



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

**TEORIAS DE *LANDAU* E DA PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA APLICADA À
MATERIAIS MAGNETODIELÉTRICOS**

FORTALEZA

2019

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

TEORIAS DE *LANDAU* E DA PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA APLICADA À
MATERIAIS MAGNETODIELÉTRICOS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo
Paschoal.

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S653t Soares, Cássio César Silva.
Teorias de Landau e da perturbação termodinâmica aplicada à materiais magnetodielétricos / Cássio César Silva Soares. – 2019.
41 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal.

1. Magnetoelétrico. 2. Multiferróico. 3. Landau. 4. Termodinâmica. I. Título.

CDD 530

CÁSSIO CÉSAR SILVA SOARES

TEORIAS DE *LANDAU* E DA PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA APLICADA À
MATERIAIS MAGNETODIELÉTRICOS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Aprovada em 29/11/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Saulo Davi Soares e Reis
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus queridos pais e à todas as pessoas
que amo e formaram o ser que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à todas as pessoas da minha família e em especial aos meus pais Fernando e Vinólia pela criação maravilhosa e ensinamentos de vida que me deram, de modo que construíram o ser humano que sou hoje, e por sempre acreditarem e me incentivarem nas decisões que tomo.

Em seguida, gostaria de agradecer meu orientador Carlos William, por durante quase toda minha graduação ter confiado em mim como seu orientando e me dado a oportunidade de aprender ensinamentos dos quais nunca esquecerei e serei eternamente grato. Gostaria também de agradecer alguns outros mestres como Saulo, Rosa, Carmona, Paschoal, Odair, Ramos e Milton que, durante minha vida acadêmica até então, compartilharam comigo não só conhecimentos, mas também lições de vida, mesmo que indiretamente, das quais nunca esquecerei.

Por fim, gostaria de agradecer à incrível quantidade de pessoas incríveis que pude conhecer ao longo da minha graduação e que tiveram impacto essencial na minha formação estudantil, profissional e pessoal: aos meus companheiros de laboratório Wiliam e Jessé, pelas várias risadas e momentos únicos no local de trabalho; aos meus amigos Brehmer, Germano e Igor, pelas boas lembranças jogando cartas no começo do curso e pela amizade incrível; aos grandes Afonso e Victor, pelos momentos de descontração e motivação dentro e fora da universidade; à Rute, por todo o amor e incentivo em todas as minhas conquistas, até mesmos nas menores; e a todas as outras pessoas tão importantes quanto, em especial Bárbara, Mateus, Junior, Pedro e Eduardo.

“Se dedique àquilo que mais lhe interessa
da maneira mais indisciplinada,
irreverente e original possível.”

Richard P. Feynman

RESUMO

A possibilidade do uso das propriedades dos materiais multiferróicos para aplicações tecnológicas são extensas. Entre eles destacam-se aqueles em que há uma forte ligação entre as propriedades elétricas e magnéticas, os chamados magnetoelétricos, em que a polarização de um material deste tipo pode ser modificada pela aplicação de campo magnético, bem como a magnetização vem a ter influência de um campo elétrico. Para estudar a interação dita linear do efeito magnetoelétrico, além de vários experimentos de medidas, o desenvolvimento de uma teoria para explicar tal acoplamento presente nestes materiais também é de grande valia. Neste trabalho foi desenvolvido um pequeno estudo sobre materiais multiferróicos magnetoelétricos, em que foram utilizadas as teorias da perturbação termodinâmica e a de *Landau* sobre um sistema de fase única que possui o efeito magnetoelétrico e, como aplicação, foi calculado um limite superior para os elementos do tensor do respectivo efeito em materiais magnetodielétricos em cada teoria, em que foi observado que o limite mais restritivo encontrado depende diretamente das susceptibilidades elétrica e magnética do meio magnetoelétrico, indicando, apesar de não definitivamente por haver materiais que falham no resultado desenvolvido, que as substâncias com maiores chances de virem a apresentar um forte acoplamento da natureza estudada vêm a ser aquelas que são, ao mesmo tempo, ferroelétricas e ferromagnéticas.

Palavras-chave: Magnetoelétrico. Multiferróico. Landau. Termodinâmica.

ABSTRACT

The possibility of using the properties of multiferroic materials for technological applications is extensive. Among them stand out those in which there is a strong connection between the electrical and magnetic properties, the so-called magnetoelectric ones, in which the polarization of such a material can be modified by the application of magnetic field, as well as the magnetization has influence of an external electric field. To study the part of linear interaction from the magnetoelectric effect, besides several measurement experiments, the development of a theory to explain such coupling present in these materials is also of great value. In this work a small study on magnetoelectric multiferroic materials was developed, using the thermodynamic perturbation theory and the *Landau* theory of a single phase system that has the magnetoelectric effect and, as an application of the theories, calculations were made to deduce an upper bound for the tensor elements of the respective effect in magnetodielectric materials, where it was observed that the most restrictive limit depends directly on the electrical and magnetic susceptibilities of the magnetoelectric medium, inducing, although not definitively because there are materials that fail in the developed result, that the substances with higher probabilities of showing a strong coupling of the studios nature are those that are both ferroelectric and ferromagnetic.

Keywords: Magnetoelectric. Multiferroic. Landau. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Exemplo de mecanismo geométrico que acontece no YMnO_3 , em que a rotação do bloco de MnO_5 com o Mn no centro aproxima os átomos de Oxigênio e Ítrio, gerando uma polarização. 15
- Figura 2 – Exemplos de três mecanismos que promovem a ferroeletricidade. (a) Multi-ferroicidade *lone pair* do BiFeO_3 , em que os pares isolados do íon de Bi^{3+} (nuvem vermelha no centro da figura) se deslocam no sentido do octaedro de Óxido de Ferro FeO_6 gerando a polarização **P**. (b) Padrão do ordenamento de carga presente no LuFe_2O_4 , com camadas alternadas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . (c) Exemplos de mecanismos guiados por *spin*: Interação DM inversa presente em Manganitas de terra-rara (R) RMnO_3 (painel do topo); *exchange striction* presente no Óxido de Manganês com Cobalto e Cálcio $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$; ferroeletricidade guiada por *spin* que ocorre pela hibridização dos orbitas 2p e 3d na direção da ligação entre eles presentes em Delafossitas como CuFeO_2 16
- Figura 3 – Curva de histerese da polarização em um filme fino de BiFeO_3 de $\approx 9 \mu\text{cm}^2$ de área dopado com Lantânio pela voltagem aplicada (10 Khz de frequência) nas superfícies juntamente com a aplicação de campo magnético. (a) Observa-se que a polarização cresce com o campo até por volta de 40 Oe, e depois (b) decresce com o mesmo, mostrando um claro acoplamento entre o campo magnético e a polarização. 18
- Figura 4 – Acoplamento magnetoelétrico em uma amostra de TbMnO_3 . (a) Medida da variação da constante dielétrica em função do campo magnético e da temperatura para o eixo c e (b) eixo a da amostra, que mostraram mudanças bruscas em valores específicos do campo. (c) Polarização do TbMnO_3 em função do campo magnético e temperatura para o eixo c e (d) eixo a do manganito, que apresentaram mudanças consideráveis para os mesmo valores do campo magnético nos quais foram medidos os picos nos gráficos das respectivas constantes dielétricas. 19
- Figura 5 – Relação entre a energia livre por unidade de volume \mathcal{F} e a polarização P para um ferroelétrico uniaxial segundo a utilização da teoria de Landau. 32
- Figura 6 – Relação contínua entre a polarização do estado estável P_0 com a temperatura, como esperado por uma transição de fase de segunda ordem. 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes de acoplamento magnetoelétrico medidos para vários materiais de fase única (no Sistema Internacional de Unidades, SI)	28
Tabela 2 – Parâmetros de ordem em diferentes transições de fase	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	DEFINIÇÃO DOS MATERIAS MULTIFERRÓICOS	14
2.1	Mecanismos que geram multiferroicidade	14
2.2	Materiais magnetoelétricos	16
3	TEORIA DA PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA	20
3.1	Aplicação da teoria de perturbação termodinâmica à magnetodielétricos para o cálculo de um limite superior dos elementos do tensor de acoplamento magnetodielétrico linear	23
3.2	Discussão dos resultados teóricos	27
4	A TEORIA DE <i>LANDAU</i>	29
4.1	Exemplo simples da aplicação da teoria de <i>Landau</i> para uma transição de fase de segunda ordem em um ferroelétrico uniaxial	30
4.2	Teoria de <i>Landau</i> aplicada à materiais magnetodielétricos	33
4.2.1	Descrição da forma funcional da energia livre de <i>Landau</i>	33
4.2.2	Utilização da teoria de <i>Landau</i> para o cálculo de um limite superior para o coeficiente magnetodielétrico	36
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
	APÊNDICE A - HAMILTONIANO DE UM ELÉTRON SUJEITO À CAMPOS ELÉTRICO E MAGNÉTICO	38
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Eletricidade e magnetismo são dois fenômenos físicos que revolucionaram toda a civilização humana, sobretudo no aspecto das aplicações tecnológicas, e que foram combinadas em uma só com o eletromagnetismo no século 19 através das equações de Maxwell, sendo este assunto amplamente tratado em livros e textos acadêmicos. Até hoje, é indispensável o valor científico que estes dois fenômenos têm na comunidade científica. Apesar de caminharem juntos, eletricidade e magnetismo em sólidos costumam ser mais tratados separadamente pois as propriedades magnéticas se originam dos graus de liberdade de *spin* no sólido, enquanto a eletricidade advém usualmente dos graus de liberdade de carga [1].

A orientação uniforme e espontânea dos momentos magnéticos moleculares ou atômicos que formam um material ferromagnético, comumente chamado ímã, vem sendo explorada há mais de 2.500 anos. Em meados do século passado, foi descoberto que a ordenação dos momentos de dipolo elétrico também podia ocorrer, gerando o fenômeno chamado ferroeletricidade [2]. Tentativas foram feitas para juntar estes dois efeitos em uma só fase de um material, criando assim o então chamado material multiferróico, em que aplicações mais interessantes destes tipos de compostos baseiam-se nos dispositivos de armazenamento e transferência de dados para melhoramento da eficiência e rapidez de aparelhos eletrônicos mais avançados [3].

Dentre os multiferróicos, há casos bastante interessantes onde ocorre o acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas, isto é, uma pode ser modificada por intermédio direto ou não da outra. Os materiais com este atributo são chamados de magnetoelétricos, e sua primeira previsão teórica da possibilidade de haver tal combinação deu-se por *Landau e Lifshitz* em 1960 [4]. Nestes tipos de materiais há uma contribuição linear de acoplamento entre a magnetização e o campo elétrico, assim como a polarização e o campo magnético, regidos por um coeficiente chamado magnetoelétrico linear. A compreensão e análise do efeito ocorrido nestes tipos de materiais, denominado efeito magnetoelétrico, pode ser feita através de algumas ferramentas, entre as quais no âmbito teórico se encontra a utilização da teoria de *Landau* para estudo das propriedades de um multiferróico [5].

