

SYDNEY FRANCISCO MACHADO

INFLUÊNCIA DA ANISOTROPIA E DA TENSÃO EXTERNA
NAS TRANSIÇÕES DE FASE DE ANTIFERROMAGNETOS
APRESENTANDO SPIN-FLOP

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1982 -

Ao

*Seu Vicente, Dona Leah, Fátima, Alano e Camila
que, de maneira e por motivos distintos, são
para mim as pessoas de maior importância.*

É um grave erro supor que a satisfação de observar e pesquisar, pode ser promovida por meio da coerção e da noção do dever.

A. Einstein

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Constantino Tsallis pela competente, segura e dedicada orientação.

- À Darly M.H. da Silva e Evaldo M.F. Curado, pela paciente revisão do trabalho.

- À Aglaê C.N. Magalhães, Ananias M. Marins, Darly M.H. da Silva, Evaldo M.F. Curado, Ivan F.L. Dias, Luciano R. da Silva, Paulo R. Hauser, R. Alexandre T. Lima, Uriel Medeiros pelas proveitosas discussões sobre o trabalho.

- A A. Andarylho Pimenta pelo incentivo e apoio.

- À Clélia Mineiro pela dedicação e despreendimento na realização do trabalho datilográfico.

- Aos amigos do CBPF pelo incentivo.

- Ao CBPF/CNPq/CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
SUMÁRIO	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - REVISÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL	5
1.1 - INTRODUÇÃO	5
1.2 - REVISÃO	5
1.2.1 - Efeitos magnetocaloríficos e da di- reção no campo magnético externo no diagrama de fases do $GdAlO_3$	5
1.2.2 - Transição de fase em metamagnetos .	10
1.2.3 - Efeitos da concentração de ions mag- néticos no diagrama de fases de an- tiferromagnetos	11
1.2.4 - Estudo experimental dos efeitos da variação da anisotropia nas transi- ções de fase de antiferromagnetos .	18
1.2.5 - Comportamento magnético do modelo de Ising compressível	22

RESUMO

Analizamos um modelo onde consideramos: (a) um sistema de spins $1/2$, localizados; (b) interação antiferromagnética, anisotrópica, entre spins via constante de acoplamento (exchange); (c) interações somente entre primeiros vizinhos; (d) campo magnético externo paralelo ao eixo fácil; (e) constante de acoplamento dependente das deslocções da rede; (f) contribuições elásticas introduzidas a nível termodinâmico. É detectada a existência das fases paramagnética (PM), antiferromagnética (AF), e spin-flop (SF). No espaço temperatura, campo magnético externo e tensão externa aparece uma superfície crítica que separa as fases ordenadas (também separadas por uma superfície crítica) da fase desordenada. Estudamos, a volume fixo, as modificações no diagrama de fases em decorrência da variação da anisotropia. Analizamos o comportamento do sistema em relação a variação da tensão externa. Determinamos a ordem das transições para cada um dos casos.

1.2.6 - Efeitos da tensão externa nas transições de fase de metamagnetos	25
1.2.7 - Efeitos magnetostritivos e magneto-elásticos em antiferromagnetos	34
1.2.8 - Estudo experimental dos efeitos da pressão nos antiferromagnetos	35
1.3 - O SISTEMA ADOTADO NESTE TRABALHO	39
1.3.1 - O sistema e o modelo	
1.2.1 - Os métodos de análise	
CAPÍTULO II - ANTIFERRÔMAGNETO ANISOTRÓPICO EM PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO	44
2.1 - INTRODUÇÃO	44
2.2 - AS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS E AS FASES DO SISTEMA	44
2.2.1 - A energia livre, as equações de estado e os parâmetros variacionais .	44
2.2.2 - As fases do sistema, as mudanças de fase e suas propriedades	51
2.3 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ANTIFERRÔMAGNÉTICA E PARAMAGNÉTICA	53
2.4 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES SPIN-FLOP E PARAMAGNÉTICA	58
2.5 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ANTIFERRÔMAGNÉTICA E SPIN-FLOP	62
2.6 - AS VARIÁVEIS REDUZIDAS, O DIAGRAMA DE FASES E OS EFEITOS DA ANISOTROPIA	68
2.6.1 - A nova forma das funções termodinâmicas e linhas críticas	68

2.6.2 - O diagrama de fases e sua dependência com a anisotropia	71
2.7 - A ORDEM DAS TRANSIÇÕES	75
2.7.1 - O procedimento para a determinação da ordem das transições	75
2.7.2 - A ordem da transição AF-PM	77
2.7.3 - A ordem da transição SF-PM	81
2.8 - CONCLUSÕES	84
 CAPÍTULO III - EFEITOS DA TENSÃO NAS TRANSIÇÕES DE FASE DE ANTIFERROMAGNETOS	 86
3.1 - INTRODUÇÃO	86
3.2 - A ENERGIA LIVRE	86
3.3 - A TRANSIÇÃO AF-PM	90
3.3.1 - Caso Geral	90
3.3.2 - Caso particular: volume fixo	101
3.3.3 - A linha de transição a campo magnético externo nulo	102
3.3.4 - A linha de transição a temperatura nula	105
3.4 - A TRANSIÇÃO SF-PM	110
3.4.1 - Caso Geral	110
3.4.2 - Caso particular: volume fixo	115
3.4.3 - A linha de transição a campo magnético externo nulo	115
3.4.4 - A linha de transição a temperatura nula	118

3.5 - O DIAGRAMA DE FASES	
3.5.1 - Caso particular de campo externo nulo	121
3.5.2 - Caso particular de temperatura nula	123
3.5.3 - Diagrama de fases no espaço temperatura, campo magnético externo e tensão externa	126
3.6 - CONCLUSÕES	131
CAPÍTULO IV - COMPARAÇÕES COM EXPERIMENTOS	133
4.1 - INTRODUÇÃO	133
4.2 - EFEITOS DA VARIAÇÃO DA ANISOTROPIA	133
4.3 - EFEITOS DA PRESSÃO	139
CONCLUSÃO	142
BIBLIOGRAFIA	147

