de ajustes dos pontos experimentais coletados com uma (ou mais) função do modelo estudado, obtendo-se parâmetros que expliquem os princípios físicos em que o experimento é embasado. Métodos de ajustes de funções foram e ainda são exaustivamente estudados pela literatura, não somente no campo da física (atualmente, o mercado financeiro é uma importante área de aplicação dos métodos de ajustes).

Os métodos de ajustes de funções se baseiam em um critério comum: todos os métodos minimizam uma dada função auxiliar definida como função “custo”. Em geral, essa função custo é definida como a soma dos desvios ao quadrado da variável dependente teórica com os pontos experimentais obtidos, pesados (ou não) com o inverso do erro experimental e denotada χ^2 . Matematicamente:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_i - f(x_i))^2}{\sigma_i^2} \quad (\text{D.1})$$

Os métodos de minimização da função custo se separam em dois grandes grupos: exatos e numéricos. Os métodos exatos são obtidos caso a função f que se deseja ajustar seja linear nos parâmetros - neste caso, é possível formar um sistema linear com solução única onde cada equação do sistema é obtida igualando a zero a derivada primeira da função custo em relação a algum parâmetro. Para os casos não lineares, usam-se os métodos numéricos de minimização de funções.

Um exemplo de método numérico é o método do gradiente [56]: defini-se um dado

ponto inicial no espaço gerado pelos parâmetros e a função custo e novos parâmetros são escolhidos movimentando-se no espaço na direção oposta ao gradiente da função custo (ou seja, a direção de minimização). O problema deste método é de que o gradiente começa a ser próximo de zero nas vizinhanças do ponto de mínimo, além do trabalhoso processo de cálculo de derivadas da função custo. Existem algumas correções que podem ser feitas neste método (chamado método de Marquardt [56]), mas o custo operacional é elevado. Além disso, nenhum destes métodos garantem a obtenção de um mínimo global.

Um método numérico mais robusto e ao mesmo tempo de um custo operacional mais baixo é o chamado *Simulated Annealing*. Inicialmente, este método foi criado para minimizar funções de variáveis discretas em que é necessário uma otimização combinatorial na minimização da função custo [57], porém, o algoritmo foi rapidamente generalizado para variáveis contínuas. Conforme a seção seguinte, o método realiza somente cálculos diretos da função custo e não das derivadas, além de garantir a obtenção do mínimo global. O algoritmo utilizado é baseado em [58].

D.2 O método do Simulated Annealing

Em linhas gerais, o algoritmo de *Simulated Annealing* (SA) gera uma sucessão de parâmetros $\vec{p}_0, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots$ (cada parâmetro é uma componente do vetor \vec{p}) que são aceitos segundo o critério de Metropolis, usando como “energia” a função custo. Para isto, também é necessário usar um parâmetro T que funciona como uma temperatura em que o sistema gera a sucessão de parâmetros. O algoritmo é iniciado em alguma temperatura T_0 elevada (fornecido pelo usuário) e a sequência de parâmetros é gerada até se aproximar do equilíbrio térmico (quando a função custo atinge um valor estável, dependente da temperatura). Nesse instante, a temperatura é diminuída e uma nova sequência de parâmetros é gerada. O processo é finalizado quando nenhuma melhora significativa é obtida, de acordo com algum critério de parada.

O algoritmo acima é análogo ao processo em que um dado material altera seu estado conforme a temperatura diminui. Se a temperatura cai rapidamente, o material pode ficar preso em algum ponto de mínimo local (gerando o que chamamos de vidro). Em um processo onde a temperatura cai lentamente, o material atinge um estado cristalino altamente ordenado no mínimo global de energia. O fato de acrescentarmos um parâmetro análogo a temperatura em um algoritmo de otimização faz com que mesmo gerando parâmetros próximos a um ponto de mínimo local, o sistema possa sair por excitações térmicas.