O trabalho aqui apresentado tem como foco o estudo sobre o efeito magnetoelétrico, em especial em dielétricos, sob a visão de duas teorias: a da perturbação termodinâmica para a energia livre de *Helmholtz* de um material magnetodielétrico (magnetoelétrico em dielétricos) e a teoria de *Landau* para o mesmo material. Como aplicação destas teorias, teve-se como rumo um cálculo para o limite superior para o tensor correspondente ao efeito magnetodielétrico linear com os mecanismos teóricos citados. Deste modo, esta monografia foi organizada da seguinte maneira: o capítulo 2 tem como meta a fundamentação sobre materiais multiferróicos

e magnetoelétricos, afim de estabelecer as definições básicas que regem seus conceitos e assim motivar suas funcionalidades. O capítulo 3 discorre sobre a teoria da perturbação termodinâmica e sua aplicação para a obtenção do limite superior do efeito magnetodielétrico linear. Em seguida, o capítulo 4 é desenvolvido para apresentar a teoria de *Landau* e como ela é aplicada à materiais magnetodielétricos, resultando também, com o auxílio da teoria anterior, no encontro de um (outro) limite superior para o efeito já mencionado, sendo discutido e trabalhado cada resultado no final dos capítulos 3 e 4. Por fim, o capítulo 5 é destinado para as considerações finais.

2 DEFINIÇÃO DOS MATERIAS MULTIFERRÓICOS

Materiais multiferróicos são uma classe especial de compostos do estado sólido na qual pelo menos duas fases de estados ferróicos ordenados como magnético (ferromagneticidade, por exemplo), elétrico (ferroeletricidade) ou piezoelástico (ferroelasticidade) coexistem [6]. Apesar de uma baixa no interesse sobre pesquisa em multiferróicos por volta da década de 70, duas realizações experimentais reanimaram os estudos sobre tais materiais que foram divulgadas na publicação de dois artigos seminais em 2003 sobre o cristal multiferróico Manganito de Tércio, $TbMnO_3$, em que foi descoberto que nele o magnetismo causava e ferroeletricidade, e sobre a Ferrita de Bismuto $BiFeO_3$, multiferróico mais popular, em que foi produzido filmes finos que mostraram propriedades multiferróicas muito mais fortes do que o mesmo material em escala maiores [7, 8].

A partir da proposta feita por *Khomskii*, existem dois tipos de multiferróicos: tipo-I e tipo-II [9]. Os multiferróicos tipo-I consistem daqueles em que a ferroeletricidade e o magnetismo têm diferentes fontes e o acoplamento entre eles, geralmente, não é forte. Nestes materiais, a ferroeletricidade aparece tipicamente em temperaturas mais altas do que as dos efeitos magnéticos, e a polarização espontânea é geralmente alta, como é o caso do $BiFeO_3$ e da peroviskita de Manganato de Ítro $YMnO_3$ [9]. Os multiferróicos tipo-II são aqueles onde a ferroeletricidade é gerada em um ordenamento magnético específico e são algumas vezes chamados de multiferróicos guiados por magnetismo (*magnetism-driven*) [10]. Logo, o foco desta classificação tem como base o mecanismo gerador de multiferroicidade do composto multiferróico.

2.1 Mecanismos que geram multiferroicidade

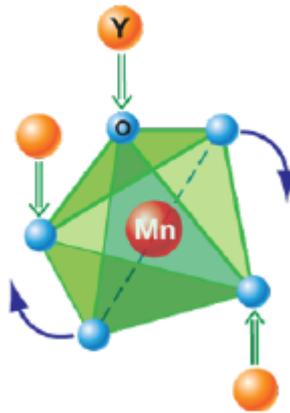
A origem microscópica do magnetismo é basicamente a mesma para todos os materiais magnéticos: é devida a presença de elétrons localizados, a maioria nos orbitais d e f semi-preenchidos, que têm momentos magnéticos orbitais ou de *spin* consequentemente também localizados, em que as interações de troca entre os mesmos levam à ordens magnéticas. Por outro lado, a ferroeletricidade pode ter quatro origens microscópicas: efeitos geométricos, pares eletrônicos isolados, ordenamento de cargas e efeitos magnéticos provenientes de interações entre *spins*. [9].

O efeito geométrico reside em uma situação que, devido à geometria e ao espaço entre os átomos e/ou moléculas de um material, pode haver situações em que os mesmos necessitem se deslocar para causar mudanças estruturais internas a fim de obter mais estabilidade,

causando mudanças iônicas que podem vir a acarretar o surgimento de uma polarização. É este mecanismo que dá origem à ferroeletricidade do YMnO_3 , onde ocorre a inclinação do

bloco composto de cinco Oxigênios e um Manganês (MnO_5) para prover para preencher um pouco do espaço vazio entre os átomos no material, e como resultado, os íons de Oxigênio se movem para posições mais próximos dos íons de Ítrio, como na Figura 1 [3, 11].

Figura 1 – Exemplo de mecanismo geométrico que acontece no YMnO_3 , em que a rotação do bloco de MnO_5 com o Mn no centro aproxima os átomos de Oxigênio e Ítrio, gerando uma polarização.



Fonte: Adaptada da referência [9].

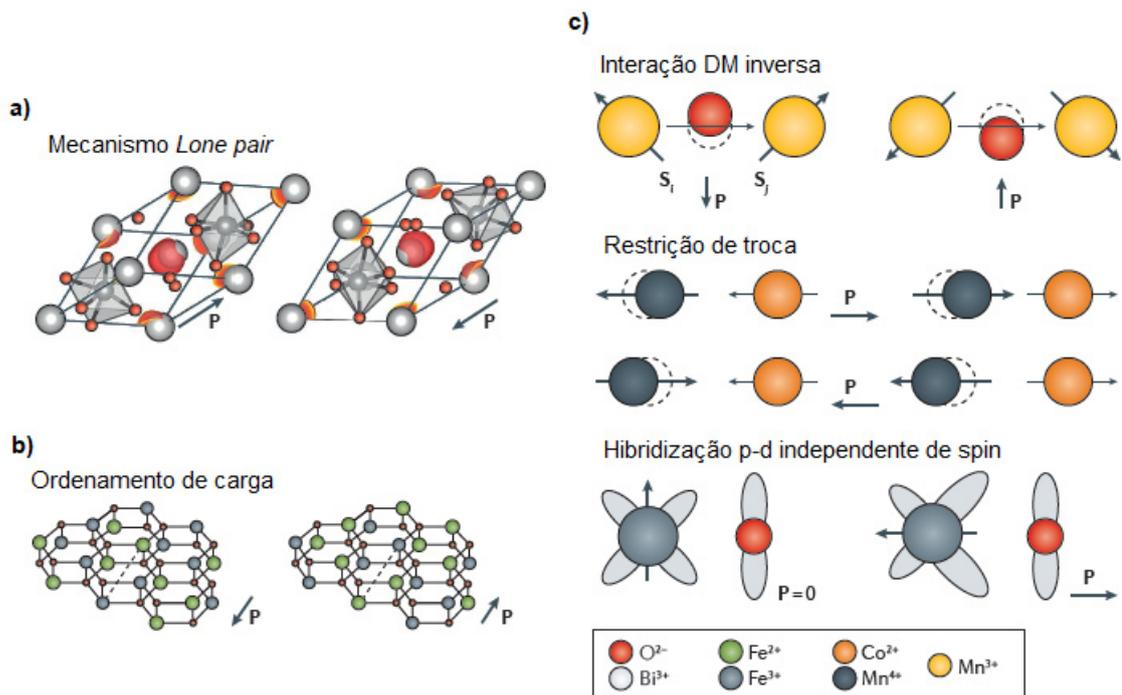
O mecanismo de pares isolados (*lone pairs*) ocorre em alguns materiais devido aos elétrons na camada de valência fracamente ligados a um íon se distribuírem de maneira não isotrópica em torno deste, formando um momento de dipolo local e, conseqüentemente, uma polarização. Este fenômeno é o que dá origem à ferroeletricidade do BiFeO_3 . Neste material, um par de elétrons de valência do íon de bismuto Bi^{3+} no orbital 6s não está envolvido na hibridização sp e conseqüentemente acaba criando um momento de dipolo, resultando em uma polarização espontânea à temperatura ambiente (abaixo da sua temperatura de Curie $T_C \approx 1103$ K) [3, 12].

Quando os elétrons na camada de valência de um material se organizam de maneira não uniforme de modo a formar um desbalanceamento periódico de carga e, portanto, polarizações, diz-se que a ferroeletricidade foi induzida por ordenamento de cargas. É o que ocorre com os átomos de Ferro do Óxido Ferríco de Lutécio, LuFe_2O_4 , que podem formar uma rede com uma sequência alternada dos íons de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} [3, 13].

A interação dos *spins* das partículas do material podem causar assimetrias nas posições das cargas da configuração do sistema formado pelo material, levando à formação de dipolos. Estes materiais são também chamados de ferroelétricos impróprios. Há 3 modos que tal mecanismo ocorre. Os dois primeiros são as interações inversas de *Dzyaloshinskii–Moriya* (DM) e as estrições de troca (*exchange striction*) do tipo *Heisenberg*, em que as operações

dos produtos de *spin* antissimétrico e simétrico, respectivamente, criam um desbalanceamento de carga para satisfazer as simetrias e antissimetrias dos produtos em cada caso, como ocorre em Manganitas de terra-rara (R) do tipo RMnO_3 (DM) [14] e no Óxido de Manganês com Cobalto de Cálcio $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [15]. A última a ser comentada é a dependência do *spin* nas hibridizações dos orbitais p e d, que levam à uma polarização espontânea ao longo da direção de hibridização, como acontece em algumas Delafossitas [16]. A Figura 2 sumariza os 3 últimos mecanismos de multiferroicidade comentados [3, 17, 18, 19].

Figura 2 – Exemplos de três mecanismos que promovem a ferroeletricidade. (a) Multiferroicidade *lone pair* do BiFeO_3 , em que os pares isolados do íon de Bi^{3+} (nuvem vermelha no centro da figura) se deslocam no sentido do octaedro de Óxido de Ferro FeO_6 gerando a polarização \mathbf{P} . (b) Padrão do ordenamento de carga presente no LuFe_2O_4 , com camadas alternadas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . (c) Exemplos de mecanismos guiados por *spin*: Interação DM inversa presente em Manganitas de terra-rara (R) RMnO_3 (painel do topo); *exchange striction* presente no Óxido de Manganês com Cobalto e Cálcio $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$; ferroeletricidade guiada por *spin* que ocorre pela hibridização dos orbitais 2p e 3d na direção da ligação entre eles presentes em Delafossitas como CuFeO_2 .



