

EVALDO MENDONÇA FLEURY CURADO

PRDPRIEDADES TERMDINÂMICAS DE UM MDELD DE DRDEM-DESDRDEM
PARA FERROELÉTRICOS EM UMA, DUAS E TRÊS DIMENSÕES

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1978 -

- A Asty e Otilia

- A Nita e Thereza

- A Dulce

- A Nice

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Constantino Tsallis pela amizade dispensada e pela eficiente e dedicada orientação.

- à Darly Machado H. da Silva pelas muitas discussões e pela paciente revisão do texto deste trabalho.

- a Sydney F. Machado, Ivan F.L. Dias, Aglaé C.N. Magalhães, Raimundo Alexandre T. de Lima e Luciano R. da Silva, pelas constantes discussões e sugestões apresentadas.

- à Helena S. Ciccarino pela excelente datilografia.

- aos colegas do CBPF pela amizade que me dedicaram.

- aos funcionários do CBPF pelo atendimento cordial que sempre me dispensaram.

- ao CBPF por ter-me aceito como aluno.

- ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

São estudadas várias propriedades termodinâmicas de um modelo de ordem-desordem com e sem deformações para ferroelétricos em uma, duas e três dimensões. Analisa-se, principalmente, as possíveis sequências de fases desses modelos e suas ordens de transição. Calcula-se também o calor específico, a suscetibilidade elétrica e a polarização espontânea. Faz-se comparações com resultados experimentais do PbDPO_4 , PbHPO_4 e se obtêm a sequência exata de fases $O_h \longleftrightarrow C_{4v} \longleftrightarrow C_{2v} \longleftrightarrow C_{3v}$ do BaTiO_3 e do KNbO_3 . Compara-se também a presente teoria com a de Devonshire para ferroelétricos e com a de Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks para o BaTiO_3 e KNbO_3 .

SUMMARY

Several thermodynamic properties of an order-disorder model (with and without deformations) for one, two and three dimensions ferroelectrics are studied. The analysis of the possible phase sequences and the order of the transitions is performed. Specific heat, electric susceptibility and spontaneous polarization are also calculated. The theoretical results reasonably agree with the experimental ones for PbDPO_4 and PbHPO_4 . Within the present theoretical framework the correct phase sequence ($O_h \longleftrightarrow C_{4v} \longleftrightarrow C_{2v} \longleftrightarrow C_{3v}$) for BaTiO_3 and KNbO_3 becomes possible. The present theory is compared to the Devonshire's one for ferroelectrics, as well as to Chaves, Barreto, Nogueira and Zeks' theory for BaTiO_3 and KNbO_3 .

S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
SUMMARY	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO I - UMA DIMENSÃO SEM DEFORMAÇÃO</u>	4
1.1 - Modelo	4
1.2 - Método Usado	8
1.3 - Cálculo da Energia Livre Variacional	10
1.4 - Existência da Transição de Fase	14
1.5 - Estudo da Ordem da Transição	16
<u>CAPÍTULO II - UMA DIMENSÃO COM DEFORMAÇÃO</u>	19
2.1 - Modelo	19
2.2 - Cálculo da Energia Livre	22
2.3 - Estudo da Ordem da Transição	25
2.4 - Calor Específico à Deformação Constante	27
2.5 - Suscetibilidade Elétrica	29
<u>CAPÍTULO III - DUAS DIMENSÕES SEM DEFORMAÇÕES</u>	32
3.1 - Modelo	32
3.2 - Cálculo da Energia Livre Variacional	37
3.3 - Existência de Transição e Fases Possíveis	40
3.4 - Estudo das Fases	41
3.5 - Calor Específico	45
3.6 - Suscetibilidade Elétrica	48

<u>CAPÍTULO IV</u> - DUAS DIMENSÕES COM DEFORMAÇÕES	54
4.1 - Modelo	54
4.2 - Cálculo da Energia Livre Variacional	59
4.3 - Teoria de Pequenas Deformações e Possíveis "Fases" ...	63
4.4 - Sequências Possíveis das Fases	68
4.5 - Calor Específico a Deformações Constantes	82
<u>CAPÍTULO V</u> - TRÊS DIMENSÕES SEM DEFORMAÇÕES	89
5.1 - Modelo	89
5.2 - Cálculo da Energia Livre	98
5.3 - Existência da Transição e Fases Possíveis	102
5.4 - Estudo das Fases	103
<u>CAPÍTULO VI</u> - TRÊS DIMENSÕES COM DEFORMAÇÕES	109
6.1 - Modelo	109
6.2 - Cálculo da Energia Livre	116
<u>CAPÍTULO VII</u> - COMPARAÇÃO COM EXPERIÊNCIAS E TEORIAS	120
7.1 - Uma Dimensão	120
7.1.1 - Teoria de Devonshire e Experiência	120
7.1.2 - Presente Teoria	123
7.2 - Duas Dimensões	127
7.3 - Três Dimensões	129
7.3.1 - Teoria Fenomenológica de Devonshire	129
7.3.2 - Teoria de Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks ...	131
7.3.3 - Equivalência Entre a Energia Interna de Devonshire e a de CBNZ	136
7.3.4 - Comparação Entre as Teorias de Devonshire, de CBNZ e do Presente Trabalho	138
<u>CONCLUSÃO</u>	140
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	144

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
1.1.1	5
1.1.2	6
1.1.3	6
1.5.4	17
1.5.5	18
2.1.1	19
2.3.2	27
2.4.3	28
2.4.4	29
2.5.5	31
2.5.6	31
3.1.1	33
3.4.2	42
3.4.3	44
3.4.4	44
3.4.5	45
3.5.6	47
3.5.7	47
3.5.8	48
3.6.9	52
3.6.10	52
3.6.11	53
4.4.1	73
4.4.2	75
4.4.3	79
4.4.4	80
4.5.5	85
4.5.6	86
4.5.7	87
4.5.8	88
5.1.1	90
5.4.2	105
5.4.3	107
5.4.4	107
5.4.5	108
7.1.2.1	125

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
1.1.1	7
3.1.1	34
4.4.1	74
4.4.2	76
4.4.3	78
4.4.4	81
5.1.1	92
7.1.1.1	121
7.1.1.2	122
7.1.2.3	125
7.3.2.4	134
7.3.2.5	135

INTRODUÇÃO

Um dos ferroelétricos mais conhecidos é o BaTiO_3 que pertence à família das perovskitas. Foram propostos na literatura vários modelos, na tentativa de explicar em particular a sequência de fases $O_h \longleftrightarrow C_{4v} \longleftrightarrow C_{2v} \longleftrightarrow C_{3v}$ detectada experimentalmente para este composto (1-3). Um modelo de ordem-desordem foi proposto por Mason e Mathias (4) no qual o Ti ocuparia seis posições nos vértices de um octaedro. Este modelo foi abandonado porque prediz a fase C_{4v} a 0°K e se sabe que existem as fases C_{2v} e C_{3v} abaixo de C_{4v} . Megaw (1) observou, após experiências de difração de raios-X, que os íons Ba^{+2} , Ti^{+4} e O^{-2} não formam uma estrutura compacta, existindo espaços vazios nos quais o Ti poderia se mover. A questão a ser colocada é se o potencial efetivo para o Ti é um potencial "raço" a $T > T_c$ com mínimo no centro da célula unitária (5-9) ou se ele apresenta vários mínimos em posições equivalentes deslocadas do centro. Comes, Lambert e Guinier (10) propuseram um modelo de ordem-desordem no qual o Nb (ou Ti) ocuparia uma das oito posições deslocadas do centro e ao longo das diagonais principais da célula cúbica. É este o modelo de ordem-desordem utilizado no presente trabalho para três dimensões. Neste modelo considera-se que um átomo (ou molécula) tipo A ocupa os vértices da célula cúbica e um átomo (ou molécula) tipo B ocupa um dos oito mínimos do potencial situados fora do centro e ao longo das diagonais principais. Faz-se, assim, um modelo que pode

ser ajustado para toda a família das perovskitas. Mas já foi mostrado por vários autores que o BaTiO_3 sofre deformações na célula unitária ao passar de uma fase à outra (11-16). No presente trabalho foi desenvolvido também um modelo que considerasse tanto o efeito de ordem-desordem do átomo tipo B (Ti, Nb) quanto às deformações da célula unitária. Faz-se modelos análogos para cristais "quase-bidimensionais", onde cada célula unitária apresenta um potencial efetivo com quatro mínimos para os átomos (ou moléculas) tipo B, e para cristais "quase-unidimensionais", onde cada célula unitária tem um potencial efetivo com dois mínimos para os átomos tipo B. O modelo unidimensional é equivalente a um modelo de pseudo-spin (16-19).

É oportuno destacar que, dentro dos graus de liberdade de ordem-desordem e das deformações, os Hamiltonianos associados aos modelos deste trabalho são os mais gerais permitidos pela simetria dentro do quadro de interações a dois corpos e entre primeiros vizinhos.

No Capítulo I é apresentado um modelo de ordem-desordem para cristais "quase-unidimensionais"; estuda-se as possíveis fases do sistema e a ordem da transição. No Capítulo II introduz-se as deformações no modelo do Capítulo I e se estuda o efeito destas na ordem da transição. Também se calcula o calor específico e a suscetibilidade elétrica. No Capítulo III é elaborado um modelo de ordem-desordem para cristais "quase-bidimensionais"; obtêm-se as sequências de fases possíveis, ordens de transição e se calcula o calor específico e a suscetibilidade elétrica. No Capítulo IV são introduzidas deformações no modelo do Capítulo III. Estuda-se o efeito destas nas fases, nas or -

dens de transição e se calcula o calor específico. No Capítulo V é apresentado um modelo de ordem-desordem baseado no proposto por Comes et al. para perovskitas, se estuda as sequências possíveis de fases e as ordens de transição. No Capítulo VI, as deformações são incluídas no modelo do Capítulo V e se obtém a energia livre do sistema. No Capítulo VII faz-se algumas comparações com resultados experimentais do PbDPO_4 , PbHPO_4 , BaTiO_3 e KNbO_3 e com as teorias de Devonshire para ferroelétricos (20-22) e de Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks (23) para o BaTiO_3 e KNbO_3 . O método aproximativo utilizado em todo o trabalho é o método variacional da Mecânica Estatística, baseado na desigualdade de Bogoliubov (24). O Hamiltoniano variacional (\mathcal{H}_0) utilizado em todos os modelos tratados é sempre um Hamiltoniano a um "corpo", o que torna a aproximação utilizada equivalente à aproximação do campo molecular.

CAPÍTULO I

UMA DIMENSÃO SEM DEFORMAÇÃO

1.1 - Modelo

Seja um cristal uni-dimensional, suposto cíclico, com N células unitárias, cujo parâmetro de rede vale a e composto de dois átomos por célula, denominados A e B. Supõe-se também a existência de um duplo poço de potencial entre 2 átomos do tipo A, sob a ação do qual está submetido o átomo B. Admite-se que estes poços sejam suficientemente profundos para que se possa desprezar as flutuações do átomo B ao redor de seus mínimos. Não se considera, neste capítulo, nem as deformações e nem os fônons relacionados com qualquer uma das duas sub-redes. Tem-se, então, o modelo de ordem-desordem para a sub-rede B.

Tomando como origem da i -ésima célula o ponto equidistante dos 2 poços de potencial desta, define-se uma variável discreta λ_i , onde o índice i se refere à célula, cujo espectro é:

$$\lambda_i = \pm 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.1.1)$$

O valor +1 representa a ocupação do poço à direita da origem da i -ésima célula pelo átomo B e o valor -1 representa a ocupação do outro poço. Esquemáticamente:

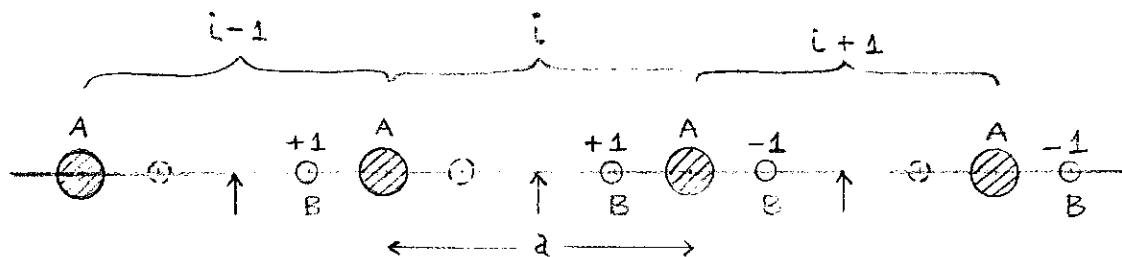


Figura 1.1.1 - As setas indicam a origem das células; os círculos menores representam o duplo poço, onde o círculo cheio significa a presença do átomo B naquele poço e o círculo tracejado representa a ausência. Os índices $i, i+1, i-1$, se referem às células unitárias. Os círculos maiores representam os átomos A.

Este modelo de ordem-desordem poderia ser visto como o análogo, em uma dimensão, do modelo proposto por Comés, Lambert e Guinier (10) para estruturas do tipo perovskita em três dimensões. Neste trabalho devido a isto, se denomina os cristais que apresentam uma estrutura semelhante à descrita acima de "perovskitas lineares".

Considerando-se interações somente entre células primeiras vizinhas, por exemplo, a i -ésima com a imediatamente seguinte, o Hamiltoniano desta interação será uma função das variáveis λ_i e λ_{i+1} . Para o caso mais geral, este Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}'_{i \rightarrow i+1} = J_0^0 + J_{1\alpha}^0 \lambda_i + J_{1\beta}^0 \lambda_{i+1} - \frac{1}{2} J_2^0 \lambda_i \lambda_{i+1} \quad (1.1.2)$$

onde $J_0^0, J_{1\beta}^0, J_{1\alpha}^0$ e J_2^0 são constantes. Os termos que envolvem produtos triplos ou de ordem maior, de λ_i, λ_{i+1} , necessariamente recaem sobre um dos termos da eq. (1.1.2) devido a seguinte propriedade das variáveis λ_i :

$$(\lambda_i)^{2m} = +1 \quad \forall m \in \mathbb{N} \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.1.3)$$

Considerando-se a variável λ_i como um vetor centra do na origem definida anteriormente, vê-se que existem as seguintes "topologias" dos vetores correspondentes às possíveis interações entre as células primeiras vizinhas i e $i+1$.

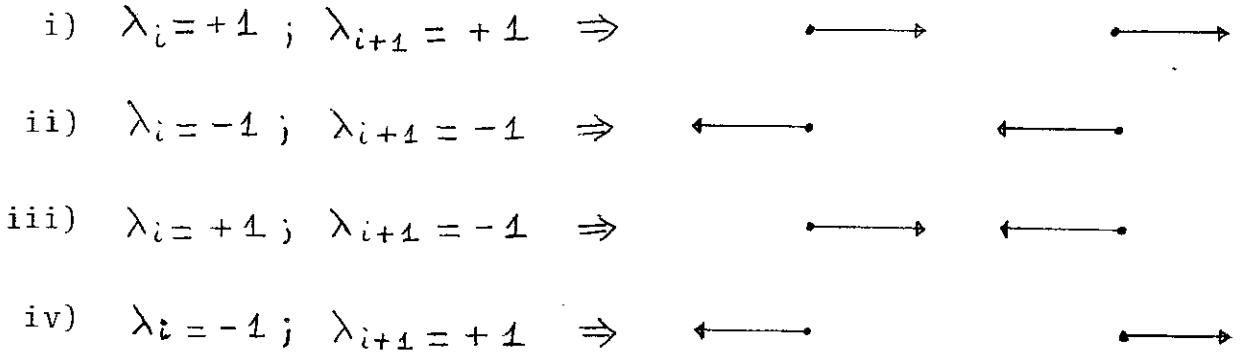


Figura 1.1.2 - A cada par $(\lambda_i, \lambda_{i+1})$ associa-se a sua configuração topológica correspondente.

Como a energia do cristal é invariante sob a operação inversão, as topologias i) e ii) são equienergéticas. Na Fig. 1.1.3 faz-se uma equivalência entre topologia e energia da interação.

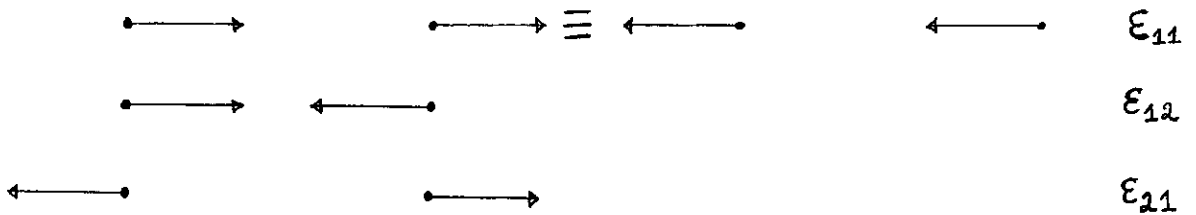


Figura 1.1.3 - Associa-se a cada topologia uma energia de interação. Existem duas topologias que correspondem à energia \mathcal{E}_{11} .

Pode-se, agora, construir a tabela 1.1.1

$\lambda_i \backslash \lambda_{i+1}$	+1	-1
+1	ϵ_{11}	ϵ_{12}
-1	ϵ_{21}	ϵ_{22}

Tabela 1.1.1 - Na 1ª coluna coloca-se os valores de λ_i e na 1ª linha os valores de λ_{i+1} . Na tabela aparecem as energias associadas às possíveis combinações dos valores de λ_i e λ_{i+1} .

A eq. (1.1.2) deve satisfazer a tab. 1.1.1. Pode-se escrever as energias a partir de $\mathcal{H}'_{i \rightarrow i+1}$ colocando-se, para cada configuração, os valores correspondentes de λ_i e λ_{i+1} na eq. (1.1.2). Tem-se, assim procedendo, 4 equações, correspondente às 4 configurações, e um vínculo ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$) que implica na condição:

$$J_{1\alpha}^{\circ} = - J_{1\beta}^{\circ} \quad (1.1.4)$$

Como J_0° é uma constante aditiva pode-se tomá-la igual a zero e usando-se a eq. (1.1.4) pode-se reescrever a eq. (1.1.2) como:

$$\mathcal{H}_{i \rightarrow i+1} = J_{1\alpha}^{\circ} (\lambda_i - \lambda_{i+1}) - \frac{1}{2} J_2^{\circ} \lambda_i \lambda_{i+1} \quad (1.1.5)$$

O Hamiltoniano de todo o cristal será:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{i \rightarrow i+1} = - \frac{1}{2} J_2^{\circ} \sum_{i=1}^N \lambda_i \lambda_{i+1} \quad (1.1.6)$$

onde foi utilizada a seguinte consequência da hipótese do cris-

tal cíclico:

$$J_{1\alpha}^{\circ} \sum_{i=1}^N (\lambda_i - \lambda_{i+1}) = 0 \quad (1.1.7)$$

Definindo-se:

$$h \equiv \frac{\mathcal{H}}{J_2^{\circ}}$$

pode-se escrever a eq. (1.1.6) em variáveis reduzidas como:

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i \lambda_{i+1} \quad (1.1.8)$$

cuja forma é idêntica ao Hamiltoniano de Ising em uma dimensão considerando-se somente interações entre primeiros vizinhos(25, 26). Para esta dimensão, este modelo de ordem-desordem é um modelo de pseudo-spin igual a 1/2(16).

1.2 - Método Usado

O "ensemble" escolhido é o canônico, no qual estão fixos a temperatura, o número de células do cristal e o campo elétrico externo.

Quando se constroi um modelo obtém-se um Hamiltoniano \mathcal{H} . Através de \mathcal{H} pode-se obter a função de partição

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (1.2.9)$$

e a energia livre

$$F = -k_B T \ln Z \quad (1.2.10)$$

Existem problemas operacionais que surgem quando se deseja calcular exatamente a função de partição e conseqüentemente várias funções termodinâmicas relevantes ao sistema sob análise. Poucos

são os modelos para os quais se consegue superar tais dificuldades. Como alternativa, utiliza-se recursos, tais como os métodos aproximativos que possibilitam o estudo de fenômenos físicos e fornecem resultados, quando bem escolhidos, bastante razoáveis. O método que será utilizado em todo este trabalho é o "Método Variacional" da Mecânica Estatística, baseado na desigualdade de Bogoliubov, que consiste em se construir uma energia livre variacional, \bar{F} , que será função de um ou mais parâmetros; esta energia livre variacional é sempre superior à energia livre F dada pela eq. (1.2.10) permitindo-se, portanto, minimizar \bar{F} em relação a estes parâmetros e tomar este valor mínimo como sendo a energia livre sobre a qual calcular-se-ã as funções termodinâmicas. Para a construção de \bar{F} deve-se, heurísticamente, propor um Hamiltoniano \mathcal{H}_0 que deve conter algumas das interações de \mathcal{H} mas que seja suficientemente simples para que se possa calcular a sua função de partição

$$Z_0 = \text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0} \quad (1.2.11)$$

e conseqüentemente a sua energia livre

$$F_0 = -k_B T \ln Z_0 \quad (1.2.12)$$

Proposto o Hamiltoniano \mathcal{H}_0 , e calculado F_0 , obtém-se \bar{F} utilizando-se a desigualdade de Bogoliubov (24).

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 \equiv \bar{F} \quad (1.2.13)$$

onde

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{\text{Tr} [(\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) e^{-\beta \mathcal{H}_0}]}{\text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0}} \quad (1.2.14)$$

É importante ressaltar que neste método existem três energias livres, \bar{F} , F_0 e F que não devem ser confundidas.

1.3 - Cálculo da Energia Livre Variacional

Propõe-se como Hamiltoniano \mathcal{H}_0 :

$$\mathcal{H}_0 = - J_v \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (1.3.15)$$

que escrito em variáveis reduzidas se transforma em:

$$h_0 = - J_v \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (1.3.16)$$

onde

$$h_0 \equiv \frac{\mathcal{H}_0}{J_2^0} \quad (1.3.17)$$

$$J_v \equiv \frac{J_v}{J_2^0} \quad (1.3.18)$$

Com esta escolha do Hamiltoniano \mathcal{H}_0 o método variacional se reduz à aproximação do campo médio (ACM). Sabe-se que esta aproximação a uma dimensão é ruim e faz aparecer uma transição de fase quando se sabe que ela não existe. Todavia como este método será usado nas outras dimensões, tratar-se-á também o caso unidimensional com ele. Este tratamento não é inútil porque pode-se, por exemplo, observar em que a introdução das deformações neste modelo, o que será feito no próximo capítulo, alterará os resultados aqui obtidos, em particular no que se refere à ordem da transição. Este efeito das deformações sobre a ordem das transições será útil nas dimensões superiores.

Dividindo a eq. (1.2.13) por J_2^0 pode-se escrevê-la

em variáveis reduzidas:

$$\bar{f} = f_0 + \langle h - h_0 \rangle_0 \quad (1.3.19)$$

onde foram usadas as definições:

$$\bar{f} \equiv \frac{\bar{F}}{J_2^0} \quad (1.3.20)$$

$$f_0 \equiv \frac{F_0}{J_2^0} \quad (1.3.21)$$

Substituindo-se as eqs. (1.1.8) e (1.3.16) na eq. (1.3.19), obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{f} &= f_0 + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \lambda_i \lambda_{i+1} + J_v \sum_{i=1}^N \lambda_i \right\rangle_0 \\ &= f_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \lambda_{i+1} \rangle_0 + J_v \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle_0 \end{aligned} \quad (1.3.22)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle \lambda_i \lambda_{i+1} \rangle_0 &= \frac{\text{Tr} (\lambda_i \lambda_{i+1} e^{-\beta \mathcal{H}_0})}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}} \\ &= \langle \lambda_i \rangle_0 \langle \lambda_{i+1} \rangle_0 = \langle \lambda_i \rangle_0^2 \end{aligned} \quad (1.3.23)$$

Verifica-se aqui, para esta particular escolha de \mathcal{H}_0 , a aproximação do campo médio, já referida acima, que consiste em se tomar a média de um produto das variáveis lambda igual ao produto de suas médias. A última igualdade da eq. (1.3.23) se deve a que o valor médio da variável lambda independe do sítio desta variável.

Define-se o parâmetro de ordem, ζ , no sentido usado por Landau (27), como:

$$h \equiv \langle \lambda_i \rangle \quad \text{onde} \quad h \in [-1, 1] \quad (1.3.24)$$

Se os átomos A e B formam uma molécula com dipolo elétrico permanente, o parâmetro de ordem está relacionado com a polarização espontânea do cristal a uma temperatura T, $P_s(T)$, através da fórmula

$$h(T) = \frac{P_s(T)}{P_s(0)} \quad (1.3.25)$$

Substituindo-se as eqs. (1.3.23) e (1.3.24) na eq. (1.3.22), fazendo a soma sobre os N sítios e dividindo o resultado por N, obtêm-se:

$$\frac{1}{N} \bar{f} = \frac{1}{N} f_0 - \frac{1}{2} h^2 + j_v h \quad (1.3.26)$$

O melhor valor de j_v será aquele que minimizará \bar{f} , portanto:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_v} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_v} - h \frac{\partial h}{\partial j_v} + h + j_v \frac{\partial h}{\partial j_v} = 0 \quad (1.3.27)$$

mas como

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_v} = -h \quad (1.3.28)$$

obtêm-se para j_v :

$$j_v = h \quad (1.3.29)$$

Agora calcula-se f_0 para substituí-lo na equação (1.3.26) e se obter \bar{f} . F_0 é dado por:

$$F_0 = \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 - T S_0$$

onde S_0 é a entropia associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0 . Em variã-

veis reduzidas tem-se:

$$f_0 = \langle h_0 \rangle_0 - t \Delta_0 \quad (1.3.30)$$

onde foi usado as definições:

$$t \equiv \frac{K_B T}{J_2^0} \quad (1.3.31)$$

$$\Delta_0 \equiv \frac{S_0}{K_B} \quad (1.3.32)$$

Utilizando a eq. (1.3.29) pode-se escrever $\langle h_0 \rangle_0$ como:

$$\langle h_0 \rangle_0 = -N \bar{h}^2 \quad (1.3.33)$$

e para se calcular s_0 supõe-se que dos N átomos B existentes no cristal, N_1 deles estão localizados no poço de potencial correspondente ao valor $\lambda = +1$ e $N_2 = N - N_1$ estão localizados no poço correspondente ao valor $\lambda = -1$. A energia $\langle h_0 \rangle_0$ pode, neste caso, ser escrita como

$$\langle h_0 \rangle_0 = (-N_1 + N_2) \bar{h} \quad (1.3.34)$$

Igualando esta equação com a eq. (1.3.33) e utilizando-se da equação $N = N_1 + N_2$ obtem-se para N_1 e N_2 em função de N e \bar{h} :

$$N_1 = \frac{N}{2} (1 + \bar{h}) \quad (1.3.35)$$

$$N_2 = \frac{N}{2} (1 - \bar{h}) \quad (1.3.36)$$

As probabilidades p_1 e p_2 do átomo B estar ocupando poços de potencial associados aos valores $\lambda = +1$ e $\lambda = -1$ respectivamente, podem ser escritas do seguinte modo:

$$p_1 = \frac{N_1}{N} \quad (1.3.37)$$

$$p_2 = \frac{N_2}{N} \quad (1.3.38)$$

como

$$\frac{S_0}{K_B} \equiv S_0 = -N \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i \quad (1.3.39)$$

pode-se utilizar os valores de N_1 e N_2 obtidos nas eqs. (1.3.35) e (1.3.36) substituindo-as nas eqs. (1.3.37) e (1.3.38) e estes na eq. (1.3.39), obtendo-se:

$$S_0 = N \left\{ -\frac{1}{2} \left[(1+b) \ln(1+b) + (1-b) \ln(1-b) \right] + \ln 2 \right\} \quad (1.3.40)$$

Substituindo as eqs. (1.3.33) e (1.3.40) na eq. (1.3.30) e dividindo por N obtêm-se:

$$\frac{1}{N} f_0 = -b^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+b) \ln(1+b) + (1-b) \ln(1-b) - 2 \ln 2 \right] \quad (1.3.41)$$

As eqs. (1.3.29) e (1.3.41) substituídas na eq. (1.3.26) fornecem para a energia livre:

$$\frac{1}{N} \bar{f} = -\frac{1}{2} b^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+b) \ln(1+b) + (1-b) \ln(1-b) - 2 \ln 2 \right] \quad (1.3.42)$$

1.4 - Existência da Transição de Fase

Expandindo-se a eq. (1.3.42) para $b \ll 1$ reobtem-se o tratamento fenomenológico da energia livre feito por Landau (27):

$$\frac{1}{N} \bar{f} \sim \frac{1}{2} (t-1) \zeta^2 + \dots \quad (1.4.43)$$

É fácil ver que se $t > 1$ a energia livre nascerá como uma parábola com curvatura positiva, significando que o valor de ζ que tornará mínima a energia livre será $\zeta = 0$. À esta fase dá-se o nome de desordenada. Se $t < 1$ a parábola terá curvatura negativa, indicando que o valor de ζ que minimizará a energia livre será diferente de zero, caracterizando a transição de fase. Chama-se à esta fase de ordenada. A temperatura de transição será $t_c = 1$. Toda esta discussão é equivalente a tomar o coeficiente $A(t)$, da já citada expansão da energia livre de Landau, igual a:

$$A(t) = \frac{1}{2} (t-1) \quad (1.4.44)$$

Cabe destacar que neste formalismo não é necessário fazer suposições sobre os coeficientes das ordens superiores de ζ visto que se tem na equação (1.3.42) a função completa da energia livre em termos de ζ .

1.5 - Estudo da Ordem da Transição

1.5 - Estudo da Ordem da Transição

Minimizando a eq. (1.3.42) com relação a h obtem-se:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial h} = -h + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right) = 0 \quad (1.5.45)$$

Esta equação admite 2 soluções, uma delas sendo a solução trivial $h = 0$ para qualquer valor de t , correspondente à fase desordenada, e a outra sendo

$$t = \frac{2h}{\ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right)} \quad (1.5.46)$$

que, invertida, fornece $h = h(t) \neq 0$ correspondente à fase ordenada.

Para se saber a ordem da transição da fase desordenada para a fase ordenada deve-se estudar a eq. (1.5.46). Em particular, é interessante conhecer o coeficiente de h^2 na expansão da eq. (1.5.46) para $h \ll 1$; se ele for positivo a transição será de 1ª ordem e se for negativo ela será de 2ª ordem. Fazendo a expansão acima citada, tem-se:

$$t \sim 1 - \frac{1}{3} h^2 + \dots \quad (1.5.47)$$

mostrando que a transição é de 2ª ordem.

A eq. (1.5.46) é representada graficamente na fig. 1.5.4.

Para o estudo das fases deve-se considerar dois casos correspondentes às duas fases do sistema:

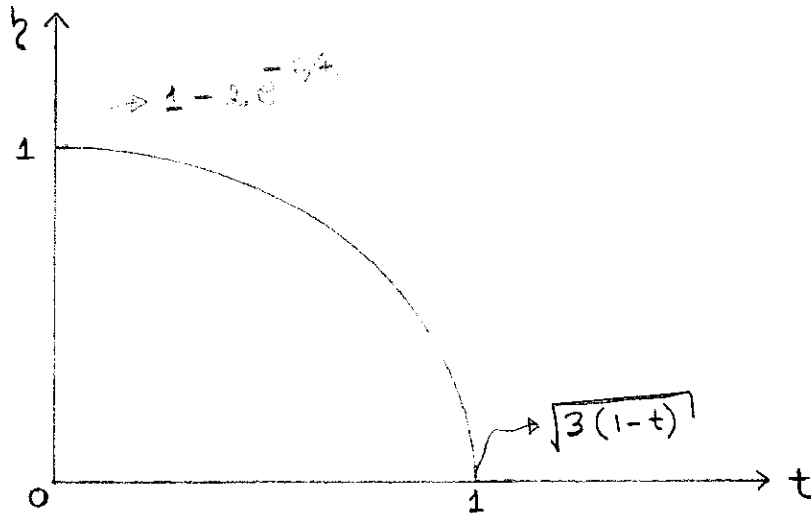


Figura 1.5.4 - Gráfico do parâmetro de ordem versus a temperatura. Nota-se o nascimento contínuo da ordem na temperatura crítica $t_c=1$ característico da transição de 2ª ordem.

I) - Fase desordenada ($b = 0$)

Colocando-se a solução $b = 0$ na eq. (1.3.42) obtém-se para a energia livre, \bar{f}_d , correspondente à fase desordenada

$$\frac{1}{N} \bar{f}_d = -t \ln 2 \quad (1.5.48)$$

II) - Fase ordenada ($b \neq 0$)

Substituindo a eq. (1.5.46) na eq. (1.3.42) obtém-se para a energia livre, \bar{f}_{ord} , da fase ordenada:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_{ord} = -\frac{1}{2} b^2 + \frac{1}{2} \frac{2b}{\ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)} \left[(1+b) \ln(1+b) + (1-b) \ln(1-b) - 2 \ln 2 \right] \quad (1.5.49)$$

Através da eq. (1.5.46) pode-se conhecer o comportamento de \bar{f}_{ord} versus a temperatura considerando-se b como variável paramétrica. As energias livres $\bar{f}_d(t)$ e $\bar{f}_{ord}(t)$ dadas pelas eqs.

(1.5.48) e (1.5.49) estão representadas na fig. 1.5.5.