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1.2.1.1 - Diagrama de fases para H paralelo ao eixo \bar{a} - \bar{c} il	9
1.2.1.2 - Diagrama de fases esquemático para $\psi > \psi_c$..	9
1.2.3.1 - Campo reduzido em função da concentração	13
1.2.3.2 - Diagrama de fases de antiferromagnetos diluídos	16
1.2.3.3 - Campo crítico em função da concentração	17
1.2.4.1 - Temperatura de Neel em função de x no composto $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$	19
1.2.4.2 - Dependência do campo crítico da transição SF-PM com a concentração	20
1.2.4.3 - Dependência do campo crítico da transição AF-SF com a concentração	20
1.2.4.4 - Diagrama de fase no espaço HxTx concentração	21
1.2.5.1 - Diagramas de fase do modelo de Ising compressível no espaço temperatura-pressão	23
1.2.6.1 - Linha crítica para magnetostricção nula	29
1.2.6.2 - Linha de transição AF-PM no plano temperatura-tensão externa	30
1.2.6.3 - Linha de transição AF-PM no plano temperatura-tensão externa	31
1.2.6.4 - Diagrama de fases no espaço temperatura campo magnético-tensão externa	33

1.2.8.1	- Magnetização em função do campo magnético externo a pressão e temperatura constantes	35
1.2.8.2	- Campo crítico da transição AF-SF em função da temperatura	36
1.2.8.3	- Campo crítico da transição AF-SF em função da pressão	36
1.2.8.4	- Comportamento da temperatura de Neel com a pressão	37
1.2.8.5	- Comportamento da temperatura de Neel com a pressão	38
1.3.1.1	- Dependência da constante de acoplamento com a deformação da rede	41
2.3.1	- Linhas de transição entre os estados AF e PM	58
2.4.1	- Linhas de transição entre os estados SF e PM	61
2.5.1	- Linhas de transição entre as fases AF e SF ..	67
2.6.2.1	- O diagrama de fases	72
2.6.2.2	- Influência da anisotropia nas coordenadas do ponto bicrítico	74
2.8.1	- Diagrama de fases no espaço temperatura-campo magnético externo-anisotropia	85
3.3.1.1	- Condição de existência de pontos tricríticos.	100
3.3.3.1	- Linha de transição AF-PM a campo magnético nulo	105
3.3.4.1	- Linha de transição AF-PM a temperatura nula..	109
3.4.1.1	- Condição de existência de pontos tricríticos.	114
3.4.3.1	- Linha de transição SF-PM a campo magnético nulo	117

3.4.4.1	- Linha de transição SF-PM a temperatura nula..	119
3.5.1	- Diagrama de fases a volume fixo	120
3.5.1.1	- Linha de transição a campo magnético nulo ...	123
3.5.2.1	- Linha de transição a temperatura nula	125
3.5.3.1	- Superfície de transição no espaço temperatura x campo magnético x tensão	130
3.6.1	- Predominância de fase	132
4.2.1	- Dependência da constante de anisotropia com a con- centração de ions de cloro no $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$	136
4.2.2	- Dependência da constante de acoplamento com a concen- tração de ions de cloro no $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$..	137

LISTA DE TABELAS

	Pág.
2.7.3.1 - Coeficiente do termo de quarta ordem da expansão da energia livre	83
2.7.3.2 - Temperatura e magnetização bicrítica em função do parâmetro de anisotropia	84
4.2.1 - Grandezas características do diagrama de fases do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e $MnBr_2 \cdot 4H_2O$	134

INTRODUÇÃO

A existência de antiferromagnetismo uniaxial foi prevista por L. Neel em 1936. Esta previsão se originou da necessidade de se explicar o brusco acréscimo na suscetibilidade transversa quando o campo magnético externo se aproxima de um valor crítico. No ponto crítico ocorre uma transição de fase de 1.ª ordem, passando o material de uma configuração antiferromagnética (AF) para outra configuração, chamada spin-flop (SF) onde os spins passam a formar, alternadamente, um ângulo $\pm \phi$ com o eixo fácil ($\phi < \pi/2$). Este tipo de transição de fase tem sido observado e estudado em vários materiais antiferromagnéticos anisotrópicos, tais como: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por Handel e colaboradores em 1951⁽¹⁾; MnF_2 , por Jacobs em 1961⁽²⁾; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por Rives e colaboradores em 1975⁽³⁾; $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por Becerra em 1974⁽⁴⁾.

Os sistemas antiferromagnéticos anisotrópicos tem sido extensivamente estudados também do ponto de vista teórico sob os mais variados aspectos. Em 1956 Gorter e Van Peski Timbergem⁽⁵⁾ apresentaram um tratamento, do tipo campo molecular, de um modelo antiferromagnético com alguma anisotropia; Bidaux e colaboradores (1967)⁽⁶⁾, Kincaid e Cohen (1975)⁽⁷⁾ voltaram sua atenção para antiferromagnéticos altamente anisotrópicos (metamagnetos); em 1971, Tsallis⁽⁸⁾ apresentou um estudo dos efeitos da tensão externa nas transições de fase de metamagnetos; Blazey⁽⁹⁾ e colaboradores apresentaram em 1971 um trabalho teórico-experimental sobre o GdAlO_3 focalizando os efeitos magnetocalóricos e da direção do campo magnético externo nas transi-

ções de fase deste composto (que apresenta fases AF e SF); desde 1976, no grupo de matéria condensada da UFPe^(10, 11), tem sido estudados sistemas antiferromagnéticos diluídos.