Fonte: Adaptada da referência [3].

2.2 Materiais magnetoelétricos

A interação entre as propriedades elétricas e magnéticas dentro de um sólido, como o forte acoplamento presente nos multiferróicos tipo-II, deu origem à um novo ramo para a Física da Matéria Condensada: a magnetoelasticidade. O primeiro exemplo de um efeito magnetoelétrico, termo denominado por *Debye* [20], foi observado por *Röntgen* em 1888 em um

dielétrico que foi magnetizado ao mover-se em um campo elétrico, mostrando que um material não precisa nem mesmo ser magnético para que a interação magnética-elétrica ocorra [21]. Em 1959, *Dzyaloshinskii* derivou teoricamente o acoplamento magnetoelétrico para o Óxido de Cromo (III) [22], comprovado experimentalmente meses depois por *Astrov* [23]. Além de materiais que apresentam um acoplamento magnetoelétrico intrínseco, há também heteroestruturas que podem ser desenvolvidas para obtenção de respostas magnéticas devido à estímulos elétricos e vice-versa [24].

Materiais multiferróicos magnetoelétricos apresentam uma propriedade única de que, quando submetidos a um campo magnético externo, suas polarizações são modificadas. Do mesmo modo, quando sujeitos a campo elétrico externo, a magnetização destes materiais pode ser modificada. O efeito magnetoelétrico em multiferróicos pode então ser induzido tanto elétrica quanto magneticamente. A resposta linear entre os campos aplicados e as propriedades modificadas são determinadas pelos coeficientes magnetoelétricos lineares α_e e α_m , que dependem de qual é a fonte manifestante da interação, e tal efeito é mais conhecido como efeito magnetoelétrico linear [6]. Quando este efeito aparece em materiais dielétricos, o mesmo é denominado como magnetodielétrico. A vasta maioria dos estudos sobre efeito magnetoelétrico se concentra na resposta linear, omitindo até o termo “linear” quando abordado o assunto [25]. Matematicamente, os coeficientes em questão são dados como

$$\alpha_m = \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right), \quad \alpha_e = \left(\frac{\partial M}{\partial E} \right), \quad (2.1)$$

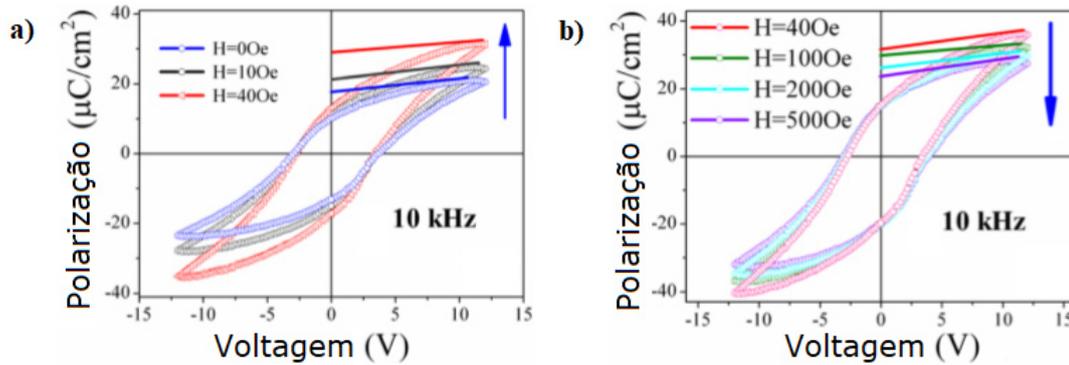
em que os termos P , M , H e E são, respectivamente, a polarização do material, magnetização do mesmo e os campos magnético e elétrico externo. *Vopson et al.* listou uma gama de exemplos de como tal coeficiente pode ser medido, dependendo do mecanismo pela qual a magnetoeletricidade é gerada, até mesmo em efeitos não lineares [26].

As aplicações proporcionadas pelo efeito magnetoelétrico são diversas: dispositivos com finalidade de modular amplitudes, polarizações e fases de ondas óticas, dispositivos para armazenamento de dados baseados na interação entre voltagem e magnetização do material, diodos óticos, geração de ondas de *spin*, amplificadores e conversores de frequências, entre outros. Uma das grandes vantagens do uso de magnetoelétricos nestes exemplos é a economia de energia utilizada para certas funções em relação à materiais que não apresentam o acoplamento em questão [25].

Particularmente, o BiFeO_3 tem uma alta resposta magnetoelétrica [27], fazendo com que compostos envolvendo este material tenham grandes chances de se obter efeitos desejáveis, como mostrou *Pan et al.* ao realizar medidas do acoplamento magnetoelétrico em filmes finos de BiFeO_3 dopados com Lantânio, mostrando o comportamento da polarização do composto

com a aplicação de campo magnético [28], como ilustrado na Figura 3.

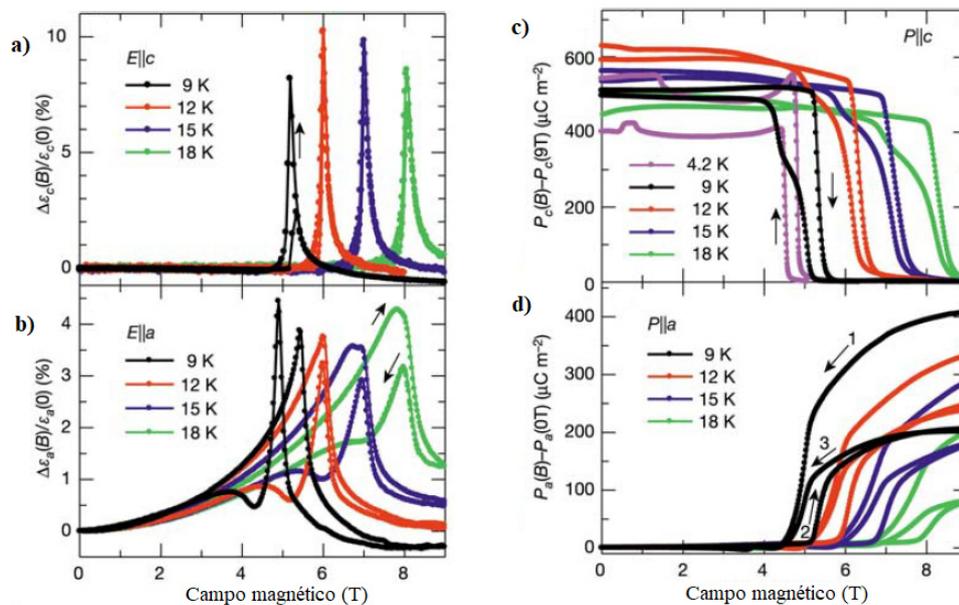
Figura 3 – Curva de histerese da polarização em um filme fino de BiFeO₃ de $\approx 9 \mu\text{cm}^2$ de área dopado com Lantânio pela voltagem aplicada (10 KHz de frequência) nas superfícies juntamente com a aplicação de campo magnético. (a) Observa-se que a polarização cresce com o campo até por volta de 40 Oe, e depois (b) decresce com o mesmo, mostrando um claro acoplamento entre o campo magnético e a polarização.



Fonte: Adaptada da referência [28].

O TbMnO₃ também é um dos exemplos de material que apresenta um acoplamento magnetoelétrico claro, como mostrou *Kimura et al.* [29] ao medir o comportamento da variação da constante dielétrica $\epsilon = \epsilon(B)$ em função do campo magnético B e da temperatura ($\Delta\epsilon(B) = \epsilon(B) - \epsilon(0)$) bem como a variação da polarização $P = P(B)$ para os eixos a e b de um cristal de TbMnO₃, em que ficou claro a dependência do campo magnético nas propriedades elétricas da Manganita de terra rara em questão, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Acoplamento magnetoelétrico em uma amostra de TbMnO_3 . (a) Medida da variação da constante dielétrica em função do campo magnético e da temperatura para o eixo c e (b) eixo a da amostra, que mostraram mudanças bruscas em valores específicos do campo. (c) Polarização do TbMnO_3 em função do campo magnético e temperatura para o eixo c e (d) eixo a do maganito, que apresentaram mudanças consideráveis para os mesmo valores do campo magnético nos quais foram medidos os picos nos gráficos das respectivas constantes dielétricas.



Fonte: Adaptada da referência [29].

3 TEORIA DA PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA

Na Física Estatística, o *ensemble* canônico é utilizado quando tem-se um sistema em que não variam o volume e o número de componentes, mas é permitido trocar energia em forma de calor com um reservatório de dimensões muito maiores que o sistema de interesse, de modo que a temperatura T dos dois permanece fixa. O encontro das quantidades termodinâmicas de interesse dá-se pelo cálculo da energia livre de *Helmholtz* F . Esta por sua vez é obtida encontrando-se a função de partição Z associada ao sistema. Sendo $E(q, p)$ a energia do sistema em função das coordenadas generalizadas de posição q dos componentes do sistema e seus momentos canonicamente conjugados p , a função de partição para o caso clássico é dada por [30]:

$$Z = \int e^{-\beta E(q,p)} dq dp, \quad (3.1)$$

em que a integral é efetuada sobre todo o espaço de fase sobre as energias permitidas e

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.2)$$

onde k_B é a constante de *Boltzmann*. Para o caso quântico, a função de partição é escrita de modo geral:

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}, \quad (3.3)$$

sendo $\Omega(E)$ o número de microestados acessíveis do sistema com energia E e a soma é realizada sobre todos os valores possíveis de energia. A energia livre de *Helmholtz* em ambos os casos é dada por:

$$F = -\frac{\ln(Z)}{\beta}. \quad (3.4)$$

A $E(q, p)$ pode conter termos relativamente pequenos, de modo que possam ser tratados como perturbações no sistema. Tais termos podem ser, como exemplo, energias potenciais das partículas advindas de campos externos. Nesses casos, assim como na mecânica quântica há uma teoria perturbativa para o tratamento de perturbações do Hamiltoniano, uma teoria de perturbação termodinâmica pode ser utilizada para o cálculo de quantidades termodinâmicas [31].