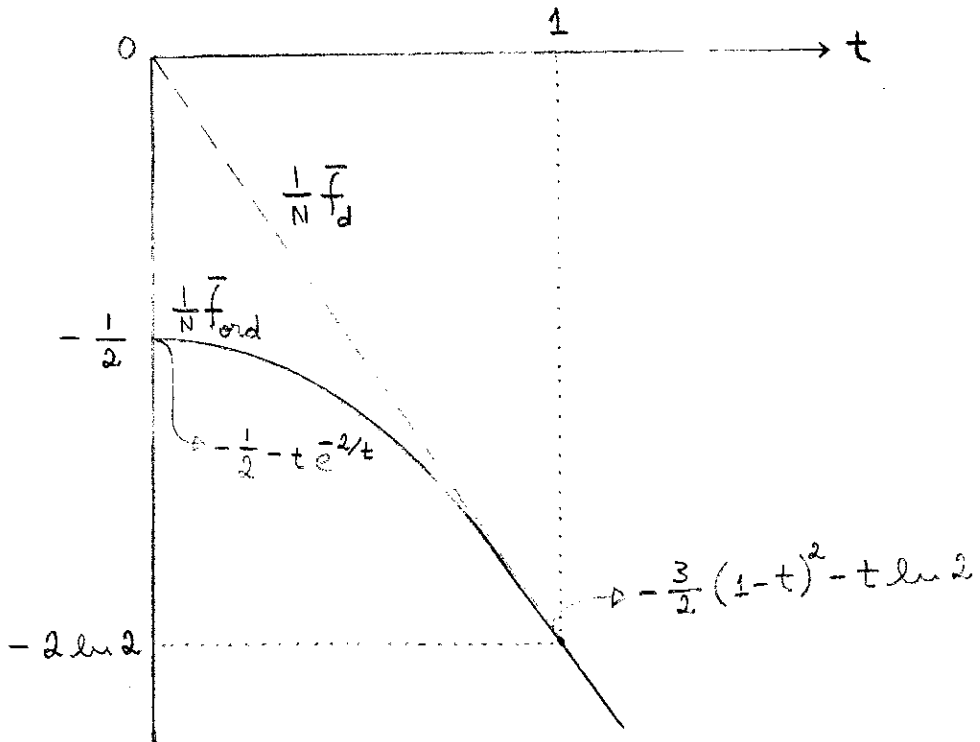


Figura 1.5.5 - Transição de 2ª ordem desordenado-ordenado. Pode-se observar que abaixo de $t_c=1$ a energia livre da fase ordenada é menor que a da fase desordenada mostrando que o sistema se encontra nessa fase. As tangentes das duas energias livres em $t_c=1$ são iguais, comportamento este, típico de transições de 2ª ordem.

É interessante observar, na fig. 1.5.5, que a fase desordenada tem tangente não nula ($-\ln 2$) em $t = 0$ violando, portanto, aquele princípio. Isto se deve a que a entropia por célula unitária desta fase vale $\ln 2$ pois o parâmetro de ordem não se ordena. Esta "violação" do 3º princípio não é grave porquanto, em $t = 0$, o sistema já está na fase ordenada.

CAPÍTULO II

UMA DIMENSÃO COM DEFORMAÇÃO

2.1 - Modelo

Semelhante ao descrito na seção 1.1 diferenciando - se daquele por se permitir ao átomo A se deslocar para uma posição de equilíbrio diferente da inicial, deformando-se deste modo todo o cristal. Continuarão não sendo consideradas as vibrações dos átomos A e B ao redor da nova posição de equilíbrio.

Suponha-se por exemplo que no esquema representado na fig. 1.1.1 o átomo A da 1^a célula unitária se desloque para uma nova posição de equilíbrio situada a uma distância d de sua posição inicial, o da 2^a célula para uma distância $2d$, o da i -ésima célula para uma distância id . A representação desta deformação é feita na fig. 2.1.1.

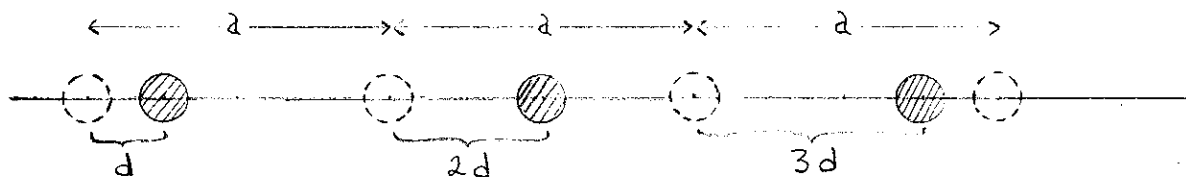


Figura 2.1.1 - Os círculos tracejados representam a posição da sub-rede A antes de se deformar e os círculos cheios representam esta sub-rede após a deformação. A sub-rede B não está representada mas se deforma juntamente com a sub-rede A. A deformação permitida é, portanto, uma dilatação.

A forma mais geral do Hamiltoniano de interação da

i -ésima célula com a imediatamente seguinte considerando-se a deformação será:

$$\mathcal{H}_{i \rightarrow i+1} = J_0(d) + J_{1\alpha}(d) \lambda_i + J_{1\beta}(d) \lambda_{i+1} - \frac{1}{2} J_2(d) \lambda_i \lambda_{i+1} \quad (2.1.1)$$

onde a variável λ é definida como na seção 1.1.

O Hamiltoniano de todo o cristal é:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{i \rightarrow i+1} \\ &= \sum_{i=1}^N \left\{ J_0(d) + J_{1\alpha}(d) \lambda_i + J_{1\beta}(d) \lambda_{i+1} - \frac{1}{2} J_2(d) \lambda_i \lambda_{i+1} \right\} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

onde os termos de acoplamento das variáveis λ são funções do parâmetro d . A função $J_0(d)$ é o termo elástico do Hamiltoniano, tendo primeira derivada nula. Supondo-se que sejam funções analíticas em d pode-se expandí-las em série

$$J_\sigma(d) = J_\sigma^0 + J_\sigma^1 d + J_\sigma^2 d^2 + \dots \quad (\sigma = 0, 1\alpha, 1\beta, 2)$$

sendo que os termos J_σ^0 , J_σ^1 , J_σ^2 , ... são constantes. Se se toma $d = 0$ na expansão acima a eq. (2.1.1) se transforma na eq. (1.1.2) e o caso sem deformação é reobtido. Posteriormente tomar-se-á $J_0^0 = 0$ como no capítulo I.

O Hamiltoniano \mathcal{H}' , dado pela eq. (2.1.2), deve ser invariante sob a operação inversão do cristal. O efeito desta operação sobre as variáveis λ e d é o seguinte:

$$\lambda_i \longrightarrow -\lambda_{N-i} \quad (2.1.3)$$

$$d \longrightarrow +d \quad (2.1.4)$$

O Hamiltoniano transformado pela operação inversão \mathcal{H}'' , será:

$$\mathcal{H}'' = \sum_{i=1}^N \left\{ J_0(d) - J_{1\alpha}(d) \lambda_{N-i} - J_{1\beta}(d) \lambda_{N-i-1} - \frac{1}{2} J_2(d) \lambda_{N-i} \lambda_{N-i-1} \right\} \quad (2.1.5)$$

Igualando-se a eq. (2.1.2) com a eq. (2.1.5) obtem-se:

$$J_{1\alpha}(d) = - J_{1\beta}(d) \quad (2.1.6)$$

e, novamente, pela hipótese do cristal cíclico:

$$J_{1\alpha}(d) \sum_{i=1}^N (\lambda_i - \lambda_{i+1}) = 0 \quad (2.1.7)$$

Usando-se as eqs. (2.1.6) e (2.1.7) pode-se escrever a eq.(2.1.2) como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ J_0(d) - \frac{1}{2} J_2(d) \lambda_i \lambda_{i+1} \right\} \quad (2.1.8)$$

e, para se escrever a eq. (2.1.8) com variáveis reduzidas define-se:

$$h \equiv \frac{\mathcal{H}}{J_2^0} \quad (2.1.9)$$

$$J_0(\delta) \equiv \frac{J_0(d)}{J_2^0} \quad (2.1.10)$$

$$J_2(\delta) \equiv \frac{J_2(d)}{J_2^0} \quad (2.1.11)$$

$$\delta \equiv \frac{d}{a} \quad (2.1.12)$$

onde a é o parâmetro cristalino e J_2^0 é o valor da função $J_2(d)$ quando $d = 0$. J_2^0 é suposto positivo para se poder ter a ferroeletricidade.

Com estas definições a eq. (2.1.8) pode ser escrita

em variáveis reduzidas como:

$$h = \sum_{i=1}^N \left\{ J_0(\delta) - \frac{1}{2} J_2(\delta) \lambda_i \lambda_{i+1} \right\} \quad (2.1.13)$$

que é idêntico ao modelo de Ising em uma dimensão com magnetostrição (28).

2.2 - Cálculo da Energia Livre

Propõe-se como Hamiltoniano variacional:

$$H_0 = - J_V \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (2.2.14)$$

com as definições:

$$h_0 \equiv \frac{H_0}{J_2^0} \quad (2.2.15)$$

$$J_V \equiv \frac{J_V}{J_2^0} \quad (2.2.16)$$

a eq. (2.2.14) pode ser escrita como:

$$h_0 = - J_V \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (2.2.17)$$

Para se calcular a energia livre variacional calcula-se, utilizando-se as eqs. (2.1.13) e (2.2.17), a média

$$\langle h - h_0 \rangle_0 = \frac{\text{Tr} \left[(h - h_0) e^{-\frac{h_0}{t}} \right]}{\text{Tr} e^{-h_0/t}} = N \left[J_0(\delta) - \frac{1}{2} J_2(\delta) \langle \lambda^2 \rangle + J_V \langle \lambda \rangle \right] \quad (2.2.18)$$

onde $t = k_B T / J_2^0$ e substitui-se este resultado na desigualdade de Bogoliubov escrita em variáveis reduzidas obtendo-se:

$$\frac{1}{N} \bar{f} = \frac{1}{N} f_0 + j_0(\delta) - \frac{1}{2} j_2(\delta) \lambda^2 + j_v \lambda \quad (2.2.19)$$

onde \bar{f} é a energia livre variacional dividida por J_2^0 , f_0 é a energia livre associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0 , dado pela eq. (2.2.14), dividida por J_2^0 e λ é o parâmetro de ordem do sistema, proporcional à polarização espontânea do cristal, e definido como:

$$\lambda \equiv \langle \lambda_i \rangle_0 \quad (2.2.20)$$

Deve-se calcular f_0 e j_v , substituindo os resultados obtidos na eq. (2.2.19) para se obter \bar{f} como função dos parâmetros λ , δ e t . Para se obter f_0 utiliza-se a entropia dada pela eq. (1.3.40), calcula-se a média

$$\frac{1}{N} \langle h_0 \rangle_0 = - j_v \lambda \quad (2.2.21)$$

e tem-se:

$$\frac{1}{N} f_0 = - j_v \lambda + \frac{1}{2} t \left[(1+\lambda) \ln(1+\lambda) + (1-\lambda) \ln(1-\lambda) - 2 \ln 2 \right] \quad (2.2.22)$$

Para se obter j_v , minimiza-se a eq. (2.2.19) com relação a este parâmetro,

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_v} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_v} - j_2(\delta) \lambda \frac{\partial \lambda}{\partial j_v} + \lambda + j_v \frac{\partial \lambda}{\partial j_v} = 0 \quad (2.2.23)$$

utiliza-se da igualdade

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_v} = - \lambda \quad (2.2.24)$$

e segue:

$$j_v = j_2(\delta) \lambda \quad (2.2.25)$$

Substituindo-se as eqs. (2.2.22) e (2.2.25) na eq. (2.2.19) obtêm-se para \bar{f} :

$$\frac{1}{N} \bar{f} = j_0(\delta) - \frac{1}{2} j_2(\delta) b^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+b) \ln(1+b) + (1-b) \ln(1-b) - 2 \ln 2 \right] \quad (2.2.26)$$

Expandindo-se as funções $j_0(\delta)$ e $j_2(\delta)$ de maneira análoga à feita na seção 2.1 e considerando-se as deformações proporcionais a b^2 obtêm-se:

$$\frac{1}{N} \bar{f} \sim \frac{1}{2} (t-1) b^2 + \dots \quad (b \rightarrow 0; \delta \rightarrow 0)$$

verificando-se que a ordem aparece a temperaturas abaixo de $t = 1$ na transição de 2ª ordem, sendo que na transição de 1ª ordem a temperatura crítica é maior do que 1 e seu valor depende das funções $j_0(\delta)$ e $j_2(\delta)$.

Para se saber as possíveis fases do sistema minimiza-se a eq. (2.2.26) com relação a b e a δ e estuda-se as soluções destas equações. Tem-se:

$$a) \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b} = -j_2(\delta) b + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b}{1-b} \right) = 0 \quad (2.2.27)$$

cuja equação admite duas soluções, uma sendo a solução trivial $b = 0$, correspondente à fase desordenada, e a outra sendo a solução da equação

$$t = \frac{2 j_2(\delta) b}{\ln \left(\frac{1+b}{1-b} \right)} \quad (2.2.28)$$

correspondente à fase ordenada.

$$b) \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \delta} = j_0'(\delta) - \frac{1}{2} j_2'(\delta) b^2 = 0 \quad (2.2.29)$$

onde foi usada a notação $j'_\alpha(\delta) \equiv \frac{\partial j_\alpha(\delta)}{\partial \delta}$; $\alpha = 0, 2$.

O sistema apresenta, portanto, duas fases. Para a fase ordenada tem-se 2 equações e 2 variáveis que, resolvidas, fornecem as equações de estado $h = h(t)$ e $\delta = \delta(t)$ quando se conhece as funções $j_0(\delta)$ e $j_2(\delta)$. Mesmo sem se conhecer estas funções, pode-se obter relações entre suas derivadas que sirvam de critério para se saber a ordem da transição.

2.3 - Estudo da Ordem da Transição

Pode-se calcular a partir da eq. (2.2.28) a segunda derivada de t com relação a h no ponto $h = 0$ e estudar o seu sinal. Se ele é positivo a transição é de 1ª ordem e se é negativo a transição é de 2ª ordem.

Derivando-se a eq. (2.2.28):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 t}{d h^2} = & j_2(\delta) \frac{\partial^2}{\partial h^2} \left[\frac{2h}{\ln\left(\frac{1+h}{1-h}\right)} \right] + 2j_2'(\delta) \left(\frac{\partial \delta}{\partial h} \right) \frac{\partial}{\partial h} \left[\frac{2h}{\ln\left(\frac{1+h}{1-h}\right)} \right] \\ & + \left[j_2'(\delta) \frac{\partial^2 \delta}{\partial h^2} + \left(\frac{\partial \delta}{\partial h} \right)^2 j_2''(\delta) \right] \frac{2h}{\ln\left(\frac{1+h}{1-h}\right)} \end{aligned} \quad (2.3.30)$$

onde $\frac{\partial \delta}{\partial h}$, $\frac{\partial^2 \delta}{\partial h^2}$ são obtidas a partir da eq. (2.2.29) e são os seguintes:

$$\frac{\partial \delta}{\partial h} = \frac{[j_2'(\delta)]^2}{j_0''(\delta) j_2'(\delta) - j_0'(\delta) j_2''(\delta)} h \quad (2.3.31)$$

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial \eta^2} = \frac{[j_2'(\delta)]^2}{j_0''(\delta) j_2'(\delta) - j_0'(\delta) j_2''(\delta)} + \frac{[j_2'(\delta)]^2 \eta^2}{[j_0''(\delta) j_2'(\delta) - j_0'(\delta) j_2''(\delta)]^3} \times$$

$$\times \left\{ 2 j_2'(\delta) j_2''(\delta) [j_0''(\delta) j_2'(\delta) - j_0'(\delta) j_2''(\delta)] - [j_2'(\delta)]^2 [j_0'''(\delta) j_2'(\delta) - j_0'(\delta) j_2'''(\delta)] \right\} \quad (2.3.32)$$

Substituindo-se as eqs. (2.3.31) e (2.3.32) na eq. (2.3.30) tomando-se $\eta = 0$, $\delta = 0$ e lembrando que $j_2(0) = 1$, $j_0(0) = 0$, $j_0'(0) = 0$ e $j_0''(0) > 0$ obtêm-se

$$\left. \frac{d^2 t}{d \eta^2} \right|_{\eta=0} = -\frac{2}{3} + \frac{[j_2'(0)]^2}{j_0''(0)} \quad (2.3.33)$$

Pode-se ter 2 tipos de transição:

i) Transição de 2^a ordem

$$\frac{[j_2'(0)]^2}{j_0''(0)} - \frac{2}{3} \leq 0 \quad (2.3.34)$$

a curva $\eta \times t$ correspondente a esta transição apresenta um comportamento semelhante, qualitativamente, ao mostrado na fig. 1.5.4.

ii) Transição de 1^a ordem

$$\frac{[j_2'(0)]^2}{j_0''(0)} - \frac{2}{3} > 0 \quad (2.3.35)$$

o comportamento típico da função $\eta(t)$ correspondente a esta fase é mostrado na fig. 2.3.2.

Verifica-se que a introdução da deformação no modelo apresentado na seção 2.1 permite obter transições de 1^a ou 2^a

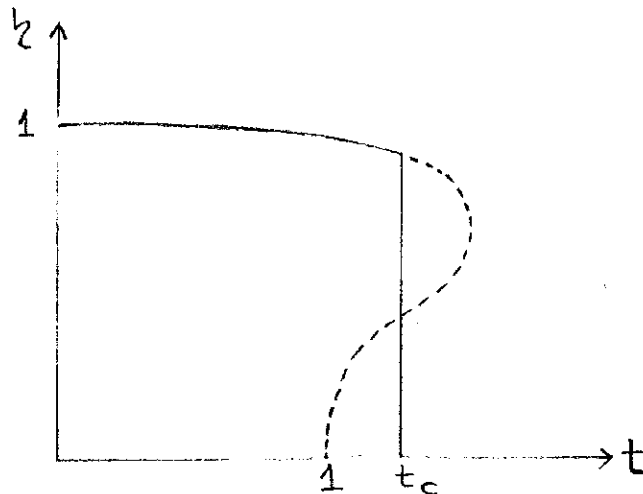


Figura 2.3.2 - Comportamento típico da função $\tilde{h}(t)$ para transições de 1^a ordem. O parâmetro de ordem sofre um salto em $t = t_c$. A linha pontilhada representa a parte da função $\tilde{h}(t)$ que não tem interesse físico pois corresponde a regiões de instabilidade do cristal.

ordem sendo que no caso sem deformação só é possível a transição de 2^a ordem (ver seção 1.1).

2.4 - Calor Específico à Deformação Constante

Calculando a média de h para a fase ordenada, tem-se:

$$\frac{1}{N} \langle h \rangle_o = \int_0^1(\delta) - \frac{1}{2} \int_2(\delta) \quad (2.4.36)$$

O calor específico à deformação constante é dado por:

$$\frac{1}{N} c_\delta = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle h \rangle_o}{\partial t} \right)_\delta = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle h \rangle_o}{\partial h} \right)_\delta \frac{1}{\left(\frac{\partial t}{\partial h} \right)_\delta} \quad (2.4.37)$$

onde o índice δ significa que a derivada é a deformação constante. Substituindo as eqs. (2.2.28) e (2.4.36) na eq. (2.4.37) obtém-se:

$$\frac{1}{N} c_\delta = \frac{1}{2} \frac{h(1-h^2) \ln^2 \left(\frac{1+h}{1-h} \right)}{2h - (1-h^2) \ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right)} \quad (2.4.38)$$

Para a fase desordenada o calor específico é nulo pois a energia livre desta fase é linear em t tendo, portanto, curvatura nula.

Para traçar o gráfico de C_δ versus a temperatura usa-se h como variável paramétrica e considera-se a deformação como uma função de h que se anula quando h se anula.

$$C_\delta = C_\delta(h)$$

$$t = t(\delta(h), h)$$

Traça-se dois gráficos típicos do calor específico versus temperatura, um para transição de 1ª ordem e outro para transição de 2ª ordem (ver figs. 2.4.3 e 2.4.4).

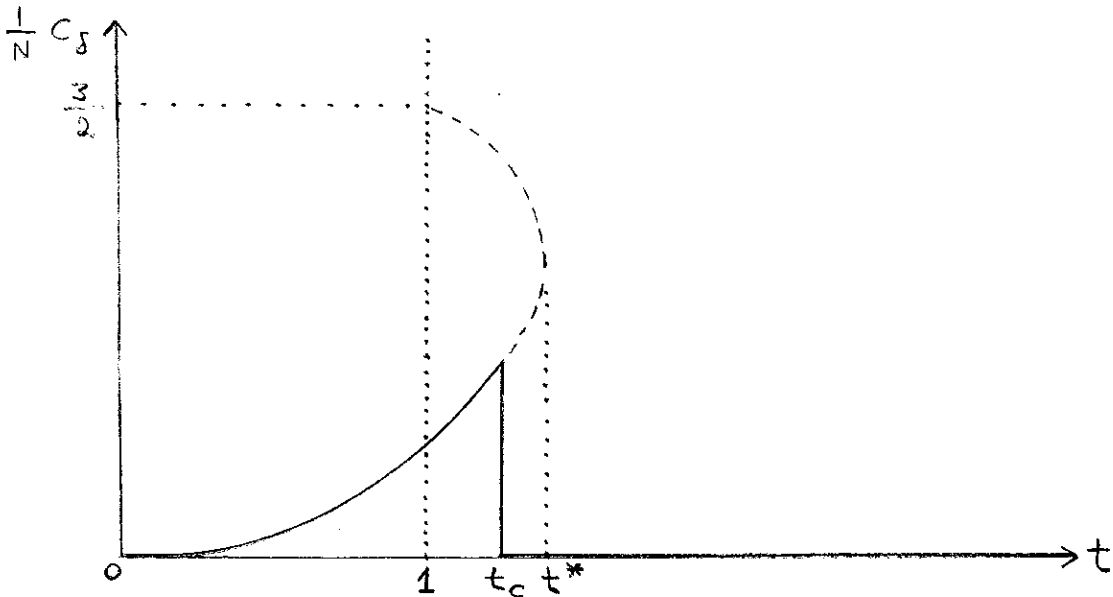


Figura 2.4.3 - Transição de 1ª ordem $\left(\frac{z}{3} - \frac{[\delta'_2(0)]^2}{\delta''_0(0)} < 0 \right)$. A transição se faz a uma temperatura $1 < t_c < t^*$ sendo t^* a temperatura que corresponde ao máximo da função $t \times h$. Acima de t_c o calor específico é nulo. A linha tracejada não tem interesse físico.

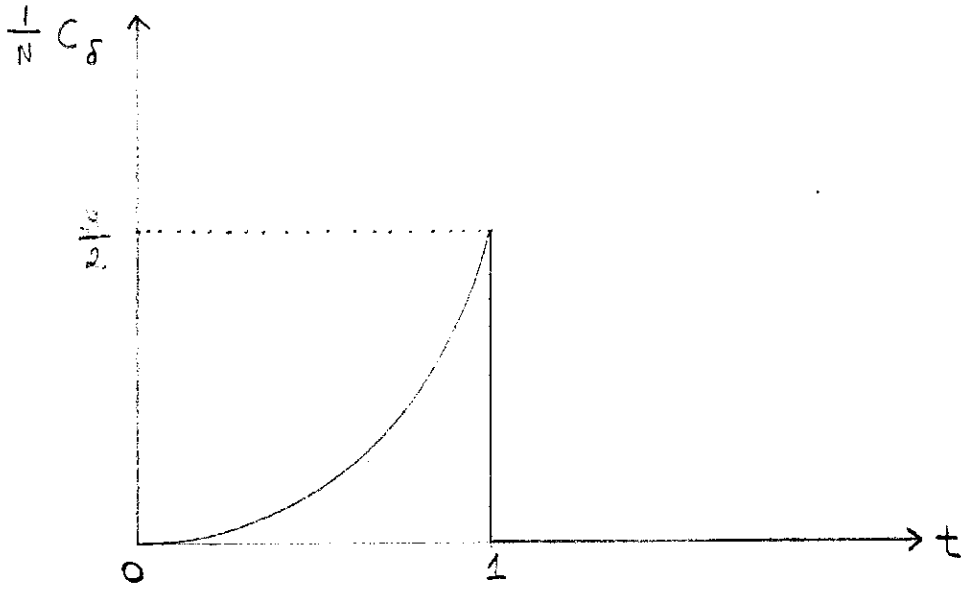


Figura 2.4.4 - Transição de 2ª ordem $\left(\frac{2}{3} - \frac{[\Delta_2'(0)]^2}{\Delta_0''(0)} \geq 0\right)$. Acima de $t = 1$ o calor específico é nulo.

2.5 - Suscetibilidade Elétrica

Na presença de um campo elétrico externo diferente de zero constroi-se a energia de Gibbs (em variáveis reduzidas):

$$\frac{1}{N} \bar{g} = \frac{1}{N} \bar{f} - \epsilon \quad (2.5.39)$$

onde ϵ é o campo elétrico externo reduzido e \bar{g} é a energia livre de Gibbs reduzida.

Deve-se minimizar \bar{g} com relação a ϵ . Tem-se:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{g}}{\partial \epsilon} = \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \epsilon} - \epsilon = 0 \quad (2.5.40)$$

como $\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial \epsilon}$ é dado pela eq. (2.2.27), obtém-se

$$\epsilon = -\Delta_2(\delta) \epsilon + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right) \quad (2.5.41)$$

Invertendo-se esta equação tem-se $h = h(\epsilon, \delta, t)$. A suscetibilidade elétrica a campo nulo e a temperatura e deformação constantes é dada por:

$$\chi_{t,\delta} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\partial h}{\partial \epsilon} \right)_{t,\delta} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial h} \right)_{t,\delta}} = \frac{1 - h^2}{t - (1 - h^2) J_2(\delta)} \quad (2.5.42)$$

Para a fase desordenada substitui-se a solução $h = 0$ na eq. (2.5.42) obtendo-se:

$$\chi_{t,\delta}^d = \frac{1}{t - 1} \quad (2.5.43)$$

que é uma lei tipo Curie-Weiss.

Para a fase ordenada

$$t = \frac{2 J_2(\delta) h}{\ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right)}$$

e a suscetibilidade correspondente, $\chi_{t,\delta}^o$, é dada por:

$$\chi_{t,\delta}^o = \frac{(1-h^2) \ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right)}{2 J_2(\delta) h - (1-h^2) \ln \left(\frac{1+h}{1-h} \right) J_2(\delta)} \quad (2.5.44)$$

cujos comportamentos assintóticos ou limites são:

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 1 \\ t \rightarrow 0}} \chi_{t,\delta}^o = 0$$

$$\chi_{t,\delta}^o \sim \frac{3}{2} \frac{1}{h^2} \quad (h \rightarrow 0, t \rightarrow 1)$$

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 1 \\ t \rightarrow 0}} \frac{d\chi_{t,\delta}^o}{dt} = 0$$

$$\frac{d\chi_{t,\delta}^o}{dt} \sim \frac{3}{\left[\frac{2}{3} - \frac{[J_2(\delta)]^2}{J_2'(\delta)} \right]} \frac{1}{h^4} \quad (h \rightarrow 0, t \rightarrow 1)$$

Para cada uma das transições, de 1ª ou de 2ª ordem, a suscetibilidade versus a temperatura apresenta comportamentos diferentes e eles são qualitativamente apresentados nas figs. 2.5.5 e 2.5.6.

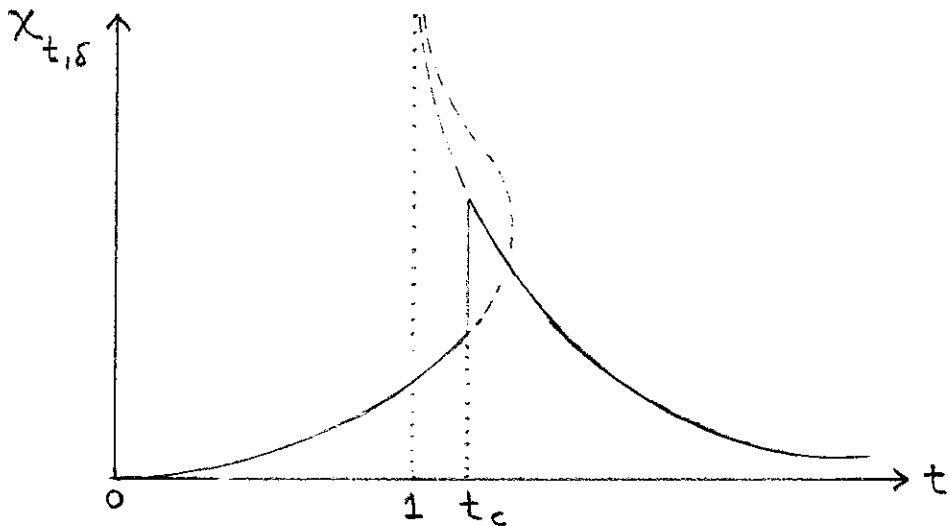


Figura 2.5.5 - Transição desordenada-ordenada de 1ª ordem. A suscetibilidade apresenta um salto na temperatura crítica $t_c > 1$ cujo valor depende das funções $j_0(\delta)$ e $j_2(\delta)$. As linhas tracejadas não têm interesse físico.

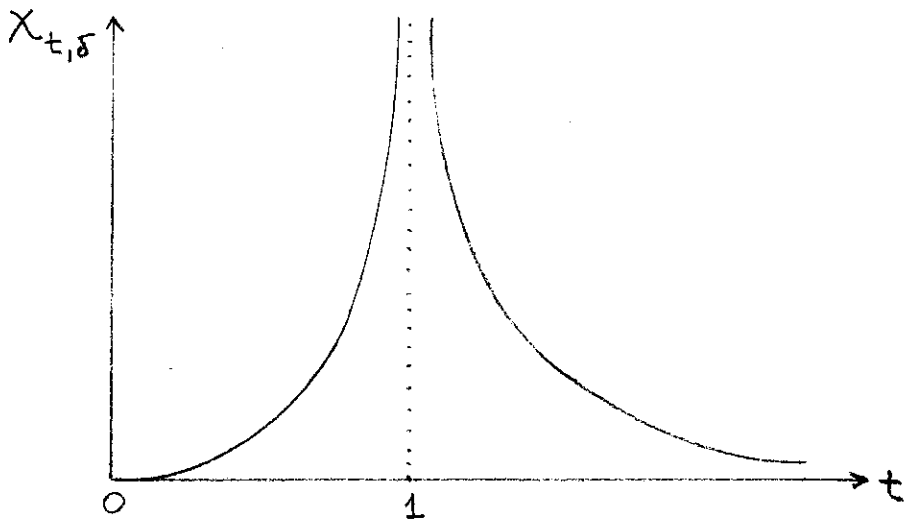


Figura 2.5.6 - Transição de 2ª ordem desordenado-ordenado. A suscetibilidade diverge na temperatura crítica $t_c = 1$ com expoente crítico $\delta = 1$ ($\chi \propto |T - T_c|^{-\delta}$) típico da teoria de Landau (ou do campo molecular).

CAPÍTULO III

DUAS DIMENSÕES SEM DEFORMAÇÕES

3.1 - Modelo

Suponha-se um cristal bi-dimensional, cíclico, com $\sqrt{N} \times \sqrt{N}$ células unitárias quadradas, cujo parâmetro de rede é a e que seja composto de dois átomos por célula, denominados A e B. Em cada célula supõe-se também a existência de um poço de potencial que apresenta quatro mínimos, com simetria quadrada e admitidos suficientemente profundos para que sejam desprezadas as flutuações dos átomos ao redor destes mínimos, nos quais pode se localizar o átomo B. Como o átomo A é suposto muito mais pesado que o átomo B não se considerará, neste capítulo, nem as deformações relacionadas com essa sub-rede, implicando na não consideração das deformações do cristal, e nem os fônons do cristal.

Considerando-se como origem da célula (i, j) o ponto equidistante dos quatro mínimos do poço de potencial nos quais se move o átomo B, define-se o vetor

$$\vec{\lambda}_{i,j} = \hat{x} \lambda_{i,j}^x + \hat{y} \lambda_{i,j}^y \quad (3.1.1)$$

cujas componentes assumem unicamente os valores

$$\lambda_{i,j}^x, \lambda_{i,j}^y = \pm 1 \quad (3.1.2)$$

Vê-se, portanto, que o vetor $\vec{\lambda}_{ij}$ pode assumir somente 4 direções sendo que cada uma delas representará a ocupação de um dado poço pelo átomo B. A representação esquemática do cristal descrito acima é feita na fig. 3.1.1.

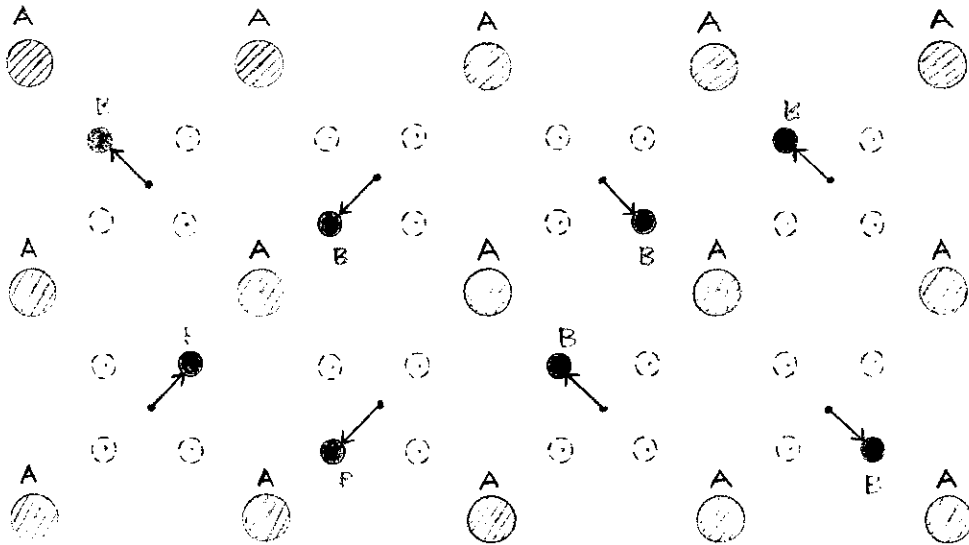


Figura 3.1.1 - Os círculos maiores representam os átomos A, os círculos menores cheios representam os poços ocupados pelos átomos B e os círculos pontilhados os poços não ocupados, nesta representação, pelo átomo B. As setas são os vetores λ .

Este modelo seria o análogo bi-dimensional do, já citado, modelo proposto por Comès, Lambert e Guinier.

Considerando a interação da célula (i,j) com a célula $(i+1,j)$ e usando-se argumentos "topológicos" semelhantes aos utilizados na seção 1.1, sendo que agora se compara o vetor de uma célula com o vetor da outra célula, pode-se construir a tabela 3.1.1.