D.2.1 Passos

Nesta subsecção, será discutido com detalhes o algoritmo de *Simulated Annealing* utilizado neste trabalho, baseado em [58]. Seja $C(\vec{p})$ a função custo com n parâmetros (ou seja, n é a dimensão do vetor \vec{p}).

Passo 0

No início do algoritmo escolher:

- um vetor de parâmetros inicial \vec{p}_0 ;
- um vetor de passos inicial \vec{s}_0 ;
- uma temperatura inicial T_0 ;
- um critério de parada ϵ e um número de testes para parada N_ϵ ;
- um número N_S de mudanças de passo;
- um número N_T de mudanças de temperatura e um coeficiente de redução de temperatura r_T ;

Igualar os parâmetros i, j, m, k em zero (i é o índice que denota pontos sucessivos, j denota ciclos sucessivos em todas as direções do espaço de parâmetros, m descreve sucessivos ajustes de passo e k denota sucessivas reduções de temperaturas).

Igualar h igual a 1 (o índice h denota uma direção do vetor \vec{p} , ou seja, seleciona um dos parâmetros).

Calcular $C_0 = C(\vec{p}_0)$.

Igualar $\vec{p}_{opt} = \vec{p}_0, C_{opt} = C_0$.

Igualar $n_u = 0$ (onde $u = 1, \dots, n$).

Igualar $C_u^* = C_0$ (onde $u = 1, \dots, N_\epsilon$).

Passo 1

Neste passo, dado um ponto \vec{p}_i , gera-se um número aleatório r no intervalo $[-1, 1]$ tal que:

$$\vec{p}' = \vec{p}_i + r s_{m,h} \hat{e}_h \quad (\text{D.2})$$

onde $s_{m,h}$ é o valor de \vec{s}_m na direção h e \hat{e}_h é um versor unitário na direção h .

Passo 2

Caso exista um limite para os parâmetros, verificar se o ponto obtido no Passo 1 está na região delimitada. Caso não esteja, realizar o Passo 1 novamente, até que se encontre um que satisfaça as condições necessárias.

Passo 3

Calcula-se $C' = C(\vec{p}')$.

Caso $C' < C_i$, o novo ponto é aceito:

- $\vec{p}_{i+1} = \vec{p}'$ e $C_{i+1} = C'$
- adiciona-se 1 em i e também em n_h
- Caso ainda $C' < C_{opt} \Rightarrow C_{opt} = C'$ e $\vec{p}_{opt} = \vec{p}'$

Caso $C' > C_i$, o ponto é aceito com uma probabilidade $e^{-\frac{C_i - C'}{T_k}}$ (no caso de aceitar o ponto, os 2 primeiros itens anteriores também são feitos).

Passo 4

Adicione 1 em h .

Caso $h \leq n$, voltar ao Passo 1, caso contrário fazer $h = 1$, adicionar 1 em j e ir ao Passo 5.

Passo 5

Se $j < N_S$ ir ao Passo 1, caso contrário deve-se atualizar o valor do vetor passo \vec{s} . O novo valor do passo é escolhido de forma a manter o número de passos aceitos em torno de metade dos número total de movimento. A fórmula utilizada para este caso [58, 59] é:

$$\begin{aligned}
 s'_u &= s_{m,u} \left(1 + \frac{n_u/N_S - 0,6}{0,2} \right) && \text{se } n_u > 0,6N_S \\
 s'_u &= \frac{s_{m,u}}{1 + \frac{0,4 - n_u/N_S}{0,2}} && \text{se } n_u < 0,4N_S \\
 s'_u &= s_{m,u} && \text{para qualquer outro caso}
 \end{aligned} \tag{D.3}$$

O vetor passo $\vec{s}_{m+1} = \vec{s}'$.

Igualar $j = 0$.

Igualar $n_u = 0$, para $u = 1, \dots, n$.

Adicionar 1 em m .