Os antiferromagnetos tem sido bastante estudados no aspecto experimental. Citamos acima vários trabalhos que visavam somente o aspecto termo-magnético do diagrama de fases e o estudo de Blazey e colaboradores que já procuravam outros fatores que influenciam nas transições de fase. Recentemente tem sido feito estudos visando a determinação da influência da pressão nas transições de fase dos antiferromagnetos que apresentam fase spin-flop^(12,13,14) (Ortiz e colaboradores, 1980/81). Outras pesquisas foram feitas visando determinação dos efeitos da variação da concentração de ions de cloro (x) no composto misto $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ ^(15,16) sobre o diagrama de fases (Westphal e Becerra, 1982), além dos estudos feitos por Shapira e Oliveira Jr. focalizando os efeitos de magnetostrição no $RbMnF_3$ ⁽¹⁷⁾.

Neste trabalho são estudados os efeitos da variação da anisotropia e da pressão (mais exatamente, tensão externa) nas transições de fase de sistemas antiferromagnéticos anisotrópicos.

Um modelo simples é adotado para descrever magnéticamente o sistema e utilizadas técnicas inclusas no contexto da teoria do campo molecular.

É oportuno ressaltar que nas comparações com experiências é dada ênfase, principalmente, aos aspectos qualitativos.

O Capítulo I é dedicado a situar o trabalho a ser de

envolvido em relação a trabalhos teóricos e experimentais que com ele se relacionem; apresentar os objetivos que pretendemos alcançar, o modelo que imaginamos e os métodos a serem utilizados. Apresentamos de forma mais detalhada os trabalhos ligados a este estudo, ressaltando pontos de interesse.

No Capítulo II fazemos a análise dos efeitos da anisotropia nas transições de fase, considerando para isto o sistema a volume constante. Ali são obtidas as funções termodinâmicas e determinadas as fases do sistema: analisamos, separadamente as transições entre as fases AF e paramagnética (PM), entre as fases SF e PM e entre as fases AF e SF; através de alguns argumentos físicos montamos o diagrama de fases; analisamos o comportamento do sistema face a variação da anisotropia e finalmente determinamos a ordem das transições. Salientamos que este Capítulo é dedicado, também, a uma exposição detalhada a respeito dos métodos e técnicas utilizadas no transcorrer do trabalho.

No Capítulo III estudamos os efeitos da tensão externa nas transições de fase, usando para isto a energia livre obtida no Capítulo II, considerando agora a constante de acoplamento (exchange) entre spins dependente das deslocções da rede, acrescida dos termos elásticos pertinentes (obtendo assim, a energia de Gibbs). Analisamos, separadamente, as transições AF-PM e SF-PM; inicialmente, analisamos o caso geral e em seguida os casos particulares de (a) sistema a volume fixo, (b) campo magnético externo nulo e, (c) temperatura nula; para cada um dos casos analisados estabelecemos critérios (através das condições de estabilidade do sistema) para a existência de pon

to tricrítico e região de existência de transição de 1a. e 2a. ordem. Apresentamos o diagrama de fases no espaço temperatura, campo magnético externo e tensão externa. São estabelecidos critérios para a predominância da fase AF(SF) sobre a fase SF(AF), o que nos dá também informação sobre a evolução da linha tricrítica sobre a superfície de transição.

O Capítulo IV é dedicado a comparações dos resultados obtidos neste trabalho com experiências. Inicialmente utilizamos as medidas obtidas por Westphal e Becerra no composto $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ para testar nossos resultados a respeito do comportamento das linhas de transição face a variação da anisotropia, efeito este, conseguido por Westphal e Becerra através da variação da concentração de cloro ($0 < x < 1$). A seguir, usamos os dados obtidos por Ortiz e colaboradores para a dependência do diagrama de fases com a pressão no intuito de observar a "compatibilidade" daqueles dados com nossos resultados.

Finalmente, são apresentadas as Conclusões. Reapresentamos, de forma sucinta, os resultados obtidos em nosso trabalho e as comparações com experiências. Fazemos uma análise crítica de nosso trabalho. Analisamos as possíveis mudanças e finalmente, propomos extensões para este trabalho.

CAPÍTULO I

REVISÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL

1.1 - INTRODUÇÃO

Nosso objetivo neste Capítulo é o de situar o estudo que desenvolveremos no contexto de alguns trabalhos, teóricos e experimentais, já realizados em sistemas antiferromagnéticos e metamagnéticos. Em primeiro lugar apresentamos alguns trabalhos já realizados destacando o sistema estudado, os métodos utilizados, os resultados encontrados e as conclusões obtidas; a seguir apresentamos os objetivos de nosso trabalho, o sistema com que pretendemos alcançar estes objetivos e o modelo que o descreve. Finalmente, citamos os métodos utilizados no transcorrer deste nosso estudo.

1.2 - REVISÃO

1.2.1 - Efeitos magnetocaloríficos e da direção do campo magnético externo no diagrama de fases do $GdAlO_3$

Em 1971, Blazey e colaboradores⁽⁹⁾ apresentaram um extenso estudo teórico-experimental sobre o aluminato de gadolínio, constatando experimentalmente que: o composto apresenta fases AF, SF e PM; a fase PM é separada das fases AF e SF por linhas de transição de 2a. ordem; a fase AF é separada da fase SF por uma linha de transição de 1a. ordem; existe ponto tríplice

(ou bicrítico), onde as três fases coexistem. O modelo usado por Blazey e colaboradores para o estudo teórico apresenta as mesmas características encontradas experimentalmente.

A atenção de Blazey e colaboradores esteve especialmente voltada, no aspecto experimental, para a dependência da transição AF-SF em relação à direção do campo magnético externo e o aparente deslocamento da linha de transição, causada por efeitos magnetocaloríficos.