O Hamiltoniano completo da interação da célula (i,j) com a célula $(i+1,j)$ pode ser expresso como:

$\vec{\lambda}_{i+1,j}$ / $\vec{\lambda}_{i,j}$	(1,1)	(-1,1)	(1,-1)	(-1,-1)
(1,1)	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{14}
(-1,1)	ϵ_{21}	ϵ_{11}	ϵ_{23}	ϵ_{13}
(1,-1)	ϵ_{13}	ϵ_{14}	ϵ_{11}	ϵ_{12}
(-1,-1)	ϵ_{23}	ϵ_{13}	ϵ_{21}	ϵ_{11}

TABELA 3.1.1 - Na primeira coluna se tem as quatro direções do vetor $\vec{\lambda}_{i,j}$ e na primeira linha as quatro direções do vetor $\vec{\lambda}_{i+1,j}$. Tem-se na tabela as energias correspondentes às possíveis "configurações" do par de vetores. Observa-se que só existem seis energias diferentes.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}' = & J_0^o + J_{4a}^o \lambda_{i,j}^x + J_{4b}^o \lambda_{i,j}^y + J_{4c}^o \lambda_{i+1,j}^x + J_{4d}^o \lambda_{i+1,j}^y + \\
 & - \frac{1}{2} J_{2a}^o \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x - \frac{1}{2} J_{2b}^o \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y + \\
 & + J_{2c}^o \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y + J_{2d}^o \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y + J_{2e}^o \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^y +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + J_{2f}^{\circ} \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x + J_{3a}^{\circ} \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y + \\
 & + J_{3b}^{\circ} \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y + J_{3c}^{\circ} \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \\
 & + J_{3d}^{\circ} \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y - \\
 & - \frac{1}{4} J_4^{\circ} \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y
 \end{aligned}
 \tag{3.1.3}$$

Esta não é uma expressão tipo série nas variáveis λ_{ij}^x , λ_{ij}^y , $\lambda_{i+1,j}^x$ e $\lambda_{i+1,j}^y$ pois qualquer outro produto destas variáveis necessariamente recaem em um dos termos da eq. (3.1.3) devido à propriedade de valerem +1 quando elevadas a potências pares.

Para cada configuração do par de vetores $\vec{\lambda}_{i,j}$, $\vec{\lambda}_{i+1,j}$ pode-se obter, a partir da eq. (3.1.3), a energia desta configuração como uma combinação linear das constantes J's. Ter-se-á assim dezesseis combinações lineares correspondentes às dezesseis configurações possíveis do par de vetores citado. Destas, somente seis são independentes pois é este o número de energias diferentes (ver tab. 3.1.1). Impondo-se as restrições mostradas na tab. 3.1.1 a estas combinações lineares, obtém-se:

$$J_{1b}^{\circ} = J_{1d}^{\circ} = J_{2c}^{\circ} = J_{2d}^{\circ} = J_{2e}^{\circ} = J_{2f}^{\circ} = J_{3c}^{\circ} = J_{3d}^{\circ} = 0$$

$$J_{1c}^{\circ} = -J_{1a}^{\circ}$$

$$J_{3b}^{\circ} = -J_{3a}^{\circ}$$

Com as restrições acima e tomando-se $J_0^{\circ} = 0$ devido a

esta ser uma constante aditiva, pode-se reescrever a eq.(3.1.3) como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_- = & J_{1a}^0 (\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i+1,j}^x) - \frac{1}{2} J_{2a}^0 \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x \\
 & - \frac{1}{2} J_{2b}^0 \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y + J_{3a}^0 (\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i+1,j}^x) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y \\
 & - \frac{1}{4} J_4^0 \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y \quad (3.1.4)
 \end{aligned}$$

Na interação da célula (i,j) com suas primeiras vizinhas deve-se considerar também a interação desta com a célula (i,j+1), cujo Hamiltoniano de interação, \mathcal{H}_1 , é obtido de forma semelhante e vale:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_1 = & J_{1a}^0 (\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i,j+1}^y) - \frac{1}{2} J_{2a}^0 \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^y - \frac{1}{2} J_{2b}^0 \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x \\
 & + J_{3a}^0 (\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i,j+1}^y) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x - \frac{1}{4} J_4^0 \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^x \lambda_{i,j+1}^y \quad (3.1.5)
 \end{aligned}$$

O Hamiltoniano do cristal todo é:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} (\mathcal{H}_- + \mathcal{H}_1) \\
 = & \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \left\{ -\frac{1}{2} J_{2a}^0 (\lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x + \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^y) \right. \\
 & - \frac{1}{2} J_{2b}^0 (\lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x + \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y) \\
 & + J_{3a}^0 [(\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i+1,j}^x) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y + (\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i,j+1}^y) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x] \\
 & \left. - \frac{1}{4} J_4^0 \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y (\lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y + \lambda_{i,j+1}^x \lambda_{i,j+1}^y) \right\} \quad (3.1.6)
 \end{aligned}$$

pois em consequência da hipótese do cristal ser cíclico

$$J_{1a}^{\circ} \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \left\{ (\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i+1,j}^x) + (\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i,j+1}^y) \right\} = 0 \quad (3.1.7)$$

3.2 - Cálculo da Energia Livre Variacional

Propõe-se como Hamiltoniano variacional

$$\mathcal{H}_0 = - J_x \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^x - J_y \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^y \quad (3.2.8)$$

Se F é a energia livre associada ao Hamiltoniano \mathcal{H} , eq. (3.1.6), F_0 a energia livre associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0 , eq. (3.2.8), e \bar{F} a energia livre variacional utiliza-se a desigualdade de Bogoliubov já mostrada na seção 1.2, obtendo-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{F} = & \frac{1}{N} F_0 - \frac{1}{2} (J_{2a}^{\circ} + J_{2b}^{\circ}) (b_x^2 + b_y^2) - \\ & - \frac{1}{2} J_4^{\circ} b_x^2 b_y^2 - J_x b_x - J_y b_y \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

onde b_x e b_y são definidos como

$$b_x \equiv \langle \lambda_{i,j}^x \rangle_0 \quad (3.2.10)$$

$$b_y \equiv \langle \lambda_{i,j}^y \rangle_0 \quad (3.2.11)$$

e são proporcionais, se os átomos A e B são íons, às componentes $P_S^x(T)$ e $P_S^y(T)$ da polarização espontânea do cristal $\vec{P}_S(T)$.

Por simplicidade, define-se as variáveis reduzidas:

$$\bar{f} \equiv \frac{\bar{F}}{J_{2a}^{\circ} + J_{2b}^{\circ}}$$

$$f_0 \equiv \frac{F_0}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$j_4^0 \equiv \frac{J_4^0}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$j_x \equiv \frac{J_x}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$j_y \equiv \frac{J_y}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$h \equiv \frac{H}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$h_0 \equiv \frac{H_0}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

$$t \equiv \frac{K_B T}{J_{2a}^0 + J_{2b}^0}$$

Com as definições acima pode-se reescrever a eq. (3.2.9) como:

$$\frac{1}{N} \bar{f} = \frac{1}{N} f_0 - \frac{1}{2} (b_x^2 + b_y^2) - \frac{1}{2} j_4^0 b_x^2 b_y^2 + j_x b_x + j_y b_y \quad (3.2.12)$$

Para se calcular \bar{f} como função de b_x , b_y e t deve-se calcular os valores de j_x e j_y que a minimizem e calcular-se f_0 como uma função destes parâmetros. Minimizando a eq. (3.2.12) com relação aos parâmetros livres j_x e j_y :

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_x} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_x} - b_x \frac{\partial b_x}{\partial j_x} - j_4^0 b_y^2 b_x \frac{\partial b_x}{\partial j_x} + b_x + j_x \frac{\partial b_x}{\partial j_x} = 0 \quad (3.2.13)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_y} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_y} - b_y \frac{\partial b_y}{\partial j_y} - j_4^0 b_x^2 b_y \frac{\partial b_y}{\partial j_y} + b_y + j_y \frac{\partial b_y}{\partial j_y} = 0 \quad (3.2.14)$$

e utilizando-se as igualdades:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_x} = -b_x \quad (3.2.15)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_y} = -b_y \quad (3.2.16)$$

obtêm-se para j_x e j_y :

$$j_x = + (1 + j_y^0 b_y^2) b_x \quad (3.2.17)$$

$$j_y = + (1 + j_x^0 b_x^2) b_y \quad (3.2.18)$$

Para se ter

$$f_0 = \langle h_0 \rangle_0 - t s_0 \quad (3.2.19)$$

onde s_0 é a entropia associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0 - dado pela eq. (3.2.8) - dividida por k_B , deve-se calcular $\langle h_0 \rangle_0$ e s_0 que são:

$$\langle h_0 \rangle_0 = \left\langle -j_x \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^x - j_y \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^y \right\rangle_0 = -N (j_x b_x + j_y b_y) \quad (3.2.20)$$

$$s_0 = N \left\{ 2 \ln 2 - \frac{1}{2} \left[(1+b_x) \ln (1+b_x) + (1-b_x) \ln (1-b_x) + (1+b_y) \ln (1+b_y) + (1-b_y) \ln (1-b_y) \right] \right\} \quad (3.2.21)$$

sendo que para se obter a expressão da entropia dada pela eq. (3.2.21) se utiliza do fato de a entropia associada a um conjunto de sistemas que não interagem é igual à soma das entropias de cada sistema. Considerando-se a eq. (3.2.8) como uma soma de 2 sistemas não interagentes e sendo a entropia associada a cada um destes sistemas dada pela eq. (1.3.40), segue-se a eq. (3.2.21).

Substituindo-se as eqs. (3.2.20) e (3.2.21) na eq. (3.2.19) e o resultado obtido, juntamente com as eqs. (3.2.17) e (3.2.18), na eq. (3.2.12), obtêm-se para a energia livre:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f} = & -\frac{1}{2} (b_x^2 + b_y^2) - \frac{1}{2} J_4^0 b_x^2 b_y^2 + \\ & + \frac{1}{2} t \left[(1+b_x) \ln(1+b_x) + (1-b_x) \ln(1-b_x) + \right. \\ & \left. + (1+b_y) \ln(1+b_y) + (1-b_y) \ln(1-b_y) - 4 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (3.2.22)$$

3.3 - Existência de Transição e Fases Possíveis

Expandindo-se a eq. (3.2.22) para $b_x, b_y \ll 1$, tem-se

$$\frac{1}{N} \bar{f} \sim \frac{1}{2} (b_x^2 + b_y^2) (t-1) + \dots$$

mostrando que se $t < 1$ a função $\bar{f} \times b$ apresenta na origem uma curvatura negativa implicando parâmetro de ordem diferente de zero caracterizando uma transição de fase. Verifica-se, portanto, que a ordem aparece a temperaturas menores que 1.

Para se saber as possíveis fases do sistema, minimiza-se a eq. (3.2.22) com relação a b_x e b_y , obtendo-se as equações:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_x} = -b_x - J_4^0 b_x b_y^2 + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_x}{1-b_x} \right) = 0 \quad (3.3.23)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_y} = -b_y - J_4^0 b_x^2 b_y + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_y}{1-b_y} \right) = 0 \quad (3.3.24)$$

que admitem três soluções:

I) Fase "Quadrada" ($h_x = h_y = 0$)

II) Fase "Retangular" ($h_x \neq 0, h_y = 0$ ou $h_x = 0, h_y \neq 0$)

III) Fase "Losango" ($h_x = h_y \neq 0$)

onde as aspas foram utilizadas porque os nomes das fases não se referem às deformações do cristal mas sim à simetria das probabilidades de ocupação dos quatro poços de potencial pelo átomo B.

3.4 - Estudo das Fases

I) A energia livre correspondente à fase quadrada, \bar{F}_Q , é obtida a partir da eq. (3.2.22) tomando-se $h_x = h_y = 0$. Portanto,

$$\frac{1}{N} \bar{f}_Q = -2t \ln 2 \quad (3.4.25)$$

II) A função correspondente à fase retangular é obtida tomando-se $h_y = 0$ e $h_x = h_R$ na eq. (3.2.22). Tem-se:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R = -\frac{1}{2} h_R^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+h_R) \ln(1+h_R) + (1-h_R) \ln(1-h_R) - 4 \ln 2 \right] \quad (3.4.26)$$

Para se ter a função $h_R(t)$ correspondente a esta fase substitui-se $h_x = h_R$ e $h_y = 0$ na eq. (3.3.23) obtendo-se:

$$t = \frac{2 h_R}{\ln \left(\frac{1+h_R}{1-h_R} \right)} \quad (3.4.27)$$

que é idêntica à eq. (1.5.46) representada na figura 1.5.4 característica de transições de 2ª ordem. Vê-se, portanto, que se a transição ocorre da fase quadrada para a fase retangular esta

transição é necessariamente de 2ª ordem.

III) Tomando-se $b_x = b_y \equiv b_L \neq 0$ na eq. (3.2.22) tem-se para a energia livre \bar{f}_L correspondente à fase losango:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L = -b_L^2 - \frac{1}{2} j_4^0 b_L^4 + t \left[(1+b_L) \ln(1+b_L) + (1-b_L) \ln(1-b_L) - 2 \ln 2 \right] \quad (3.4.28)$$

Colocando-se nas eqs. (3.3.23) e (3.3.24) os valores $b_x = b_y \equiv b_L \neq 0$ obtêm-se:

$$t = \frac{2b_L + 2j_4^0 b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (3.4.29)$$

que é representada na fig. 3.4.2.

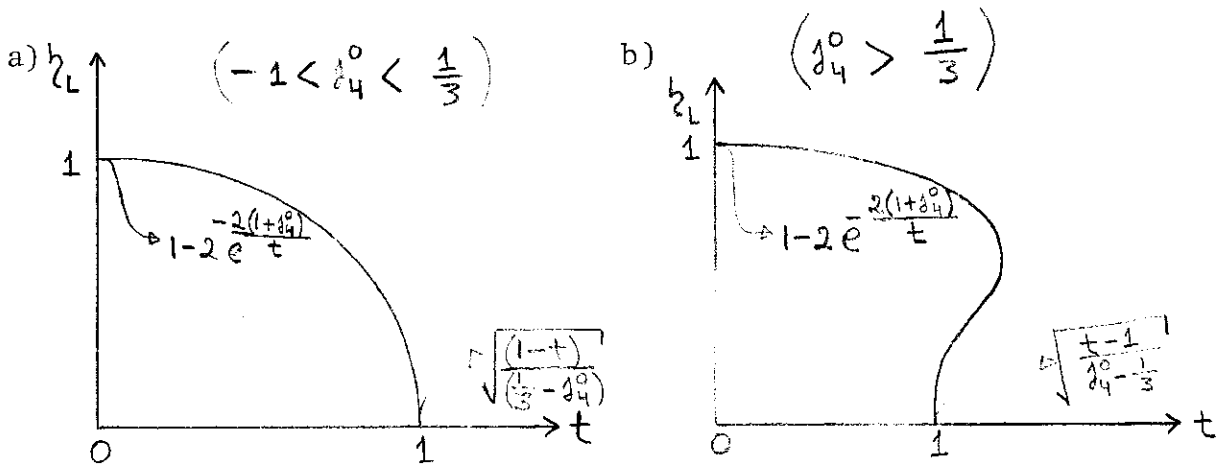


Figura 3.4.2 - Obtêm-se duas curvas diferentes a) e b) dependendo do valor de j_4^0 . A restrição $-1 < j_4^0$ é necessária para se evitar a divergência da curva em $t = 0$. A sua justificação física será dada posteriormente.

Para se saber a sequência das fases obtêm-se os comportamentos assintóticos das energias livres \bar{f}_Q , \bar{f}_R e \bar{f}_L para t próximo de 1 e estuda-se, para os diversos valores de j_4^0 , qual delas é a de menor energia. Tem-se:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_a = -2t \ln 2 \quad \forall t \quad (3.4.30)$$

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R \sim -\frac{3}{2} (1-t)^2 - 2t \ln 2 \quad (t \rightarrow 1^-) \quad (3.4.31)$$

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L \sim -\frac{(1-t)^2}{\left(\frac{1}{3} - j_4^0\right)} - 2t \ln 2 \quad (t \rightarrow 1^-) \quad (3.4.32)$$

Deve-se observar ainda que em $t = 0$ a energia mais negativa é a energia correspondente à fase losango pois é a única das três que respeita o 3º princípio da termodinâmica (tem derivada nula em $t = 0$). Esta é uma restrição física (figs. 3.4.3, 3.4.4 e 3.4.5) implicando que a fase do sistema à baixa temperatura é necessariamente a fase losango.

Das eqs. (3.4.30), (3.4.31) e (3.4.32) e da observação acima, verifica-se as seguintes sequências de fases correspondentes aos valores de j_4^0 :

$$\text{QUADRADA} \xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}} \text{LOSANGO} \quad (j_4^0 > \frac{1}{3})$$

$$\text{QUADRADA} \xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}} \text{LOSANGO} \quad (-\frac{1}{3} < j_4^0 < \frac{1}{3})$$

$$\text{QUADRADA} \xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}} \text{RETANGULAR} \xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}} \text{LOSANGO} \quad (-1 < j_4^0 < -\frac{1}{3})$$

Estas sequências de fases estão representadas nas figs. 3.4.3, 3.4.4 e 3.4.5.

Verifica-se da fig. 3.4.5 que a restrição $j_4^0 > -1$ é consequência da desigualdade $\frac{1}{N} \bar{f}_R(t=0) > \frac{1}{N} \bar{f}_L(t=0)$ necessária para não se violar o 3º princípio da termodinâmica. Na transição de 1ª ordem existe uma ruptura da derivada da energia livre na

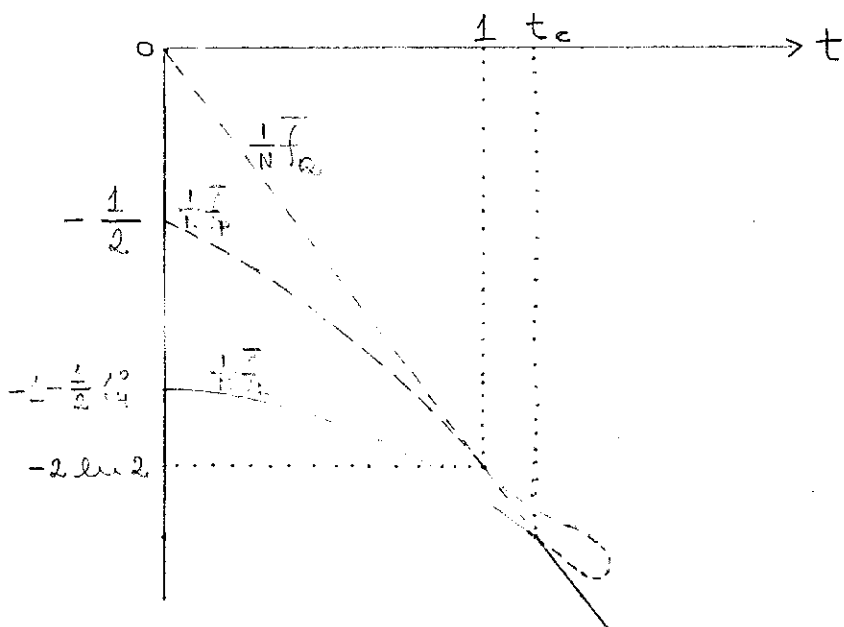


Figura 3.4.3 - Transição de 1ª ordem quadrado-losango ($j_4^0 > \frac{1}{3}$). As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

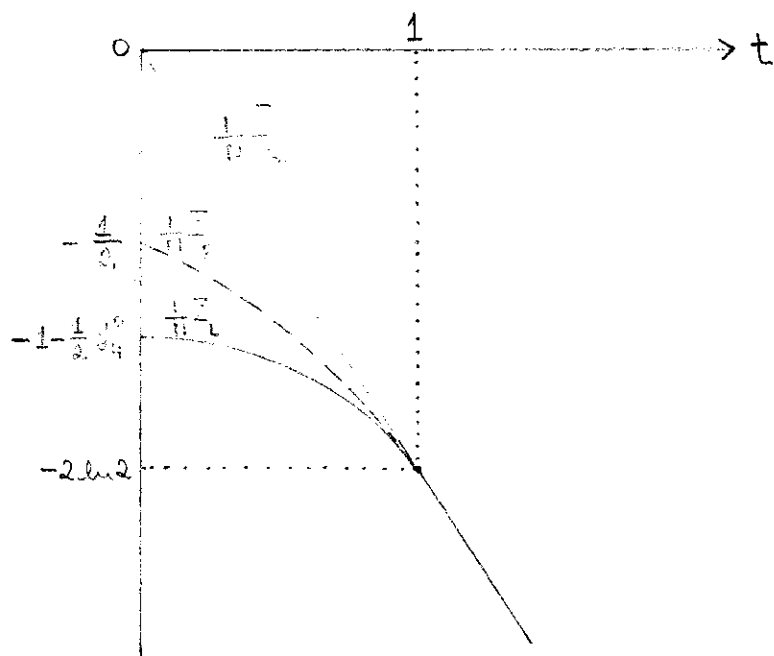


Figura 3.4.4 - Transição de 2ª ordem quadrado-losango ($-\frac{1}{3} < j_4^0 < \frac{1}{3}$). As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

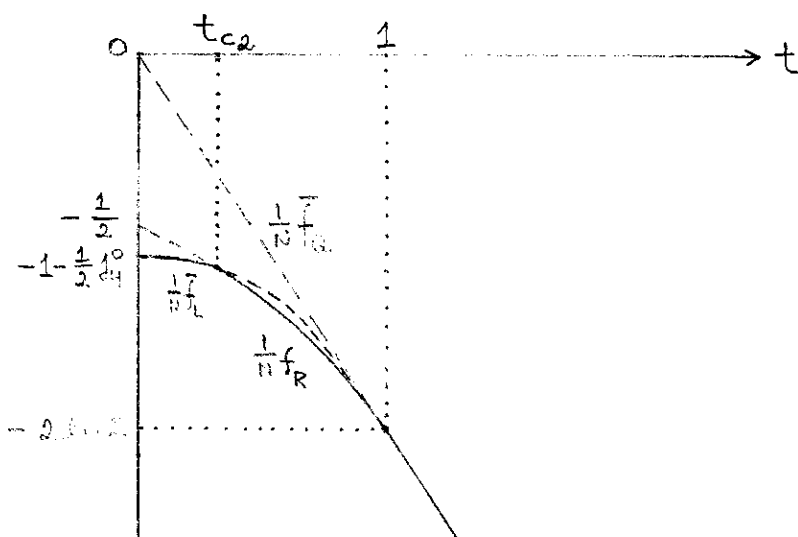


Figura 3.4.5 - Transição quadrado-retangular de 2ª ordem e depois retangular-losango de 1ª ordem. O valor de t_{c2} depende de j_4^0 ($-1 < j_4^0 < -\frac{1}{3}$). As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

temperatura de transição (ver figs. 3.4.3 e 3.4.5), o que não ocorre na transição de 2ª ordem.

3.5 - Calor Específico

Pode-se calcular para cada uma das três soluções - quadrada, retangular e losango - das eqs. (3.3.23) e (3.3.24), o calor específico correspondente a C^Q , C^R e C^L . Como a energia livre da fase quadrada é linear em t , o seu calor específico C^Q é identicamente nulo devido a estar ele relacionado com a curvatura desta energia livre. Para o calor específico da fase retangular toma-se a média $\langle h \rangle_0$ e substitui-se nela a solução da fase retangular ($h_x \equiv h_R \neq 0, h_y = 0$). Obtém-se:

$$\frac{1}{N} \langle h \rangle_0^R = -\frac{1}{2} h_R^2 \tag{3.5.33}$$

onde a letra R na média significa que se tomou $h_y = 0$ na mé-

dia de h.

O calor específico correspondente será:

$$\frac{1}{N} C^R = \frac{1}{N} \frac{d\langle h \rangle_0^R}{dt} = -b_R \frac{1}{(dt/db_R)} \quad (3.5.34)$$

onde para se calcular dt/db_R usa-se a eq. (3.4.27). Tem-se, as sim, para C^R :

$$\frac{1}{N} C^R = \frac{b_R(1-b_R^2) \ln^2\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)}{4b_R - 2(1-b_R^2) \ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \quad (3.5.35)$$

Para se calcular o calor específico C^L toma-se, na mé dia $\langle h \rangle_0$, $b_x = b_y \equiv b_L$. Tem-se deste modo:

$$\frac{1}{N} \langle h \rangle_0^L = -b_L^2 - \frac{1}{2} \delta_4^0 b_L^4 \quad (3.5.36)$$

Derivando-a obtém-se:

$$\frac{1}{N} C^L = \frac{1}{N} \frac{d\langle h \rangle_0^L}{dt} = \left(-2b_L - 2\delta_4^0 b_L^3\right) \frac{1}{(dt/db_L)} \quad (3.5.37)$$

Usando-se a eq. (3.4.29) pode-se calcular dt/db_L e, substituindo o resultado obtido na eq. (3.5.37), obtém-se para C^L :

$$\frac{1}{N} C^L = \frac{b_L(1-b_L^2) \ln^2\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right) \left(1 + \delta_4^0 b_L^2\right)}{2b_L + 2\delta_4^0 b_L^3 - (1 + 3\delta_4^0 b_L^2)(1-b_L^2) \ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (3.5.38)$$

O calor específico do cristal correspondente às sequências de fases citadas é representado nas figs. 3.5.6, 3.5.7 e 3.5.8.

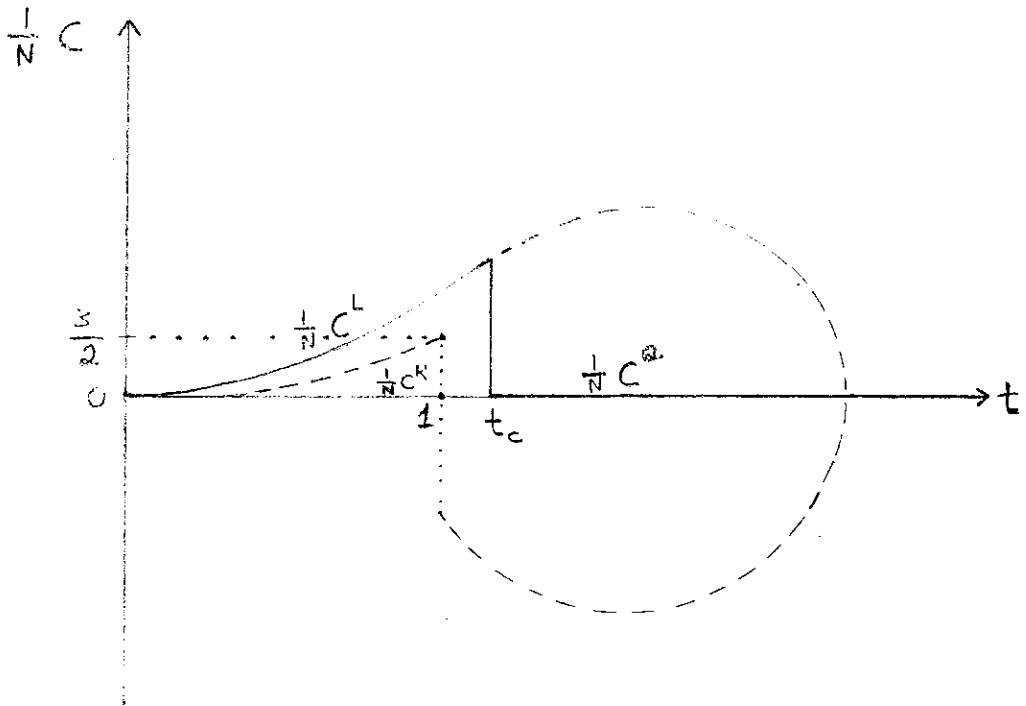


Figura 3.5.6 - Transição de 1ª ordem quadrado-losango ($j_4^0 > \frac{1}{3}$). O valor de t_c e a altura do salto do calor específico dependem de j_4^0 . As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

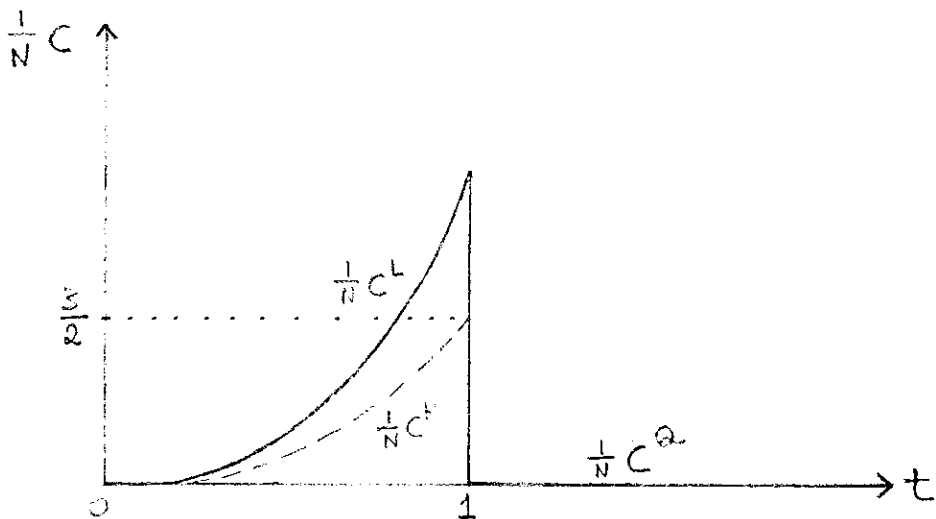


Figura 3.5.7 - Transição de 2ª ordem quadrado-losango ($-\frac{1}{3} < j_4^0 < \frac{1}{3}$). A altura do salto depende de j_4^0 . As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

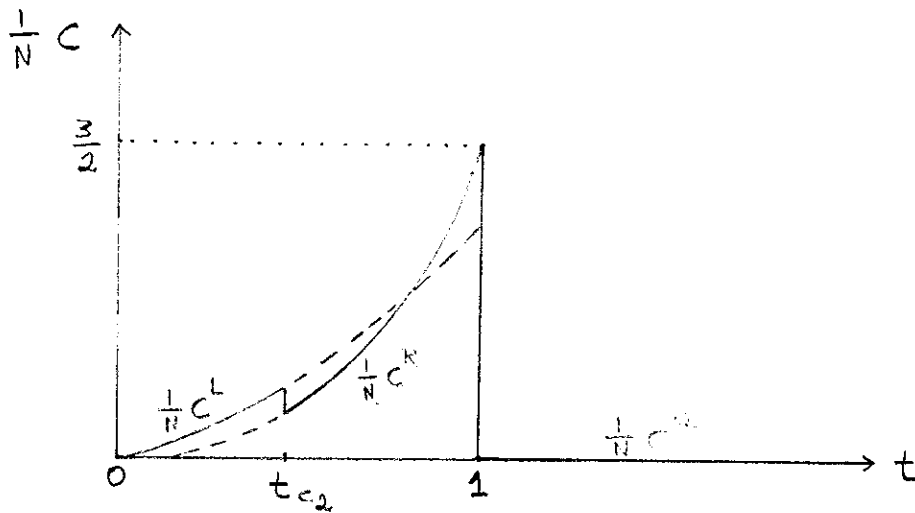


Figura 3.5.8 - Transição Q $\frac{2^a$ ordem R $\frac{1^a$ ordem L ($-1 < j_4^0 < -\frac{1}{3}$). O valor de t_{c2} depende de j_4^0 . As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

3.6 - Suscetibilidade Elétrica

Para se calcular a suscetibilidade elétrica constroi-se a função \bar{g} (energia livre de Gibbs) da seguinte forma:

$$\frac{1}{N} \bar{g} = \frac{1}{N} \bar{f} - b_x \epsilon_x - b_y \epsilon_y \quad (3.6.39)$$

onde \bar{f} é dado pela eq. (3.2.22). Minimiza-se \bar{g} com relação a b_x a b_y , obtendo-se:

$$\epsilon_x = -b_x - j_4^0 b_x b_y^2 + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_x}{1-b_x} \right) \quad (3.6.40)$$

$$\epsilon_y = -b_y - j_4^0 b_x^2 b_y + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_y}{1-b_y} \right) \quad (3.6.41)$$

Diferenciando ambas as equações acima e escrevendo-as na forma matricial, tem-se:

$$\begin{pmatrix} d \epsilon_x \\ d \epsilon_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 - \beta_4^0 b_y^2 + \frac{t}{1-b_x^2} & -2 \beta_4^0 b_x b_y \\ -2 \beta_4^0 b_x b_y & -1 - \beta_4^0 b_x^2 + \frac{t}{1-b_y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d b_x \\ d b_y \end{pmatrix}$$

(3.6.42)

Calculando-se a inversa da matriz 2 x 2 da eq. (3.6.42) e multiplicando esta inversa à esquerda de ambos os membros da eq. (3.6.42) obtêm-se:

$$\begin{pmatrix} d b_x \\ d b_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{xy} & \chi_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d \epsilon_x \\ d \epsilon_y \end{pmatrix} \quad (3.6.43)$$

onde a matriz 2 x 2 da eq. (3.6.43) é a matriz simétrica susceptibilidade elétrica, cujos componentes χ_{xx} , χ_{xy} e χ_{yy} são:

$$\chi_{xx} = \frac{(1-b_x^2) [t - (1-b_y^2)(1+\beta_4^0 b_x^2)]}{[t - (1-b_x^2)(1+\beta_4^0 b_y^2)][t - (1-b_y^2)(1+\beta_4^0 b_x^2)] - 4(\beta_4^0)^2 b_x^2 b_y^2 (1-b_x^2)(1-b_y^2)}$$

(3.6.44)

$$\chi_{yy} = \frac{(1-b_y^2) [t - (1-b_x^2)(1+\beta_4^0 b_y^2)]}{[t - (1-b_x^2)(1+\beta_4^0 b_y^2)][t - (1-b_y^2)(1+\beta_4^0 b_x^2)] - 4(\beta_4^0)^2 b_x^2 b_y^2 (1-b_x^2)(1-b_y^2)}$$

(3.6.45)

$$\chi_{xy} = \frac{2(1-b_x^2)(1-b_y^2)j_4^0 b_x b_y}{[t-(1-b_x^2)(1+j_4^0 b_y^2)][t-(1-b_y^2)(1+j_4^0 b_x^2)] - 4(j_4^0)^2 b_x^2 b_y^2 (1-b_x^2)(1-b_y^2)} \quad (3.6.46)$$

Para cada uma das fases quadrada, retangular e losango ter-se-á uma matriz suscetibilidade elétrica correspondente $\underline{\chi}^Q$, $\underline{\chi}^R$ e $\underline{\chi}^L$. Para se obter estas matrizes substitui-se as soluções correspondentes às fases nas eqs. (3.6.44), (3.6.45) e (3.6.46). Tem-se

a) Fase Quadrada ($b_x = b_y = 0$)

$$\underline{\chi}^Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{t-1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{t-1} \end{pmatrix} \quad (3.6.47)$$

b) Fase Retangular

$$(b_x \equiv b_R \neq 0; b_y = 0) \quad t = \frac{2b_R}{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)}$$

$$\underline{\chi}^R = \begin{pmatrix} \frac{(1-b_R^2) \ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)}{2b_R - (1-b_R^2) \ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} & 0 \\ 0 & \frac{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)}{2b_R - (1+j_4^0 b_R^2) \ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \end{pmatrix} \quad (3.6.48)$$

que já está diagonalizada.

c) Fase Losango

$$b_x = b_y \equiv b_L \neq 0 \quad ; \quad t = \frac{2b_L + 2j_4^0 b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)}$$

$$\underline{\chi}^L = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^L & \chi_{xy}^L \\ \chi_{xy}^L & \chi_{xx}^L \end{pmatrix} \quad (3.6.49)$$

onde

$$\chi_{xx}^L = \chi_{yy}^L = \frac{(1-b_L^2) [2b_L + 2\beta_4^0 b_L^3 - (1-b_L^2)(1+\beta_4^0 b_L^2) \ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)] \ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)}{[2b_L + 2\beta_4^0 b_L^3 - (1+\beta_4^0 b_L^2)(1-b_L^2) \ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)]^2 - 4(\beta_4^0)^2 b_L^4 (1-b_L^2)^2 \ln^2 \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)} \quad (3.6.50)$$

$$\chi_{xy}^L = \frac{2\beta_4^0 b_L^2 (1-b_L^2)^2 \ln^2 \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)}{[2b_L + 2\beta_4^0 b_L^3 - (1+\beta_4^0 b_L^2)(1-b_L^2) \ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)]^2 - 4(\beta_4^0)^2 b_L^4 (1-b_L^2)^2 \ln^2 \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)} \quad (3.6.51)$$

Diagonalizando a matriz dada pela eq. (3.6.49) obtêm-se:

$$\underline{\chi}_d^L = \begin{pmatrix} \chi_{xx}^L + \chi_{xy}^L & 0 \\ 0 & \chi_{xx}^L - \chi_{xy}^L \end{pmatrix} \quad (3.6.52)$$

usando-se as eqs. (3.6.47), (3.6.48), (3.6.50) , (3.6.51) e (3.6.52) pode-se representar graficamente, para cada uma das se quências de fases obtidas na seção 3.4, as componentes longitu- dinais e transversais da suscetibilidade. Isto é feito nas figs. 3.6.9, 3.6.10 e 3.6.11 (formas plausíveis).