Passo 6

Caso $m < N_T$, ir para o Passo 1; caso contrário, a temperatura deve ser reduzida:

- Ajustar $T_{k+1} = r_T T_k$
- Igualar $C_1^* = C_i$
- Igualar $m = 0$

Passo 7 - critério de parada

Caso $C_1^* - C_{opt} \leq \epsilon$ e $|C_1^* - C_u^*| < \epsilon$ ($u = 2, \dots, N_\epsilon$) então para-se o processo.

Caso contrário:

- $C_u^* := C_{u-1}^*$ para $u = N_\epsilon, \dots, 2$
- Adicionar 1 em k e em i
- Usar $\vec{p}_i = \vec{p}_{opt}$ e $C_i = C_{opt}$
- Voltar ao Passo 1

D.2.2 Valores utilizados nas simulações

Valores razoáveis dos parâmetros de ajustes utilizados foram:

$$N_S = 20 \tag{D.4}$$

$$N_T = 100 \tag{D.5}$$

$$N_{eps} = 4 \tag{D.6}$$

$$r_T = 0,9 \tag{D.7}$$

$$\epsilon = 0,1 \tag{D.8}$$

$$\tag{D.9}$$

Estes valores foram utilizados em todos os ajustes realizados ao longo deste trabalho.

D.3 Ajustes simultâneos para diversos conjuntos de dados

Muitas vezes adquire-se diversos conjuntos de dados experimentais em diferentes técnicas e as curvas teóricas que tentam prever os diferentes fenômenos utilizam (em alguns casos) parâmetros físicos comuns. Ora, é natural, então, que se ajuste simultaneamente os dados experimentais com as respectivas curvas teóricas para prever um único parâmetro físico de interesse. Um exemplo seria a realização de um experimento de calor específico e susceptibilidade magnética em um metal com comportamento líquido de Fermi, onde as duas grandezas dependem da massa efetiva da quasipartícula do sistema.

Conforme dito anteriormente, a escolha natural para a função custo para um conjunto de dados é a função χ^2 . Para mais de um conjunto de dados, defini-se uma função χ^2 para cada um deles e a função custo passa a ser a soma de todas estas funções. Ou seja, para N_C conjuntos de dados:

$$\begin{aligned} C(\vec{p}) &= \sum_{i=1}^{N_C} \chi_i^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \frac{(y_j^i - y^i(\vec{p}, x_j^i))^2}{(\sigma_j^i)^2} \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

onde os diferentes conjuntos de dados experimentais são diferenciados pelo subíndice i , os diferentes dados dentro de um mesmo conjunto por j , as funções teóricas são denotadas por $y^i(\vec{p}, x_j^i)$.

Porém, é claro que se um conjunto de dados experimentais conter mais pontos que os demais, este irá contribuir mais na função custo. Para fazer com que todos os conjuntos de dados tenham a mesma contribuição, é necessário normalizar pelo número de pontos. No caso deste trabalho, o número de pontos experimentais para cada conjunto não era igual mas muito próximos, portanto, a normalização pelo número de pontos não foi feita (será visto adiante que não utilizar esta normalização facilita no cálculo do erro dos parâmetros). A partir daqui, a função custo da equação (D.10) acima será denotada χ_T^2 .

D.3.1 Incerteza dos parâmetros e matriz de covariância

Quando a função χ_T^2 está em seu ponto de mínimo, esta pode ser aproximado por uma superfície parabólica. Realizar uma expansão parabólica envolve derivadas de segunda ordem, que são menos precisas de se calcular do que as de primeira ordem. Porém, é

provado que realizar uma expansão em segunda ordem da função χ_T^2 é o mesmo que realizar uma expansão linear nas funções teóricas $y^i(\vec{p}, x_j^i)$ [56]. Seja suposto que a expansão linear é feita, de modo que:

$$\chi_T^2 \approx \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \frac{1}{(\sigma_j^i)^2} (y_j^i - y^i(\vec{p}_0, x_j^i) - \sum_{k=1}^{N_P} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_k}\right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \delta p_k)^2 \quad (\text{D.11})$$