Tendo obtido as linhas de transição através dos picos da magnetização diferencial (suscetibilidade magnética), os resultados foram interpretados à luz da aproximação do campo médio aplicada ao modelo e que no caso apresentou não só concordância qualitativa mas também, boa concordância quantitativa.

O modelo teórico utilizado para as comparações assume que a energia livre é dada por:

$$\begin{aligned}
 F = N \left\{ S^2 \left[J_1 \sigma_A \sigma_B \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} J_2 (\sigma_A^2 + \sigma_B^2) + K_1 \sigma_A \sigma_B \cos \alpha \cos \beta + \right. \right. \\
 \left. \left. \frac{1}{2} K_2 (\sigma_A^2 \cos^2 \alpha + \sigma_B^2 \cos^2 \beta) \right] - g \mu_B S H \left[\sigma_A \cos(\alpha - \psi) + \sigma_B \cos(\beta - \psi) \right] + \right. \\
 \left. + T \left[\mathcal{L}(\sigma_A) + \mathcal{L}(\sigma_B) \right] \right\} \quad (1.2.1.1)
 \end{aligned}$$

onde: α, β, ψ são, respectivamente, os ângulos da sub-rede A, sub-rede B e do campo magnético com respeito ao eixo fácil; $\sigma_A (\sigma_B)$ é o valor médio dos spins da sub-rede A(B) normalizados; $J_1 (J_2)$ é a constante de acoplamento isotrópica inter (intra) sub-rede; $K_1 (K_2)$ é a constante de acoplamento anisotrópica in-

ter (intra) sub-rede; T é a temperatura; S é o spin; $\mathcal{S}(\sigma_A)$ e $\mathcal{S}(\sigma_B)$ é a entropia, por spin, das sub-redes A e B ; N é o número de spins.

A minimização da energia livre levou às magnetizações na forma da função de Brillouin de ordem S , e à determinação dos possíveis estados do sistema.

Tomando a matriz formada pela derivada segunda de F em relação a σ_A , σ_B , α e β , Blazey et al determinaram as condições de instabilidade para cada estado e destas condições as linhas de transição de 2a. ordem (este procedimento é análogo ao adotado pela teoria de Landau para se determinar as linhas críticas e que será apresentado posteriormente). As linhas de metaestabilidade são determinadas através dos campos desmagnetizantes (histerese).

Blazey e seus colaboradores não apresentam expressões analíticas explícitas para as linhas de transição e se restringem em apresentar limites para casos particulares:

a - Temperatura de Neel

$$T_N = \frac{1}{3} S(S+1) (J_1 + K_1 - J_2 - K_2 - \frac{4}{9} L_0) \quad (1.2.1.2)$$

b - Temperatura no ponto tríplice

$$T_t = T_N - \frac{3}{2} (T_N - T_3) \quad (1.2.1.3)$$

onde T_3 é a temperatura onde o campo crítico da linha de transição SF-PM se anula.

$$T_3 = \frac{1}{3} S(S+1) (J_1 - J_2 + \frac{2}{9} L_0) \quad (1.2.1.4)$$

c - Campo crítico, a temperatura nula, da linha de transição SF-PM

$$H^{SF-PM} (T=0) = A(2J_1 + K_1 + K_2 + L_0) \quad (1.2.1.5)$$

d - Campo crítico, para $T=0$, da linha crítica AF-SF

$$H^{AF} (T=0) = A \left[(K_1 - K_2 - L_0) (2J_1 + K_1 - K_2 - L_0) \right]^{1/2} \quad (1.2.1.6)$$

e - Campo crítico, a temperatura nula, da linha de transição SF-AF

$$H^{SF-AF} (T=0) = A(2J_1 + K_1 + K_2 + L_0) \left[(K_1 - K_2 - L_0) / (2J_1 + K_1 - K_2 - L_0) \right]^{1/2} \quad (1.2.1.7)$$

onde L_0 é o termo relacionado com a anisotropia do campo cristalino, usado somente para os cálculos dos casos particulares acima e $A = S/g\mu_B$.

O diagrama de fases apresentado, para o caso de campo externo paralelo ao eixo fácil, é como mostrado na fig. 1.

Experimentalmente, o resultado que Blazey e seus colaboradores acusaram como tendo maior importância é o fato de haver um ângulo crítico entre o campo magnético externo e o eixo fácil acima do qual o ponto tríplice deixa de existir em virtude de haver um ponto terminal nas linhas críticas AF-SF e SF-AF, conforme mostrado na fig. 2; analiticamente este ponto só é ob-

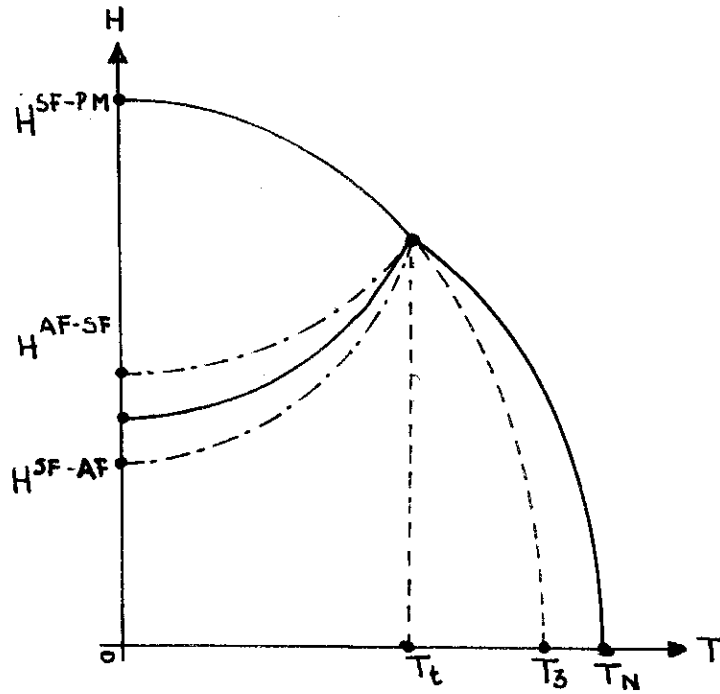


Figura 1.2.1.1 - Diagrama de fases para H paralelo ao eixo fácil.