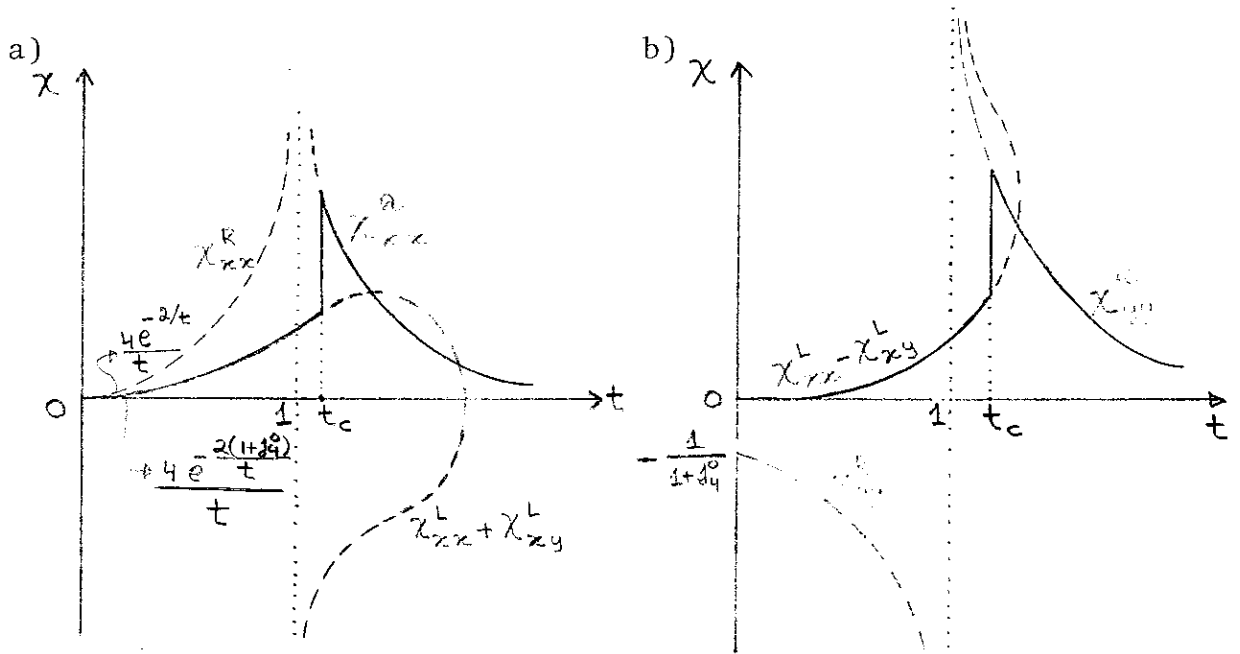


Figura 3.6.9 - Transição de 1ª ordem quadrado-losango ($j_4^0 > \frac{1}{3}$). Na fig. a), tem-se as componentes longitudinais da suscetibilidade e na fig. b) tem-se as componentes transversais. A temperatura de transição $t_c > 1$ depende do valor de j_4^0 . As linhas tracejadas são a representação matemática destas componentes e não têm interesse físico.

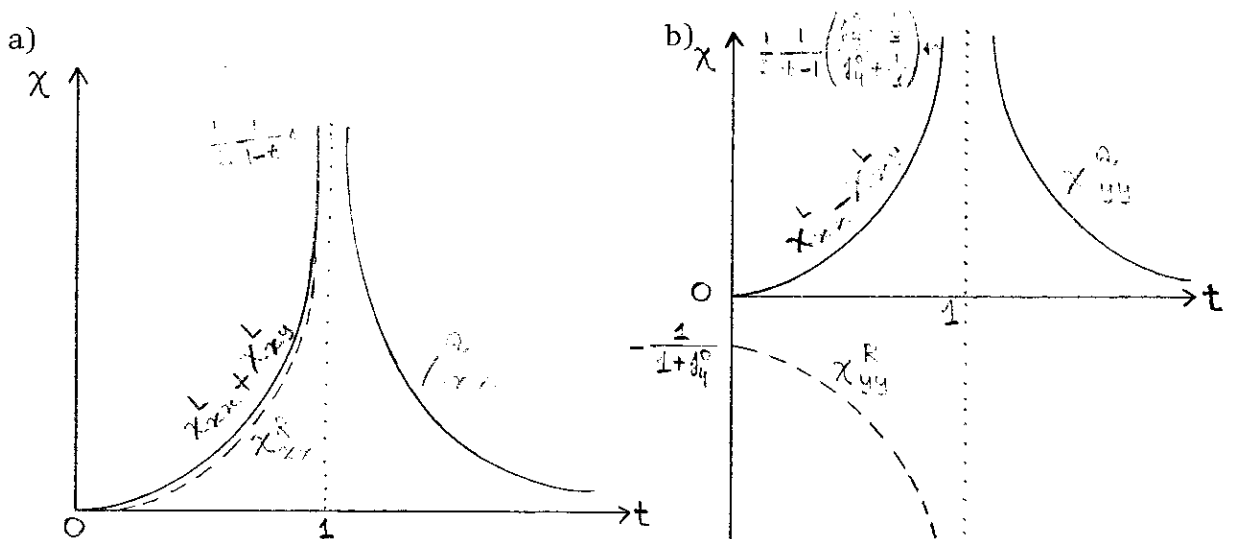


Figura 3.6.10 - Transição de 2ª ordem quadrado-losango ($-\frac{1}{3} < j_4^0 < \frac{1}{3}$). Na figura a) tem-se as componentes longitudinais da suscetibilidade e na b) as transversais. As linhas tracejadas não têm interesse físico.

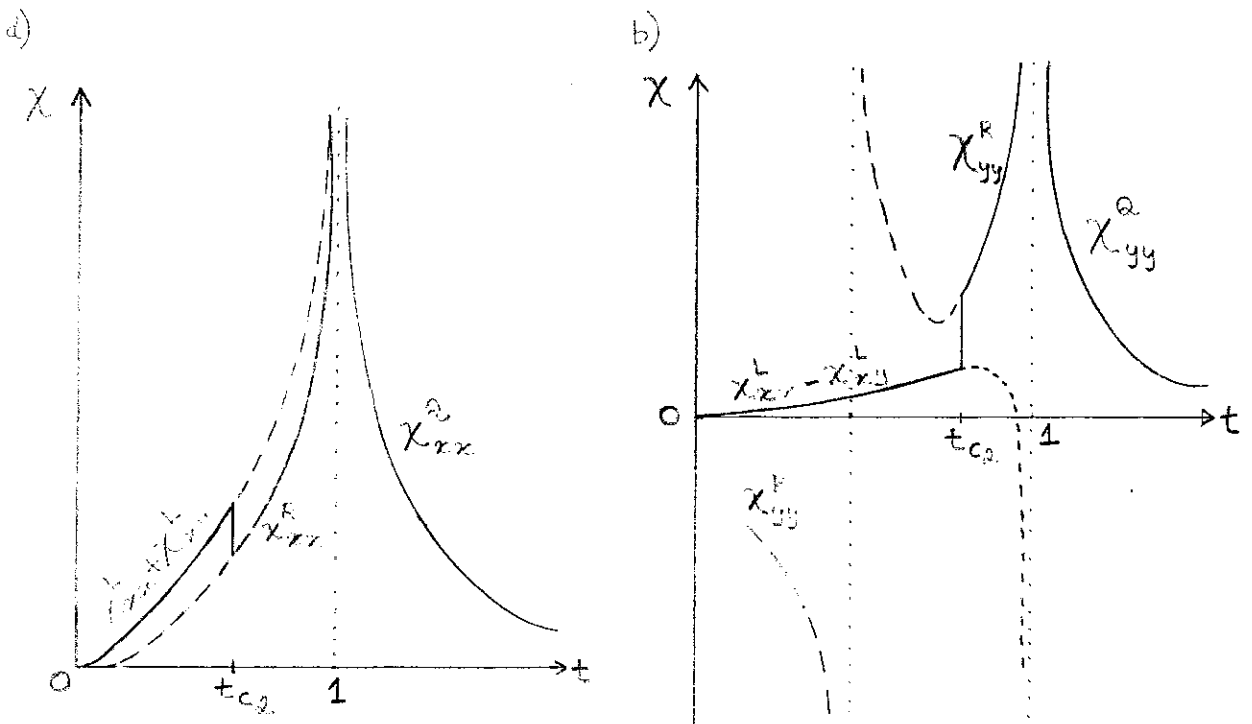


Figura 3.6.11 - Transição quadrado $\xrightarrow{2^a \text{ ordem}}$ retangular $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ losango $(-1 < j_4^0 < -\frac{1}{3})$. Na fig. a) tem-se as componentes longitudinais da suscetibilidade e na fig. b) tem-se as componentes transversais. O valor de t_{c2} depende de j_4^0 . As linhas tracejadas não têm interesse físico.

CAPÍTULO IV

DUAS DIMENSÕES COM DEFORMAÇÕES

4.1 - Modelo

Supõe-se um cristal semelhante ao descrito na seção 3.1 diferenciando-se daquele unicamente pela hipótese das sub-redes A e B poderem agora ocupar posições de equilíbrio diferentes daquela mostrada na Fig. 3.1.1. Considerar-se-ã as deformações da sub-rede A, implicando a deformação de todo o cristal, mas não se considerará os fônons relacionados com qualquer uma das sub-redes.

Define-se um vetor $\vec{\lambda}_{i,j}$ análogo ao definido nas eqs. (3.1.1) e (3.1.2). Para se representar as deformações, escolhe-se os três parâmetros do tensor deformação

$$\underline{T}_d^{(a)} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} \\ e_{xy} & e_{yy} \end{pmatrix} \quad (4.1.1)$$

O Hamiltoniano de interação da célula (i,j) com a célula (i+1,j) é obtido a partir da eq. (3.1.3) considerando-se agora os J'S como funções dos três parâmetros e_{xx} , e_{xy} e e_{yy} . Tem-se, assim, para este Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_-^d = & J_0^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{1a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x + \\
 & + J_{1b}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^y + J_{1c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i+1,j}^x + \\
 & + J_{1d}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i+1,j}^y - \frac{1}{2} J_{2a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x \\
 & - \frac{1}{2} J_{2b}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y - J_{2c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \\
 & - J_{2d}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y - J_{2e}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^y \\
 & - J_{2f}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x + J_{3a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y \\
 & + J_{3b}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y + J_{3c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \\
 & + J_{3d}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y - \\
 & - \frac{1}{2} J_4^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y \quad (4.1.2)
 \end{aligned}$$

O Hamiltoniano de interação, \mathcal{H}_i^d , da célula (ij) com a célula (i,j+1) pode ser obtido da eq. (4.1.2) fazendo-se as seguintes transformações:

$$J^x \longrightarrow J^y$$

$$\lambda_{i+1,j} \longrightarrow \lambda_{i,j+1}$$

onde os índices omitidos significam que são invariantes sob tal operação. O Hamiltoniano de todo o cristal será

$$\mathcal{H}^{d'} = \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \left(\mathcal{H}_-^d + \mathcal{H}_i^d \right) \quad (4.1.3)$$

Este Hamiltoniano deve ser invariante sob as opera -

ções de simetria do quadrado (grupo pontual 4mm), operações estas que transformam as variáveis λ 's e as variáveis de deformação e_{xx} , e_{yy} e e_{xy} da seguinte maneira:

a) Rotação 90° no sentido anti-horário em torno do eixo Z

$$\begin{aligned}\lambda_{i,j}^x &\longrightarrow -\lambda_{j,\sqrt{N}-i}^y \\ \lambda_{i,j}^y &\longrightarrow +\lambda_{j,\sqrt{N}-i}^x \\ e_{xx} &\longrightarrow e_{yy} \\ e_{yy} &\longrightarrow e_{xx} \\ e_{xy} &\longrightarrow -e_{xy}\end{aligned}$$

b) Reflexão em um eixo situado a 45° do eixo X

$$\begin{aligned}\lambda_{i,j}^x &\longrightarrow \lambda_{j,i}^y \\ \lambda_{i,j}^y &\longrightarrow \lambda_{j,i}^x \\ e_{xx} &\longrightarrow e_{yy} \\ e_{yy} &\longrightarrow e_{xx} \\ e_{xy} &\longrightarrow e_{xy}\end{aligned}$$

sendo que as outras operações de simetria podem ser obtidas a partir destas. Após a aplicação destas operações o Hamiltoniano $\mathcal{H}^{d'}$ se reduz a:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^d &= \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \left\{ J_0^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_0^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} J_{2a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x + \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} J_{2a}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} J_{2b}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y - \frac{1}{2} J_{2b}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x \\
 & - [J_{2c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2c}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})] \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \\
 & - J_{2d}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y - J_{2d}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j+1}^x \lambda_{i,j+1}^y \\
 & - J_{2e}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) (\lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^y + \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x) \\
 & - J_{2e}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) (\lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^y + \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^x) \\
 & + J_{3a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) [(\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i+1,j}^x) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^y] \\
 & + J_{3a}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) [(\lambda_{i,j}^x - \lambda_{i,j+1}^x) \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^y] \\
 & + J_{3c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) [(\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i+1,j}^y) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i+1,j}^x] \\
 & + J_{3c}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) [(\lambda_{i,j}^y - \lambda_{i,j+1}^y) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j+1}^x] \\
 & - \frac{1}{2} J_4^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i+1,j}^x \lambda_{i+1,j}^y \\
 & - \frac{1}{2} J_4^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \lambda_{i,j}^x \lambda_{i,j}^y \lambda_{i,j+1}^x \lambda_{i,j+1}^y
 \end{aligned}$$

(4.1.4)

sendo que as funções J's devem apresentar, para satisfazer às simetrias, as seguintes propriedades:

i) $(J_0^x + J_0^y)(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = (J_0^x + J_0^y)(e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = (J_0^x + J_0^y)(e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy})$

$$\begin{aligned} \text{ii) } (J_{2c}^x + J_{2c}^y + J_{2d}^x + J_{2d}^y + J_{2e}^x + J_{2e}^y) (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) &= \\ &= (J_{2c}^x + J_{2c}^y + J_{2d}^x + J_{2d}^y + J_{2e}^x + J_{2e}^y) (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) \\ &= -(J_{2c}^x + J_{2c}^y + J_{2d}^x + J_{2d}^y + J_{2e}^x + J_{2e}^y) (e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{iii) } J_{2a}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) &= J_{2b}^y (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) \\ &= J_{2b}^y (e_{yy}, e_{xx}, -e_{xy}) \end{aligned}$$

$$\text{iv) } J_{2a}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{2b}^x (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_{2b}^x (e_{yy}, e_{xx}, -e_{xy})$$

$$\text{v) } J_{3a}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{3c}^y (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_{3c}^y (e_{yy}, e_{xx}, -e_{xy})$$

$$\text{vi) } J_{3c}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{3a}^y (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = -J_{3a}^y (e_{yy}, e_{xx}, -e_{xy})$$

$$\text{vii) } J_4^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_4^y (e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_4^y (e_{yy}, e_{xx}, -e_{xy})$$

$$\text{viii) } (J_{1a}^x + J_{1a}^y + J_{1b}^x + J_{1b}^y + J_{1c}^x + J_{1c}^y + J_{1d}^x + J_{1d}^y) (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \equiv 0$$

$$\text{ix) } J_{2e} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{2f} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

$$\text{x) } J_{3c} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = -J_{3d} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

$$\text{xi) } J_{3a} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = -J_{3b} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

onde se usou a notação $(f+g)(x) = f(x) + g(x)$.

4.2 - Cálculo da Energia Livre Variacional

Propõe-se como Hamiltoniano variacional o mesmo proposto no Capítulo III:

$$\mathcal{H}_0 = -J_x \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^x - J_y \sum_{i,j=1}^{\sqrt{N}} \lambda_{i,j}^y \quad (4.2.5)$$

A média do Hamiltoniano \mathcal{H}^d

$$\langle \mathcal{H}^d \rangle_0 = \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^d e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0}}$$

é:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle \mathcal{H}^d \rangle_0 &= J_0^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_0^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \\ &\quad - \left[J_{2c}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2c}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right. \\ &\quad + J_{2d}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2d}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \\ &\quad \left. + J_{2e}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2e}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right] b_x b_y + \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[J_{2a}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2a}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right] b_x^2 + \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[J_{2b}^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2b}^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right] b_y^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[J_4^x (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_4^y (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \right] b_x^2 b_y^2 \end{aligned}$$

$$(4.2.6)$$

onde b_x e b_y são definidos como no Capítulo III:

$$b_x \equiv \langle \lambda_{i,j}^x \rangle_0 \quad \text{e} \quad b_y \equiv \langle \lambda_{i,j}^y \rangle_0$$

Definindo-se as novas funções:

$$J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \equiv J_0^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_0^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

$$\begin{aligned} J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) &\equiv J_{2c}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2c}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \\ &+ J_{2d}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2d}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \\ &+ J_{2e}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2e}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \end{aligned}$$

$$J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \equiv J_{2a}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2a}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

$$J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \equiv J_{2b}^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_{2b}^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

$$J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) \equiv J_4^x(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) + J_4^y(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})$$

pode-se reescrever a eq. (4.2.6) como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle \mathcal{H}^d \rangle_0 &= J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) - \frac{1}{2} J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 \\ &- \frac{1}{2} J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_y^2 - J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x b_y \\ &- \frac{1}{2} J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 b_y^2 \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

onde as funções J_0 , J_{2a} , J_{2b} , J_{2c} e J_4 devem apresentar as seguintes propriedades gerais derivadas das propriedades apresentadas na seção 4.1:

$$J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_0(e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_0(e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy})$$

$$J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{2b}(e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy})$$

$$J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_{2c}(e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = -J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy})$$

$$J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) = J_4(e_{yy}, e_{xx}, e_{xy}) = J_4(e_{xx}, e_{yy}, -e_{xy})$$

$$J_0(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = 0$$

$$J_{2a}(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = J_{2a}^0 + J_{2b}^0$$

$$J_{2b}(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = J_{2a}^0 + J_{2b}^0$$

$$J_{2c}(e_{xy} = 0) = 0$$

$$J_4(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = J_4^0$$

As últimas cinco propriedades são necessárias para se manter a invariância do Hamiltoniano \mathcal{H}^d quando as deformações são consideradas nulas e para se reobter o caso sem deformações, tratado no Capítulo III.

Como

$$\frac{1}{N} \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = -J_x b_x - J_y b_y \quad (4.2.8)$$

$\frac{1}{N} F_0$, obtido de maneira análoga às eqs. (3.2.20) e (3.2.21) é igual a:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} F_0 = & -J_x b_x - J_y b_y + \frac{1}{2} k_B T [(1+b_x) \ln(1+b_x) + \\ & + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) + \\ & + (1-b_y) \ln(1-b_y) - 4 \ln 2] \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

Usando-se as eqs. (4.2.7), (4.2.8) e (4.2.9) pode-se obter para a energia livre $\frac{1}{N} \bar{F} = \frac{1}{N} F_0 + \langle \mathcal{H}^d - \mathcal{H}_0 \rangle_0$, a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{F} = & J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) - \frac{1}{2} J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 - \\ & - \frac{1}{2} J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_y^2 - J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x b_y \\ & - \frac{1}{2} J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 b_y^2 + \frac{1}{2} k_B T [(1+b_x) \ln(1+b_x) \\ & + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) + \\ & + (1-b_y) \ln(1-b_y) - 4 \ln 2] \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

Após ter-se dividido todos os termos desta equação por $J_{2a}^0 + J_{2b}^0$, pode-se escrevê-la em variáveis reduzidas como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f} = & J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) - \frac{1}{2} J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 \\ & - \frac{1}{2} J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_y^2 - J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x b_y \\ & - \frac{1}{2} J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 b_y^2 + \frac{1}{2} t [(1+b_x) \ln(1+b_x) \\ & + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) + \\ & + (1-b_y) \ln(1-b_y) - 4 \ln 2] \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

onde, em consequência da definição das variáveis reduzidas feita acima, tem-se:

$$J_{2a}(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = 1$$

$$J_{2b}(e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0) = 1$$

4.3 - Teoria de Pequenas Deformações e Possíveis "Fases"

Para se obter as equações de estado $b_x(t)$, $b_y(t)$, $e_{xx}(t)$, $e_{yy}(t)$ e $e_{xy}(t)$ deve-se minimizar \bar{f} , dada pela eq. (4.2.11), em relação a estes parâmetros. Tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_x} = & -J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x - J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_y \\ & - J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x b_y^2 + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_x}{1-b_x} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_y} = & -J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_y - J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x \\ & - J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}) b_x^2 b_y + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_y}{1-b_y} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial e_{xx}} = & \frac{\partial J_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xx}} - \frac{1}{2} \frac{\partial J_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xx}} b_x^2 \\ & - \frac{1}{2} \frac{\partial J_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xx}} b_y^2 - \frac{\partial J_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xx}} b_x b_y \\ & - \frac{1}{2} \frac{\partial J_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xx}} b_x^2 b_y^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial e_{yy}} &= \frac{\partial j_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{yy}} - \frac{1}{2} \frac{\partial j_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{yy}} b_x^2 \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial j_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{yy}} b_y^2 - \frac{\partial j_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{yy}} b_x b_y \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial j_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{yy}} b_x^2 b_y^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial e_{xy}} &= \frac{\partial j_0(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xy}} - \frac{1}{2} \frac{\partial j_{2a}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xy}} b_x^2 \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial j_{2b}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xy}} b_y^2 - \frac{\partial j_{2c}(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xy}} b_x b_y \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial j_4(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy})}{\partial e_{xy}} b_x^2 b_y^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.3.16)$$

Para um dado cristal, conhecendo-se as funções j_0 , j_{2a} , j_{2b} , j_{2c} e j_4 pode-se resolver o sistema de equações acima e achar as equações de estado mencionadas. Como não é de interesse, neste trabalho, resolver o problema para um cristal específico mas para uma família de cristais, cujas características possam ser explicadas por um modelo de ordem-desordem com deformações, igual ao descrito na seção 4.1, faz-se aqui uma teoria geral para este modelo, porém válida somente para pequenas deformações. Supõe-se, nesta teoria, que as funções j_0 , j_{2a} , j_{2b} , j_{2c} e j_4 são analíticas próximas do ponto de deformação nula ($e_{xx} = e_{yy} = e_{xy} = 0$), sendo permitida a sua expansão em série de potências dos parâmetros e_{xx} , e_{yy} e e_{xy} . A expansão des-

tas funções, que respeitam as propriedades das funções j 's relacionadas na seção 4.2, é a seguinte:

$$j_0 = \frac{1}{2} j_0^{1111} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + j_0^{1122} e_{xx} e_{yy} + \frac{1}{2} j_0^{1212} e_{xy}^2 \quad (4.3.17)$$

$$j_{2a} = 1 + j_{2a}^{11} e_{xx} + j_{2a}^{22} e_{yy} \quad (4.3.18)$$

$$j_{2b} = 1 + j_{2a}^{11} e_{yy} + j_{2a}^{22} e_{xx} \quad (4.3.19)$$

$$j_{2c} = j_{2c}^{12} e_{xy} \quad (4.3.20)$$

$$j_4 = j_4^0 \quad (4.3.21)$$

onde j_0^{1111} , j_0^{1212} são positivos e $j_0^{1111} > |j_0^{1122}|$ devido a estabilidade do cristal. Na expansão acima foi levado em conta que as deformações e_{xx} , e_{yy} e e_{xy} são proporcionais a l^2 , o que se verá posteriormente, implicando que na média $\langle \mathcal{H}^d \rangle_0$ se considera até o termo l^4 . Para se poder desprezar as contribuições dos termos superiores das expansões acima, deve-se impor a restrição de pequenas deformações mesmo quando $l = 1$ ($t = 0$). Esta teoria, portanto, é válida sob as seguintes condições:

i) $j_{2a}^{11} e_{xx} \ll 1$

ii) $j_{2a}^{22} e_{yy} \ll 1$

iii) $j_{2a}^{11} e_{yy} \ll 1$

$$\text{iv) } J_{2a}^{22} e_{xx} \ll 1$$

Substituindo-se as expansões dadas pelas eqs.(4.3.17), (4.3.18), (4.3.19), (4.3.20) e (4.3.21) nas equações de minimização (4.3.12), (4.3.13), (4.3.14), (4.3.15) e (4.3.16), obtem-se:

$$-(1 + J_{2a}^{11} e_{xx} + J_{2a}^{22} e_{yy}) b_x - J_{2c}^{12} e_{xy} b_y - J_4^0 b_x b_y^2 + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_x}{1-b_x} \right) = 0 \quad (4.3.22)$$

$$-(1 + J_{2a}^{22} e_{xx} + J_{2a}^{11} e_{yy}) b_y - J_{2c}^{12} e_{xy} b_x - J_4^0 b_x^2 b_y + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_y}{1-b_y} \right) = 0 \quad (4.3.23)$$

$$J_0^{1111} e_{xx} + J_0^{1122} e_{yy} - \frac{1}{2} J_{2a}^{11} b_x^2 - \frac{1}{2} J_{2a}^{22} b_y^2 = 0 \quad (4.3.24)$$

$$J_0^{1111} e_{yy} + J_0^{1122} e_{xx} - \frac{1}{2} J_{2a}^{11} b_y^2 - \frac{1}{2} J_{2a}^{22} b_x^2 = 0 \quad (4.3.25)$$

$$J_0^{1212} e_{xy} - J_{2c}^{12} b_x b_y = 0 \quad (4.3.26)$$

as quais admitem 3 soluções, que são:

I) Fase Quadrada

$$b_x = b_y = 0 \quad ; \quad e_{xx} = e_{xy} = e_{yy} = 0$$

que é a solução trivial tornando as eqs. (4.3.22), (4.3.23), (4.3.24), (4.3.25) e (4.3.26) identicamente nulas.

II) Fase Retangular

$$b_x \equiv b_R \neq 0 \quad , \quad b_y = 0 \quad ; \quad e_{xx} \neq 0 \quad , \quad e_{yy} \neq 0 \quad e \quad e_{xy} = 0$$

Substituindo-se esta solução nas eqs. (4.3.22), (4.3.24) e (4.3.25) obtêm-se as equações de estado:

$$t = \frac{2(1 + j_{2a}'' e_{xx} + j_{2a}'' e_{yy}) b_R}{\ln\left(\frac{1 + b_R}{1 - b_R}\right)} \quad (4.3.27)$$

$$e_{xx} = \frac{1}{2} \frac{(j_{2a}'' j_0'''' - j_{2a}'' j_0''22)}{[(j_0'''')^2 - (j_0''22)^2]} b_R^2 \quad (4.3.28)$$

$$e_{yy} = \frac{1}{2} \frac{(j_{2a}'' j_0'''' - j_{2a}'' j_0''22)}{[(j_0'''')^2 - (j_0''22)^2]} b_R^2 \quad (4.3.29)$$

Para se obter a energia livre, \bar{f}_R , desta fase, substitui-se a solução $b_x \equiv b_L$, $b_y = 0$; $e_{xx} \neq 0$, $e_{yy} \neq 0$ e $e_{xy} = 0$ e as expansões dadas pelas eqs. (4.3.17), (4.3.18), (4.3.19), (4.3.20) e (4.3.21) na eq. (4.2.11). Tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f}_R &= \frac{1}{2} j_0'''' (e_{xx}^2 + e_{yy}^2) + j_0''22 e_{xx} e_{yy} - \frac{1}{2} (1 + j_{2a}'' e_{xx} + j_{2a}'' e_{yy}) b_R^2 \\ &+ \frac{1}{2} t \left[(1 + b_R) \ln(1 + b_R) + (1 - b_R) \ln(1 - b_R) - 4 \ln 2 \right] \quad (4.3.30) \end{aligned}$$

onde t é dado pela eq. (4.3.27).

III) Fase Losango

$$b_x = b_y \equiv b_L \neq 0$$

$$e_{xx} = e_{yy} \equiv e_{LL} \neq 0; \quad e_{xy} = 0$$

Substitui-se esta solução nas eqs. (4.3.22), (4.3.23), (4.3.24), (4.3.25) e (4.3.26) obtendo-se as equações de estado:

$$t = \frac{2b_L [1 + (j_{2a}'' + j_{2a}^{22}) e_{LL} + j_{2c}^{12} e_{xy} + j_4^0 b_L^2]}{\ln \left(\frac{1 + b_L}{1 - b_L} \right)} \quad (4.3.31)$$

$$e_{LL} = \frac{1}{2} \left(\frac{j_{2a}'' + j_{2a}^{22}}{j_0'''' + j_0''22} \right) b_L^2 \quad (4.3.32)$$

$$e_{xy} = \left(\frac{j_{2c}^{12}}{j_0^{1212}} \right) b_L^2 \quad (4.3.33)$$

Verifica-se nas eqs. (4.3.28), (4.3.29), (4.3.32) e (4.3.33) que as deformações são proporcionais a b_L^2 como foi suposto na expansão das funções j_0 , j_{2a} , j_{2b} , j_{2c} e j_4 .

Substituindo-se a solução correspondente a esta fase e as expansões dadas pelas eqs. (4.3.17), (4.3.18), (4.3.19), (4.3.20) e (4.3.21) na eq. (4.2.11), obtêm-se para a energia livre da fase losango, \bar{F}_L , a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{F}_L = & (j_0'''' + j_0''22) e_{LL}^2 + \frac{1}{2} j_0^{1212} e_{xy}^2 - \left[1 + (j_{2a}'' + j_{2a}^{22}) e_{LL} + j_{2c}^{12} e_{xy} \right] b_L^2 \\ & - \frac{1}{2} j_4^0 b_L^4 + t \left[(1 + b_L) \ln(1 + b_L) + \right. \\ & \left. + (1 - b_L) \ln(1 - b_L) - 2 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (4.3.34)$$

onde t é dado pela eq. (4.3.31).