O método de expansão linear acima é interessante para o cálculo do erro dos parâmetros físicos obtidos, já que o algoritmo SA não fornece o erro para tais. Obviamente, esta expansão pode ser realizada após o algoritmo de SA encontrar o ponto de mínimo global da função χ_T^2 . Sabe-se que no ponto de mínimo:

$$\frac{\partial \chi_T^2}{\partial (\delta p_k)} = 0 \Rightarrow \vec{\beta} = \vec{\delta p} \tilde{\alpha} \quad (\text{D.12})$$

$$\beta_q = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \frac{1}{(\sigma_j^i)^2} (y_j^i - y^i(\vec{p}_0, x_j^i)) \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_q}\right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \quad (\text{D.13})$$

$$\alpha_{kq} = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \frac{1}{(\sigma_j^i)^2} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_k}\right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_q}\right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \quad (\text{D.14})$$

Assim, pela expressão matricial acima, define-se a matriz de covariância $\tilde{\epsilon}$:

$$\vec{\delta p} = \vec{\beta} \tilde{\alpha}^{-1} \equiv \vec{\beta} \tilde{\epsilon} \quad (\text{D.15})$$

A matriz de covariância é muito importante para encontrar o erro dos parâmetros. Isto pode ser visto lembrando da definição de erro [56]:

$$\sigma_{p_q}^2 = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \left(\frac{\partial p_q}{\partial y_j^i}\right)_{\vec{p}_0, x_j^i}^2 (\sigma_j^i)^2 \quad (\text{D.16})$$

Portanto, é fácil ver que:

$$\frac{\partial p_q}{\partial y_j^i} = \frac{\partial (\delta p_q)}{\partial y_j^i} = \sum_{k=1}^{N_P} \frac{\partial \beta_k}{\partial y_j^i} \epsilon_{kq} \quad (\text{D.17})$$

Usando a equação (D.13), chega-se que:

$$\frac{\partial \beta_k}{\partial y_j^i} = \frac{1}{(\sigma_j^i)^2} \frac{\partial y^i}{\partial p_k} \quad (\text{D.18})$$

Assim, usando a equação anterior e (D.14) em (D.17) e (D.16):

$$\begin{aligned} \sigma_{p_q}^2 &= \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} (\sigma_j^i)^2 \sum_{k,k'} \frac{1}{(\sigma_j^i)^4} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_k} \right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_{k'}} \right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \epsilon_{kq} \epsilon_{k'q} \\ &= \sum_{k,k'} \epsilon_{kq} \epsilon_{k'q} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_D^i} \frac{1}{(\sigma_j^i)^2} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_k} \right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \left(\frac{\partial y^i}{\partial p_{k'}} \right)_{\vec{p}_0, x_j^i} \\ &= \sum_{k,k'} \epsilon_{kq} \epsilon_{k'q} \alpha_{kk'} \\ &= \sum_k \epsilon_{kq} \delta_{kq} = \epsilon_{qq} \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

Ou seja, o quadrado dos erros dos parâmetros estão medidos na diagonal da matriz de covariância, daí a importância de se medir tal matriz.