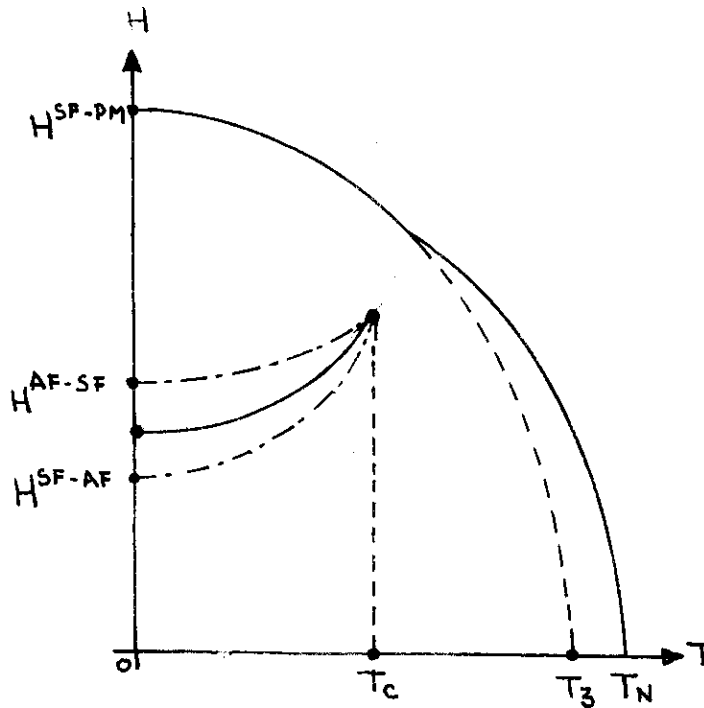


Figura 1.2.1.2 - Diagrama de fases esquemático para $\psi > \psi_c$.

tido para temperaturas nulas:

$$t_g \psi_c (T=0) = - \frac{K_2 + L_0}{2J_2 + K_1 + K_2 + L_0} \quad (1.2.1.8)$$

1.2.2 - Transições de fase em metamagnetos

A influência da direção do campo magnético externo em relação ao eixo fácil nas transições de fase dos metamagnetos foi estudada por Silva Andrade⁽¹⁸⁾

Idealizando um modelo metamagnético caracterizado por:

- a) Spins $\frac{1}{2}$ localizados em uma rede cúbica simples;
- b) Interação entre os spins totalmente anisotrópica e descrita pelo Hamiltoniano de Ising com direção de anisotropia coincidindo com um dos vetores da rede;
- c) Interação ferromagnética intra-plano (perpendicular à direção de anisotropia);
- d) Interação antiferromagnética inter-planos;
- e) Presença de campo magnético externo.

Silva Andrade o descreveu através do Hamiltoniano:

$$H = -4J \sum_{\text{intra-plano}} (i,j) S_i^z S_j^z - 4J' \sum_{\text{inter-plano}} (i,j) S_i^z S_j^z - 2 \sum_i (h_{\parallel} S_i^z + h_{\perp} S_i^x) \quad (1.2.2.1)$$

Através do método variacional, usando a desigualdade

de Bogoliubov foi obtida a energia livre (variacional) e via minimização da energia livre foram obtidas as magnetizações das sub-redes, na forma da função de Brillouin de ordem $\frac{1}{2}$.

Este procedimento é adotado para campo magnético externo paralelo, perpendicular e em uma direção qualquer em relação ao eixo privilegiado, detectando-se, em todos eles, a existência somente das fases AF e PM.

No caso de campo magnético externo paralelo ao eixo privilegiado confirmou-se resultados já conhecidos: a transição entre as fases é de primeira e de segunda ordem com a consequente existência de um ponto tricrítico sobre a linha de transição.

Para campo externo perpendicular ao eixo fácil observou-se que a transição é sempre de segunda ordem.

No caso geral (campo externo aplicado em uma direção qualquer em relação ao eixo privilegiado) constatou-se a existência de um ângulo crítico θ_c ; para ângulos maiores que θ_c não existe ponto tricrítico e a transição é somente de 2ª ordem; para ângulos menores que θ_c a transição pode ser de primeira e de segunda ordem.

1.2.3 - Efeitos da concentração de ions magnéticos no diagrama de fases de antiferromagnetos

Pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco tem trabalhado desde algum tempo com suas atenções voltadas para os efeitos da concentração de ions magnéticos, diluídos em matrizes não magnéticas, nas transições de fase de antiferromag

netos que apresentam fase spin-flop^(10,11).

Em 1976⁽¹⁰⁾, apresentaram o estudo de um modelo anti-ferromagnético, diluído, com anisotropia uniaxial, na presença de campo magnético externo paralelo ao eixo fácil, descrito pela Hamiltoniana:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{\substack{\text{PARES} \\ f_1, f_2}} J^{v, -v} (f_1, f_2) \sigma_{f_1}^v \sigma_{f_2}^{-v} \vec{S}_{f_1, v} \cdot \vec{S}_{f_2, -v} - \\
 & - \sum_{f, v} [D_f \sigma_f^v (S_{f, v}^z)^2 + H \sigma_f^v S_{f, v}^z] \quad (1.2.3.1)
 \end{aligned}$$

onde: $v(-v)$ representam sub-redes, os σ 's são operadores de ocupação, D representa a anisotropia (função da concentração de ions magnéticos e da posição de ion), $J^{v, -v}$ é a constante de acoplamento entre spins de sub-redes diferentes e H é o campo magnético externo.