4.4 - Sequências Possíveis das Fases

Deve-se conhecer o comportamento das três energias livres \bar{F}_Q , \bar{F}_R e \bar{F}_L versus a temperatura e se verificar, para ca-

da temperatura, qual delas é a que apresenta a menor energia. Como se sabe que a fase de menor energia é a "escolhida" pelo sistema pode-se, variando a temperatura, levantar as sequências possíveis das fases que apresentam menor energia. Para se traçar estas funções usa-se as equações:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_a = -2t \ln 2 \quad (4.4.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f}_R = & -\frac{1}{2} b_R^2 + \frac{1}{4} \frac{1}{\left[\left(j_0^{1111} \right)^2 - \left(j_0^{1122} \right)^2 \right]^2} \left\{ \frac{1}{2} j_0^{1111} \left[\left(j_{2a}^{11} j_0^{1111} - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. - j_{2a}^{22} j_0^{1122} \right)^2 + \left(j_{2a}^{22} j_0^{1111} - j_{2a}^{11} j_0^{1122} \right)^2 \right] + \right. \\ & \left. + j_0^{1122} \left(j_{2a}^{11} j_0^{1111} - j_{2a}^{22} j_0^{1122} \right) \left(j_{2a}^{22} j_0^{1111} - j_{2a}^{11} j_0^{1122} \right) - \right. \\ & \left. - \left[\left(j_0^{1111} \right)^2 - \left(j_0^{1122} \right)^2 \right] \left[j_{2a}^{11} \left(j_{2a}^{11} j_0^{1111} - j_{2a}^{22} j_0^{1122} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + j_{2a}^{22} \left(j_{2a}^{22} j_0^{1111} - j_{2a}^{11} j_0^{1122} \right) \right] \right\} b_R^4 + \frac{1}{2} t \left[\left(1+b_R \right) \ln \left(1+b_R \right) + \right. \\ & \left. + \left(1-b_R \right) \ln \left(1-b_R \right) - 4 \ln 2 \right] \quad (4.4.36) \end{aligned}$$

onde:

$$t = \frac{2b_R + \left[\frac{j_{2a}^{11} \left(j_{2a}^{11} j_0^{1111} - j_{2a}^{22} j_0^{1122} \right) + j_{2a}^{22} \left(j_{2a}^{22} j_0^{1111} - j_{2a}^{11} j_0^{1122} \right)}{\left(j_0^{1111} \right)^2 - \left(j_0^{1122} \right)^2} \right] b_R^3}{\ln \left(\frac{1+b_R}{1-b_R} \right)} \quad (4.4.37)$$

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L = -b_L^2 - \frac{1}{4} \frac{j_0^{1212} (j_{2a}^{11} + j_{2a}^{22})^2 + 2 (j_0^{1111} + j_0^{1122}) [(j_{2c}^{12})^2 + j_4^0 j_0^{1212}]}{j_0^{1212} (j_0^{1111} + j_0^{1122})} b_L^4$$

$$+ t \left[(1+b_L) \ln(1+b_L) + (1-b_L) \ln(1-b_L) - 2 \ln 2 \right]$$

(4.4.38)

onde:

$$t = \frac{2b_L + \left[\frac{2 (j_0^{1111} + j_0^{1122}) [(j_{2c}^{12})^2 + j_4^0 j_0^{1212}] + j_0^{1212} (j_{2a}^{11} + j_{2a}^{22})^2}{j_0^{1212} (j_0^{1111} + j_0^{1122})} \right] b_L^3}{\ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)}$$

(4.4.39)

onde as eqs. (4.4.36) e (4.4.37) são obtidas substituindo-se as eqs. (4.3.28) e (4.3.29) nas eqs. (4.3.27) e (4.3.30) e as eqs. (4.4.38) e (4.4.39) são obtidas pela substituição das eqs. (4.3.32) e (4.3.33) nas eqs. (4.3.31) e (4.3.34). Expandindo-se a eq. (4.4.37) para $b_R \ll 1$ obtêm-se o seguinte critério de ordem para possíveis transições da fase quadrada para a fase retangular:

$$\xi - \frac{1}{3} > 0 \quad (1^a \text{ ordem})$$

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0 \quad (2^a \text{ ordem})$$

onde

$$\xi = \frac{j_{2a}^{11} (j_{2a}^{11} j_0^{1111} - j_{2a}^{22} j_0^{1122}) + j_{2a}^{22} (j_{2a}^{22} j_0^{1111} - j_{2a}^{11} j_0^{1122})}{2 [(j_0^{1111})^2 - (j_0^{1122})^2]}$$

Para se estudar o critério de ordem para transições quadrado-lo-
sango expande-se a eq. (4.4.39) para $h_L \ll 1$ e tem-se:

$$\xi - \frac{1}{3} > 0 \quad (1^a \text{ ordem})$$

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0 \quad (2^a \text{ ordem})$$

com

$$\xi = \frac{j_0^{1212} (j_{2a}^{11} + j_{2a}^{22})^2 + 2(j_0^{1111} + j_0^{1122}) [(j_{2c}^{12})^2 + j_0^{1212} j_4^0]}{2(j_0^{1111} + j_0^{1122}) j_0^{1212}}$$

O gráfico de \bar{F}_R versus t é obtido através das eqs. (4.4.36) e (4.4.37) usando-se h_R como variável paramétrica, enquanto o gráfico \bar{F}_L versus t é obtido usando-se as equações (4.4.38) e (4.4.39) com h_L como variável paramétrica. Para se traçar estes gráficos deve-se ter os valores numéricos das constantes j_0^{1111} , j_0^{1122} , j_0^{1212} , j_{2a}^{11} , j_{2a}^{22} , j_{2c}^{12} e j_4^0 . Por argumentos termodinâmicos, sabe-se que a fase de mais baixa energia a 0^0K é a fase losango - a única das três que tem derivada nula em $t = 0$ - e sabe-se também que a transição da fase retangular para a fase losango, quando houver, é necessariamente de 1^a ordem, pois o grupo pontual de simetria da fase losango (6mm) não é sub-grupo do grupo pontual de simetria da fase retangular (2mm). As possíveis sequências de fases ficam, portanto, limita-
das às seguintes:

- I) QUADRADO $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ LOSANGO
- II) QUADRADO $\xrightarrow{2^a \text{ ordem}}$ LOSANGO
- III) QUADRADO $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ RETANGULAR $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ LOSANGO

IV) QUADRADO $\xrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}}$ RETANGULAR $\xrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ LOSANGO

Se se considera um hiper-espço de sete-dimensões no qual cada eixo está relacionado com uma das constantes acima, tem-se regiões neste hiper-espço que correspondem a cada uma das quatro possíveis sequências de fases e que respeitam as condições de i) e iv) relacionadas na seção 4.3, necessárias para a validade da teoria. Deseja-se mostrar as quatro sequências de fases acima e para isso se escolhe um ponto em cada região deste hiper-espço correspondente a cada uma das sequências I, II, III e IV. Obtido o ponto, substitui-se nas eqs. (4.4.36), (4.4.37), (4.4.38) e (4.4.39) os valores numéricos das constantes j_0^{1111} , j_0^{1122} , j_0^{1212} , j_{2a}^{11} , j_{2a}^{22} , j_{2c}^{12} e j_4^0 correspondentes a ele e tem-se o comportamento de \bar{f}_Q , \bar{f}_R e \bar{f}_L versus a temperatura. Constroi-se tabelas para cada um dos pontos escolhidos e traça-se a figura correspondente. As figuras são feitas fora de escala para melhor exibirem os comportamentos das funções $\bar{f}_Q(t)$, $\bar{f}_R(t)$ e $\bar{f}_L(t)$. São mostrados os seguintes pontos correspondentes às sequências I, II, III e IV:

I-b) Q $\xrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ L

$$\begin{array}{lll} j_0^{1111} = 2.5 & j_{2a}^{11} = 0.4 & j_4^0 = -0.4 \\ j_0^{1122} = 1.0 & j_{2a}^{22} = 0.3 & \\ j_0^{1212} = 1.0 & j_{2c}^{12} = 0.3 & \end{array}$$

Utilizando estes valores, as eqs. (4.4.35), (4.4.36), (4.4.37), (4.4.38) e (4.4.39) se tornam:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_a = -2t \text{ ou } 2 \tag{4.4.40}$$

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R = -\frac{1}{2} b_R^2 - 0.009 b_R^4 + \frac{1}{2} t \left[(1+b_R) \ln(1+b_R) + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 4 \ln 2 \right] \quad (4.4.41)$$

onde:

$$t = \frac{2 b_R + 0.073 b_R^3}{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \quad (4.4.42)$$

e:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L = -b_L^2 - 0.28 b_L^4 + t \left[(1+b_L) \ln(1+b_L) + (1-b_L) \ln(1-b_L) - 2 \ln 2 \right] \quad (4.4.43)$$

onde:

$$t = \frac{2 b_L + 1.12 b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (4.4.44)$$

cujos valores numéricos são apresentados na Tab. 4.4.1.

Representa-se as funções da Tab. 4.4.1 na Fig. 4.4.1.

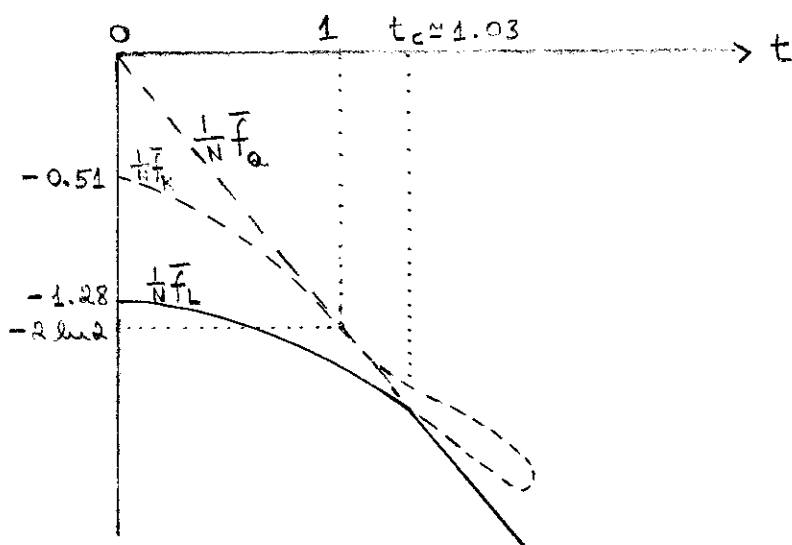


Figura 4.4.1 - Representação das funções \bar{f}_Q , \bar{f}_R e \bar{f}_L da Tab.4.4.1. A transição é quadrado-losango de 1ª ordem.

Tabela 4.4.1 - Estão tabelados os valores dos parâmetros de ordem, das temperaturas e energias livres dados pelas eqs. (4.4.40), (4.4.41), (4.4.42), (4.4.43) e (4.4.44). A temperatura da transição quadrado-losango é $t_c \approx 1.030$.

t	$\frac{1}{N} \bar{I}_Q$	h_R	t	$\frac{1}{N} \bar{I}_R$	h_L	t	$\frac{1}{N} \bar{I}_L$
1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294
1.002239	-1.389398	0.1	0.997022	-1.382173	0.1	1.002239	-1.389387
1.008619	-1.398243	0.2	0.987962	-1.369727	0.2	1.008619	-1.398073
1.018094	-1.411378	0.3	0.972428	-1.348705	0.3	1.018094	-1.410591
1.028776	-1.426186	0.5	0.918545	-1.278792	0.4	1.028776	-1.424053
1.037673	-1.438520	0.7	0.821537	-1.163926	0.5	1.037673	-1.434540
1.040125	-1.441919	0.8	0.745202	-1.082555	0.6	1.040125	-1.437251
1.036749	-1.437239	0.9	0.629396	-0.972245	0.65	1.036749	-1.434017
1.028571	-1.425902	0.97	0.479527	-0.848324	0.7	$t_c=1.030$ 1.028571	-1.426800
1.013664	-1.405237	0.99	0.387439	-0.779636	0.75	1.013664	-1.414931
1.000362	-1.386796	0.9999	0.209299	-0.654285	0.78	1.000362	-1.405324
0.989175	-1.371288	0.999999	0.142880	-0.608237	0.8	0.989175	-1.397816
0.95	-1.316979	0.99999999	0.108456	-0.584376	0.85	0.950450	-1.375032
0.9	-1.247664	1.0	0.0	-0.509167	0.9	0.888617	-1.346516
0.5	-0.693147				0.95	0.780732	-1.313108
0.3	-0.415888				0.99	0.579361	-1.285542
0.1	-0.138629				0.9999	0.314988	-1.280031
0.0	0.0				0.99999999	0.163233	-1.280000
					1.0	0.0	-1.28

II-b) Q $\xrightarrow{2^a \text{ ordem}}$ L

$$j_0^{1111} = 1.5$$

$$j_{2a}^{11} = 0.1$$

$$j_4^0 = 0.02$$

$$j_0^{1122} = 0.5$$

$$j_{2a}^{22} = 0.05$$

$$j_0^{1212} = 0.7$$

$$j_{2c}^{12} = 0.1$$

Com estes valores as eqs. (4.4.36), (4.4.37), (4.4.38) e (4.4.39) podem ser escritas como:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R = -\frac{1}{2} b_R^2 - 0.00086 b_R^4 + \frac{1}{2} t [(1+b_R) \ln(1+b_R) + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 4 \ln 2] \quad (4.4.45)$$

onde:

$$t = \frac{2b_R + 0.007b_R^3}{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \quad (4.4.46)$$

e:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L = -b_L^2 - 0.00005 b_L^4 + t [(1+b_R) \ln(1+b_R) + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 2 \ln 2] \quad (4.4.47)$$

onde:

$$t = \frac{2b_L - 0.0002 b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (4.4.48)$$

sendo os seus valores numéricos dados pela Tab. 4.4.2.

Representa-se as funções da Tab. 4.4.2 na fig. 4.4.2.

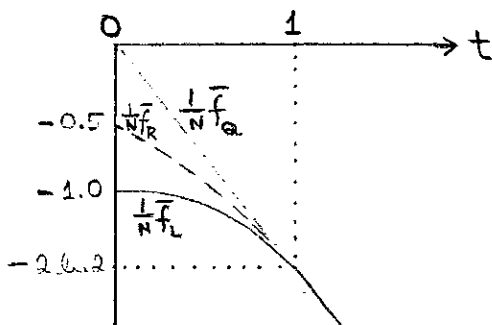


Figura 4.4.2 - Transição de 2^a ordem da fase quadrada para a fase losango.

Tabela 4.4.4.2 - Verifica-se, comparando os valores numéricos de \bar{F}_Q , \bar{F}_R e \bar{F}_L , que abaixo de $t = 1$, a energia livre da fase losango é a de menor energia, mostrando que o cristal se encontra nesta fase, caso tenha os valores das constantes j_{00}^{III} , j_{00}^{II2} , j_{00}^{II1} , j_{00}^{II2} , j_{00}^{II1} , j_{00}^{II2} , j_{00}^{II1} , j_{00}^{II2} iguais aos mostrados no item II-b).

t	$\frac{1}{N} \bar{F}_Q$	χ_R	t	$\frac{1}{N} \bar{F}_R$	χ_L	t	$\frac{1}{N} \bar{F}_L$
1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294
0.996693	-1.381710	0.1	0.996693	-1.381718	0.099463	0.996693	-1.381726
0.986659	-1.367800	0.2	0.986659	-1.367935	0.198955	0.986659	-1.368067
0.969549	-1.344080	0.3	0.969549	-1.344779	0.298503	0.969549	-1.345463
0.944707	-1.309642	0.4	0.944707	-1.311931	0.398137	0.944707	-1.314177
0.911036	-1.262964	0.5	0.911036	-1.268845	0.5	0.910216	-1.273697
0.866708	-1.201512	0.6	0.866708	-1.214575	0.6	0.865586	-1.226289
0.808486	-1.120800	0.7	0.808486	-1.147370	0.7	0.807062	-1.172317
0.729823	-1.011750	0.8	0.729823	-1.063496	0.8	0.728145	-1.113435
0.613055	-0.849875	0.9	0.613055	-0.952229	0.9	0.611272	-1.052727
0.375341	-0.520333	0.99	0.375341	-0.762896	0.99	0.374021	-1.003696
0.202636	-0.280913	0.9999	0.202636	-0.641367	0.9999	0.201910	-1.000070
0.138331	-0.191767	0.999999	0.138331	-0.596784	0.999999	0.137835	-1.000050
0.0	0.0	1.0	0.0	-0.500860	1.0	0.0	-1.000050

III-b) Q $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ R $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ L

Os valores das constantes j's de um ponto pertencendo à região do espaço 7-dimensional correspondente à sequência de fases III são:

$$\begin{array}{lll} j_0^{1111} = 2.0 & j_{2a}^{11} = 0.76 & j_4^0 = 0.1 \\ j_0^{1122} = 1.0 & j_{2a}^{22} = -0.68 & \\ j_0^{1212} = 1.0 & j_{2c}^{12} = 0.3 & \end{array}$$

Pode-se, usando estes valores, reescrever as eqs. (4.4.36), (4.4.37), (4.4.38) e (4.4.39) como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f}_R = & -\frac{1}{2} b_R^2 - 0.13 b_R^4 + \frac{1}{2} t \left[(1+b_R) \ln(1+b_R) + \right. \\ & \left. + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 4 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (4.4.49)$$

onde:

$$t = \frac{2b_R + 1.38 b_R^3}{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \quad (4.4.50)$$

e:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f}_L = & -b_L^2 + 0.0045 b_L^4 + t \left[(1+b_L) \ln(1+b_L) + \right. \\ & \left. + (1-b_L) \ln(1-b_L) - 2 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (4.4.51)$$

onde:

$$t = \frac{2b_L - 0.0179 b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (4.4.52)$$

e cujos valores numéricos estão na Tab. 4.4.3.

Tabela 4.4.3 - Tabela das funções dadas pelas eqs. (4.4.40), (4.4.49), (4.4.50), (4.4.51) e (4.4.52).

t	$\frac{1}{N} F_Q$	b_R	t	$\frac{1}{N} F_R$	b_L	t	$\frac{1}{N} F_L$
1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294	0.0	1.0	-1.386294
1.001830	-1.388831	0.1	1.001830	-1.388827	0.1	0.996569	-1.381555
1.007002	-1.396001	0.2	1.007002	-1.395932	0.2	0.986168	-1.367398
1.018630	-1.412121	0.35	1.018630	-1.411591	0.3	0.968463	-1.344020
1.025982	-1.422313	0.45	1.025982	-1.421188	0.4	0.942826	-1.311762
1.029055	-1.426573	0.55	1.029055	-1.425088	0.5	0.908203	-1.271147
1.027349	-1.424208	0.6	1.027349	-1.423040	0.6	0.862828	-1.222939
1.022226	-1.417106	0.65	1.022226	-1.417042	0.7	0.803562	-1.168266
1.012356	-1.403423	0.7	$t_{c1} \approx 1.022$ 1.012356	-1.405857	0.8	0.724020	-1.108890
1.009662	-1.399689	0.739529	1.000000	-1.392316	0.9	0.606890	-1.048001
1.006688	-1.395566	0.75	0.995887	-1.387899	0.95	0.514432	-1.019116
0.996569	-1.381538	0.8	0.970067	-1.361000	0.99	0.370776	-0.999121
0.995887	-1.380592	0.9	0.868315	-1.264537	0.999	0.260533	-0.995760
0.9	-1.247665	0.95	0.761542	-1.174026	0.99999	0.162385	-0.995502
			$t_{c2} \approx 0.585$ <u>0.564330</u>				
0.5	-0.693147	0.99	0.399043	-1.023856	1.0	0.0	-0.995500
0.3	-0.415888	0.999	0.248888	-0.906793			
0.1	-0.138629	0.99999	0.0	-0.802518			
0.0	0.0	1.0		-0.630000			

Representa-se as funções da Tab. 4.4.3 na Fig. 4.4.3.

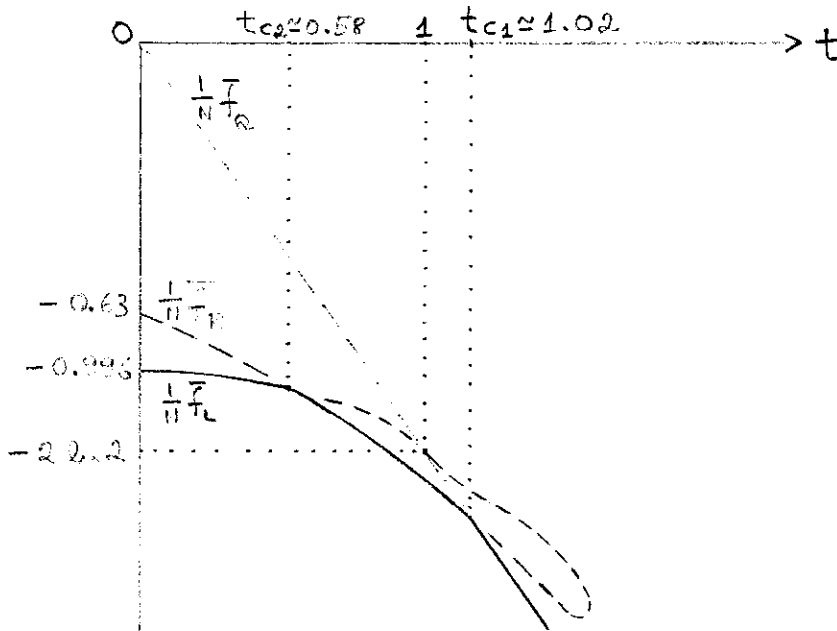


Figura 4.4.3 - Vê-se que acima de $t_{c1} \approx 1.02$ a fase de menor energia é a fase quadrada; para temperaturas compreendidas entre 0.58 e 1.02 é a fase retangular e para $t < 0.58$ é a fase losango a que apresenta menor energia.

IV-b) $Q \xrightarrow{2^a \text{ ordem}} R \xrightarrow{1^a \text{ ordem}} L$

O ponto do espaço 7-dimensional escolhido corresponde aos seguintes valores dos j's:

$$\begin{array}{lll}
 j_o^{1111} = 2.0 & j_{2a}^{11} = 0.28 & j_4^0 = 0.563 \\
 j_o^{1122} = 1.8 & j_{2a}^{22} = 0.30 & \\
 j_o^{1212} = 1.2 & j_{2c}^{12} = 0.15 &
 \end{array}$$

Com estes valores as eqs. (4.4.36) , (4.4.37) ,

(4.4.38) e (4.4.39) se tornam:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R = -\frac{1}{2} b_R^2 - 0.0057 b_R^4 + \frac{1}{2} t [(1+b_R) \ln(1+b_R) + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 4 \ln 2] \quad (4.4.53)$$

onde:

$$t = \frac{2b_R + 0.453 b_R^3}{\ln\left(\frac{1+b_R}{1-b_R}\right)} \quad (4.4.54)$$

e:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_L = -b_L^2 + 0.25 b_L^4 + t [(1+b_L) \ln(1+b_L) + (1-b_L) \ln(1-b_L) - 2 \ln 2] \quad (4.4.55)$$

onde:

$$t = \frac{2b_L - b_L^3}{\ln\left(\frac{1+b_L}{1-b_L}\right)} \quad (4.4.56)$$

cujos valores numéricos estão contidos na Tab. 4.4.4.

A representação gráfica das funções da Tab. 4.4.4 é feita na Fig. 4.4.4.

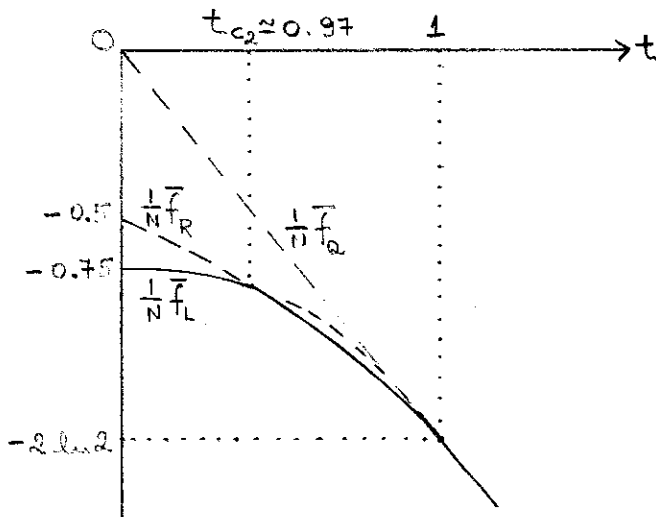


Fig. 4.4.4 - O cristal está nas fases quadrada, retangular e losango para temperaturas superiores a $t=1$ no intervalo 0.97 e 1.0 e inferiores a 0.97, respectivamente.

Verifica-se, portanto, que é possível se obter as 4 sequências das fases I, II, III e IV bastando, para isso, se tomar adequadamente os valores das constantes j_0^{1111} , j_0^{1122} , j_0^{1212} , j_{2a}^{11} , j_{2a}^{22} , j_{2c}^{12} e j_0^4 . Observa-se que com a introdução das deformações se obtêm além das sequências de fases do Capítulo III, a nova sequência quadrado 1ª ordem → retangular 1ª ordem → losango que no problema sem deformações não é possível se obter.

4.5 - Calor Específico a Deformações Constantes

Por motivos expostos anteriormente, sabe-se que o calor específico da fase quadrada é nulo, enquanto os das fases retangular e losango são obtidos calculando-se a média $\langle h \rangle_0$, substituindo-se nela as soluções correspondentes a estas fases e derivando as expressões resultantes com relação à temperatura, mantendo-se as deformações constantes.

a) Para a Fase Retangular:

$$\frac{1}{N} \langle h \rangle_0^R = \int_0^1 (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}=0) - \frac{1}{2} \int_{2a}^1 (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}=0) \zeta_R^2 \quad (4.5.57)$$

onde $\langle h \rangle_0^R$ significa que se substituiu na média $\langle h \rangle_0$ a solução $\zeta_x \equiv \zeta_R, \zeta_y = 0, e_{xx} \neq 0, e_{yy} \neq 0, e_{xy} = 0$ correspondente à fase retangular.

O calor específico a deformações constantes desta fase, C_e^R , é dado por:

$$\frac{1}{N} C_e^R = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle h \rangle_0^R}{\partial t} \right)_{e_{xx}, e_{yy}}$$

$$= - \int_{2a} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}=0) b_R \frac{1}{(\partial t / \partial b_R)_{e_{xx}, e_{yy}}} \quad (4.5.58)$$

sendo t , obtida da eq. (4.3.12), dada pela expressão:

$$t = \frac{2 \int_{2a} (e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}=0)}{\ln \left(\frac{1+b_R}{1-b_R} \right)} \quad (4.5.59)$$

Derivando-se a eq. (4.5.59) com relação a b_R obtêm-se para o calor específico desta fase:

$$\frac{1}{N} C_e^R = \frac{b_R (1-b_R^2) \ln^2 \left(\frac{1+b_R}{1-b_R} \right)}{4b_R - 2(1-b_R^2) \ln \left(\frac{1+b_R}{1-b_R} \right)} \quad (4.5.60)$$

b) Para a Fase Losango:

$$\frac{1}{N} \langle h \rangle_0^L = \int_0 (e_{LL}, e_{xy}) - \int_{2a} (e_{LL}, e_{xy}) b_L^2 - \int_{2c} (e_{LL}, e_{xy}) b_L^2$$

$$- \frac{1}{2} \int_4 (e_{LL}, e_{xy}) b_L^4 \quad (4.5.61)$$

onde $\langle h \rangle_0^L$ é a expressão que resulta quando se substitui a solução $b_x = b_y = b_L \neq 0$; $e_{xx} = e_{yy} = e_{LL} \neq 0$, $e_{xy} \neq 0$ na média $\langle h \rangle_0$.

O calor específico a deformações constantes C_e^L é da do por:

$$\frac{1}{N} C_e^L = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \langle h \rangle_0^L}{\partial t} \right)_{e_{LL}, e_{xy}}$$

$$\frac{1}{N} C_e^L = \left[-2j_{2a}(e_{LL}, e_{xy})b_L - 2j_{2c}(e_{LL}, e_{xy})b_L - 2j_4(e_{LL}, e_{xy})b_L^3 \right] / \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right) e_{LL}, e_{xy} \quad (4.5.62)$$

onde t é obtida das eqs. (4.3.12) e (4.3.13) e vale:

$$t = \frac{[j_{2a}(e_{LL}, e_{xy}) + j_{2c}(e_{LL}, e_{xy}) + j_4(e_{LL}, e_{xy})b_L^2] 2b_L}{\ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)} \quad (4.5.63)$$

Dividindo a expressão acima por b_L e substituindo -se o resultado na eq. (4.5.62), obtêm-se para C_e^L :

$$\frac{1}{N} C_e^L = \frac{[(j_{2a} + j_{2c})b_L + j_4b_L^3](1-b_L^2) \ln^2 \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)}{2(j_{2a} + j_{2c})b_L + 2j_4b_L^3 - (j_{2a} + j_{2c} + 3j_4b_L^2)(1-b_L^2) \ln \left(\frac{1+b_L}{1-b_L} \right)} \quad (4.5.64)$$

onde j_{2a} , j_{2c} e j_4 são funções dos parâmetros e_{LL} e e_{xy} que foram omitidos por simplicidade.

É necessário se ter pelo menos uma representação gráfica de cada uma das sequências de fases I, II, III e IV mostradas na seção 4.3. Para se ter esta representação, utiliza-se as eqs. (4.5.60), (4.5.64) e o já conhecido calor específico da fase quadrada C_e^Q , que é identicamente nulo. Fazendo-se a representação gráfica para as sequências de fases, tem-se os seguintes casos e as figs. 4.5.5, 4.5.6, 4.5.7 e 4.5.8 correspondentes.

i) $Q \xrightarrow{1^a \text{ ordem}} L$

Para este caso:

$$\xi - \frac{1}{3} > 0$$

e se toma, por simplicidade, $\xi - \frac{1}{3} \leq 0$.

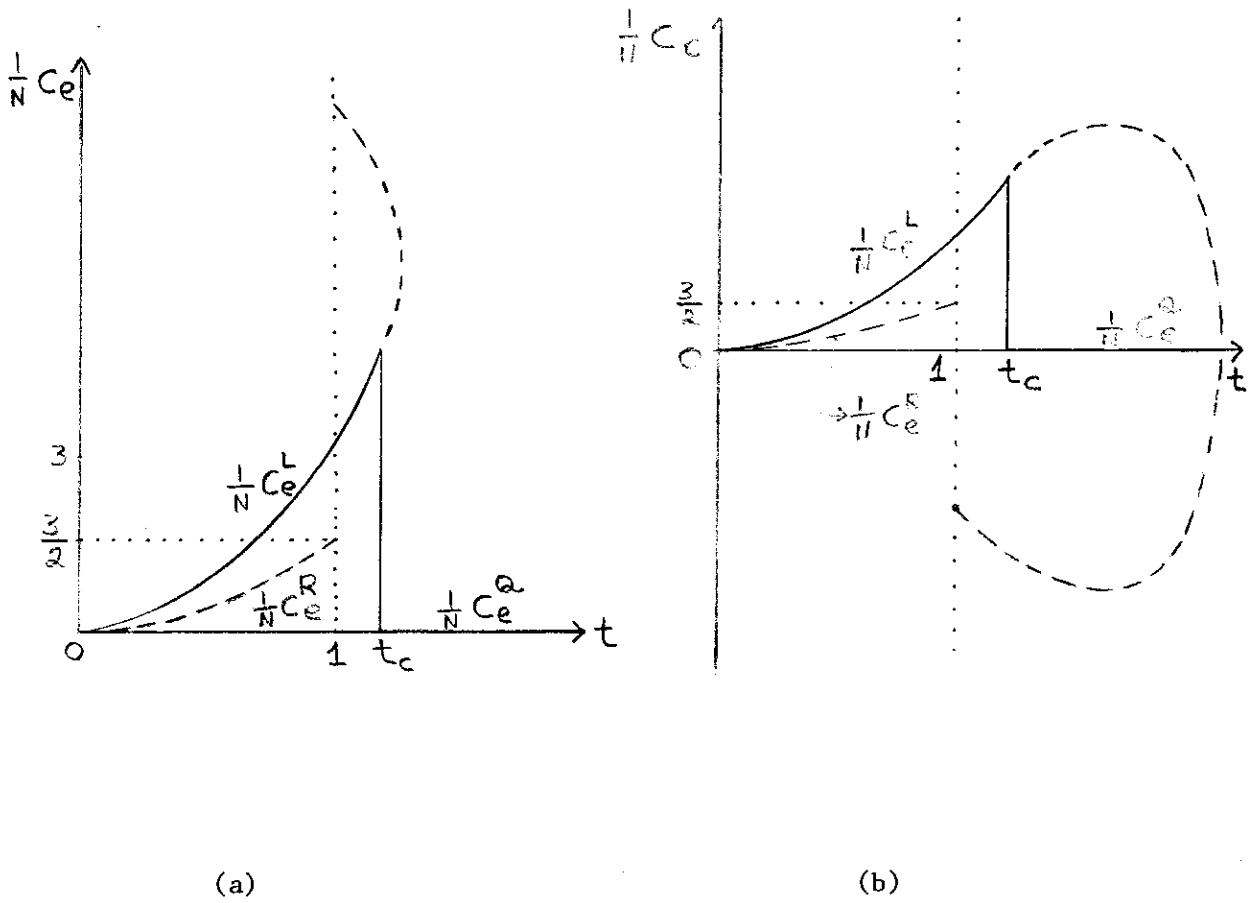


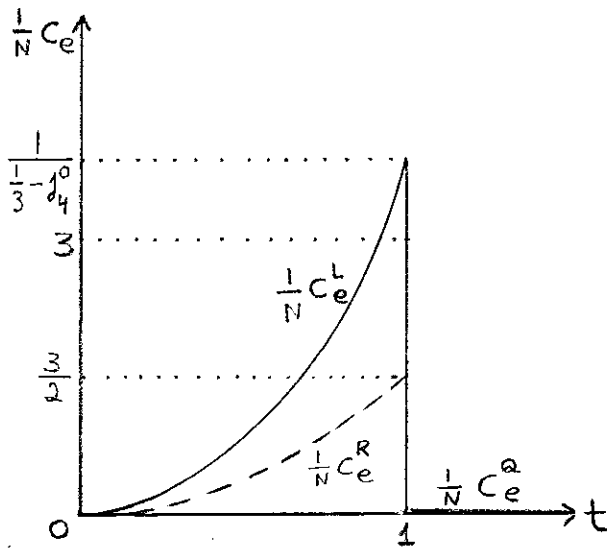
Figura 4.5.5 - Calor específico correspondente à transição de 1ª ordem Quadrado-Losango. Na figura a) j_4^o está compreendido entre $0 < j_4^o < \frac{1}{3}$ e na figura b) $j_4^o > \frac{1}{3}$. As linhas tracejadas não têm interesse físico.

ii) $Q \xrightarrow{2^a \text{ ordem}} L$

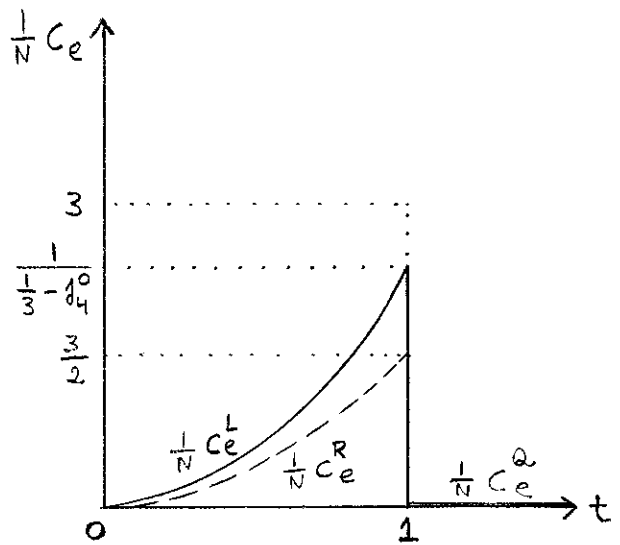
Deve-se ter:

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0$$

e se toma, por simplicidade, $\xi - \frac{1}{3} \leq 0$.