Seja $V(q, p)$ a perturbação pequena na energia $E_0(q, p)$ do sistema correspondente

aos termos pequenos, de modo que a energia total $E(q, p)$ seja:

$$E(q, p) = E_0(q, p) + V(q, p). \quad (3.5)$$

Assim, tratando o caso clássico, utilizando a função de partição correspondente e assumindo uma expansão em série de Taylor até segunda ordem do termo $-\beta V$, tem-se que (omitindo a dependência das variáveis):

$$e^{-F\beta} = \int e^{-\beta E_0} e^{-\beta V} dqdp \cong \int e^{-\beta E_0} \left(1 - \beta V + \frac{(\beta V)^2}{2} \right) dqdp. \quad (3.6)$$

Chamando $Q = Q(V)$ a última integral da equação anterior e expandindo $\ln(Q)$ para preservar apenas termos de até ordem 2 em V , tem-se:

$$\ln Q \cong (\ln Q)_{V=0} + V \left(\frac{d \ln Q}{dV} \right)_{V=0} + \frac{V^2}{2} \left(\frac{d^2 \ln Q}{dV^2} \right)_{V=0}, \quad (3.7)$$

em que

$$\frac{d \ln Q}{dV} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dV} \quad \text{e} \quad \frac{d^2 \ln Q}{dV^2} = \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{dV^2} - \left(\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dV} \right)^2. \quad (3.8)$$

Portanto, pode-se escrever $F \cong -\frac{\ln Q}{\beta}$ como:

$$F \cong F_0 + \int \left(V - \frac{V^2}{2k_B T} \right) e^{\frac{F_0 - E_0}{k_B T}} dqdp + \frac{1}{2k_B T} \left(\int V e^{\frac{F_0 - E_0}{k_B T}} dqdp \right)^2, \quad (3.9)$$

onde

$$e^{-\beta F_0} = Q(0) = \int e^{-\beta E_0} dqdp. \quad (3.10)$$

Os cálculos correspondentes para o caso quântico levam em conta, como esperado, as correções até segunda ordem dos autovalores de energia do operador Hamiltoniano \mathcal{H}_0 sujeita à uma perturbação V . Considerando o caso não degenerado pela simplicidade [32], as energias E_n do Hamiltoniano total $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V$ dadas pela teoria de perturbação na mecânica quântica são tais que [33]:

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (3.11)$$

onde $E_n^{(0)}$ são as energias não perturbadas, $V_{nn} = \langle n | V | n \rangle$ é o valor esperado de V no autoestado $|n\rangle$ de \mathcal{H}_0 e $V_{nm} = \langle n | V | m \rangle$. Tomando como $x_n = E_n - E_n^{(0)}$ na equação (3.11) e considerando uma perturbação muito pequena (como feito até aqui), a função de partição na

caso em questão pode ser reescrita analogamente como feito para o caso clássico:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \cong \sum_n e^{-\beta E_n^{(0)}} \left(1 - \beta x_n + \frac{(\beta x_n)^2}{2} \right) \quad (3.12)$$

Chamado $Q = Q(\vec{x})$ ($\vec{x} = (x_1, x_2, \dots)$ para todos os autoestados não perturbados) a última somatório do lado direito da equação anterior, tem-se que, expandindo $\ln Q$ em série de Taylor em torno de $x_n = 0$ para todo n até termos de ordem 2 em x_n , tem-se:

$$\ln Q \cong (\ln Q)_{\vec{x}=\vec{0}} + \sum_n x_n \left(\frac{d \ln Q}{dx_n} \right)_{x_n=0} + \sum_n \frac{x_n^2}{2} \left(\frac{d^2 \ln Q}{dx_n^2} \right)_{x_n=0}, \quad (3.13)$$

em que:

$$\frac{d \ln Q}{dx_n} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx_n} \quad \text{e} \quad \frac{d^2 \ln Q}{dx_n^2} = \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{dx_n^2} - \left(\frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx_n} \right)^2. \quad (3.14)$$

Assim, novamente pode-se reescrever a energia livre de *Helmholtz* como $F \cong -\frac{\ln Q}{\beta}$ e, desprezando termos de potências maiores que 2 em V_{nm} , $\forall n, m$, obtém-se:

$$F \cong F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2k_B T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2k_B T} \left(\sum_n V_{nn} w_n \right)^2, \quad (3.15)$$

onde

$$w_n = e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{k_B T}} \quad (3.16)$$

é chamada de distribuição de *Gibbs* não perturbada e

$$e^{-\beta F_0} = \sum_n e^{-\beta E_n^{(0)}}. \quad (3.17)$$

O valor $\sum_n V_{nn} w_n$ é igual à média de V tanto sobre os autoestados do Hamiltoniano não perturbado, quanto sobre a distribuição de *Gibbs*, e pode ser denotada como $\langle V_{nn} \rangle$. Notando que $\langle (V_{nn} - \langle V_{nn} \rangle)^2 \rangle = \langle V_{nn}^2 \rangle - \langle V_{nn} \rangle^2$ e reescrevendo o termo envolvendo $|V_{nm}|^2$ como soma de dois termos iguais, obtém-se a correção até segunda ordem de F :

$$F \cong F_0 + \langle V_{nn} \rangle - \frac{1}{2} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2k_B T} \langle (V_{nn} - \langle V_{nn} \rangle)^2 \rangle. \quad (3.18)$$

Uma vez que o sinal de $w_m - w_n$ é o mesmo de $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$, todos os termos de segunda ordem na correção final da energia livre pela teoria de perturbação termodinâmica são negativos. No caso clássico, aplicabilidade das correções pela teoria depende de que a perturbação seja pequena tanto por si só, quanto quando comparada com a temperatura. Já no caso quântico, a condição mais importante para a aproximação da energia livre é que os elementos V_{nm} sejam pequenos em comparação às separações entre os níveis de energia $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$.

3.1 Aplicação da teoria de perturbação termodinâmica à magnetodielétricos para o cálculo de um limite superior dos elementos do tensor de acoplamento magnetodielétrico linear

O cálculo a seguir para o limite superior dos elementos do tensor do efeito magnetodielétrico linear tem como linha de raciocínio a mudança da energia livre de *Helmholtz* F por unidade de volume de um meio magnetodielétrico quando sobre este atuam-se simultaneamente campos elétrico e magnético uniformes tomados como perturbações sobre o sistema formado pelo meio material. Tal mudança em F é calculada utilizando a teoria de perturbação termodinâmica, resultando em que os elementos do tensor procurados devem ser menor do que a média geométrica de elementos apropriados dos tensores susceptibilidades elétrica e magnética do magnetoelétrico. Toda a construção das contas a seguir é creditada nas referências [5].

À questão de simplicidade, o meio magnetodielétrico a ser considerado terá a forma de um elipsóide oblato plano com os campos aplicados perpendicularmente aos eixos de rotação do elipsóide. Tal suposição é feita afim de tornar os fatores de desmagnetização elétrica e magnética arbitrariamente próximos de zero para não introduzir correções deste tipo nos elementos do tensor magnetodielétrico linear, o que só é possível quando não existem elementos fora da diagonal dos vários tensores de susceptibilidade conectando campos no plano do disco (elipsóide oblato plano) com polarizações perpendiculares ao mesmo. Porém, uma vez que este requerimento pode ser encontrado em 56 das 58 classes magnéticas nas quais é permitido o efeito magnetoelétrico através de moldagem dos materiais com respeito aos seus eixos cristalinos [34, 35], as considerações tomadas em questão são amplamente válidas.

Pela aplicação de campos elétrico e magnético uniformes sobre o meio magnetodielétrico e considerando um potencial vetor para o campo magnético com o calibre de Coulomb, a perturbação V no Hamiltoniano é igual à sua mudança para um elétron livre sobre a ação dos campos em questão, somada sobre todos os elétrons da unidade de volume:

$$V = \sum \left[-(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s) \cdot \vec{H} + e\vec{E} \cdot \vec{r} + \left(\frac{e^2}{8mc^2} \right) H^2 r_{\perp}^2 \right], \quad (3.19)$$

onde \vec{H} , \vec{E} , $\vec{\mu}_L$, $\vec{\mu}_s$, e , m , c e r_\perp são, respectivamente, o campo magnético, o campo elétrico, o operador de momento magnético orbital do elétron, o operador de momento magnético de *spin* do elétron, a carga elétrica, a massa do elétron, a velocidade da luz no vácuo e a componente do operador de posição \vec{r} perpendicular a \vec{H} (V é tomado em unidades gaussianas). A demonstração da forma da perturbação dada pela equação (3.19) é dada no apêndice A. Para as 56 classes magnéticas de interesse, é possível obter diferentes limites superiores considerando casos nos quais os campos aplicados são paralelos ou perpendiculares entre si. Estes, por sua vez, devem ser posicionados com respeito aos eixos cristalinos do material sobre o qual os campos atuam. Assim, em quaisquer dos casos possíveis, tem-se apenas uma componente E_j para \vec{E} e uma outra componente H_i para \vec{H} , de modo que a perturbação pode ser reescrita como:

$$V = \mathbf{a}^i H_i + \mathbf{b}^j E_j + \mathbf{d}^i H_i^2, \quad (3.20)$$

onde os superescritos nos operadores a^i , b^j e d^i indicam que eles dependem das direções dos campos aplicados. Agora, utilizando a teoria de perturbação termodinâmica para F no caso quântico não degenerado com energias não perturbadas $E_n^{(0)}$ e correspondente estado $|n\rangle$, sendo F_0 a energia livre não perturbada e $w_n = e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{k_B T}}$, então, nomeando F_2 como sendo a parte de F contendo termos de segunda ordem nos campos, tem-se que:

$$F_2 = -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|a_{nm}^i H_i + b_{nm}^j E_j|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} (w_m - w_n) - \frac{1}{2k_B T} \left\langle [(a_{nn}^i - \langle \mathbf{a}^i \rangle) H_i + (b_{nn}^j - \langle \mathbf{b}^j \rangle) E_j]^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{d}^i \rangle H_i^2, \quad (3.21)$$

com

$$a_{nm}^i = \langle n | \mathbf{a}^i | m \rangle \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{a}^i \rangle = \sum_n a_{nn}^i w_n. \quad (3.22)$$

Analisando o termo $F_2 - \frac{1}{2} \langle \mathbf{d}^i \rangle H_i^2$, este é menor do que ou igual a zero para quaisquer valores de H_i e E_j , uma vez que $w_m - w_n$ e $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ tem o mesmo sinal. Comparando F_2 com a equação da perturbação V , tem-se que:

$$\langle \mathbf{d}^i \rangle = \sum \left(\frac{e^2}{4mc^2} \right) \langle \mathbf{r}_\perp^2 \rangle. \quad (3.23)$$

O negativo da expressão anterior é equivalente à contribuição diamagnética χ_{nn}^i da susceptibilidade magnética, de modo que $\langle \mathbf{d}^i \rangle = -\chi_{ii}^d$ (onde o superescrito d refere-se ao termo

diamagnético) e, portanto:

$$F_2 + \frac{1}{2} \chi_{ii}^d H_i^2 \leq 0. \quad (3.24)$$

onde, como pode-se observar pela expressão de $F_2 - \frac{1}{2} \langle \mathbf{d}^i \rangle H_i^2$, a igualdade ocorre somente quando $H_i = E_j = 0$. Parando agora para fazer uma pequena análise na perturbação da energia do sistema, é notável que a contribuição dos campos para a energia é devido somente à interação dos mesmos com os elétrons de modo que, termodinamicamente, os termos envolvendo os campos para a variação dU da energia interna por unidade de volume U são das formas $-\vec{P} \cdot d\vec{E}$ e $-\vec{M} \cdot d\vec{H}$, em que \vec{P} é a polarização e \vec{M} é a magnetização (relembrando que a análise está sendo feita em unidades Gaussinas). Portanto, uma vez que a energia livre de *Helmholtz* por unidade de volume se relaciona com U na forma $F = U - TS$, em que S é a entropia por unidade de volume, então as contribuições infinitesimais dos campos para dU são iguais para dF , assim sendo que, considerando que o número de partículas do sistema não está variando:

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial F}{\partial E_j} \right)_T &= P_j, \\ - \left(\frac{\partial F}{\partial H_i} \right)_T &= M_i. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Assim, termos de segunda ordem nos campos em F tornam-se de primeira ordem para \vec{P} e \vec{M} . Considerando o efeito magnetodioelétrico linear e desprezando termos de segunda ordem nos campos, pode-se escrever a polarização e magnetização do sistema utilizando notação de Einstein para somatória como

$$\begin{aligned} P_j &= \chi_{jk}^e E_k + \frac{\alpha_{kj}}{4\pi} H_k, \\ M_i &= \chi_{ik}^m H_k + \frac{\alpha_{jk}}{4\pi} E_k, \end{aligned} \quad (3.26)$$

em que χ_{ij}^e e χ_{ij}^m são os tensores de susceptibilidade elétrica e magnética totais, respectivamente, e α_{ij} é o tensor do efeito magnetoelétrico linear, todos tomados no sistema gaussiano de unidades. Assim, obtém-se que

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E_j^2} \right)_T &= \chi_{jj}^e, \\ - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H_i^2} \right)_T &= \chi_{ii}^m. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Logo, para o caso em questão, a parte F_2 que carrega os termos de segunda ordem nos campos,

pelo o que foi discutido, deve ser da forma (sem somatória)

$$F_2 = -\frac{1}{2}\chi_{ii}^m H_i^2 - \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_i E_j - \frac{1}{2}\chi_{jj}^e E_j^2, \quad (3.28)$$

Tendo em vista que a susceptibilidade magnética é a soma das contribuições paramagnética χ_{ii}^p e diamagnética χ_{ii}^d , então a inequação encontrada anteriormente pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{2}\chi_{ii}^p H_i^2 + \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_i E_j + \frac{1}{2}\chi_{jj}^e E_j^2 \geq 0. \quad (3.29)$$

Uma vez que o caso com perturbação é o considerado, considera-se a parte sem a igualdade, de modo que a expressão anterior é positivo definido para todos os campos não nulos. Assim, utilizando-se da notação $x_1 = H_i$, $x_2 = E_j$, $J_{11} = \frac{1}{2}\chi_{ii}^p$, $J_{22} = \frac{1}{2}\chi_{jj}^e$ e $J_{12} = J_{21} = \alpha_{ij}/8\pi$, então a parte de interesse da inequação pode ser expressa como:

$$\sum_{n,m=1}^2 J_{nm} x_n x_m > 0. \quad (3.30)$$

Considerando o plano formado pelo conjunto de pontos da forma (x_1, x_2) com um sistema de coordenadas cartesiano, faz-se uma rotação dos eixos coordenadas por um eixo perpendicular ao plano e passando pelo centro do par de eixos, de modo que as as novas coordenadas x'_k ($k = 1$ ou $k = 2$) se relacionam com as antigas por uma matriz $[R_{kl}]$ de rotação ortogonal de determinante 1:

$$x_k = \sum_{l=1}^2 R_{kl} x'_l \Rightarrow \sum_{k,l=1}^2 \sum_{n,m=1}^2 R_{lm}^T J_{nm} R_{nk} x'_k x'_l > 0, \quad (3.31)$$

em que $[R_{lm}^T] = [R_{ml}]$. Utilizando uma rotação apropriada tal que a matriz

$$\left[\sum_{n,m=1}^2 R_{lm}^T J_{nm} R_{nk} \right] = [S_{lk}] \quad (3.32)$$

só tenha elementos da diagonal, então:

$$S_{11} x_1'^2 + S_{22} x_2'^2 > 0. \quad (3.33)$$

Como a equação anterior deve ser válida para quaisquer x'_k , então é fácil ver que S_{11} e S_{22} são positivos, o que implica que o determinante de $[S_{kl}]$, $\det([S_{kl}])$, é tal que $\det([S_{kl}]) = S_{11}S_{22} > 0$ Porém,

$$\det([S_{kl}]) = \det([R_{kl}^T]) \cdot \det([J_{kl}]) \cdot \det([R_{kl}]) = \det([J_{kl}]) \quad (3.34)$$

pois $\det([R_{kl}^T]) = \det([R_{kl}]) = 1$. Portanto, calculando o determinante de $[J_{kl}]$, $J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21}$, e substituindo os valores dos elementos desta matriz pelos elementos dos tensores de susceptibilidades e de efeito magnetoelétrico, tem-se que:

$$\left(\frac{1}{2}\chi_{ii}^p\right)\left(\frac{1}{2}\chi_{jj}^e\right) - \left(\frac{\alpha_{ij}}{8\pi}\right)^2 > 0 \Rightarrow \alpha_{ij} < 4\pi\sqrt{\chi_{ii}^p\chi_{jj}^e} \quad (3.35)$$

o que limita superiormente os elementos do tensor de efeito magnetodielétrico linear.

Para materiais que possuem momentos magnéticos permanentes localizados, a parcela diamagnética da susceptibilidade magnética total é muito menor do que a correspondente contribuição paramagnética dos momentos desemparelhados, de modo que $\chi_{ii}^p \gg \chi_{ii}^d$. Uma vez que em um material magnetodielétrico é necessário que haja tal discrepância nas contribuições da susceptibilidade magnética para que o efeito magnetodielétrico seja mais presente, então pode-se tomar a aproximação $\chi_{ii}^p \approx \chi_{ii}^m$ e, para fins usuais, podemos escrever

$$\alpha_{ij} < 4\pi\sqrt{\chi_{ii}^m\chi_{jj}^e}. \quad (3.36)$$

3.2 Discussão dos resultados teóricos

É importante lembrar que a teoria descrita na seção anterior aplica-se para materiais de fase única, ou seja, nos quais o efeito magnetoelétrico é intrínseco do material. Uma resposta elétrica devido a um estímulo magnético e vice-versa também pode ser obtido pela construção de compósitos (heteroestruturas), onde o então efeito magnetoelétrico pode ser intermediado, em sua grande maioria, por tensão mecânica, como aquela gerada pela junção de um material piezoelétrico (tensão mecânica acoplada à propriedades elétricas) com outro magnetostritivo (propriedades magnéticas intimamente ligadas à propriedades mecânicas), resultando em coeficientes α bem maiores dos que observados em materiais de fase única. [36].

Analisando a equação (3.36), tem-se que cada elemento de α deve ser menor do que a média geométrica apropriada dos tensores de susceptibilidade elétrica e magnética. Portanto, é possível dizer que, a priori, os materiais dielétricos de fase única que podem vir a apresentar maiores interações lineares entre as propriedades elétricas e magnéticas são aqueles que são ferroelétricos e ferromagnéticos, por possuírem, em sua maioria, maiores valores das susceptibilidades envolvidas. A restrição encontrada para α é vista coerente em alguns materiais, como o Óxido de Cromo (III) Cr_2O_3 , em que o valor máximo dado pelas susceptibilidades é compatível com os medidos experimentalmente para temperaturas em torno de 255 °K [37]. A Tabela 1 apresenta coeficientes magnetoelétricos lineares medidos para alguns monocristais (em unidades do SI).

O limite superior encontrado, apesar de aparentar ser uma restrição forte sobre

Tabela 1 – Coeficientes de acoplamento magnetoelétrico medidos para vários materiais de fase única (no Sistema Internacional de Unidades, SI)

Material	Coeficiente magnetoelétrico (ME)	
	$\alpha_m = \mu_0 \partial M / \partial E$ (ps/m)	$\alpha_e / \epsilon_0 \chi^e = \partial E / \partial H$ (mV/Oe.cm)
Cr ₂ O ₃	4,13 (para 295 °K)	-
TbMn ₂ O ₅	21 (para 28 °K)	-
LiCoPO ₄	30,6 (para 4,2 K)	-
LiNiPO ₄	1,7 (para 20 °K)	-
(YBiLaPr) ₃ (FeGa) ₅ O ₁₂	30 (para 294 °K)	-
TbPO ₄	36,7 (para 1,9 °K)	-
BiFeO ₃	-	0,3 (para 20 °K)

Fonte: Adaptada da referência [36].

uma propriedade de um material, falha para alguns deles, como é o caso do BiFeO₃ [38]. As prováveis fontes do desvio do limite superior para alguns casos podem ser citados como: a expansão da energia livre F até segunda ordem nos campos, em que termos de contribuições maiores viriam a apresentar mais fatores do lado direito da inequação (3.36); a consideração do material como sendo “ideal”, onde foram negligenciados alguns efeitos como a desmagnetização elétrica e magnética e a consideração da energia do material sobre efeito apenas nos elétrons não interagentes (livres) do meio, em que o não desprezo das interações das partículas adicionaria mais termos na perturbação do Hamiltoniano e que provavelmente refinariam a restrição das componentes do tensor do efeito magnetodielétrico linear.

4 A TEORIA DE LANDAU

Ganhador do prêmio nobel de Física em 1962 por seu trabalho teórico sobre superfluidez, *Lev Davidovich Landau* (22 January 1908 – 1 April 1968) foi um físico soviético que teve, entre seus destaques da vida como pesquisador científico, grandes contribuições na teoria de transições de fase contínuas [39].

A teoria fenomenológica de *Landau* desenvolvida por volta da década de 30 para transições de fase contínuas baseia-se em duas ideias centrais: a escolha do parâmetro de ordem e a expansão da energia livre do sistema em termos do seu parâmetro de ordem nas vizinhanças da transição, energia essa denominada de energia livre de *Landau*. Parâmetro de ordem é uma quantidade física que muda ao longo da transição de fase, podendo ser ou não um escalar [40].

Muitas vezes é possível definir o parâmetro de ordem de diferentes maneiras, como a polarização espontânea \vec{P} numa transição para-ferroelétrica quando o campo elétrico externo é nulo (sendo um escalar para um sistema uniaxial e um vetor caso contrário), a diferença entre os volumes específicos v das fases líquida a gasosa, $v_l - v_g$ numa transição líquido-gás, uma função de onda complexa Ψ na transição superfluida do hélio líquido, a diferença de densidades $\rho_1 - \rho_2$ de cobre e zinco numa transição de ordem-desordem em ligas binárias do tipo *Cu-Zn*, entre outros exemplos. A Tabela 2 a seguir sumariza alguns dos exemplos citados.

Tabela 2 – Parâmetros de ordem em diferentes transições de fase

Diferentes tipos de transições de fase	Respectivos parâmetros de ordem
Ordem-desordem	$\rho_1 - \rho_2$
Líquido-gás	$v_l - v_g$
Superfluido	Função de onda Ψ
Ferroelétricos	\vec{P}

Fonte: Elaborada pelo autor.