Bibliografia

- [1] Nicola A. Spaldin, Sang-Wook Cheong, and Ramamoorthy Ramesh. Multiferroics: Past, present, and future. *Physics Today*, 63(10):38–43, 2010.
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(7104):759–765, 2006.
- [3] Nicola A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29):6694–6709, 2000.
- [4] Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8):R123, 2005.
- [5] G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya and V.A. Isupov. *Sov. Phys.-Solid State*, 1:149, 1959.
- [6] D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, and H. Schmid. Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in magnetoelectric single crystal linipo₄. *Phys. Rev. Lett.*, 92:207201, May 2004.
- [7] Wei Tian, Jiying Li, Jeffrey W. Lynn, Jerel L. Zarestky, and David Vaknin. Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound licopo₄. *Phys. Rev. B*, 78:184429, Nov 2008.
- [8] Jiying Li, Vasile O. Garlea, Jerel L. Zarestky, and David Vaknin. Spin-waves in antiferromagnetic single-crystal LiFePo₄. *Phys. Rev. B*, 73:024410, Jan 2006.
- [9] Jiying Li, Wei Tian, Ying Chen, Jerel L. Zarestky, Jeffrey W. Lynn, and David Vaknin. Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal limnpo₄. *Phys. Rev. B*, 79:144410, Apr 2009.
- [10] J.-P. Rivera. The linear magnetoelectric effect in licopo₄ revisited. *Ferroelectrics*, 161(1):147–164, 1994.

-
- [11] Cohen-Tannoudji C. and Diu, B. and Laloë, F. *Quantum Mechanics*, volume 1. John Wiley and Sons, 1st edition, 1977.
- [12] Cohen-Tannoudji C. and Diu, B. and Laloë, F. *Quantum Mechanics*, volume 2. John Wiley and Sons, 1st edition, 1977.
- [13] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley and Sons, Inc., 3rd edition, 1998.
- [14] Majlis, N. *The Quantum Theory of Magnetism*. World Scientific, 2nd edition, 2007.
- [15] J. H. Van Vleck. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford University Press, 1st edition, 1948.
- [16] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1958.
- [17] H. Bethe. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2):133–208, 1929.
- [18] W. Nolting and A. Ramakanth. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer, 1st edition, 2009.
- [19] J. B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, 1st edition, 1963.
- [20] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10:87 – 98, 1959.
- [21] J.S. Smart. *Effective field theories of magnetism*. W. B. Saunders Co., 1st edition, 1966.
- [22] T. Holstein and H. Primakoff. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, 58:1098–1113, Dec 1940.
- [23] N. Bogoljubov. On a new method in the theory of superconductivity. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, 7:794–805, 1958. 10.1007/BF02745585.
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1st edition, 1976.
- [25] M. E. Lines and A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, 2004.
- [26] A. L. Fetter and J. D. Wallecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. Dover Publications, Inc., 2003.

- [27] S.-W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6(1):13–20, 2007.
- [28] K.F. Wang, J.-M. Liu, and Z.F. Ren. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 58(4):321–448, 2009.
- [29] Yoshinori Tokura and Shinichiro Seki. Multiferroics with spiral spin orders. *Advanced Materials*, 22(14):1554–1565, 2010.
- [30] Maxim Mostovoy. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96:067601, Feb 2006.
- [31] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, and Alexander V. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95:057205, Jul 2005.
- [32] P. Debye. Bemerkung zu einigen neuen versuchen über einen magneto-elektrischen richteffekt. *Zeitschrift für Physik*, 36:300–301, 1926.
- [33] I. E. Dzyaloshinskii. *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)*, 37:881, 1959. [Reprinted in English Translation, *Soviet Phys. JETP*, 10:628, 1960].
- [34] D. N. Astrov. *Soviet Phys. JETP*, 11:708, 1960.
- [35] J.-P. Rivera. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magneto-electric effect and on a new dynamic method applied to cr-cl boracite. *Ferroelectrics*, 161(1):165–180, 1994.
- [36] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.*, 168:574–577, Apr 1968.
- [37] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 3rd edition, 1998.
- [38] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, Inc., 3rd edition, 1999.
- [39] F. Cardarelli. *Encyclopaedia of Scientific Units, Weights and Measures: Their SI Equivalences and Origins*. Springer, 2nd edition, 2004.
- [40] T. H. O’Dell. *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media*. North-Holland Publishing Co., 1st edition, 1970.
- [41] R. R. Birss. *Symmetry and Magnetism*. North-Holland Publishing Co., 2nd edition, 1966.