(a)



(b)

Figura 4.5.6 - Calor específico correspondente à transição de 2^a ordem Quadrado-Lozango. Na figura a) tem-se $0 < j_4^0 < \frac{1}{3}$ e na figura b) j_4^0 é negativo. As linhas pontilhadas não têm interesse físico.

iii) $Q \xrightarrow{1^a \text{ ordem}} R \xrightarrow{1^a \text{ ordem}} L$

Deve-se ter:

$$\xi - \frac{1}{3} > 0$$

A Fig. 4.5.7 é feita considerando-se

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0$$

$$0 < j_4^0 < \frac{1}{3}$$

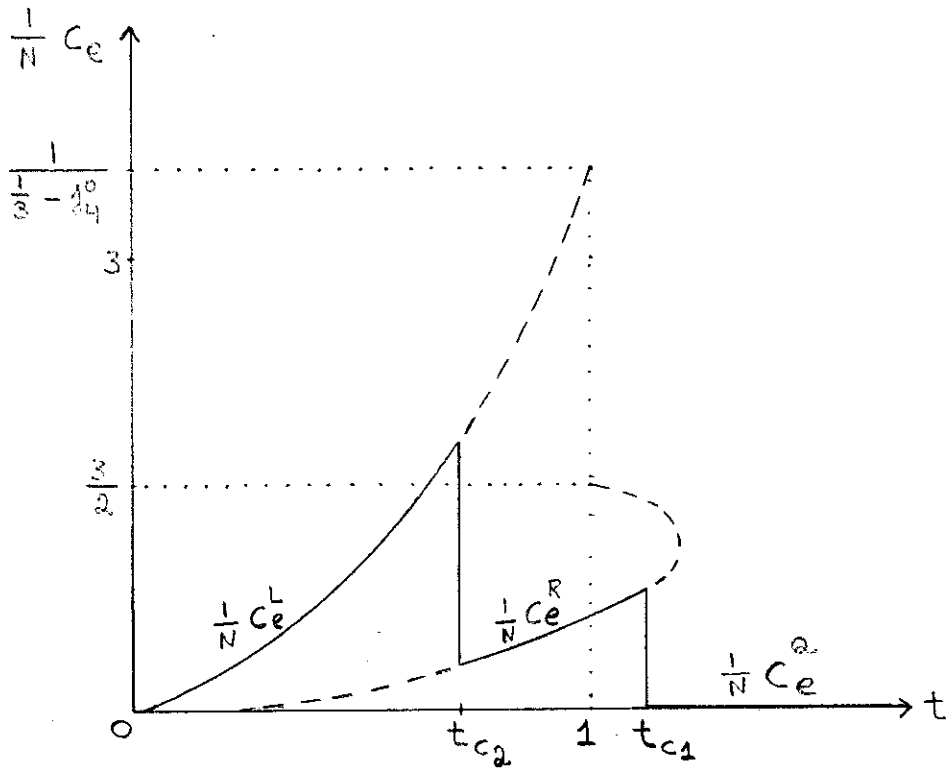
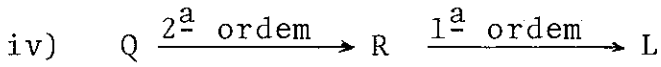


Figura 4.5.7 - Calor específico correspondente à transição $Q \xrightarrow{1^a} R \xrightarrow{1^a} L$. As figuras para $j_4^0 < 0$ e para $\xi - \frac{1}{3} > 0$ podem facilmente ser feitas, mas deixam inalterada a forma da figura acima. As linhas tracejadas não têm interesse físico.



Deve-se ter:

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0$$

e toma-se, por simplicidade, na Fig. 4.5.8:

$$\xi - \frac{1}{3} \leq 0$$

$$0 < j_4^0 < \frac{1}{3}$$

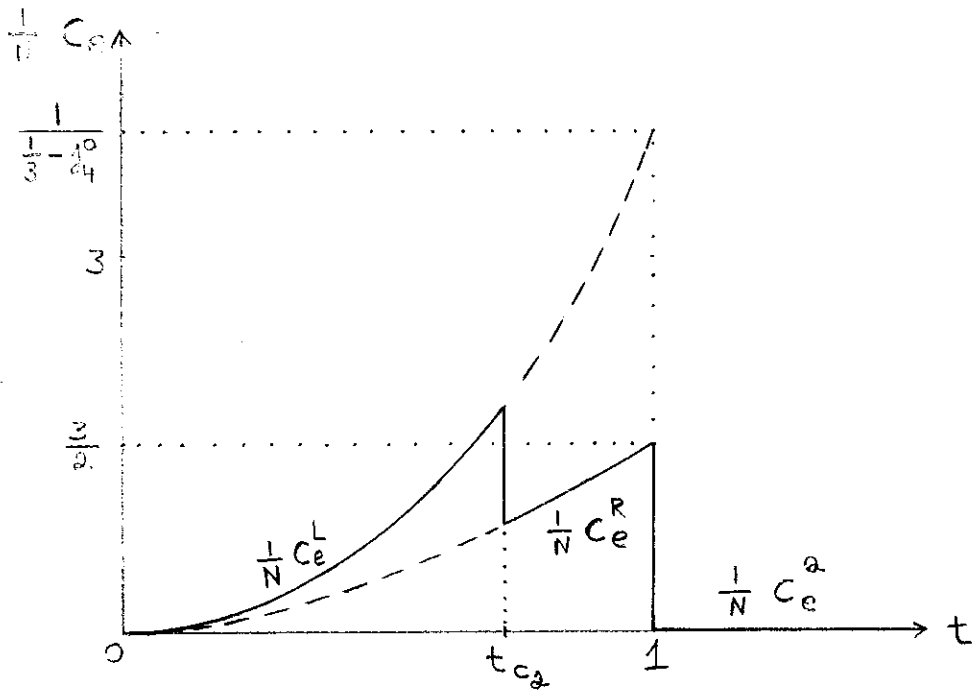


Figura 4.5.8 - Calor específico correspondente à transição $Q \xrightarrow{2^a} R \xrightarrow{1^a} L$.
 As figuras para $\xi - \frac{1}{3} > 0$ e para $j_4^0 < 0$ podem ser feitas facilmente e não alterarão qualitativamente a figura acima. As linhas tracejadas não têm interesse físico.

CAPÍTULO V

TRÊS DIMENSÕES SEM DEFORMAÇÕES

5.1 - Modelo

Suponha-se um cristal tri-dimensional, cíclico, com $\sqrt[3]{N} \times \sqrt[3]{N} \times \sqrt[3]{N}$ células unitárias cúbicas, cujo parâmetro de rede é a e composto de dois átomos por célula, denominados A e B. Em cada célula supõe-se a existência de um poço de potencial que apresenta oito mínimos, com simetria cúbica e admitidos suficientemente profundos para que sejam desprezadas as flutuações dos átomos ao redor destes mínimos, nos quais pode se localizar o átomo B. Novamente, considerando o átomo A muito mais pesado que o átomo B, despreza-se as deformações e os fônons relacionados com qualquer uma das sub-redes.

Se se considera como origem da célula (i,j,k) o ponto equidistante dos oito mínimos do poço de potencial nos quais se move o átomo B, define-se o vetor

$$\vec{\lambda}_{i,j,k} = \hat{x} \lambda_{i,j,k}^x + \hat{y} \lambda_{i,j,k}^y + \hat{z} \lambda_{i,j,k}^z \quad (5.1.1)$$

cujas componentes assumem os valores:

$$\lambda_{i,j,k}^x, \lambda_{i,j,k}^y, \lambda_{i,j,k}^z = \pm 1 \quad (5.1.2)$$

e é utilizado para que se possa identificar em qual dos oito mínimos do poço de potencial da célula (i,j,k) está localizado o átomo B. Pode-se representar esquematicamente o cristal descrito acima pela Fig. 5.1.1.

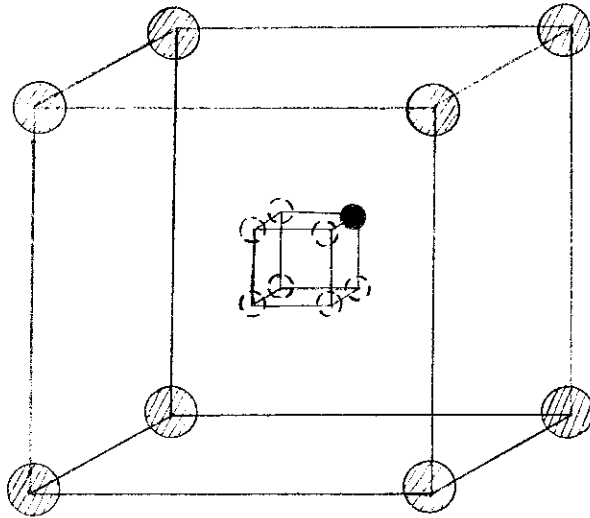


Figura 5.1.1 - Os círculos maiores representam os átomos A, os círculos menores cheios representam os poços ocupados pelos átomos B e os círculos tracejados os poços não ocupados por este átomo.

Pode-se também considerar a sub-rede imóvel como composta de dois átomos, A e C por célula, sendo que os átomos A ocupam as posições mostradas na Fig. 5.1.1 e os átomos C ocupam os centros das faces da célula cúbica. Supondo que esta nova disposição dos átomos não altera a simetria dos oito poços de potencial nos quais pode se localizar o átomo B, tem-se o modelo proposto por Comés, Lambert e Guinier para $BaTiO_3$, tomando -se o átomo A como sendo o Ba, o átomo B como o Ti e o átomo C como o O. O fato de se tomar mais um átomo imóvel C no centro das faces não alterará em nada os cálculos posteriores, pois eles

são dependem do movimento do átomo B entre os oito poços de potencial a que está submetido.

Considerando a interação da célula (i,j,k) com a célula (i+1,j,k) e utilizando-se as configurações topológicas do par de vetores $\vec{\lambda}_{i,j,k}$ e $\vec{\lambda}_{i+1,j,k}$, com argumentos semelhantes aos utilizados na seção 1.1, constroi-se a Tabela 5.1.1.

O Hamiltoniano mais geral representando a interação da célula (i,j,k) com a célula (i+1,j,k) é o seguinte:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}'_{\alpha} = & J_0^{\circ} + J_{1\alpha}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x + J_{1\beta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^y + J_{1\gamma}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^z + J_{1\delta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & + J_{1\epsilon}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{1\zeta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^z - \frac{1}{2} J_{2\alpha}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & - \frac{1}{4} J_{2\beta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y - \frac{1}{4} J_{2\gamma}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{2\delta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \\
 & + J_{2\epsilon}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z + J_{2\zeta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z + J_{2\eta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{2\theta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{2\iota}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{2\kappa}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{2\lambda}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{2\mu}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & + J_{2\nu}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{2\xi}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x + J_{2\omicron}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{3\alpha}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{3\beta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{3\gamma}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{3\delta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{3\epsilon}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z + J_{3\zeta}^{\circ} \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{3\eta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x + J_{3\theta}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z
 \end{aligned}$$

Tabela 5.1.1.1 - Na 1ª coluna tem-se as oito possíveis direções do vetor $\vec{\lambda}_{i+1,j,k}$ e na 1ª linha tem-se as oito possíveis direções do vetor $\vec{\lambda}_{i,j,k}$. As letras ϵ 's representam as energias de interação entre as duas células vizinhas correspondentes às várias configurações do par de vetores $\vec{\lambda}_{i,j,k}$ e $\vec{\lambda}_{i+1,j,k}$. Nota-se que existem somente 9 energias de interação diferentes.

$\vec{\lambda}_{i+1,j,k}$	$(1,1,1)$	$(-1,1,1)$	$(-1,-1,1)$	$(1,-1,1)$	$(-1,1,-1)$	$(1,1,-1)$	$(1,-1,-1)$	$(-1,-1,-1)$
$(1,1,1)$	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{14}	ϵ_{15}	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{18}
$(-1,1,1)$	ϵ_{12}	ϵ_{11}	ϵ_{14}	ϵ_{13}	ϵ_{12}	ϵ_{15}	ϵ_{18}	ϵ_{13}
$(-1,-1,1)$	ϵ_{31}	ϵ_{32}	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{31}	ϵ_{36}	ϵ_{15}	ϵ_{12}
$(1,-1,1)$	ϵ_{32}	ϵ_{31}	ϵ_{12}	ϵ_{11}	ϵ_{36}	ϵ_{31}	ϵ_{12}	ϵ_{15}
$(-1,1,-1)$	ϵ_{15}	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{18}	ϵ_{11}	ϵ_{12}	ϵ_{13}	ϵ_{14}
$(1,1,-1)$	ϵ_{12}	ϵ_{15}	ϵ_{18}	ϵ_{13}	ϵ_{12}	ϵ_{11}	ϵ_{14}	ϵ_{13}
$(1,-1,-1)$	ϵ_{31}	ϵ_{36}	ϵ_{15}	ϵ_{12}	ϵ_{31}	ϵ_{32}	ϵ_{11}	ϵ_{12}
$(-1,-1,-1)$	ϵ_{36}	ϵ_{31}	ϵ_{12}	ϵ_{15}	ϵ_{32}	ϵ_{31}	ϵ_{12}	ϵ_{11}

$$\begin{aligned}
 & + J_{3L}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x + J_{3C}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{3\lambda}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x + J_{3\mu}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{3\nu}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{3\xi}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{3\theta}^0 \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{3\pi}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{3\rho}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{3\sigma}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{3\tau}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{3\upsilon}^0 \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & - \frac{1}{4} J_{4\alpha}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y - \frac{1}{4} J_{4\beta}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & - \frac{1}{2} J_{4\gamma}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{4\delta}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & + J_{4\epsilon}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y + J_{4\zeta}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{4\eta}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{4\theta}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{4\iota}^0 \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{4\kappa}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{4\lambda}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{4\mu}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{4\nu}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + J_{4\xi}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{4\theta}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{5\alpha}^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{5\beta}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + J_{58}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{58}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{5e}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{5s}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & - \frac{1}{6} J_6^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z
 \end{aligned} \tag{5.1.3}$$

É importante ressaltar que esta não é uma expansão tipo série nas variáveis $\lambda_{i,j,k}^x$, $\lambda_{i,j,k}^y$, $\lambda_{i,j,k}^z$, $\lambda_{i+1,j,k}^x$, $\lambda_{i+1,j,k}^y$, $\lambda_{i+1,j,k}^z$. Os termos da equação (5.1.3) são os únicos possíveis devido a propriedade destas variáveis poderem tomar unicamente o valor +1 quando elevadas a potências pares.

O par de vetores $\vec{\lambda}_{i,j,k}$, $\vec{\lambda}_{i+1,j,k}$ pode assumir 64 configurações. Com a eq. (5.1.3) é possível se escrever para cada uma das 64 configurações, a energia de interação em função dos J's correspondentes. Tem-se, assim, 64 equações e 55 vínculos, dados pela Tab. 5.1.1, implicando, portanto, que somente nove constantes J's são independentes. Resolvendo-se estas equações com os seus vínculos, obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 J_{1\beta}^{\circ} &= J_{1\gamma}^{\circ} = J_{1e}^{\circ} = J_{1s}^{\circ} = J_{2\delta}^{\circ} = J_{2e}^{\circ} = J_{2s}^{\circ} = J_{2h}^{\circ} = J_{2\theta}^{\circ} = \\
 &= J_{2l}^{\circ} = J_{2\chi}^{\circ} = J_{2\lambda}^{\circ} = J_{2\mu}^{\circ} = J_{2\nu}^{\circ} = J_{2\xi}^{\circ} = J_{2o}^{\circ} = \\
 &= J_{3e}^{\circ} = J_{3s}^{\circ} = J_{3h}^{\circ} = J_{3\theta}^{\circ} = J_{3l}^{\circ} = J_{3\chi}^{\circ} = J_{3\lambda}^{\circ} = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_{1\beta}^{\circ} &= J_{3\mu}^{\circ} = J_{3\nu}^{\circ} = J_{3\xi}^{\circ} = J_{3\sigma}^{\circ} = J_{3\pi}^{\circ} = J_{3\rho}^{\circ} = J_{3\theta}^{\circ} = \\
 &= J_{3\tau}^{\circ} = J_{3\omega}^{\circ} = J_{4\delta}^{\circ} = J_{4\epsilon}^{\circ} = J_{4\varsigma}^{\circ} = J_{4\zeta}^{\circ} = J_{4\theta}^{\circ} = \\
 &= J_{4\iota}^{\circ} = J_{4\chi}^{\circ} = J_{4\lambda}^{\circ} = J_{4\mu}^{\circ} = J_{4\nu}^{\circ} = J_{4\xi}^{\circ} = J_{4\omicron}^{\circ} = \\
 &= J_{5\gamma}^{\circ} = J_{5\delta}^{\circ} = J_{5\epsilon}^{\circ} = J_{5\varsigma}^{\circ} = 0
 \end{aligned}$$

$$J_{1\alpha}^{\circ} = -J_{1\delta}^{\circ}$$

$$J_{2\beta}^{\circ} = +J_{2\gamma}^{\circ}$$

$$J_{3\alpha}^{\circ} = J_{3\beta}^{\circ} = -J_{3\gamma}^{\circ} = -J_{3\delta}^{\circ}$$

$$J_{4\alpha}^{\circ} = J_{4\beta}^{\circ}$$

$$J_{5\alpha}^{\circ} = -J_{5\beta}^{\circ}$$

Com as restrições acima e tomando-se $J_0^{\circ} = 0$, pode-se reescrever a eq. (5.1.3) como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_x &= J_{1\alpha}^{\circ} (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) - \frac{1}{2} J_{2\alpha}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 &- \frac{1}{4} J_{2\beta}^{\circ} (\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z) \\
 &+ J_{3\alpha}^{\circ} (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) (\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z) \\
 &- \frac{1}{4} J_{4\alpha}^{\circ} \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x (\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} J_{4\gamma}^0 \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{5\alpha}^0 \left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & - \frac{1}{6} J_6^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z
 \end{aligned} \tag{5.1.4}$$

De maneira semelhante calcula-se os Hamiltonianos de interação \mathcal{H}_y e \mathcal{H}_z da célula (i,j,k) com as células primeiras vizinhas $(i,j+1,k)$ e $(i,j,k+1)$ respectivamente. O Hamiltoniano de todo o cristal será:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,k=1}^{3\sqrt{N}} \left(\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z \right) \tag{5.1.5}$$

e pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = \sum_{i,j,k=1}^{3\sqrt{N}} & \left\{ - \frac{1}{2} J_{2\alpha}^0 \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \right. \\
 & - \frac{1}{4} J_{2\beta}^0 \left[\lambda_{i,j,k}^x \left(\lambda_{i,j+1,k}^x + \lambda_{i,j,k+1}^x \right) + \lambda_{i,j,k}^y \left(\lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \right. \\
 & \left. \left. + \lambda_{i,j,k}^z \left(\lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^z \right) \right] + \right. \\
 & \left. + J_{3\alpha}^0 \left[\left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y \right) \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \Big] \\
 & - \frac{1}{4} J_{4\alpha}^0 \left[\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \right) \right. \\
 & + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \right) \\
 & \left. + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \right] \\
 & - \frac{1}{2} J_{4\beta}^0 \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z + \right. \\
 & \left. + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \\
 & + J_{5\alpha}^0 \left[\left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \right. \\
 & + \left(\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & + \left(\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \\
 & \left. - \frac{1}{6} J_6^0 \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \left(\lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + \right. \right. \\
 & \left. \left. \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \right\} \\
 & \hspace{15em} (5.1.6)
 \end{aligned}$$

onde foi utilizada a seguinte consequência da hipótese do cristal cíclico:

$$J_{4\alpha}^0 \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \left[(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) + (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) + (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) \right] = 0 \quad (5.1.7)$$

5.2 - Cálculo da Energia Livre

Propõe-se como Hamiltoniano variacional:

$$\mathcal{H}_0 = -J_x \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^x - J_y \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^y - J_z \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^z \quad (5.2.8)$$

Calculando-se a média de \mathcal{H} , dado pela eq. (5.1.6), com o Hamiltoniano \mathcal{H}_0 obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle_0 &= \frac{1}{N} \frac{\text{Tr } \mathcal{H} \bar{e}^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Tr } \bar{e}^{-\beta \mathcal{H}_0}} = -\frac{1}{2} (J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0) (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} (J_{4\alpha}^0 + J_{4\beta}^0) (b_x^2 b_y^2 + b_x^2 b_z^2 + b_y^2 b_z^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} J_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z^2 \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

onde $J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0$ é suposto positivo pois se quer estudar a ferroeletricidade; b_x , b_y e b_z são as componentes do parâmetro de ordem do sistema \vec{T}_2 , proporcionais, respectivamente, às componentes $p_s^x(T)$, $p_s^y(T)$ e $p_s^z(T)$ da polarização espontânea $\vec{P}_s(T)$ do cristal e definidos como:

$$b_x \equiv \langle \lambda_{i,j,k}^x \rangle_0 \quad (5.2.10)$$

$$b_y \equiv \langle \lambda_{i,j,k}^y \rangle_0 \quad (5.2.11)$$

$$b_z \equiv \langle \lambda_{i,j,k}^z \rangle_0 \quad (5.2.12)$$

Sabendo-se que:

$$\frac{1}{N} \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 = \frac{1}{N} \frac{\text{Tr} \mathcal{H}_0 e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_0}} = -J_x b_x - J_y b_y - J_z b_z \quad (5.2.13)$$

pode-se, utilizando a desigualdade de Bogoliubov e as eqs. (5.2.9) e (5.2.13), escrever a energia livre variacional \bar{F} como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{F} &= \frac{1}{N} F_0 - \frac{1}{2} (J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0) (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} (J_{4\alpha}^0 + J_{4\gamma}^0) (b_x^2 b_y^2 + b_x^2 b_z^2 + b_y^2 b_z^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} J_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z^2 + J_x b_x + J_y b_y + J_z b_z \end{aligned} \quad (5.2.14)$$

onde F_0 é a energia livre associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0 dado pela eq. (5.2.8).

Definindo-se as variáveis reduzidas

$$\bar{f} \equiv \frac{\bar{F}}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$f_x \equiv \frac{J_x}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$f_0 \equiv \frac{F_0}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$f_y \equiv \frac{J_y}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$f_4^0 \equiv \frac{J_{4\alpha}^0 + J_{4\gamma}^0}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$f_z \equiv \frac{J_z}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$j_6^0 \equiv \frac{J_6^0}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$h \equiv \frac{J}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$t \equiv \frac{K_B T}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

$$h_0 \equiv \frac{J_0}{J_{2\alpha}^0 + J_{2\beta}^0}$$

pode-se reescrever a eq. (5.2.14) como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{f} = \frac{1}{N} f_0 - \frac{1}{2} (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) - \frac{1}{2} j_4^0 (b_x^2 b_y^2 + b_x^2 b_z^2 + b_y^2 b_z^2) \\ - \frac{1}{2} j_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z^2 + j_x b_x + j_y b_y + j_z b_z \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

Minimiza-se esta equação para se obter os "melhores"

j_x , j_y e j_z :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_x} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_x} - b_x \frac{\partial b_x}{\partial j_x} - j_4^0 b_x (b_y^2 + b_z^2) \frac{\partial b_x}{\partial j_x} \\ - j_6^0 b_x b_y^2 b_z^2 \frac{\partial b_x}{\partial j_x} + b_x + j_x \frac{\partial b_x}{\partial j_x} = 0 \end{aligned} \quad (5.2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_y} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_y} - b_y \frac{\partial b_y}{\partial j_y} - j_4^0 b_y (b_x^2 + b_z^2) \frac{\partial b_y}{\partial j_y} \\ - j_6^0 b_x^2 b_y b_z^2 \frac{\partial b_y}{\partial j_y} + b_y + j_y \frac{\partial b_y}{\partial j_y} = 0 \end{aligned} \quad (5.2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial j_z} = \frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_z} - b_z \frac{\partial b_z}{\partial j_z} - j_4^0 b_z (b_x^2 + b_y^2) \frac{\partial b_z}{\partial j_z} \\ - j_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z \frac{\partial b_z}{\partial j_z} + b_z + j_z \frac{\partial b_z}{\partial j_z} = 0 \end{aligned} \quad (5.2.18)$$

e usando-se as igualdades:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial j_x} = -b_x \quad (5.2.19)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial \theta_y} = -b_y \quad (5.2.20)$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial f_0}{\partial \theta_z} = -b_z \quad (5.2.21)$$

obtem-se para j_x , j_y e j_z :

$$j_x = + \left[1 + J_4^0 (b_y^2 + b_z^2) + J_6^0 b_y^2 b_z^2 \right] b_x \quad (5.2.22)$$

$$j_y = + \left[1 + J_4^0 (b_x^2 + b_z^2) + J_6^0 b_x^2 b_z^2 \right] b_y \quad (5.2.23)$$

$$j_z = + \left[1 + J_4^0 (b_x^2 + b_y^2) + J_6^0 b_x^2 b_y^2 \right] b_z \quad (5.2.24)$$

Para se obter f_0 substitui-se as eqs. (5.2.22), (5.2.23) e (5.2.24) na eq. (5.2.13) após dividi-la por $J_2^0 \alpha + J_2^0 \beta$ e utiliza-se a entropia S_0 , dividida por k_B , associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_0

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} S_0 = \frac{1}{N} \frac{S_0}{K_B} = & 3 \ln 2 - \frac{1}{2} \left[(1+b_x) \ln(1+b_x) + \right. \\ & + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) + (1-b_y) \ln(1-b_y) \\ & \left. + (1+b_z) \ln(1+b_z) + (1-b_z) \ln(1-b_z) \right] \quad (5.2.25) \end{aligned}$$

Substituindo-se a função f_0 , obtida pelas eqs. (5.2.13), (5.2.22), (5.2.23), (5.2.24) e (5.2.25) ($\frac{1}{N} f_0 = \frac{1}{N} \langle h_0 \rangle - \frac{1}{N} \pm S_0$), e as eqs. (5.2.22), (5.2.23) e (5.2.24) na eq. (5.2.15) obtêm-se para a energia livre \bar{f} :

$$\frac{1}{N} \bar{f} = - \frac{1}{2} (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) - \frac{1}{2} J_4^0 (b_x^2 b_y^2 + b_x^2 b_z^2 + b_y^2 b_z^2)$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2} J_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+b_x) \ln(1+b_x) + \right. \\
 & + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) + (1-b_y) \ln(1-b_y) \\
 & \left. + (1+b_z) \ln(1+b_z) + (1-b_z) \ln(1-b_z) - 6 \ln 2 \right] \quad (5.2.26)
 \end{aligned}$$

5.3 - Existência da Transição e Fases Possíveis

A expansão da eq. (5.2.26) para $b_x, b_y, b_z \ll 1$ fornece o comportamento assintótico

$$\frac{1}{N} \bar{f} \sim \frac{1}{2} (t-1) (b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) + \dots$$

mostrando que para $t < 1$ a função $\bar{f}(b_x, b_y, b_z)$ tem, na origem, curvatura negativa implicando o aparecimento da ordem no sistema.

Para se conhecer os tipos possíveis de ordem do sistema (fases), minimiza-se a eq. (5.2.26) em relação a b_x, b_y e b_z e procura-se as soluções destas equações. Tem-se:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_x} = & -b_x - J_4^0 (b_y^2 + b_z^2) b_x - J_6^0 b_x b_y^2 b_z^2 \\
 & + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_x}{1-b_x} \right) = 0 \quad (5.3.27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_y} = & -b_y - J_4^0 (b_x^2 + b_z^2) b_y - J_6^0 b_x^2 b_y b_z^2 \\
 & + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_y}{1-b_y} \right) = 0 \quad (5.3.28)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{f}}{\partial b_z} = & -b_z - J_4^0 (b_x^2 + b_y^2) b_z - J_6^0 b_x^2 b_y^2 b_z \\
 & + \frac{1}{2} t \ln \left(\frac{1+b_z}{1-b_z} \right) = 0 \quad (5.3.29)
 \end{aligned}$$

cujas equações admitem as seguintes soluções:

- I) Fase "Cúbica" ($h_x = h_y = h_z = 0$) - O_h
- II) Fase "Tetragonal" ($h_x = h_y = 0; h_z \equiv h_T \neq 0$) - C_{4v}
- III) Fase "Ortorrômbica" ($h_x = h_y \equiv h_o \neq 0; h_z = 0$) - C_{2v}
- IV) Fase "Romboédrica" ($h_x = h_y = h_z \equiv h_R \neq 0$) - C_{3v}

onde as aspas foram utilizadas porque os nomes dados às fases se referem à simetria das probabilidades de ocupação dos oito poços de potencial pelo átomo B e não às deformações do cristal que, por hipótese, não ocorrem. A solução para a fase tetragonal e para a fase ortorrômbica não é a única permitindo-se permutações entre as variáveis h_x , h_y e h_z . Os símbolos O_h , C_{4v} , C_{2v} e C_{3v} se referem aos grupos pontuais correspondentes.

5.4 - Estudo das Fases

Pode-se substituir as soluções correspondentes a cada uma das fases cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica nas eqs. (5.2.26), (5.3.27), (5.3.28) e (5.3.29), obtendo-se as funções $\bar{f}(h, t)$ e $h(t)$ correspondentes a estas fases. Assim:

a) Fase Cúbica

$$\frac{1}{N} \bar{f}_c = -3t \ln 2 \quad (5.4.30)$$

b) Fase Tetragonal

$$\frac{1}{N} \bar{f}_T = -\frac{1}{2} b_T^2 + \frac{1}{2} t \left[(1+b_T) \ln(1+b_T) + (1-b_T) \ln(1-b_T) - 3 \ln 2 \right] \quad (5.4.31)$$

onde:

$$t = \frac{2 b_T}{\ln \left(\frac{1+b_T}{1-b_T} \right)} \quad (5.4.32)$$

que é idêntica à eq. (1.5.46) representada na Fig. 1.5.4, típica das transições de 2^a ordem. Isto implica que se a transição é inicialmente da fase cúbica para a fase tetragonal, ela é necessariamente de 2^a ordem.

c) Fase Ortorrômbica

$$\frac{1}{N} \bar{f}_0 = -b_0^2 - \frac{1}{2} j_4^0 b_0^4 + t \left[(1+b_0) \ln(1+b_0) + (1-b_0) \ln(1-b_0) - 3 \ln 2 \right] \quad (5.4.33)$$

onde:

$$t = \frac{2 b_0 + 2 j_4^0 b_0^3}{\ln \left(\frac{1+b_0}{1-b_0} \right)} \quad (5.4.34)$$

cuja equação é idêntica à eq. (3.4.29) representada na Figura 3.4.2. Esta equação pode representar uma transição de 1^a ordem da fase cúbica para a fase ortorrômbica se $j_4^0 > \frac{1}{3}$ e pode representar uma transição de 2^a ordem se $-1 < j_4^0 < \frac{1}{3}$.

d) Fase Romboédrica

$$\frac{1}{N} \bar{f}_R = -\frac{3}{2} b_R^2 - \frac{3}{2} j_4^0 b_R^4 - \frac{1}{2} j_6^0 b_R^6 + \frac{3}{2} t \left[(1+b_R) \ln(1+b_R) + (1-b_R) \ln(1-b_R) - 3 \ln 2 \right] \quad (5.4.35)$$

onde

$$t = \frac{2j_R^0 + 4j_4^0 j_R^3 + 2j_6^0 j_R^5}{\ln\left(\frac{1+j_R}{1-j_R}\right)} \quad (5.4.36)$$

que pode ser representado graficamente pela Fig. 5.4.2.

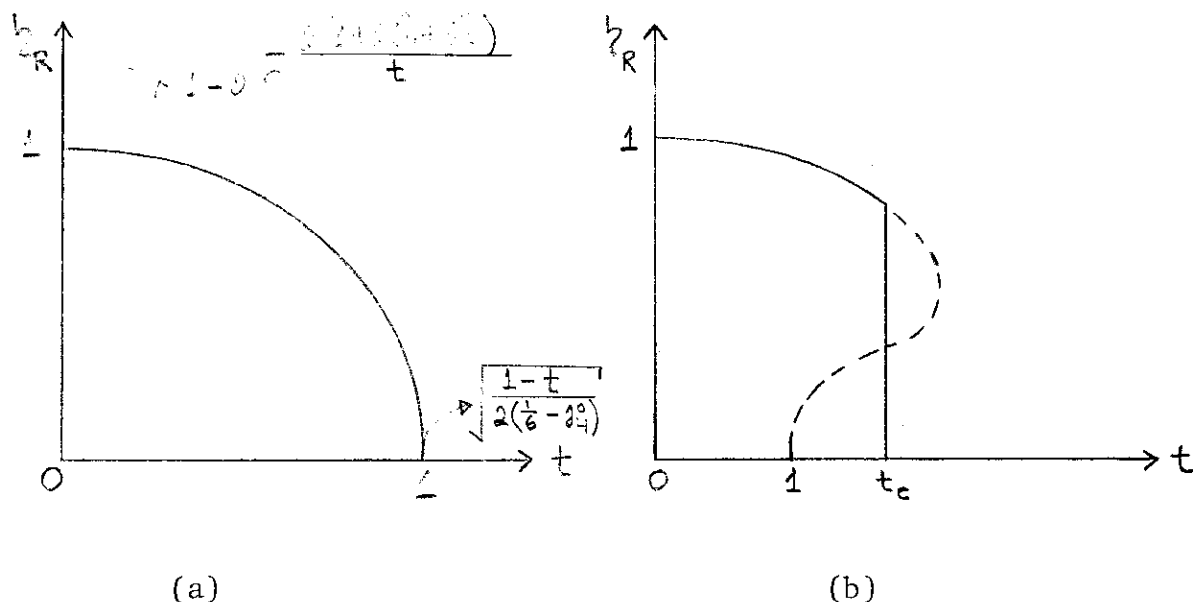


Figura 5.4.2 - Gráfico da eq. (5.4.36). (a) A transição cúbico-romboédrico é de 2ª ordem para $j_4^0 < \frac{1}{6}$; (b) Se $j_4^0 > \frac{1}{6}$ esta transição é de 1ª ordem. Para ambas as figuras deve-se impôr a restrição $1 + 2j_4^0 + j_6^0 > 0$ cuja explicação física será dada posteriormente.