A escrita da energia livre de *Landau* \mathcal{F} em termos de uma expansão em Taylor do parâmetro de ordem tem como base duas hipóteses sugeridas por *Landau* sobre a energia livre de qualquer sistema: a primeira delas é que \mathcal{F} deve ser uma função analítica de suas variáveis, inclusive nas vizinhanças de uma transição. A segunda é que a energia livre deve obedecer as simetrias do Hamiltoniano do sistema, sendo este um fator crucial na determinação dos coeficientes da expansão. Desse modo, para sólidos cristalinos, qualquer operação de simetria sobre o cristal em relação ao parâmetro de ordem deve, portanto, também deixar a energia livre invariante [41].

Mais especificamente, constrói-se um funcional \mathcal{F} da energia livre, geralmente tomada por unidade de volume quando a temperatura não depende da posição, sendo que a

minimização deste funcional determina a fase mais estável do sistema. Desse modo:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_L(T, \varphi), \quad (4.1)$$

onde \mathcal{F}_0 é a energia livre da fase mais simétrica de alta temperatura e \mathcal{F}_L contém todas as informações à respeito do parâmetro de ordem φ e é assumida ser uma expansão polinomial de φ onde os coeficientes da expansão são funções dos invariantes do parâmetro de ordem (temperatura T na maioria dos casos, pois a principal ideia da teoria de *Landau* é a quebra de simetria guiada pela temperatura ao longo da transição) [5].

Existem alguns tipos de ferroelétricos em que a polarização espontânea \vec{P} é induzida como efeito secundário da transição estrutural, tendo como parâmetro de ordem φ outra quantidade [42]. Este é um exemplo de material onde os coeficientes da expansão polinomial irão conter, além de potências de φ e \vec{P} , termos cruzados entre eles (contanto que tenham a mesma simetria):

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2 + \gamma\varphi^3 + A_i P_i + B_{ij} P_i P_j + C_i P_i \varphi + \dots, \quad (4.2)$$

em que a notação de Einstein foi utilizada na equação anterior para as componentes cartesianas de \vec{P} . Usualmente, domínios são formados em materiais multiferróicos, levando a magnetizações, polarizações (e tensões) não-homogêneas, de modo que há a necessidade da inclusão de termos envolvendo gradientes dessas grandezas na expansão da energia livre. Devido ao acoplamento magnetoelétrico em materiais multiferróicos, a energia livre total pode ser escrita na forma $\mathcal{F} = \mathcal{F}_m + \mathcal{F}_e + \mathcal{F}_{inter}$, onde \mathcal{F}_m e \mathcal{F}_e são as energias livres devido às contribuições magnéticas e elétricas respectivamente, e \mathcal{F}_{inter} é o termo de interação entre eles [5].

4.1 Exemplo simples da aplicação da teoria de *Landau* para uma transição de fase de segunda ordem em um ferroelétrico uniaxial

Expandindo a energia livre por volume \mathcal{F} de um ferroelétrico uniaxial (ou energia livre por unidade de comprimento, neste caso) em torno do ponto crítico onde ocorre a transição entre as fases paraelétrica e ferroelétrica e tomando como parâmetro de ordem a polarização P , tem-se a seguinte expressão para $\mathcal{F}(T; P)$ à campo elétrico (externo aplicado) nulo [43]:

$$\mathcal{F}(T; P) = \mathcal{F}_0(T) + AP + BP^2 + CP^3 + DP^4 + \dots, \quad (4.3)$$

onde $\mathcal{F}_0(T)$ é a energia livre por unidade de volume (adotarei apenas a expressão “energia livre”) na fase de alta temperatura T (paraelétrica) e os termos A, B, C e D são funções dos

invariantes do parâmetro de ordem. Para que haja um mínimo de \mathcal{F} na fase ferroelétrica, é suficiente tomar-se a expansão até quarta ordem em P . Expansões em ordens maiores são utilizadas quando a transição é de primeira ordem, pois há um “salto” do parâmetro de ordem no ponto de transição e existe a possibilidade de haver uma fase metaestável, ou seja, um mínimo local para \mathcal{F} .

Uma vez que a energia livre depende do estado do sistema e não dos sistemas de referência utilizados, \mathcal{F} não deve ter influência da orientação da polarização (ou dos momentos de dipolo elétrico, para ser mais exato, ou seja, deve ser invariante por uma transformação de simetria que deixa as posições relativas dos constituintes do sistema analisado inalteradas), de modo que qualquer termo multiplicando potências ímpares de P deve ser nulo. Assim, pode-se reescrever a expressão para a energia livre:

$$\mathcal{F}(T; P) = \mathcal{F}_0(T) + BP^2 + DP^4. \quad (4.4)$$

Tomando as diferenciais de primeira e segunda ordem de \mathcal{F} em relação à P para a minimização da energia livre, obtém-se algumas condições necessárias de acordo com as fases envolvidas na transição:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} \right)_T = (2B + 4DP^2)P = 0, \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial P^2} \right)_T = 2B + 12DP^2 > 0. \quad (4.6)$$

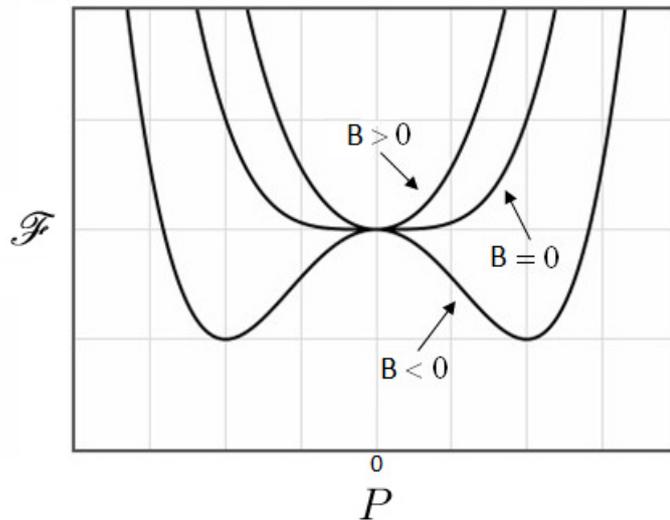
Na fase paraelétrica, uma solução estável em função do parâmetro de ordem para o mínimo de \mathcal{F} , quando $P = 0$, é alcançada se $B > 0$. Deve-se ter também que $B = 0$ quando atinge-se a temperatura crítica de transição T_c pois caso B continue positivo, o requerimento da analiticidade de \mathcal{F} implicaria em novamente um mínimo estável para $P = 0$ para $T < T_c$.

Na fase ferroelétrica, uma solução estável para $P \neq 0$ é possível se $D > 0$ e $B < 0$. Uma vez que a expansão em \mathcal{F} é em torno da transição, pode-se expandir em série de Taylor $B = B(T)$ por volta de T_c e escolher quaisquer termos de ordem ímpar em $(T - T_c)$ para satisfazer a condição de troca de sinal de B ao ocorrer mudança de fase. Como não existe nenhuma condição sobre D para $T > T_c$, então os valores mais simples para os termos da expansão que acompanham P são da forma $B(t) = b_0(T - T_c)$ e $D = d_0$, em que b_0 e d_0 são constantes positivas. Destes resultados, a polarização P_0 do estado estável para a fase ferroelétrica é dada por [44]:

$$P_0 = \pm \sqrt{\frac{b_0(T_c - T)}{2d_0}}, \quad (4.7)$$

indicando as duas possibilidades para a polarização espontânea da fase menos simétrica no estado de equilíbrio. A Figura 5 a seguir mostra o comportamento de \mathcal{F} para os diferentes sinais de B .

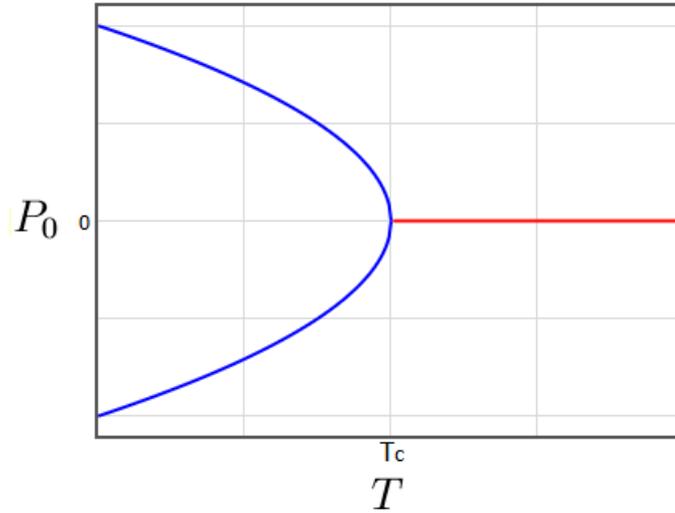
Figura 5 – Relação entre a energia livre por unidade de volume \mathcal{F} e a polarização P para um ferroelétrico uniaxial segundo a utilização da teoria de *Landau*.



Fonte: Adaptada da referência [45].

Da equação para P_0 também pode-se obter graficamente sua relação com a temperatura, mostrado na Figura 6, onde $P_0 = 0$ para a fase paraelétrica com $T > T_c$ e cresce de forma contínua à medida que adentra na fase ferroelétrica, como deveria ser pois o tratamento de *Landau* utilizado segue aplicado a uma transição de segunda ordem (parâmetro de ordem variando continuamente com a temperatura). O caso para um material ferromagnético uniaxial é análogo ao ferroelétrico tratado, onde o diferencial será a magnetização que tomará o lugar do parâmetro de ordem da transição.

Figura 6 – Relação contínua entre a polarização do estado estável P_0 com a temperatura, como esperado por uma transição de fase de segunda ordem.



Fonte: Adaptado da referência [45].

4.2 Teoria de *Landau* aplicada à materiais magnetodielétricos

Para aplicar a teoria fenomenológica de *Landau* para um material magnetodielétrico de uma forma mais geral possível, considera-se o material cristalino de fase única e homogêneo (e também grande o suficiente para poder ser tratado como infinito) de modo que, no sistema gaussiano de unidades e utilizando a notação de Einstein para somatórias, a energia livre de *Landau* por unidade de volume pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\vec{E}, \vec{H}) = & \mathcal{F}_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{8\pi} \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{8\pi} \mu_{ij} H_i H_j \\ & - \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_i E_j - \frac{1}{8\pi} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{8\pi} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \end{aligned} \quad (4.8)$$

em que: P_i^s , M_i^s , E_i e H_i são as componentes, respectivamente, da polarização espontânea \vec{P}^s , da magnetização espontânea \vec{M}^s , do campo elétrico \vec{E} e do campo magnético \vec{H} ; ϵ_{ij} e μ_{ij} são as componentes dos tensores da permissividade elétrica e permeabilidade magnética do material, nesta ordem; α_{ij} representa o tensor de acoplamento linear magnetoelétrico (ou, neste caso, magnetodielétrico) e β_{ijk} e γ_{ijk} representam os acoplamentos de ordens maiores.