O interesse maior deste trabalho foi examinar o comportamento da transição entre as fases AF e SF em relação à diluição (concentração de ions magnéticos, x).

Os cálculos foram desenvolvidos dentro do formalismo das funções de Green e usando CPA (coherent potential approximation) para o tratamento da aleatoriedade da ocupação dos sítios por ions magnéticos. Este procedimento limitou os resultados a sistemas onde a anisotropia média \bar{D} seja bem menor que a média da constante de acoplamento J .

Foi determinado que a dependência do campo crítico

(da transição AF-SF) com a concentração \bar{e} mais acentuada do que aquelas obtidas através da VCA (virtual crystal approximation) e da MFA (mean-field approximation) e que \bar{e} também fortemente influenciada pela anisotropia.

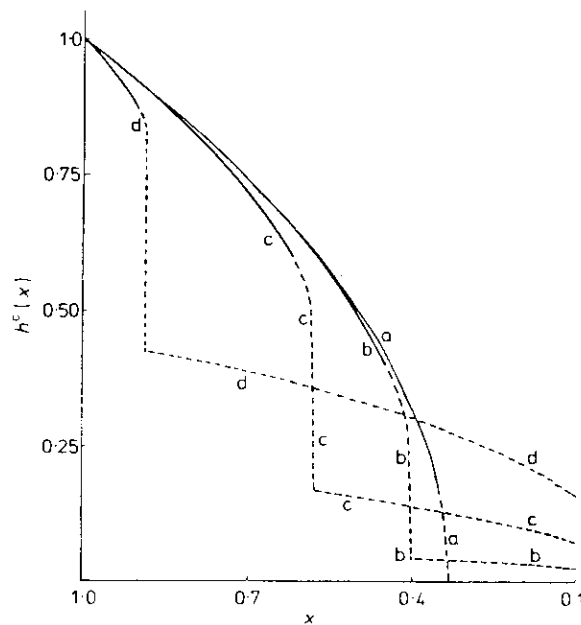


Figura 1.2.3.1 - Campo reduzido em função da concentração

A fig. 1 representa o campo crítico da transição AF-SF em função da concentração para $H_A/H_E = (a) 10^{-10}$, (b) 0,01, (c) 0,1 e (d) 0,5 (d) tomado a partir de uma rede cúbica simples.

A concentração crítica \bar{e} é fortemente dependente da anisotropia (parâmetro H_A/H_E) e para os casos mostrados na fig. 1 são (b) 0,405 (c) 0,584 e (d) 0,881; quando H_A/H_E tende a zero a concentração crítica tende a 0,333.

No ano de 1977, foi apresentado pelo grupo da UFPe um estudo mais extenso dentro da mesma linha de trabalho⁽¹¹⁾. Desta feita foi tomado um sistema antiferromagnético uniaxial, com

spins clássicos, anisotropia de "sítio" e aleatoriamente diluídos em uma matriz não magnética. O sistema foi descrito pela Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = 2 \sum_{a,b} J_{ab} c_a c_b (\langle \vec{S}_b \rangle \cdot \vec{S}_a + \langle \vec{S}_a \rangle \cdot \vec{S}_b) - \sum_a c_a (D_a \langle S_a^z \rangle + \mu H) S_a^z - \sum_b c_b (D_b \langle S_b^z \rangle + \mu H) S_b^z \quad (1.2.3.2)$$

onde: a e b identificam sub-redes, $c_{a,b}$ denotam variáveis aleatórias de ocupação de sítio, J_{ab} é a constante de acoplamento entre spins \vec{S}_a e \vec{S}_b , D é a anisotropia de sítio (originária do campo cristalino), μH é a contribuição Zeeman devido ao campo magnético externo H .

A aproximação VCA foi usada para se obter os efeitos da concentração. Após inseridos na Hamiltoniana campos de perturbação \vec{h}_a e \vec{h}_b (aplicados separadamente à família a e b respectivamente) foi obtida, dentro da aproximação do campo molecular (MFA), as magnetizações:

$$\langle \vec{S}_\alpha \rangle = \frac{\vec{\lambda}_\alpha}{|\lambda_\alpha|} S B_S (B B |\lambda_\alpha|) \quad , \quad \alpha = a, b \quad (1.2.3.3)$$

onde:

$$\vec{\lambda}_{\alpha(b)} = \vec{h}_{\alpha(b)} - 2zJm \langle \vec{S}_{b(a)} \rangle + (\mu H + 2\bar{D} \langle S_{\alpha(b)}^z \rangle) \hat{z} \quad (1.2.3.4)$$

B_S é a função de Brillouin de ordem S , $\beta = 1/kT$ (k é a constante de Boltzmann e T a temperatura); e z é o número de primeiros vizinhos, m é a concentração de ions magnéticos.

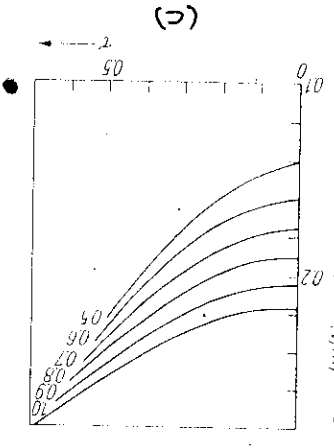
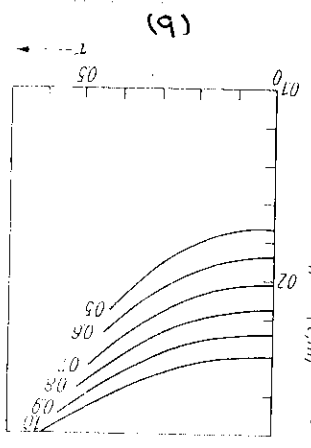
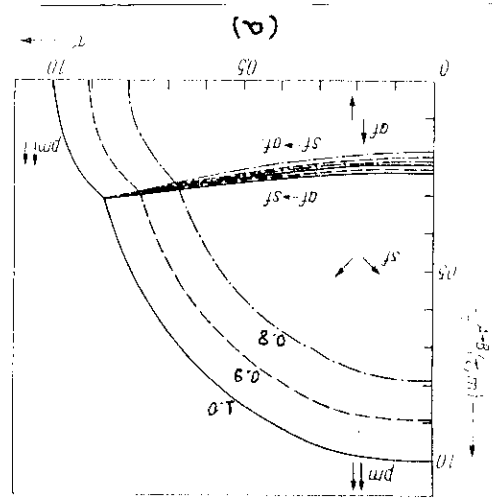
As linhas críticas foram obtidas através do tensor suscetibilidade magnética cujos elementos se originam do primeiro termo da expansão em série das magnetizações.