Para se conhecer a sequência das fases, estuda-se os comportamentos assintóticos das funções \bar{f}_C , \bar{f}_T , \bar{f}_O e \bar{f}_R para temperaturas próximas de 1 verificando, para diversos valores de j_4^0 , qual é a que apresenta menor energia. Estes comportamentos assintóticos são:

$$\frac{1}{N} \bar{f}_C = -3t \ln 2 \quad \forall t$$

$$\frac{1}{N} \bar{f}_T \sim -\frac{3}{2}(1-t)^2 - 3t \ln 2 \quad (t \rightarrow 1^-)$$

restrição que é, para este caso ($j_4^0 < -1$), $1 + \frac{3}{2} j_4^0 + \frac{1}{2} j_6^0 > 0$.

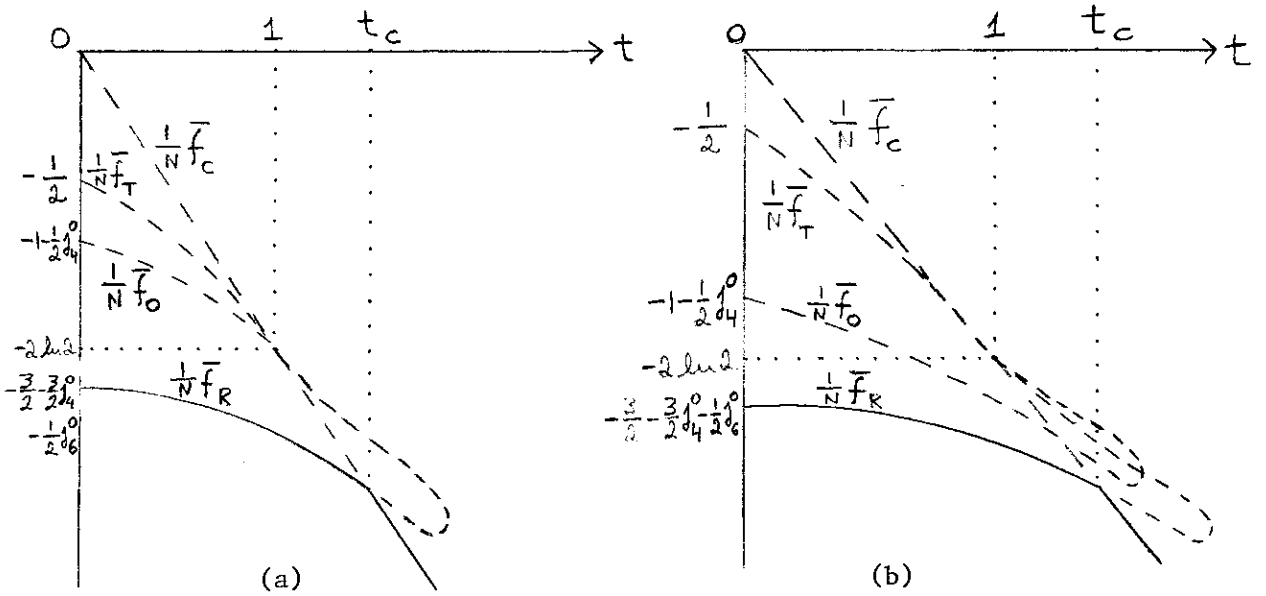


Figura 5.4.3 - (a) Transição cúbico-romboédrico de 1ª ordem para $\frac{1}{6} < j_4^0 < \frac{1}{3}$. (b) A mesma transição para $j_4^0 > \frac{1}{3}$. O valor de t_c depende de j_4^0 .

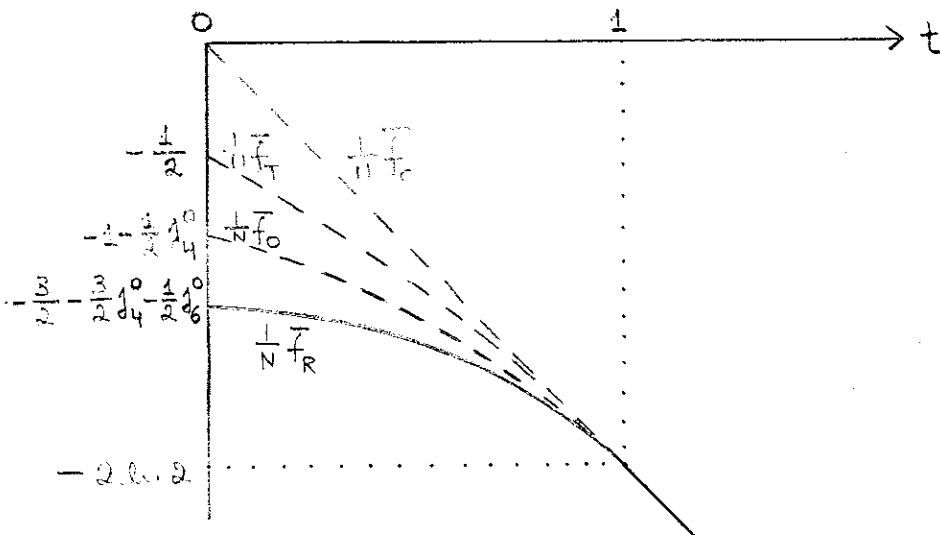


Figura 5.4.4 - Gráfico típico da transição de 2ª ordem cúbico-romboédrica. O valor de j_4^0 está compreendido entre $-\frac{1}{3} < j_4^0 < \frac{1}{6}$.

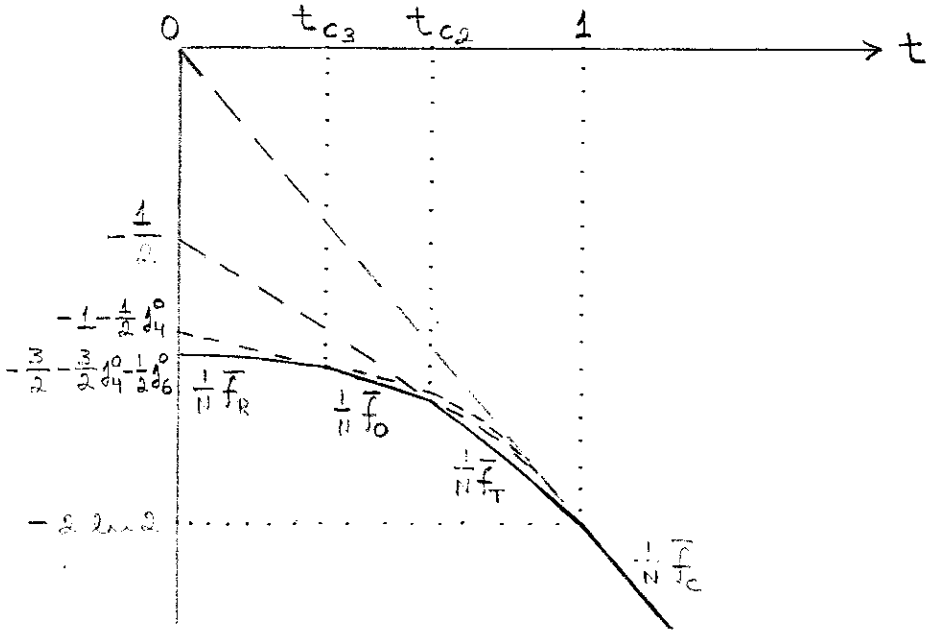


Figura 5.4.5 - Gráfico da seqüência de fases cúbica-tetragonal-ortorrômbica-romboédrica. Esta figura corresponde a $-1 < j_4^0 < -\frac{1}{3}$. Os valores de t_{c2} e t_{c3} dependem do valor de j_4^0 .

CAPÍTULO VI

TRÊS DIMENSÕES COM DEFORMAÇÕES

6.1 - Modelo

Supõe-se um cristal semelhante ao descrito na seção 5.1 diferenciando-se daquele unicamente pela hipótese das sub-redes A e B poderem agora ocupar posições de equilíbrio diferentes daquela mostrada na Fig. 5.1.1, isto é, permite-se à célula unitária cúbica se deformar. Não se considerará os fônons relacionados com qualquer uma das sub-redes do cristal.

Define-se o vetor $\vec{\lambda}_{i,j,k}$ como nas eqs. (5.1.1) e (5.1.2). Para se representar as deformações escolhe-se os seis parâmetros do tensor deformação

$$T_d^{(3)} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{xy} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{xz} & e_{yz} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.1.1)$$

O Hamiltoniano de interação \mathcal{H}_x^d da célula (i,j,k) com a célula (i+1,j,k) é obtido a partir da eq. (5.1.3) considerando-se agora os J's como função dos seis parâmetros e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{xz} e e_{yz} . Pode-se obter, de maneira semelhante, os Hamiltonianos de interação \mathcal{H}_y^d e \mathcal{H}_z^d da célula

(i,j,k) com as células (i,j+1,k) e (i,j,k+1) respectivamente. O Hamiltoniano de todo o cristal será:

$$\mathcal{H}'_d = \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \left(\mathcal{H}_x^d + \mathcal{H}_y^d + \mathcal{H}_z^d \right) \quad (6.1.2)$$

que deve ser invariante sob as operações de simetria do cubo (grupo pontual O_h). Aplicando estas operações de simetria, semelhantes às mostradas na seção 4.1, ao Hamiltoniano \mathcal{H}'_d , este se reduz a:

$$\mathcal{H}^d = \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \left(\mathcal{H}_0^d + \mathcal{H}_{II}^d + \mathcal{H}_{III}^d + \mathcal{H}_{IV}^d + \mathcal{H}_V^d + \mathcal{H}_{VI}^d \right) \quad (6.1.3)$$

onde:

$$\mathcal{H}_0^d = J_0^x + J_0^y + J_0^z \quad (6.1.4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{II}^d = & -\frac{1}{2} J_{201}^x \chi_{i,j,k}^x \chi_{i+1,j,k}^x - \frac{1}{2} J_{201}^y \chi_{i,j,k}^x \chi_{i,j+1,k}^x \\ & - \frac{1}{2} J_{201}^z \chi_{i,j,k}^x \chi_{i,j,k+1}^x - \frac{1}{2} J_{202}^x \chi_{i,j,k}^y \chi_{i+1,j,k}^y \\ & - \frac{1}{2} J_{202}^y \chi_{i,j,k}^y \chi_{i,j+1,k}^y - \frac{1}{2} J_{202}^z \chi_{i,j,k}^y \chi_{i,j,k+1}^y \\ & - \frac{1}{2} J_{203}^x \chi_{i,j,k}^z \chi_{i+1,j,k}^z - \frac{1}{2} J_{203}^y \chi_{i,j,k}^z \chi_{i,j+1,k}^z \\ & - \frac{1}{2} J_{203}^z \chi_{i,j,k}^z \chi_{i,j,k+1}^z - \frac{1}{4} \left(J_{204}^x + J_{204}^y + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + J_{204}^z + J_{205}^x + J_{205}^y + J_{205}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y + \right. \\
 & + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^y + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k+1}^y \left. \right) \\
 & - \frac{1}{4} \left(J_{206}^x + J_{206}^y + J_{206}^z + J_{207}^x + J_{207}^y + J_{207}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \\
 & + \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k+1}^z \left. \right) \\
 & - \frac{1}{4} \left(J_{208}^x + J_{208}^y + J_{208}^z + J_{209}^x + J_{209}^y + J_{209}^z \right) \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z + \right. \\
 & + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k+1}^z \left. \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{210}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{210}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^y + \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^x \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{210}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^y + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{211}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{211}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^x \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{211}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^x \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{212}^x \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^y \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{212}^y \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^y \right) \\
 & - \frac{1}{2} J_{212}^z \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^z + \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^y \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{III}^d = & J_{31}^x (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i+1,j,k}^y) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & + J_{31}^y (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \\
 & + J_{31}^z (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j,k+1}^y) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \\
 & + J_{32}^x (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{32}^y (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j+1,k}^x) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \\
 & + J_{32}^z (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j,k+1}^x) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \\
 & + J_{33}^x (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i+1,j,k}^z) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & + J_{33}^y (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j+1,k}^z) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \\
 & + J_{33}^z (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \\
 & + J_{34}^x (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{34}^y (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j+1,k}^x) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & + J_{34}^z (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j,k+1}^x) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \\
 & + J_{35}^x (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i+1,j,k}^z) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & + J_{35}^y (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j+1,k}^z) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \\
 & + J_{35}^z (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \\
 & + J_{36}^x (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i+1,j,k}^y) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & + J_{36}^y (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & + J_{36}^z (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j,k+1}^y) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z
 \end{aligned}$$

(6.1.6)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{IV}^d = & -\frac{1}{4} J_{41}^x (\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \\
 & -\frac{1}{4} J_{41}^y (\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^z) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{4} J_{41}^z \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x$$

$$-\frac{1}{4} J_{42}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{42}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{42}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{43}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z$$

$$-\frac{1}{4} J_{43}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z$$

$$-\frac{1}{4} J_{43}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z$$

$$-\frac{1}{4} J_{47}^x \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x$$

$$-\frac{1}{4} J_{47}^y \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x$$

$$-\frac{1}{4} J_{47}^z \left(\lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^z + \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x$$

$$-\frac{1}{4} J_{48}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^z + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{48}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^z + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{48}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^z + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y$$

$$-\frac{1}{4} J_{49}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^y + \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{4} J_{49}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^y + \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & -\frac{1}{4} J_{49}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^y + \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{44}^x \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 & -\frac{1}{2} J_{44}^y \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \\
 & -\frac{1}{2} J_{44}^z \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \\
 & -\frac{1}{2} J_{45}^x \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{45}^y \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{45}^z \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{46}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{46}^y \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 & -\frac{1}{2} J_{46}^z \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z
 \end{aligned}$$

(6.1.7)

$$f_{\mathbb{V}}^d = J_{51}^x \left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z$$

$$\begin{aligned}
 &+ J_{51}^y \left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j+1,k}^x \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 &+ J_{51}^z \left(\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i,j,k+1}^x \right) \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \\
 &+ J_{52}^x \left(\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i+1,j,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 &+ J_{52}^y \left(\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 &+ J_{52}^z \left(\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j,k+1}^y \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z \\
 &+ J_{53}^x \left(\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i+1,j,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \\
 &+ J_{53}^y \left(\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j+1,k}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \\
 &+ J_{53}^z \left(\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z \right) \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y
 \end{aligned} \tag{6.1.8}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{VI}}^d &= -\frac{1}{2} J_{61}^x \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i+1,j,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i+1,j,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i+1,j,k}^z \\
 &- \frac{1}{2} J_{61}^y \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j+1,k}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j+1,k}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j+1,k}^z \\
 &- \frac{1}{2} J_{61}^z \lambda_{i,j,k}^x \lambda_{i,j,k+1}^x \lambda_{i,j,k}^y \lambda_{i,j,k+1}^y \lambda_{i,j,k}^z \lambda_{i,j,k+1}^z
 \end{aligned} \tag{6.1.9}$$

Os J's, que aparecem nos Hamiltonianos \mathcal{H}_0^d , \mathcal{H}_{II}^d , \mathcal{H}_{III}^d , \mathcal{H}_{IV}^d , \mathcal{H}_V^d e \mathcal{H}_{VI}^d , são todas funções dos seis parâmetros e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{xz} , e_{yz} do tensor de deformação $\underline{T}_d^{(3)}$. Devido às operações de simetria citadas e da hipótese do cristal ser cíclico, tem-se:

$$\sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \mathcal{H}_I^d = 0 \quad (6.1.10)$$

onde:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I^d = & J_{11}^x (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) + J_{11}^y (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) \\ & + J_{11}^z (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) + J_{12}^x (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) \\ & + J_{12}^y (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) + J_{12}^z (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) \\ & + J_{13}^x (\lambda_{i,j,k}^x - \lambda_{i+1,j,k}^x) + J_{13}^y (\lambda_{i,j,k}^y - \lambda_{i,j+1,k}^y) \\ & + J_{13}^z (\lambda_{i,j,k}^z - \lambda_{i,j,k+1}^z) \end{aligned} \quad (6.1.11)$$

6.2 - Cálculo da Energia Livre

Propõe-se como Hamiltoniano variacional:

$$\mathcal{H}_0 = -J_x \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^x - J_y \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^y - J_z \sum_{i,j,k=1}^{\sqrt[3]{N}} \lambda_{i,j,k}^z \quad (6.1.12)$$

Definindo-se as componentes do parâmetro de ordem b_x , b_y e b_z como no Capítulo V e procedendo-se de maneira semelhante à feita na seção 4.2, obtêm-se para a energia livre \bar{F} :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \bar{F} = & J_0 - \frac{1}{2} J_{2\alpha} b_x^2 - \frac{1}{2} J_{2\beta} b_y^2 - \frac{1}{2} J_{2\gamma} b_z^2 - J_{2\delta} b_x b_y \\ & - J_{2\epsilon} b_x b_z - J_{2\zeta} b_y b_z - \frac{1}{2} J_{4\alpha} b_x^2 b_y^2 - \frac{1}{2} J_{4\beta} b_x^2 b_z^2 \\ & - \frac{1}{2} J_{4\gamma} b_y^2 b_z^2 - \frac{1}{2} J_{4\delta} b_x^2 b_y b_z - \frac{1}{2} J_{4\epsilon} b_x b_y^2 b_z \\ & - \frac{1}{2} J_{4\zeta} b_x b_y b_z^2 - \frac{1}{2} J_{6\alpha} b_x^2 b_y^2 b_z^2 \\ & + \frac{1}{2} k_B T \left[(1+b_x) \ln(1+b_x) + (1-b_x) \ln(1-b_x) + (1+b_y) \ln(1+b_y) \right. \\ & + (1-b_y) \ln(1-b_y) + (1+b_z) \ln(1+b_z) + (1-b_z) \ln(1-b_z) \\ & \left. - 6 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (6.1.13)$$

onde J_0 , $J_{2\alpha}$, $J_{2\beta}$, $J_{2\gamma}$, $J_{2\delta}$, $J_{2\epsilon}$, $J_{2\zeta}$, $J_{4\alpha}$, $J_{4\beta}$, $J_{4\gamma}$, $J_{4\delta}$, $J_{4\epsilon}$, $J_{4\zeta}$ e $J_{6\alpha}$ são funções dos parâmetros e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{xz} e e_{yz} e são definidos como:

$$J_0 \equiv J_0^x + J_0^y + J_0^z$$

$$J_{2\alpha} \equiv J_{201}^x + J_{201}^y + J_{201}^z$$

$$J_{2\beta} \equiv J_{202}^x + J_{202}^y + J_{202}^z$$

$$J_{2\gamma} \equiv J_{203}^x + J_{203}^y + J_{203}^z$$

$$J_{2\delta} \equiv J_{204}^x + J_{204}^y + J_{204}^z + J_{205}^x + J_{205}^y + J_{205}^z + \\ + J_{210}^x + J_{210}^y + J_{210}^z$$

$$J_{2\epsilon} \equiv J_{208}^x + J_{208}^y + J_{208}^z + J_{209}^x + J_{209}^y + J_{209}^z + \\ + J_{211}^x + J_{211}^y + J_{211}^z$$

$$J_{2\zeta} \equiv J_{206}^x + J_{206}^y + J_{206}^z + J_{207}^x + J_{207}^y + J_{207}^z + \\ + J_{212}^x + J_{212}^y + J_{212}^z$$

$$J_{4\alpha} \equiv J_{44}^x + J_{44}^y + J_{44}^z$$

$$J_{4\beta} \equiv J_{45}^x + J_{45}^y + J_{45}^z$$

$$J_{4\gamma} \equiv J_{46}^x + J_{46}^y + J_{46}^z$$

$$J_{4\delta} \equiv J_{41}^x + J_{41}^y + J_{41}^z + J_{47}^x + J_{47}^y + J_{47}^z$$

$$J_{4\epsilon} \equiv J_{42}^x + J_{42}^y + J_{42}^z + J_{48}^x + J_{48}^y + J_{48}^z$$

$$J_{4\zeta} \equiv J_{43}^x + J_{43}^y + J_{43}^z + J_{49}^x + J_{49}^y + J_{49}^z$$

$$J_{6\alpha} \equiv J_{61}^x + J_{61}^y + J_{61}^z$$

Nota-se que a introdução das deformações permite o aparecimento, na energia livre, dos termos, $b_x b_y, b_x b_z, b_y b_z$

$b_y b_z, b_x^2 b_y b_z, b_z^2 b_x b_y$ que são proibidos, por considerações de simetria, no modelo sem deformações [ver equação (5.2.26)].

Deve-se, agora, minimizar a eq. (6.1.13) em relação a $b_x, b_y, b_z, e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{xz}$ e e_{yz} e estudar as soluções possíveis destas equações. Embora não tenha sido feito neste trabalho, se poderia utilizar uma teoria para pequenas deformações semelhante àquela feita no Capítulo IV para se obter estas soluções. Estas certamente corresponderiam às fases Cúbica, Tetragonal, Ortorrômbica e Romboédrica e é bastante claro que se poderia obter, além de outras, a sequência

CÚBICO $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ TETRAGONAL $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ ORTORRÔMBICO $\xrightarrow{1^a \text{ ordem}}$ ROMBOÉDRICO

que não foi possível obter no Capítulo V. Poder-se-ia obter, portanto, a sequência exata de fases do BaTiO_3 e as ordens de transição corretas, pois se sabe que as duas primeiras transições do BaTiO_3 , aumentando-se a temperatura, são de 1^a ordem e a última, Tetragonal — Cúbico, ou é de 1^a ordem ou é uma transição muito aguda de 2^a ordem (20), (23), ambas sendo casos particulares do formalismo deste capítulo.

CAPÍTULO VII

COMPARAÇÃO COM EXPERIÊNCIAS E TEORIAS

7.1 - Uma Dimensão

7.1.1 - Teoria de Devonshire e Experiência

Existem cristais constituídos basicamente de cadeias lineares de moléculas cuja interação ao longo da cadeia é bem maior que a interação entre cadeias. Dentre estes cristais, chamados "quase-unidimensionais", interessa a este trabalho aqueles que apresentam, para cada célula unitária da cadeia linear, um duplo poço de potencial, do tipo descrito nos Capítulos I e II, para um átomo específico dessa célula. Um exemplo de tal cristal é o PbHPO_4 e a sua forma deuterada PbDPO_4 que, segundo sugerem Negran et al. (29), apresentam um duplo poço de potencial para o hidrogênio ou para o deutério respectivamente, originando a ferroeletricidade destes compostos. Negran et al. realizaram medidas da constante dielétrica e polarização espontânea em função da temperatura destes cristais e tentaram interpretar os dados obtidos no contexto da teoria fenomenológica de Devonshire para ferroelétricos (22). Faz-se aqui, para um destes compostos (PbDPO_4), a comparação entre os dados experimentais obtidos por Negran et al., a teoria de Devonshire e a

teoria desenvolvida no Capítulo II. Alguns destes dados experimentais são:

$T_c = 179^\circ\text{C}$ (temperatura crítica da transição paraelétrico-ferroelétrico).

$C = 1600^\circ\text{C}$ (constante de Curie-Weiss para $T \gg T_c$).

$C = 1700^\circ\text{C}$ (constante de Curie-Weiss para $T \lesssim T_c$).

$P_s(0) = 2.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (polarização espontânea extrapolada a 0°K).

Alguns dados da polarização espontânea versus a temperatura estão na Tab. 7.1.1.1.

Tabela 7.1.1.1 - Dados experimentais da polarização espontânea do PbDPO_4 em função da temperatura.

$T(^{\circ}\text{K})$	$P_s(T) \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$t \equiv \frac{T}{T_c}$	$P_s(T)/P_s(0)$
452	0.0	1.0	0.0
443	0.52	0.980088	0.247619
433	0.93	0.957965	0.442857
413	1.40	0.913717	0.666667
393	1.68	0.869469	0.800000
373	1.83	0.825221	0.871429
353	1.95	0.780973	0.928571
333	2.00	0.736726	0.952381
313	2.02	0.692478	0.961905
293	2.03	0.648230	0.966667
273	2.04	0.603982	0.971429

A energia elástica de Gibbs da teoria de Devonshire para transições de 2^a ordem é:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \beta_D (T - T_C) P^2 + \frac{1}{4} \gamma_D P^4 \quad (7.1.1.1)$$

Negran et al., no trabalho já descrito propuseram $\beta_D = 7.9 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\gamma_D = 14 \times 10^{11} \text{ cm}^4/\text{C}^2$ como sendo os valores de β_D e γ_D que melhor descrevem os dados experimentais obtidos. Com essa escolha do valor de β_D , a constante de Curie-Weiss obtida pela teoria de Devonshire é a encontrada experimentalmente ($\approx 1600^\circ\text{C}$) para $T \approx T_C$. Os dados da polarização espontânea em função da temperatura obtidos com a teoria de Devonshire estão na Tab. 7.1.1.2.

Tabela 7.1.1.2 - Dados da polarização espontânea em função da temperatura obtidos pela teoria de Devonshire. Os valores de T_C e $P_S(0)$ são os experimentais.

$T(^{\circ}\text{K})$	$P_S(T) \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$t \equiv T/T_C$	$P_S(T)/P_S(0)$
452	0.0	1.0	0.0
443	0.225	0.980088	0.107143
433	0.327	0.957965	0.155675
413	0.468	0.913717	0.223036
393	0.576	0.869469	0.274327
373	0.667	0.825221	0.317436
353	0.746	0.780973	0.355353
333	0.818	0.736726	0.389597
313	0.884	0.692478	0.421065
293	0.946	0.648230	0.450340
273	1.003	0.603982	0.477825

Para se obter a Tab. 7.1.1.2 minimiza-se a eq.(7.1.1.1)

em relação a P e se acha P como função de T.

7.1.2 - Presente Teoria

Do Capítulo II tem-se as seguintes equações:

$$t = \frac{2 j_2(\delta) b}{\ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)} \quad (7.1.2.2)$$

$$\frac{\partial j_0(\delta)}{\partial \delta} = \frac{1}{2} \frac{\partial j_2(\delta)}{\partial \delta} b^2 \quad (7.1.2.3)$$

$$\chi^{-1} = \frac{t - (1-b^2) j_2(\delta)}{1-b^2} \quad (7.1.2.4)$$

Como a transição verificada no PbDPO_4 é de 2^a ordem, pode-se fazer as aproximações:

$$j_0(\delta) = \frac{1}{2} j_0'' \delta^2 \quad (7.1.2.5)$$

$$j_2(\delta) = 1 + j_2' \delta \quad (7.1.2.6)$$

onde j_0'' e j_2' são constantes de $j_0'' > 0$, pois é o termo elástico. Substituindo-se as eqs. (7.1.2.5) e (7.1.2.6) na eq. (7.1.2.3) obtêm-se:

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{j_2'}{j_0''} b^2 \quad (7.1.2.7)$$

As eqs. (7.1.2.6) e (7.1.2.7) substituídas nas eqs. (7.1.2.2) e (7.1.2.4) fornecem:

$$t = \frac{2b \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(j_2')^2}{j_0''} b^2 \right]}{\ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)} \quad (7.1.2.8)$$

$$\chi^{-1} = \frac{[2b - (1-b^2) \ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)] \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(j_2')^2}{j_0''} b^2 \right]}{(1-b^2) \ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)} \quad (7.1.2.9)$$

Expandindo a eq. (7.1.2.8) para $b \ll 1$ tem-se:

$$t \sim 1 + \left[\frac{1}{2} \frac{(j_2')^2}{j_0''} - \frac{1}{3} \right] b^2 + \dots \quad (7.1.2.10)$$

mostrando que, para transições de 2ª ordem, deve-se obedecer o critério de ordem

$$\frac{1}{2} \frac{(j_2')^2}{j_0''} - \frac{1}{3} < 0$$

O valor de $\frac{(j_2')^2}{j_0''}$ é escolhido para fornecer, pela teoria, o valor da constante de Curie-Weiss para $T \lesssim T_C$ igual ao obtido pela experiência ($\approx 1700^\circ\text{C}$). Este valor é:

$$\frac{(j_2')^2}{j_0''} = 0.268$$

Com este valor de $(j_2')^2/j_0''$ verifica-se que o critério de ordem é satisfeito. Ele pode ser verificado expandindo-se a eq. (7.1.2.9) para $b \ll 1$ e comparando-se o coeficiente de $(1-t)$ assim obtido com a constante reduzida de Curie-Weiss para $T \lesssim T_C$. Substituindo-se $(j_2')^2/j_0'' = 0.268$ na eq. (7.1.2.8) obtém-se:

$$t = \frac{2b + 0.268b^3}{\ln\left(\frac{1+b}{1-b}\right)} \quad (7.1.2.11)$$

cujos valores numéricos estão na Tab. 7.1.2.3.

A teoria de Devonshire, a presente teoria e os dados experimentais estão representados na Fig. 7.1.2.1.

Observando-se a Fig. 7.1.2.1 verifica-se que os resultados da presente teoria são sensivelmente melhores que os da teoria de Devonshire. Os resultados fornecidos pela presente teoria são bastante razoáveis para $0 < t < 1$ (fase ferroelétrica) e qualitativamente corretos para a suscetibilidade na fase para

Tabela 7.1.2.3 - Dados do parâmetro da ordem (proporcional à polarização espontânea) em função da temperatura obtidos da presente teoria.

$T(^{\circ}\text{K})$	$t \equiv T/T_c$	$\tilde{b}(t)$
452	1.0	0.0
443	0.980088	0.306181
433	0.957965	0.430877
413	0.913717	0.583434
393	0.869469	0.682852
373	0.825221	0.755366
353	0.780973	0.811021
333	0.736726	0.854883
313	0.692478	0.889907
293	0.648231	0.917982
273	0.603982	0.940402

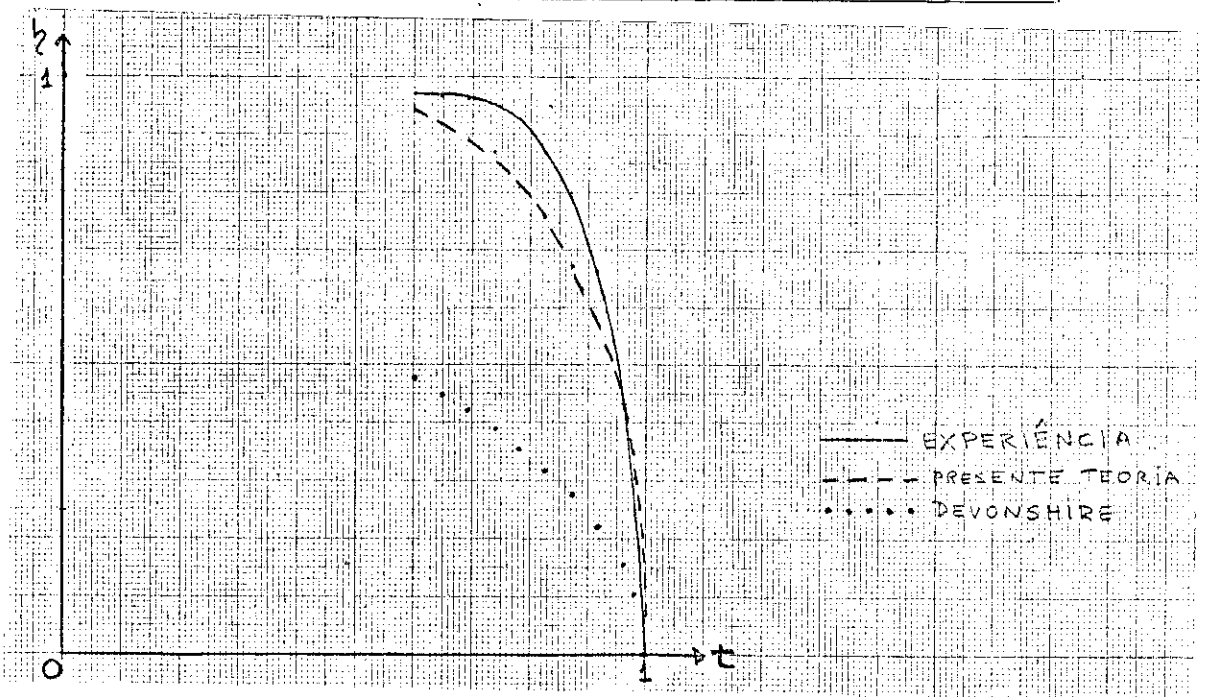


Figura 7.1.2.1 - Comparação entre a teoria de Devonshire, a presente teoria e os dados experimentais.

elétrica, apesar de quantitativamente falhos pois não se considera as correlações, defeito implícito do método utilizado. A teoria de Devonshire somente pode fornecer resultados razoáveis para temperaturas relativamente próximas de T_c e para substâncias que tenham expoente crítico β (definido como $P_s(T) \propto (T_c - T)^\beta$ para $T \rightarrow T_c$) próximos de 0.5, o que não é o caso do PbDPO_4 , cujo expoente crítico β é maior que 0.5. A obtenção de β para o PbDPO_4 a partir dos dados obtidos por Negran et al. para a polarização espontânea são extremamente imprecisos devido ao pequeno intervalo de temperatura ($\approx 3^\circ\text{C}$) para o qual a lei $(T_c - T)^\beta$ é válida. Esse intervalo é sugerido pela região de linearidade de $\epsilon^{-1} \times T$ para $T \lesssim T_c$. Para o PbHPO_4 a região de linearidade de $\epsilon^{-1} \times T$ é bem maior, permitindo a medida do expoente crítico β com razoável precisão: encontra-se o valor $\beta \simeq 0.65$. É provável, por argumentos de universalidade, que o valor de β para o PbDPO_4 não seja muito diferente. É interessante notar que a temperatura crítica do PbHPO_4 ($T_{CH} \simeq 310^\circ\text{K}$) se relaciona com a temperatura crítica do PbDPO_4 ($T_{CD} \simeq 452^\circ\text{K}$) através da expressão:

$$T_{CD} \simeq \sqrt{2} T_{CH} \quad (7.1.2.12)$$

onde o fator 2 é certamente proveniente da massa do deutério, pois a massa deste é aproximadamente o dobro da massa do hidrogênio. Isto reforça (30) a opinião de Negran et al. de que a ferroeletricidade destes compostos está ligada à existência de um duplo poço de potencial (ordem-desordem) para o H (ou D). Poderia se fazer uma comparação entre a teoria de Devonshire e a

presente teoria para o PbHPO_4 semelhante à realizada para o PbDPO_4 . Em relação aos dados experimentais, a presente teoria deverá apresentar erros maiores do que para o PbDPO_4 (isto se deve às correlações entre os hidrogênios serem maiores que as correlações entre os deutérios, pois a massa do hidrogênio é menor) mas, certamente, ainda apresentará resultados melhores que a teoria de Devonshire.