4.2.1 Descrição da forma funcional da energia livre de *Landau*

A inspiração para a construção dos cinco primeiros termos do lado direito de \mathcal{F} dada na equação (4.8) segue pelos termos de energia que aparecem na energia livre de *Helmholtz* por unidade de volume. A demonstração deste fato pode ser realizada começando por identificar que F é uma transformação de Legendre da energia interna por unidade de volume. Denotando

como \bar{F} e \bar{U} a energia livre de *Helmholtz* e energia interna, ambas por volume, trabalhadas como funções dos campos deslocamento elétrico \vec{D} e indução magnética \vec{B} , tem-se que:

$$F = U - TS, \quad (4.9)$$

onde T e S são a temperatura e a entropia por unidade de volume, respectivamente. Considerando o caso em que não há polarização e magnetização espontâneas, os trabalhos infinitesimais dW_E e dW_B necessários para variar \bar{U} pela ação dos campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{H} , respectivamente, são da forma [4, 46]

$$dW_E = \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot d\vec{D}, \quad dW_B = \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B}, \quad (4.10)$$

em que \vec{D} e \vec{B} se relacionam com a polarização \vec{P} e magnetização \vec{M} induzidas pelos campos nas formas:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \\ \vec{H} &= \vec{B} - 4\pi\vec{M} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Portanto, a variação da energia interna por unidade de volume é tal que

$$d\bar{U} = TdS + dW_E + dW_B + \zeta d\rho = TdS + \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot d\vec{D} + \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B} + \zeta d\rho, \quad (4.12)$$

sendo ζ o potencial químico e ρ a densidade de partículas do sistema (considerada de um único tipo apenas por simplicidade, não interferindo no resultado final a ser alcançado). Portanto, segue-se que

$$d\bar{F} = -SdT + dW_E + dW_B + \zeta d\rho = -SdT + \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot d\vec{D} + \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot d\vec{B} + \zeta d\rho. \quad (4.13)$$

Como \bar{U} está em função de \vec{D} e \vec{B} , é mais conveniente trabalhar com os campos elétrico e magnético como variáveis independentes. Assim, utilizando novamente transformações de Legendre da forma

$$U = \bar{U} - \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot \vec{D} - \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot \vec{B}, \quad F = \bar{F} - \frac{1}{4\pi} \vec{E} \cdot \vec{D} - \frac{1}{4\pi} \vec{H} \cdot \vec{B}, \quad (4.14)$$

segue que:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \frac{1}{4\pi} \vec{D} \cdot d\vec{E} - \frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{H} + \zeta d\rho, \\ dF &= -SdT - \frac{1}{4\pi} \vec{D} \cdot d\vec{E} - \frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{H} + \zeta d\rho. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Uma vez que no meio em questão valem as relações (utilizando notação de Einstein) $D_i = \epsilon_{ij} E_j \Rightarrow \vec{D} \cdot d\vec{E} = \epsilon_{ij} dE_i E_j$ e $B_i = \mu_{ij} H_j \Rightarrow \vec{B} \cdot d\vec{H} = \mu_{ij} dH_i H_j$, então, tendo em vista que

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{T, \rho, \vec{H}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_j \partial E_i} \right)_{T, \rho, \vec{H}} \Rightarrow \epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}, \quad (4.16)$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial H_i \partial H_j} \right)_{T, \rho, \vec{E}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial H_j \partial H_i} \right)_{T, \rho, \vec{E}} \Rightarrow \mu_{ij} = \mu_{ji}, \quad (4.17)$$

é fácil ver que, integrando dF , obtém-se:

$$F = F_0 - \frac{1}{8\pi} \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{8\pi} \mu_{ij} H_i H_j, \quad (4.18)$$

com $F_0 = F_0(T, \rho)$ sendo a energia livre de *Helmholtz* por unidade de volume quando não há a presença dos campos. Agora, se há polarização e magnetização espontâneas, ocorre também a contribuição dos fatores de energia $-\vec{P}^s \cdot \vec{E} = -P_i^s E_i$ e $-\vec{M}^s \cdot \vec{H} = -M_i^s H_i$ para a energia interna por unidade de volume escrita em termos de \vec{E} e \vec{H} . Como é fácil notar que $F = U - TS$, então estes mesmo termos adicionados em U também devem ser contados em F , reescrevendo-o de tal maneira que

$$F = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{8\pi} \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{8\pi} \mu_{ij} H_i H_j. \quad (4.19)$$

A equação anterior funciona muito bem para campos baixos e quando os efeitos magnetodielétricos são desprezíveis, onde pode-se tratar \vec{P} somente uma função linear de \vec{E} e \vec{M} uma função do mesmo tipo de \vec{H} , nas formas:

$$P_i = \chi_{ij}^e E_j, \quad \epsilon_{ij} = 1 + 4\pi \chi_{ij}^e, \quad (4.20)$$

$$M_i = \chi_{ij}^m H_j, \quad \mu_{ij} = 1 + 4\pi \chi_{ij}^m, \quad (4.21)$$

com χ_{ij}^e e χ_{ij}^m sendo os tensores de susceptibilidade elétrica e magnética, nesta ordem (mostrando o caráter dielétrico da relação linear da polarização com o campo elétrico). Para incluir a

presença de campos maiores e efeitos magnetodielétricos, a teoria de *Landau* acaba por acrescentar termos extras da expressão de F dada na equação (4.19) em termos mistos e ordens mais altas nos campos, resultando na equação geral (4.8) para energia livre de *Landau* por unidade de volume de um material magnetodielétrico.

4.2.2 Utilização da teoria de *Landau* para o cálculo de um limite superior para o coeficiente magnetodielétrico

Tomando a aproximação para a susceptibilidade magnética total $\chi_{ij}^m \approx \chi_{ij}^p$ como feita utilizando a teoria da perturbação termodinâmica para o cálculo da inequação (3.36), sendo \mathcal{F}_2 a parte envolvendo termos de segunda ordem da energia livre de *Landau* por unidade de volume na equação (4.8) e levando em conta as definições de permissividade elétrica $\epsilon_{jj} = 1 + 4\pi\chi_{jj}^e$ e permeabilidade magnética $\mu_{ii} = 1 + 4\pi\chi_{ii}^m$ [4], temos que:

$$\mathcal{F}_2 = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi} \epsilon_{jj} E_j^2 - \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_i E_j - \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi} \mu_{ii} H_i^2 = F_2 - \frac{1}{8\pi} (E_j^2 + H_i^2) \leq 0, \quad (4.22)$$

de modo que

$$\frac{1}{8\pi} \mu_{ii} H_i^2 + \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_i E_j + \frac{1}{8\pi} \epsilon_{jj} E_j^2 \geq 0. \quad (4.23)$$

Logo, uma vez que a igualdade da equação anterior só ocorre para campos nulos, então utilizando o mesmo raciocínio desenvolvido no capítulo anterior para encontrar a condição de positividade da equação (3.29) envolvendo o determinante de $[J_{kl}]$, agora para \mathcal{F}_2 , conclui-se que

$$\left(\frac{1}{8\pi} \mu_{ii} \right) \left(\frac{1}{8\pi} \epsilon_{jj} \right) - \left(\frac{\alpha_{ij}}{8\pi} \right)^2 > 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_{ij} < \sqrt{\mu_{ii} \epsilon_{jj}}. \quad (4.24)$$

Comparando as inequações (3.36) e (4.24), é notável que aquela envolvendo as susceptibilidades informa uma condição mais forte sobre o limite superior dos elementos do tensor do acoplamento magnetodielétrico linear, pois $\mu_{ii} > \chi_{ii}^m$ e $\epsilon_{jj} > \chi_{jj}^e$. Apesar disto, o mesmo significado Físico das inequações permanece: os materiais dielétricos que são ferroelétricos e ferromagnéticos contêm maiores chances de apresentar altos efeitos de acoplamento magnetodielétrico. Apesar da inequação (4.24) ser uma restrição mais fraca em comparação à inequação (3.36), aquela envolvendo diretamente a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica ainda desfruta da infelicidade, assim como $\alpha_{ij} < 4\pi \sqrt{\chi_{ii}^m \chi_{jj}^e}$, de não ser condizente com alguns resultados experimentais a respeito de α_{ij} para certos materiais dos quais esta grandeza é medida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise teórica sobre as características Físicas de um determinado efeito é algo imprescindível na ciência a fim de construir previsões e modelos que descrevem tal comportamento estudado. A aplicação de teorias à materiais sólidos não se torna diferente, sendo uma base de um ramo da Física chamada de Matéria Condensada. Deste modo, este trabalho teve como foco o aprendizado sobre efeito magnetoelétrico e desenvolvimentos teóricos de um limite superior para os elementos do tensor referente ao efeito magnetodielétrico linear.

O início deste trabalho foi centrado sobre um pequeno estudo sobre materiais que apresentam mais de uma ordem ferrítica em um mesmo estado, os chamados multiferríticos, com foco naqueles em que há um forte acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas, denominados de magnetoelétricos, em que apresentou-se motivações do por que estudá-los e suas possíveis aplicações práticas no capítulo 2. Em seguida, na segunda e terceira partes do trabalho, foram apresentadas ferramentas teóricas como as teorias da perturbação termodinâmica e de *Landau* como auxiliares no estudo das propriedades dos magnetoelétricos nos capítulos 3 e 4, em que no fim de cada um destes capítulos foram desenvolvidos cálculos para um limite superior do coeficiente magnetoelétrico linear em materiais dielétricos de fase única.

Dos limites calculados comentados anteriormente, foi observado que, apesar de um deles (o que envolvia as susceptibilidades magnética e elétrica) ser bem mais restritivo, nem todos os materiais conhecidos seguem tal limite, resultado este devido, provavelmente, às aproximações realizadas durante o desenvolvimento teórico construído, tendo portanto como perspectivas futuras do trabalho a revisão mais fina dos métodos teóricos utilizados, mirando em critérios mais rígidos de confluência a fim de ser obtido resultados mais fortemente ligados aos esperados pelos experimentos realizados pela comunidade científica.