$$X = \begin{bmatrix} X^{xx} & X^{xy} & X^{xz} \\ X^{yx} & X^{yy} & X^{yz} \\ X^{zx} & X^{zy} & X^{zz} \end{bmatrix} \quad (1.2.3.5)$$

$$X_{\alpha\beta}^{ij} \equiv \frac{\partial \langle S_{\alpha}^i \rangle}{\partial h_{\beta}^j} \quad \alpha, \beta = a, b; i, j = x, y, z \quad (1.2.3.6)$$

A seguir foram analisadas as condições de divergência da suscetibilidade transversa e paralela para cada estado, isoladamente. No estado:

- i) AF a divergência da suscetibilidade paralela define a linha crítica $AF \rightarrow PM$ enquanto a divergência da suscetibilidade transversa define a linha crítica $AF \rightarrow SF$.
- ii) SF a divergência da suscetibilidade no plano $y z$ leva às linhas críticas $SF \rightarrow PM$ e $SF \rightarrow AF$.
- iii) PM a divergência da suscetibilidade paralela leva à linha crítica $PM \rightarrow AF$ enquanto a divergência da suscetibilidade transversa define a linha crítica



$$PM \rightarrow SF$$

A ordem das transições foi obtida através da existência (1a. ordem) ou não (2a. ordem) de histerese quando a transição entre dois estados é analisada nos dois sentidos. O diagrama de fases encontrado é semelhante a outros já obtidos, quando se considera a concentração de ions magnéticos constante. A atenção maior daqueles que fizeram este estudo se voltou para os efeitos da concentração de ions magnéticos e do tipo de anisotropia (campo cristalino e de acoplamento) sobre o diagrama de fases. Quando a anisotropia é exclusivamente do tipo campo cristalino e os átomos magnéticos não perturbam o campo cristalino a fase SF deixa de existir (o sistema se torna metamagnético) em concentrações relativamente altas ($m = 0.8$); se a anisotropia é de origem exclusivamente de interação bilinear de spins então o diagrama de fases deve ser renormalizado em relação à concentração: $H' = H/m$ e $T' = T/m$; no caso misto a fase SF existe para todas as concentrações.

Figura 1.2.3.2 - Diagrama de fases antiferromagnetos diluídos (a) diagrama completo; (b,c) detalhe das linhas de transição AF \rightarrow SF e SF \rightarrow AF. A concentração \bar{e} , em cada caso, indicada

Foi observado nos resultados obtidos que o decréscimo da concentração provoca a redução no domínio das fases ordenadas (AF e SF).

Os efeitos da concentração foram observados mais claramente na figura 3:

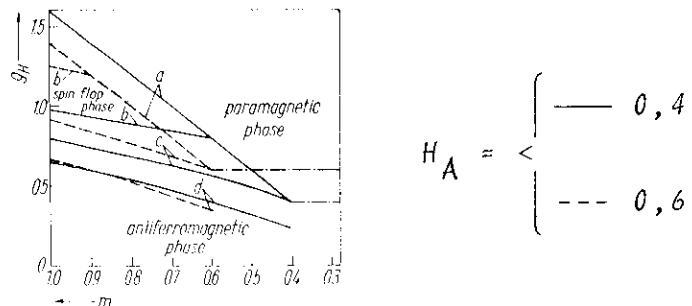


Figura 1.2.3.3 - Campo crítico em função da concentração. (a) transição SF \rightleftharpoons PM, (b) transição AF \rightarrow SF, (c) transição SF \rightarrow AF, (d) linha de transição termodinâmica AF-SF, (e) linha de transição termodinâmica AF-PM. $\rho_H = H^{A \rightarrow B}(0, m) / H_E$.

Foi concluído que existe uma concentração crítica onde a fase SF deixa de existir, havendo então, somente a transição AF-PM (o sistema se torna metamagnético); o valor desta con

centração crítica cresce quando cresce a razão H_A/H_E .

Os trabalhos efetuados até o presente pelo grupo, salientam também que através de formalismo do tipo campo molecular não se detecta concentração de percolação, isto é, não preve uma concentração crítica abaixo da qual passa a não haver ordem magnética no sistema.

1.2.4 - Estudo experimental dos efeitos da variação da anisotropia nas transições de fase de anti-ferromagnetos

Westphal e Becerra concluíram, em 1981, um trabalho experimental^(15,16) onde observam os efeitos da variação da anisotropia no diagrama de fases de antiferromagnetos. Para tanto utilizaram a semelhança dos compostos $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ e $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ em termos de estrutura e comportamento magnético. Fazendo a substituição do bromo por cloro em concentrações variáveis, obtiveram um composto misto $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ onde variando a concentração de Cloro (x), torna-se possível obter no comportamento macroscópico os efeitos desejados.

Em trabalhos anteriores foram obtidos os diagramas de fase do $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ (Becerra e outros em 1974) e do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Becerra e outros em 1974).