Plascak e Salinas^(*), desenvolveram uma teoria para o PbHPO_4 , considerando além da interação dos prótons ao longo das cadeias, as interações entre cadeias e o efeito de tunelamento. Mas, no artigo citado, os autores se preocupam em analisar o efeito da introdução da energia de tunelamento no modelo e concluem que, para energias de tunelamento acima de determinado valor, a transição de fase desaparece. Os parâmetros desta teoria estão sendo ajustados para se obter a polarização espontânea e a suscetibilidade elétrica em função da temperatura impossibilitando, no momento, qualquer comparação entre a presente teoria e a desenvolvida por Plascak e Salinas. É interessante observar que na presente teoria foi levado em conta o efeito das deformações, o que não foi feito por Plascak e Salinas que, em contrapartida, incluíram em seu modelo os efeitos das interações entre cadeias distintas e o efeito de tunelamento, não considerados na teoria desenvolvida no Capítulo II.

7.2 - Duas Dimensões

Não se conhece cristais "quase-bidimensionais" nos

(*) Comunicação privada.

quais se possa aplicar o formalismo desenvolvido nos Capítulos III e IV. Existe uma família de cristais, perovskitas tipo camada, que apresentam um comportamento "quase-bidimensional". Esses compostos são o $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$ com $n = 1-3$ e $(NH_3 - (CH_2)_n - NH_3)CdCl_4$ com $n = 2-5$ mas exibem propriedades que exigiriam uma adaptação do presente formalismo para descrevê-las corretamente. Estes compostos têm atraído bastante atenção nos últimos anos (31-33). Blinc, Zeks e Kind (34) propuseram um modelo teórico para o $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$ no qual, utilizando trabalhos anteriores sobre este composto que colocam o radical NH_3 no sítio A e o cádmio no sítio B da estrutura perovskita, as transições de fase estruturais, por hipótese, seriam devidas somente a interações entre os grupos CH_3NH_3 , cada um dos quais podendo tomar quatro orientações de equilíbrio (ordem-desordem). À cada uma dessas orientações é associada uma probabilidade, que é alterada quando há uma mudança de fase. Blinc, Zeks e Kind consideram também uma interação a quatro corpos (entre 4 radicais CH_3NH_3) e conseguem obter a sequência exata das quatro fases do $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$ com exceção da fase de mais baixa temperatura. Para obter também esta fase os autores introduzem deformações no modelo. Existe bastante diferença entre o presente modelo e o modelo de Blinc, Zeks e Kind (principalmente a interação entre quatro corpos) mas é de se esperar que o presente modelo, talvez após uma adaptação, seja capaz de obter a sequência correta de fases do $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$.

7.3 - Três Dimensões

7.3.1 - Teoria Fenomenológica de Devonshire

Devonshire desenvolveu uma teoria fenomenológica para o BaTiO_3 , o mais conhecido das perovskitas, em dois artigos (20,21). Essa teoria é, obviamente, independente do modelo atômico que se usa para este composto. Ela consiste na expansão da energia livre em termos das deformações e das polarizações do cristal; utiliza-se de certas propriedades deste para determinar os coeficientes e predizer, então, outras propriedades. Ele considera também nestes artigos um modelo atômico para o BaTiO_3 que não será aqui analisado.

A expansão da energia livre feita por Devonshire, na ausência de deformações é:

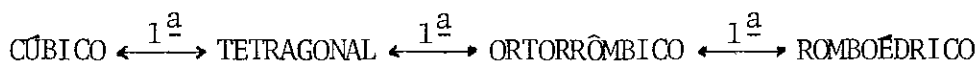
$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2} \chi' (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{4} \xi'_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\
 & + \frac{1}{2} \xi'_{12} (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_y^2) + \\
 & + \frac{1}{6} \mathcal{S}' (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6)
 \end{aligned}
 \tag{7.3.1.13}$$

onde χ' , ξ'_{11} , ξ'_{12} e \mathcal{S}' são os coeficientes do desenvolvimento e (P_x, P_y, P_z) o vetor polarização elétrica (parâmetro de ordem). Para concordar satisfatoriamente com os resultados experimentais, Devonshire assumiu que \mathcal{S}' e ξ'_{12} são positivos, ξ'_{11} é negativo, e χ' é uma função crescente da temperatura que se anula para a temperatura igual a mais alta temperatura crítica. O valor de χ' foi obtido usando-se o resultado experimental da suscetibilidade para temperaturas maiores que a maior temperatura crítica, para as quais existe polarização zero para campo

elétrico zero. Minimizando a eq. (7.3.1.13) em relação a P_x, P_y e P_z obtém-se três equações que admitem quatro conjuntos de soluções correspondentes às fases que minimizam a energia livre. Essas soluções são:

- i) $P_x = P_y = P_z = 0$ (fase cúbica) - O_h
- ii) $P_x = P_y = 0; P_z \neq 0$ (fase tetragonal) - C_{4v}
- iii) $P_x = 0; P_y = P_z \neq 0$ (fase ortorrômbica) - C_{2v}
- iv) $P_x = P_y = P_z \neq 0$ (fase romboédrica) - C_{3v}

onde os símbolos $O_h, C_{4v}, C_{2v}, C_{3v}$ são os grupos pontuais na notação de Schönflies. Substituindo-se estas soluções nas três equações de minimização, pode-se obter as equações de estado $P_x(T), P_y(T)$ e $P_z(T)$ correspondentes a cada uma das 4 fases possíveis. Estas por sua vez, substituídas na equação (7.3.1.13), fornecem $F(T)$. A sequência de fases obtida com esse procedimento é a mesma do $BaTiO_3$, isto é,



Devonshire calcula também a constante dielétrica e o calor de polarização. Um dos inconvenientes dessa teoria é a sua impossibilidade de fornecer a curva completa das funções termodinâmicas $F(T), \vec{P}(T), \epsilon(T), S(T)$, somente podendo exibir resultados razoáveis para temperaturas não muito diferentes da mais alta temperatura crítica. A expressão para a energia livre quando as deformações não são nulas é:

$$F = \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + c_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{xz}^2) + \frac{1}{2} \chi'' (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \\
 & + \frac{1}{4} \xi''_{11} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{1}{2} \xi''_{12} (P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2 + P_x^2 P_y^2) + \\
 & + g_{11} (e_{xx} P_x^2 + e_{yy} P_y^2 + e_{zz} P_z^2) + g_{12} [e_{xx} (P_y^2 + P_z^2) + \\
 & + e_{yy} (P_x^2 + P_z^2) + e_{zz} (P_x^2 + P_y^2)] + g_{44} (e_{yz} P_y P_z + \\
 & + e_{xy} P_x P_y + e_{xz} P_x P_z)
 \end{aligned} \tag{7.3.1.14}$$

onde estão incluídos todos os termos de ordem P^4 ou menores, sendo as deformações consideradas proporcionais a P^2 . Com a energia livre dada pela eq. (7.3.1.14), Devonshire calculou todas as mudanças dos eixos cristalinos.

Foram ressaltados aqui, somente as equações e os resultados que servirão para comparações posteriores. Os detalhes de cálculos e os resultados obtidos por Devonshire que não serão comparados posteriormente foram apenas mencionados. Serão examinados agora dois modelos microscópicos para estruturas do tipo perovskita e será feita a relação entre estes modelos e a teoria macroscópica de Devonshire.

7.3.2 - Teoria de Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks

Existem na literatura vários modelos de ordem-desordem para o $BaTiO_3$ (ou para compostos tipo perovskita). Mason e Mathias (4) propuseram um modelo no qual o Ti pode ocupar seis posições nos vértices de um octaedro. Este modelo foi abandonado porque prediz a fase de simetria C_{4v} (tetragonal) a $0^\circ K$.

e se sabe que o $BaTiO_3$ apresenta mais duas fases de simetria, C_{2v} (ortorrômbico) e C_{3v} (romboédrico), abaixo da fase C_{4v} . Comes et al. (10) propuseram que o Nb(Ti) esteja localizado em uma das oito posições deslocadas do centro e ao longo das diagonais unindo o centro da célula cúbica aos vértices dessa célula. Este é o modelo usado por Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks (23) e também no presente trabalho. A célula unitária proposta por Comes et al. está mostrada na Fig. 5.1.1. Existe uma outra interpretação, que não é de ordem-desordem, que considera o Ti submetido a um potencial pouco profundo e com mínimo no centro da célula ao invés de vários mínimos em posições equivalentes ao redor do centro, típico do modelo de ordem-desordem (5-9). Chaves, Barreto, Nogueira e Zeks (CBNZ), utilizando o modelo proposto por Comes et al., definem a variável n_i representando a probabilidade de ocupação do sítio i da célula cúbica ($i = 1, \dots, 8$) e obtém para a energia interna por célula unitária, expandida até 2ª ordem em n_i , a expressão:

$$\begin{aligned}
 U = & -\frac{1}{2} A (m_1 - m_8)^2 - \frac{1}{2} A (m_2 - m_7)^2 - \frac{1}{2} A (m_3 - m_6)^2 - \\
 & -\frac{1}{2} A (m_4 - m_5)^2 + \frac{1}{6} A (m_1 - m_8) [(m_3 - m_6) + (m_5 - m_4) + \\
 & + (m_7 - m_2)] + \frac{1}{6} A (m_2 - m_7) [(m_4 - m_5) + (m_6 - m_3) + \\
 & + (m_8 - m_1)] + \frac{1}{6} A (m_3 - m_6) [(m_1 - m_8) + (m_5 - m_4) + \\
 & + (m_7 - m_2)] + \frac{1}{6} A (m_4 - m_5) [(m_2 - m_7) + (m_6 - m_3) + \\
 & + (m_8 - m_1)]
 \end{aligned}$$

(7.3.2.15)

A energia livre por célula unitária é:

$$F = U - TS = U + k_B T \sum_{i=1}^8 m_i \ln m_i \quad (7.3.2.16)$$

As probabilidades de ocupação n_i estão obviamente sujeitas à regra:

$$\sum_{i=1}^8 m_i = 1 \quad (7.3.2.17)$$

Para cada uma das fases de simetria, as variáveis n_i apresentam as seguintes relações entre si:

- Simetria O_h (fase cúbica)

$$n_i = \frac{1}{8}, \quad i = 1, 2, \dots, 8$$

- Simetria C_{4v} (fase tetragonal)

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4$$

$$n_5 = n_6 = n_7 = n_8$$

- Simetria C_{3v} (fase ortorrômbica)

$$n_1 = n_2$$

$$n_7 = n_8$$

$$n_3 = n_4 = n_5 = n_6$$

- Simetria C_{3v} (fase romboédrica)

$$n_2 = n_4 = n_6$$

$$n_3 = n_5 = n_7$$

Substituindo estas relações na eq. (7.3.2.16) pode-se obter a energia livre correspondente a cada fase. Após várias mudanças de variáveis, pode-se escrever a energia livre:

$$F = -\alpha_0^i \frac{1}{6} A z_i^2 + \beta_0^i K_B T \left[\frac{1}{2} (1+z_i) \ln \frac{1}{2} (1+z_i) + \frac{1}{2} (1-z_i) \ln \frac{1}{2} (1-z_i) \right] - \gamma_0^i K_B T \ln 2$$

(i = 1, 2, 3, 4) (7.3.2.18)

onde as diferentes fases estão dadas por diferentes valores de α_0^i , β_0^i e γ_0^i que são números puros e estão dados na Tab. 7.3.2.4. Os z_i 's são funções das variáveis n_i .

Tabela 7.3.2.4 - Valores de α_0 , β_0 e γ_0 para as 4 fases. O índice \underline{i} foi omitido pois corresponde às fases.

	α_0	β_0	γ_0
C_{3V}	3	3	0
C_{2V}	2	2	1
C_{4V}	1	1	2
O_h	0	0	3

Minimizando a eq. (7.3.2.18) em relação a z_i obtêm-se:

$$z_0^i = \tanh \left(\frac{\alpha_0^i A z_0^i}{3\beta_0^i K_B T} \right) \tag{7.3.2.19}$$

que permite obter resultados numéricos de $z_0^i(T)$ e de $F(T)$ para cada fase. O gráfico obtido por CBNZ para as energias li-

vres das quatro fases é qualitativamente semelhante ao da Fig. 5.4.4. Isto implica uma transição CÚBICA \longleftrightarrow ROMBOÉDRICA sem passar pelas fases tetragonal e ortorrômbico. Para obter a sequência correta das fases, CBNZ fizeram as seguintes hipóteses sobre o aparecimento das três fases ordenadas no BaTiO_3 e KNbO_3 :

- O aparecimento destas fases se deve às deformações da célula unitária destes cristais em cada fase ordenada.
- Estas deformações mudam o valor da energia interna destes cristais mas deixam inalterada sua entropia.
- As novas energias internas das fases ordenadas são ainda proporcionais a h_i^2 implicando que o efeito das deformações é alterar os valores dos coeficientes α_0^i .

Os novos valores de α_0^i são escolhidos de modo a reproduzirem as três temperaturas de transição observadas experimentalmente. Estes valores estão dados na Tab. 7.3.2.5.

Tabela 7.3.2.5 - Valores ajustados de α_0^i para as fases ordenadas do BaTiO_3 e KNbO_3 .

	C_{3V}	C_{2V}	C_{4V}
BaTiO_3	2.38	1.80	1
KNbO_3	2.29	1.80	1

Com esse ajuste dos valores de α_0^i é possível levantar a sequência exata das fases ($O_h \longleftrightarrow C_{4V} \longleftrightarrow C_{2V} \longleftrightarrow C_{3V}$). O gráfico obtido é semelhante ao da Fig. 5.4.5. As transições

obtidas são de 1ª ordem com exceção da transição cúbico-tetragonal que é de 2ª ordem. As transições de 1ª ordem concordam com os dados experimentais, mas existe forte suspeita de que a transição cúbico-tetragonal é de 1ª ordem ou então uma transição muito aguda de 2ª ordem (23). CBNZ calculam ainda as mudanças de entropia associadas a cada transição e a polarização espontânea em função da temperatura.

7.3.3 - Equivalência Entre a Energia Interna de Devonshire e a de CBNZ

Observando-se a energia interna de CBNZ, dada pela eq. (7.3.2.15), verifica-se que as variáveis n_i aparecem sempre em diferenças bem definidas, sugerindo a definição das novas variáveis

$$v_1 = n_1 - n_8 \quad (7.3.3.20)$$

$$v_2 = n_2 - n_7 \quad (7.3.3.21)$$

$$v_3 = n_3 - n_6 \quad (7.3.3.22)$$

$$v_4 = n_4 - n_5 \quad (7.3.3.23)$$

Com estas definições a eq. (7.3.2.15) pode ser escrita como:

$$U_{\text{CBNZ}} = -\frac{A}{2} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + v_4^2) + \frac{A}{3} (-v_1 v_2 + v_1 v_3 - v_1 v_4 - v_2 v_3 + v_2 v_4 - v_3 v_4) \quad (7.3.3.24)$$

As novas variáveis v_i ($i = 1, 2, 3, 4$) são proporcionais às polarizações ao longo das diagonais principais da célula cúbica.

Mas para a descrição das polarizações possíveis de uma célula cúbica é necessário e suficiente ter três variáveis proporcionais às polarizações ao longo de três direções linearmente independentes. Para isso, é necessário eliminar uma variável "excedente" da eq. (7.3.3.24). Fazendo-se a mudança de variáveis

$$\mathcal{V}_1 = \frac{1}{2} (P_x + P_z) - \mathcal{V}_4 \quad (7.3.3.25)$$

$$\mathcal{V}_2 = \frac{1}{2} (P_y - P_x) + \mathcal{V}_4 \quad (7.3.3.26)$$

$$\mathcal{V}_3 = \frac{1}{2} (P_z - P_y) - \mathcal{V}_4 \quad (7.3.3.27)$$

$$\mathcal{V}_4 = \mathcal{V}_4 \quad (7.3.3.28)$$

e sendo P_x , P_y e P_z proporcionais à polarização espontânea ao longo dos três eixos principais x , y e z , obtém-se para a energia interna:

$$U_{\text{CBNZ}} = -\frac{1}{6} A (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \quad (7.3.3.29)$$

Comparando a eq. (7.3.3.29) com a eq. (7.3.1.13) constata-se que a energia interna de CBNZ corresponde à parte não dependente da temperatura de χ' . A parte dependente de T da teoria de CBNZ provém da entropia. É importante ressaltar que CBNZ expandiram em série de potências somente a sua energia interna, porém não o fizeram para a sua entropia. Isto permite a obtenção das funções termodinâmicas para qualquer temperatura, o que não é válido na teoria de Devonshire.

7.3.4 - Comparação Entre as Teorias de Devonshire, de CBNZ e do Presente Trabalho

Um aspecto importante da teoria desenvolvida nos Capítulos V e VI é que as energias livres obtidas, eq. (5.2.26) quando não se considera as deformações e eq. (6.1.13), quando as deformações são consideradas, são as mais gerais que se pode ter, coerentes com a escolha das variáveis e do método usado. Não é apresentado aqui o problema da expansão de funções termodinâmicas em série de potências de suas variáveis ($F(P_x, P_y, P_z)$ de Devonshire e $U(n_i)$, $i = 1, \dots, 8$, de CBNZ) como ocorre nas teorias de Devonshire e de CBNZ.

A energia livre de Devonshire, dada pela eq. (7.3.1.13), pode ser facilmente obtida da eq. (5.2.26) expandindo-se também a entropia. Portanto, todos os resultados obtidos por Devonshire podem ser reobtidos pela teoria do Capítulo V com vantagens pois as funções termodinâmicas obtidas a partir da eq. (5.2.26) são válidas para qualquer temperatura.

A energia interna de CBNZ, eq. (7.3.2.15), corresponde ao termo $(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)$ da eq. (5.2.9) (ver sub-seção 7.3.3). Como a entropia de CBNZ e a da eq. (5.2.25) são iguais, verifica-se que a energia interna obtida no Capítulo V contém termos de ordem superior a h^2 que a energia interna de CBNZ não contém, devido a terem eles limitado a expansão de sua energia interna até o termo n_i^2 . Somente estes termos adicionais da energia interna do Capítulo V já permitem obter tanto a sequência $O_h \longrightarrow C_{3v}$ quanto a sequência $O_h \longleftrightarrow C_{4v} \longleftrightarrow C_{2v} \longrightarrow C_{3v}$ dependendo do valor de j_4^0 (ver Capítulo V). Não é

necessário se injetar, nesta teoria, dados experimentais para se obter a sequência correta das fases do BaTiO_3 ou do KNbO_3 . Com a teoria do Capítulo VI, onde se considera as deformações, é certo que se conseguirá obter para as transições $O_h \longleftrightarrow C_{4v}$ tanto transições de 2^a ordem (que é a obtida com a teoria de CBNZ ou a teoria do Capítulo V) quanto transições de 1^a ordem que é provavelmente a do BaTiO_3 . As transições $C_{4v} \longleftrightarrow C_{2v} \longleftrightarrow C_{3v}$ são sempre de 1^a ordem em todas as teorias e na experiência (ver Seção 6.2). Este formalismo apresenta a vantagem de se poder obter a sequência correta das fases do BaTiO_3 dependendo somente dos valores que possam tomar os termos de acoplamento (J's) das variáveis ψ 's e também da possibilidade de se obter a transição $O_h \longleftrightarrow C_{4v}$ de 1^a ordem. Esta teoria, portanto, contém e amplia a teoria de CBNZ.

CONCLUSÃO

Utiliza-se um formalismo que permite, a partir de um modelo simples de ordem-desordem para uma, duas e três dimensões e com um método aproximativo tipo campo molecular, obter sequências de fases, ordens de transição, calor específico, suscetibilidade elétrica, polarização espontânea, calor latente e outras funções termodinâmicas que podem ser ajustadas para uma grande quantidade de cristais diferentes (ver Capítulo VII).

As sequências de fases (de alta para baixa temperatura) e as ordens de transição foram calculadas para uma, duas e três dimensões e são as seguintes:

- Uma Dimensão

a) Modelo ordem-desordem (Capítulo I)

Paraelétrico $\xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Ferroelétrico

b) Modelo ordem-desordem com deformação (Capítulo II)

Paraelétrico $\xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Ferroelétrico

Paraelétrico $\xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Ferroelétrico

- Duas Dimensões

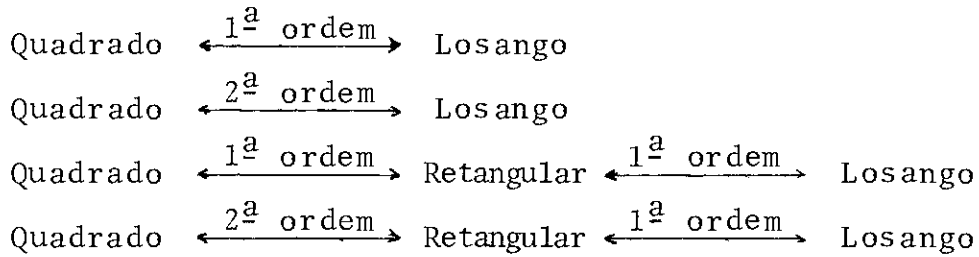
a) Modelo ordem-desordem (Capítulo III)

Quadrado $\xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Losango

Quadrado $\xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Losango

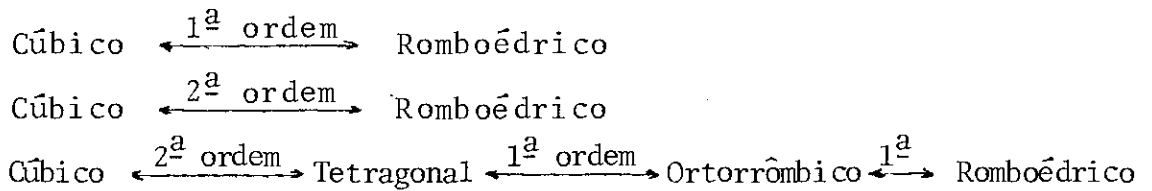
Quadrado $\xleftrightarrow{2^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Retangular $\xleftrightarrow{1^{\text{a}} \text{ ordem}}$ Losango

b) Modelo ordem-desordem com deformações (Capítulo IV)



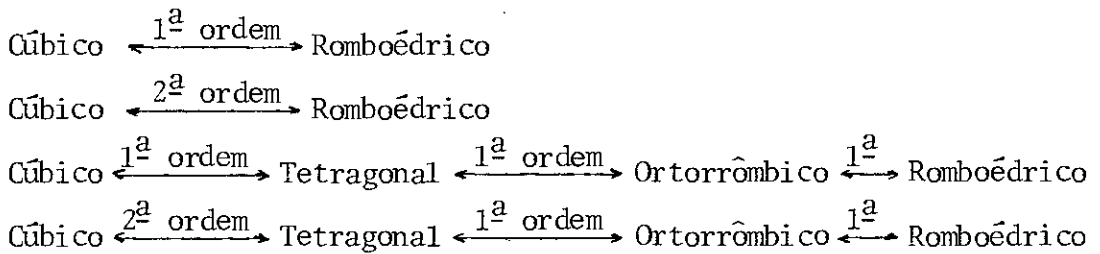
- Três Dimensões

a) Modelo ordem-desordem (Capítulo V)



b) Modelo ordem-desordem com deformações (Capítulo VI)

Não foi calculado mas certamente (ver Seção 6.2) entre as sequências de fases e ordens de transição figuram as seguintes:



Observa-se assim que a introdução das deformações nos presentes modelos de ordem-desordem não permite obter sequências de fases diferentes, mas permite mudar a ordem da primeira transição a partir de altas temperaturas. O modelo em três dimensões com deformações certamente é capaz de fornecer a sequência de fases e as ordens de transição corretas do BaTiO_3 e do

KNbO_3 . Mesmo o modelo sem deformações fornece a sequência correta das fases destes compostos e as ordens de transição corretas, com exceção da transição $O_h \longleftrightarrow C_{4v}$. Faz-se também uma comparação entre a polarização espontânea do PbDPO_4 , obtida por Negrán et al., e a teoria do Capítulo II; o erro obtido é de aproximadamente 10%, bastante inferior ao fornecido pela teoria de Devonshire.

Há desvantagens no modelo provenientes da não consideração das flutuações (fonons), certamente relevantes na maioria dos cristais, e do método utilizado que despreza, em particular, as correlações entre dois íons tipo B (íons sujeitos ao potencial de ordem-desordem) apresentando, conseqüentemente, calor específico nulo para a fase paraelétrica.

Existem várias linhas possíveis para o aperfeiçoamento deste trabalho. Dentre elas destacam-se:

- Elaborar uma "teoria de pequenas deformações" semelhante à que foi feita em duas dimensões (Capítulo IV) para o modelo tri-dimensional (Capítulo VI) e mostrar que é possível se obter a transição de 1^a ordem $O_h \longleftrightarrow C_{4v}$. Calcular o calor específico, suscetibilidade elétrica, polarização espontânea, calor latente e ajustá-los com os dados experimentais do BaTiO_3 e KNbO_3 .
- Introduzir fonons no modelo, verificar e analisar as possíveis alterações dos resultados obtidos.
- Utilizar a Aproximação do Campo de Reação (35) para o modelo tri-dimensional ao invés da Aproximação do Campo Molecular,

utilizada neste trabalho. Com esta nova aproximação, pode-se obter calor específico diferente de zero para a fase paraelétrica, eliminando portanto um dos inconvenientes da presente teoria.

- Fazer um modelo levando-se em consideração as interações também entre segundos vizinhos e obter as suas propriedades termodinâmicas usando-se campo molecular ou campo de reação como métodos aproximativos.
- Fazer um modelo considerando-se interações entre mais de 2 corpos (3 corpos, 4 corpos). Tentar fazer a equivalência entre o modelo de Blinc, Zeks e Kind para o $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ e a teoria dos Capítulos III e IV.
- Tentar uma interpretação microscópica para as constantes de acoplamento que aparecem nos vários Hamiltonianos deste trabalho.
- Lambert e Comes (36) observaram que, para justificar as mudanças de entropia verificadas experimentalmente no KNbO_3 , era necessário supor movimentos em fase de blocos de 10 a 25 células unitárias. A tentativa de levar em consideração essa sugestão seria certamente de interesse.

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. Megaw - "Crystal Structure of Barium Titanium Oxide and Other Double Oxides of the Perovskite Type" - Trans. Faraday Soc. 42II, (1946), 224.
- (2) M.G. Harwood, P. Popper and D.F. Rushman - "Curie Point of Barium Titanate" - Nature, 160, (1947), 59.
- (3) H.F. Kay, H.J. Wellard and P. Vausden - "Atomic Positions and Optical Properties of Barium Titanate" - Nature, 163, (1949), 637.
- (4) W.P. Mason and B.T. Matthias - "Theoretical Model for Explaining the Ferroelectric Effect in Barium Titanate" - Phys. Rev. 74, (1948), 1622.
- (5) J.C. Slater - "The Lorentz Correction in Barium Titanate" - Phys. Rev., 78, (1950), 748.
- (6) W. Cochran - "Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity" - Advanc. Phys., 9, (1960), 387.
- (7) E. Fatuzzo and W.J. Merz - "Ferroelectricity", 1^a edição, North Holland Publ. Co., Amsterdam, (1967), pag. 92 e cap. 4.
- (8) R. Machet - "Calcul des Constantes Diélectriques et de L'Energie de Paroi dans BaTiO₃ et PbTiO₃" - Tese de Doutorado de 3^o Ciclo, Universidade de Dijon, França (1969).
- (9) J. Bouillot - "Établissement d'un Modèle Théorique pour BaTiO₃ et PbTiO₃" - Tese de Doutorado de 3^o Ciclo, Universidade de Dijon, França (1969).
- (10) R. Comes, M. Lambert and A. Guinier - "Structure Disorder in BaTiO₃ and KNbO₃" - Solid State Comm. 6, (1968), 715.

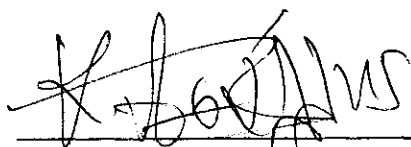
- (11) F. Jona and G. Shirane - "Ferroelectric Crystals", 1^a edição, Pergamon Press, Londres (1962).
- (12) J. Bouilllot, R. Machet and C. Tsallis - "Electrostatic Field in a Slightly Orthorhombic Ionic Crystal - Application to the Calculation of Tetragonal BaTiO₃ and PbTiO₃ Birefringence" - Phys. Stat. Solidi B, 38, (1970), 313.
- (13) C. Tsallis, R. Machet and J. Bouilllot - "Electrostatic Field in Pseudo-Cubic Ionic Structure. Application to all BaTiO₃ Structure-Type" - J.Physique, 32, (1971), 171.
- (14) J. Bouilllot - "Contribution a L'Étude Théorique des Propriétés Diélectriques et Optiques des Perovskites dans Leurs 4 Phases a l'Aide d'un Shell Model" - Tese de Doutorado de Estado, Universidade de Dijon, França (1977).
- (15) M. Gnininvi - "La Dynamique de Réseau Cristallin dans le Modele Pseudo-Ionique. Application a BaTiO₃ et KNbO₃" - Tese de Doutorado de Estado, Universidade de Dijon, França (1977).
- (16) R. Blinc and B. Zeks - "Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics", 1^a edição, North Holland Publ. Co., Amsterdam, (1974), caps. 4 e 5.
- (17) P.G. De Gennes, Solid State Comm., 1, (1963), 132.
- (18) R. Blinc - "Theory of Condensed Matter" - International Atomic Energy Agency, Viena (1968).
- (19) C. Tsallis - "Dynamics of KH₂PO₄ Type Ferroelectric Phase Transitions" - J. Physique, 33, (1972), 1121.
- (20) A.F. Devonshire - "Theory of Barium Titanate - Part I" - Phil. Mag. 40, (1949), 1040.
- (21) A.F. Devonshire - "Theory of Barium Titanate - Part II" - Phil. Mag. 42, (1951), 1065.
- (22) A.F. Devonshire - "Theory of Ferroelectrics" - Advan.Phys., 3, (1954), 85.

- (23) A.S. Chaves, F.C.S. Barreto, R.A. Nogueira and B. Zeks - "Thermodynamics of an Eight-Site Order-Disorder Model for Ferroelectrics" - Phys. Rev. B13, (1976), 207.
- (24) R.P. Feynman - "Statistical Mechanics: A Set of Lectures" - 3^a edição, W.A. Benjamin, Inc. (1972), pag. 67.
- (25) E. Ising - "A Contribution to the Theory of Ferromagnetism" - Z. Phys., 31, (1925), 253.
- (26) K. Huang - "Statistical Mechanics" - 1^a edição, John Wiley & Sons, Inc., (1963), Cap. 16.
- (27) L. Landau et E. Lifchitz - "Physique Statistique" - 2^a edição, Éditions MIR, Moscou, (1967), Cap. 14.
- (28) A. Herpin - "Théorie du Magnetisme" - 1^a edição, Presses Universitaires de France, Paris, (1968), pag. 356.
- (29) T.J. Negran, A.M. Glass, C.S. Brickenkamp, R.D. Rosenstein, R.K. Osterheld and R. Susott - "Ferroelectricity in Lead Monohydrogen Phosphate, PbHPO_4 , and the Deuterated form, PbDPO_4 " - Ferroelectrics, 6, (1973), 1.
- (30) S.R. Salinas and J.F. Nagle - "Theory of the Phase Transitions in the Layered Hydrogen-Bonded $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystal" - Phys. Rev. B 9, (1974), 4920.
- (31) H. Arend, R. Hofman and F. Waldner - "New Phase Transitions in $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ " - Solid State Comm., 13, (1973), 1629.
- (32) J. Seliger, R. Blinc, H. Arend and R. Kind - "Proton - ^{14}N Double Resonance Study of the Structural Phase Transitions in the Perovskite Type Layer Compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ " - Z. Physik B 25, (1976), 189.
- (33) R. Blinc, M. Burgar, B. Logar, J. Seliger, J. Slak and V. Rutar - "Proton NMR Study of the Structural Phase Transitions in Perovskite Layer Compounds: $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$

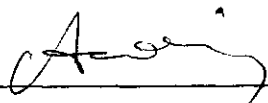
and $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3)\text{CdCl}_4$ " - Journal of Chem. Phys., 66 ,
(1977), 278.

- (34) R. Blinc, B. Zeks and R. Kind - "Model of Structural Phase Transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ Type Compounds" - Preprint.
- (35) C. Scherer and I. Aveline - "Reaction Field Approximation for Heisenberg Paramagnets and the Magnetic Specific Heat" - Phys. Stat. Solidi (b), 75, (1976), 465.
- (36) M. Lambert and R. Comes - "The Chain Structure and Phase Transition of BaTiO_3 and KNbO_3 " - Solid State Comm., 7 , (1969), 305.

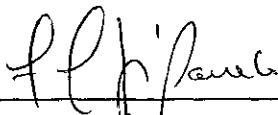
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Constantino Tsallis - Presidente



Antonio Cesar Olinto



Francisco César de Sá Barreto

Rio de Janeiro, 21 de novembro de 1978