- [42] M. Mercier. *Étude de l'effet magnétoélectrique sur des composés de type olivine, perovskite et grenat*. PhD thesis, Faculte des sciences - Universite de Grenob, 1969.
- [43] Rasmus Toft-Petersen, Niels H. Andersen, Haifeng Li, Jiying Li, Wei Tian, Sergey L. Bud'ko, Thomas B. S. Jensen, Christof Niedermayer, Mark Laver, Oksana Zaharko, Jeffrey W. Lynn, and David Vaknin. Magnetic phase diagram of magnetoelectric LiNiPO_4 . *Phys. Rev. B*, 85:224415, Jun 2012.
- [44] D S Schonland. On the determination of the principal g -values in electron spin resonance. *Proceedings of the Physical Society*, 73(5):788, 1959.
- [45] Thomas Bagger Stibius Jensen. *Magnetic structures, phase diagram and spin waves of magneto-electric LiNiPO_4* . PhD thesis, Riso National Laboratory for Sustainable Energy - Technical University of Denmark, 2007.
- [46] Thomas Bagger Stibius Jensen, Niels Bech Christensen, Michel Kenzelmann, Henrik Moodysson Rønnow, Christof Niedermayer, Niels Hessel Andersen, Kim Lefmann, Jürg Schefer, Martin v. Zimmermann, Jiying Li, Jerel L. Zarestky, and David Vaknin. Field-induced magnetic phases and electric polarization in LiNiPO_4 . *Phys. Rev. B*, 79:092412, Mar 2009.
- [47] F.G. Bass and M.I. Kaganov. Raman scattering of electromagnetic waves in ferromagnetic dielectrics. *Soviet Physics JETP*, 10:986 – 988, 1960.
- [48] R.J. Elliott and R. Loudon. The possible observation of electronic raman transitions in crystals. *Physics Letters*, 3(4):189 – 191, 1963.
- [49] P. A. Fleury and R. Loudon. Scattering of light by one- and two-magnon excitations. *Phys. Rev.*, 166:514–530, Feb 1968.
- [50] Hayes, W. and Loudon, R. *Scattering of light by crystals*. John Wiley and Sons, 1st edition, 1978.
- [51] C.-C. Chen, C. J. Jia, A. F. Kemper, R. R. P. Singh, and T. P. Devereaux. Theory of two-magnon raman scattering in iron pnictides and chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 106:067002, Feb 2011.
- [52] R. R. P. Singh, P. A. Fleury, K. B. Lyons, and P. E. Sulewski. Quantitative determination of quantum fluctuations in the spin- $\frac{1}{2}$ planar antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2736–2739, Jun 1989.

-
- [53] V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kumosov, A. V. Peschanskii, V. V. Eremenko, S. Gentil, and J.-P. Rivera. Light scattering in licopo4 single crystal: analysis of the vibrational spectrum. *Low Temperature Physics*, 25(10), 1999.
- [54] V. I. Fomin, V. P. Gnezdilov, V. S. Kurnosov, A. V. Peschanskii, A. V. Yeremenko, H. Schmid, J.-P. Rivera, and S. Gentil. Raman scattering in a linipo4 single crystal. *Low Temperature Physics*, 28(3), 2002.
- [55] Nye, J.F. *Physical properties of crystals*. Oxford University Press, 1st edition, 1964.
- [56] Bevington, P.R. and Robinson, D.K. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. Mc Graw Hill, 3rd edition, 2003.
- [57] Press, W.H. and Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T. and Flannery, B.P. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1997.
- [58] A. Corana, M. Marchesi, C. Martini, and S. Ridella. Minimizing multimodal functions of continuous variables with the “Simulated Annealing” algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 13(3):262–280, September 1987.
- [59] William L. Goffe, Gary D. Ferrier, and John Rogers. Global optimization of statistical functions with simulated annealing. *Journal of Econometrics*, 60:65 – 99, 1994.