APÊNDICE A - HAMILTONIANO DE UM ELÉTRON SUJEITO À CAMPOS ELÉTRICO E MAGNÉTICO

Partindo da Lagrangeana clássica \mathcal{L} para uma partícula de massa m , velocidade \vec{v} e carga q sujeita a ação de campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{H} [47], tem-se, no sistema Gaussiano de unidades (c é o módulo da velocidade da luz no vácuo):

$$\mathcal{L} = \frac{m|\vec{v}|^2}{2} - q\phi + \frac{q}{c}\vec{v} \cdot \vec{A}, \quad (\text{A.1})$$

em que ϕ é o potencial eletrostático tal que $\vec{E} = -\nabla\phi$ e \vec{A} é o potencial vetor do campo magnético de modo que $\vec{H} = \nabla \times \vec{A}$. Tomando a derivada parcial de \mathcal{L} com respeito a \vec{v} , obtém-se a relação entre a velocidade e o momento canonicamente conjugado \vec{p} :

$$\vec{p} = m\vec{v} + \frac{q}{c}\vec{A} \Rightarrow \vec{v} = \frac{1}{m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A} \right). \quad (\text{A.2})$$

O Hamiltoniano \mathcal{H} da partícula é dado pela transformada de Legendre em relação à \vec{v} :

$$\mathcal{H} = \vec{p} \cdot \vec{v} - \mathcal{L}. \quad (\text{A.3})$$

É fácil substituir \vec{v} em função de \vec{p} nas equações para a Lagrangeana e para \mathcal{H} para encontrar a forma geral clássica do Hamiltoniano de uma partícula carregada em meio aos campos em discussão:

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2} \left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A} \right)^2 + q\phi. \quad (\text{A.4})$$

Na ausência de campo magnético, o Hamiltoniano é dado simplesmente pela soma da energia cinética da partícula $p^2/2m$ ($p = |\vec{p}|$) com a energia potencial $q\phi$ devido ao campo elétrico. A aplicação do campo magnético faz com que haja a troca de $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}$. Na mecânica quântica, o operador Hamiltoniano \mathcal{H} é dado por:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 + U, \quad (\text{A.5})$$

em que o operador momento linear $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ tem sua contribuição para a energia cinética da partícula e U representa todos os elementos de energia restante. Do mesmo modo que no caso clássico, quando há a presença de um campo magnético, há a troca de $-i\hbar\nabla \rightarrow -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\vec{A}$ no

operador \mathcal{H} . Considerando um elétron com carga negativa de módulo e e operador de momento magnético de *spin* $\vec{\mu}_s$, o Hamiltoniano do sistema assume a forma [48]:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 - e\phi - \vec{\mu}_s \cdot (\nabla \times \vec{A}). \quad (\text{A.6})$$

Considerando campos uniformes tais que

$$\phi = -\vec{E} \cdot \vec{r} \quad , \quad \vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{H} \times \vec{r}), \quad (\text{A.7})$$

com \vec{r} sendo o operador de posição e utilizando o calibre de Coulomb de modo que $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, então, reescrevendo a forma do operador de momento $\vec{p} = -i\hbar\nabla$:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \left(\frac{e}{mc} \right) \vec{p} \cdot \vec{A} + \left(\frac{e^2}{2mc^2} \right) A^2 + e\vec{E} \cdot \vec{r} - \vec{\mu}_s \cdot \vec{H}. \quad (\text{A.8})$$

Por \vec{H} ser uniforme, valem as relações de comutação $[\vec{H}, \vec{r}] = [\vec{H}, \vec{p}] = 0$. Utilizando o comutador já bem conhecido $[\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, em que

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j, \\ 0, & \text{se } i \neq j, \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

não é difícil obter que:

$$\left(\frac{e}{mc} \right) \vec{p} \cdot \vec{A} = \left(\frac{e}{2mc} \right) \vec{p} \cdot (\vec{H} \times \vec{r}) = \left(\frac{e}{2mc} \right) (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_L \cdot \vec{H}, \quad (\text{A.10})$$

onde

$$-\vec{\mu}_L = \left(\frac{e}{2mc} \right) (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (\text{A.11})$$

é o operador momento magnético orbital do elétron. Sendo r_\perp o módulo da componente de \vec{r} perpendicular à \vec{H} , então:

$$|\vec{A}| = \frac{1}{2}|\vec{H} \times \vec{r}| = \frac{1}{2}|\vec{H}|r_\perp \Rightarrow A^2 = |\vec{A}|^2 = \frac{1}{4}H^2r_\perp^2. \quad (\text{A.12})$$

Portanto, o operador Hamiltoniano para um elétron sob a ação de campos elétrico e magnético é escrito na forma:

$$\mathcal{H} = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s) \cdot \vec{H} + e\vec{E} \cdot \vec{r} + \left(\frac{e^2}{8mc^2} \right) H^2r_\perp^2. \quad (\text{A.13})$$

REFERÊNCIAS

- [1] Daniel Khomskii. Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2:20, 2009.
- [2] J. Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.*, 17:475–481, Apr 1921.
- [3] Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier, and Morgan Trassin. The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, 1(8):16046, 2016.
- [4] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, volume 8. Pergamon Press, 1960.
- [5] J. Wang. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*, pages 247–259, 266. Series in Materials Science and Engineering. CRC Press, 2016.
- [6] Melvin M. Vopson. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4):223–250, 2015.
- [7] T Kimura, T Goto, H Shintani, K Ishizaka, T Arima, and Y Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426:55–8, 12 2003.
- [8] JBNJ Wang, JB Neaton, H Zheng, V Nagarajan, SB Ogale, B Liu, D Viehland, V Vaithyanathan, DG Schlom, UV Waghmare, et al. Epitaxial bifeo₃ multiferroic thin film heterostructures. *science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [9] Daniel Khomskii. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 03 2009.
- [10] Chengliang Lu, Menghao Wu, Lin Lin, and Jun-Ming Liu. Single-phase multiferroics: new materials, phenomena, and physics. *National Science Review*, 6(4):653–668, 07 2019.
- [11] Bas B Van Aken, Thomas TM Palstra, Alessio Filippetti, and Nicola A Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric ymno 3. *Nature materials*, 3(3):164, 2004.
- [12] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov. Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction. *Soviet Physics Doklady*, 7:742, Feb 1963.
- [13] Jeroen Van Den Brink and Daniel I Khomskii. Multiferroicity due to charge ordering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43):434217, 2008.
- [14] T Kimura, T Goto, H Shintani, K Ishizaka, T Arima, and Y Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426:55–8, 12 2003.
- [15] Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong. Ferroelectricity in an ising chain magnet. *Phys. Rev. Lett.*, 100:047601, Jan 2008.
- [16] Taka-hisa Arima. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(7):073702, 2007.
- [17] T. Kimura. Spiral magnets as magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research*, 37:387–413, 07 2007.

- [18] Silvia Picozzi and Alessandro Stroppa. Advances in ab-initio theory of multiferroics. *The European Physical Journal B*, 85(7):240, 2012.
- [19] Yoshinori Tokura, Shinichiro Seki, and Naoto Nagaosa. Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics*, 77(7):076501, 2014.
- [20] P. Debye. Bemerkung zu einigen neuen versuchen über einen magneto-elektrischen richteffekt. *Zeitschrift für Physik*, 36(4):300–301, Apr 1926.
- [21] W. C. Röntgen. Ueber die durch Bewegung eines im homogenen electrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft, January 1888.
- [22] I.E Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Sov. Phys. JETP*, 37(3):881–882, 1959.
- [23] DN Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Sov. Phys. JETP*, 11(3):708–709, 1960.
- [24] Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li, and C.W. Nan. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films (adv. mater. 9/2011). *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23:1061, 03 2011.
- [25] Manfred Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J Phys D Appl Phys* 38:r1. *Journal of Physics D-applied Physics - J PHYS-D-APPL PHYS*, 38, 04 2005.
- [26] Melvin Vopson, Yuri Fetisov, Gabriel Caruntu, and Gopalan Srinivasan. Measurement techniques of the magneto-electric coupling in multiferroics. *Materials*, 2017, 08 2017.
- [27] A. F. Popkov, M. D. Davydova, K. A. Zvezdin, S. V. Solov'yov, and A. K. Zvezdin. Origin of the giant linear magnetoelectric effect in perovskitelike multiferroic bifeo₃. *Phys. Rev. B*, 93:094435, Mar 2016.
- [28] Dan-Feng Pan, Ming-Xiu Zhou, Zeng-Xing Lu, Hao Zhang, Jun-Ming Liu, Guanghou Wang, and Jian-Guo Wan. Local magnetoelectric effect in la-doped bifeo₃ multiferroic thin films revealed by magnetic-field-assisted scanning probe microscopy. *Nanoscale Research Letters*, 11, 12 2016.
- [29] T Kimura, T Goto, H Shintani, K Ishizaka, T Arima, and Y Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426:55–8, 12 2003.
- [30] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*, pages 237–238. McGraw-Hill series in fundamentals of physics. McGraw-Hill, 1965.
- [31] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*, pages 90–93. Number v. 5. Elsevier Science, 2013.
- [32] Cezary Śliwa and Tomasz Dietl. Thermodynamic perturbation theory for noninteracting quantum particles with application to spin-spin interactions in solids. *Phys. Rev. B*, 98:035105, Jul 2018.
- [33] D.J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*, pages 249–256. Pearson international edition. Pearson Prentice Hall, 2005.

- [34] R R Birss. Macroscopic symmetry in space-time. *Reports on Progress in Physics*, 26(1):307–360, jan 1963.
- [35] S. Bhagavantam. *Crystal symmetry and physical properties*, page 171. Academic P., 1966.
- [36] Umit Özgür, Yahya Alivov, and H. Morkoç. Microwave ferrites, part 2: Passive components and electrical tuning. *Sci.-Mater. El.*, 20:911–952, 10 2009.
- [37] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.*, 168:574–577, Apr 1968.
- [38] A. Popkov, Margarita Davydova, K. Zvezdin, Sergej Solov'yov, and Anatoly Zvezdin. Origin of the giant linear magnetoelectric effect in perovskite-like multiferroic bifeo₃. *Physical Review B*, 93:094435, 03 2016.
- [39] J. Rosen. *Encyclopedia of Physics*, page 177. Facts on File science library. Facts on File, 2004.
- [40] Sílvio RA Salinas. *Introdução a Física Estatística vol. 09*, page 309. Edusp, 1997.
- [41] M. Reis. *Fundamentals of Magnetism*. Elsevier Science, 2013.
- [42] A P Levanyuk and Daniil G Sannikov. Improper ferroelectrics. *Soviet Physics Uspekhi*, 17(2):199–214, feb 1974.
- [43] Herbert B Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics; 2nd ed.*, pages 265–266. Wiley, New York, NY, 1985.
- [44] J C Tolédano and P Tolédano. *The Landau Theory of Phase Transitions*, pages 1–9. WORLD SCIENTIFIC, 1987.
- [45] Graz University of Technology. Landai theory of second order phase transitions.
- [46] D.J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Education, 2014.
- [47] N.A. Lemos. *Mecânica Analítica*, page 38. LIVRARIA DA FISICA, 2007.
- [48] Y. Peleg, R. Pnini, and E. Zaarur. *Schaum's Outline of Theory and Problems of Quantum Mechanics*, pages 157 – 163. Schaum's Series. McGraw-Hill, 1998.