Utilizando amostras com homogeneidade na concentração ($\Delta x \sim 0,5\%$) foi possível variar a anisotropia do composto misto resultante através da variação da concentração de ions de cloro (em substituição aos ions de Bromo).

O diagrama de fases foi levantado então para várias

concentrações (o que significa várias anisotropias) utilizando a divergência da suscetibilidade, com campo externo aplicado pa ralelamente ao eixo privilegiado.

Apresentamos abaixo os resultados obtidos por Becerra e Westphal.

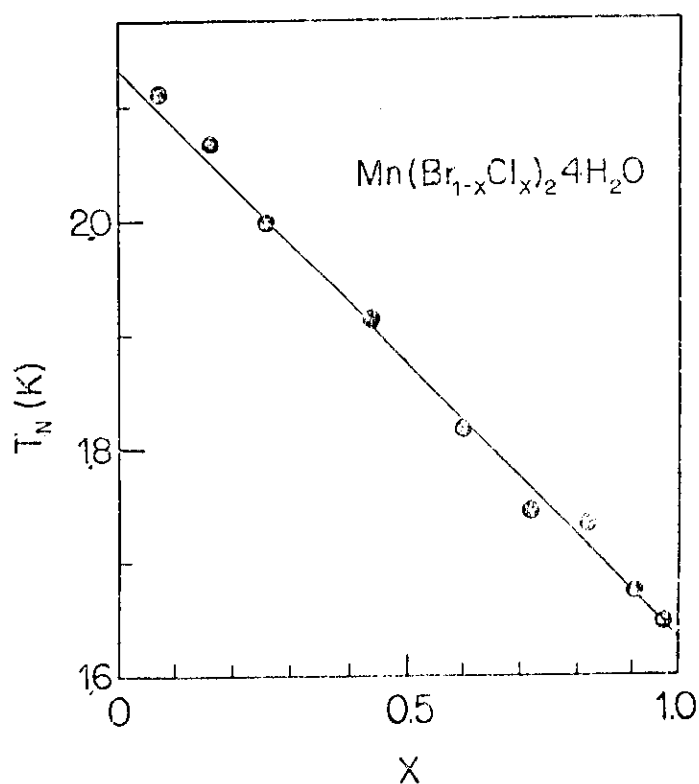


Figura 1.2.4.1 - Temperatura de Neel em função de x no composto $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$

Observou-se então que T_N é monótona decrescente em x , indicando que não ocorrem mudanças bruscas no tipo e na grandeza das constantes de acoplamento.

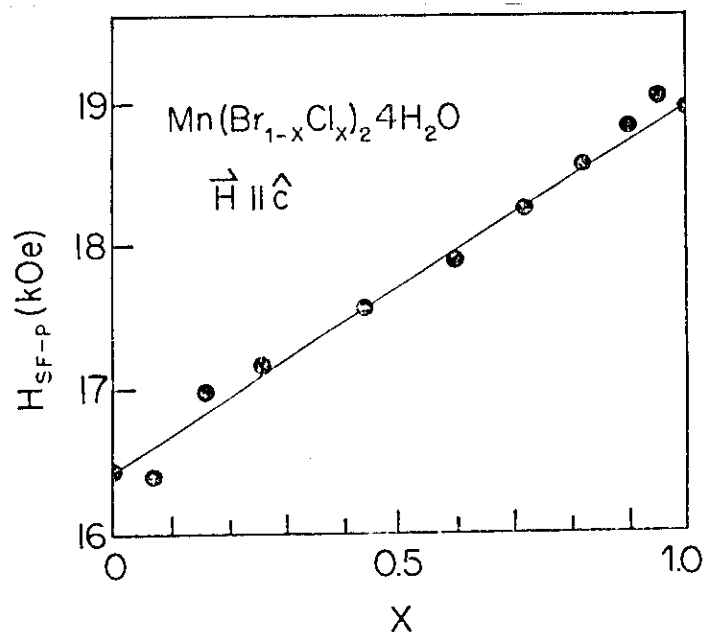


Figura 1.2.4.2 - Dependência do campo crítico da transição SF-PM com a concentração

Os dados obtidos indicaram mais uma vez que os parâmetros de acoplamento se modificam "suavemente" quando da variação de x e que a natureza da anisotropia não muda drasticamente

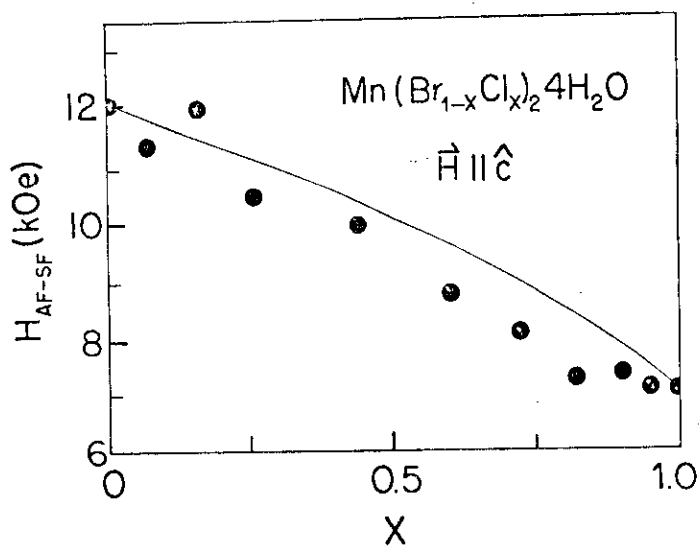


Figura 1.2.4.3 - Dependência do campo crítico da transição AF-SF com a concentração

Neste caso a linha de transição, termodinâmica foi obtida através da divergência da suscetibilidade. Nota-se que o aumento da concentração de ions de cloro provoca um acentuado decréscimo no valor do campo crítico.

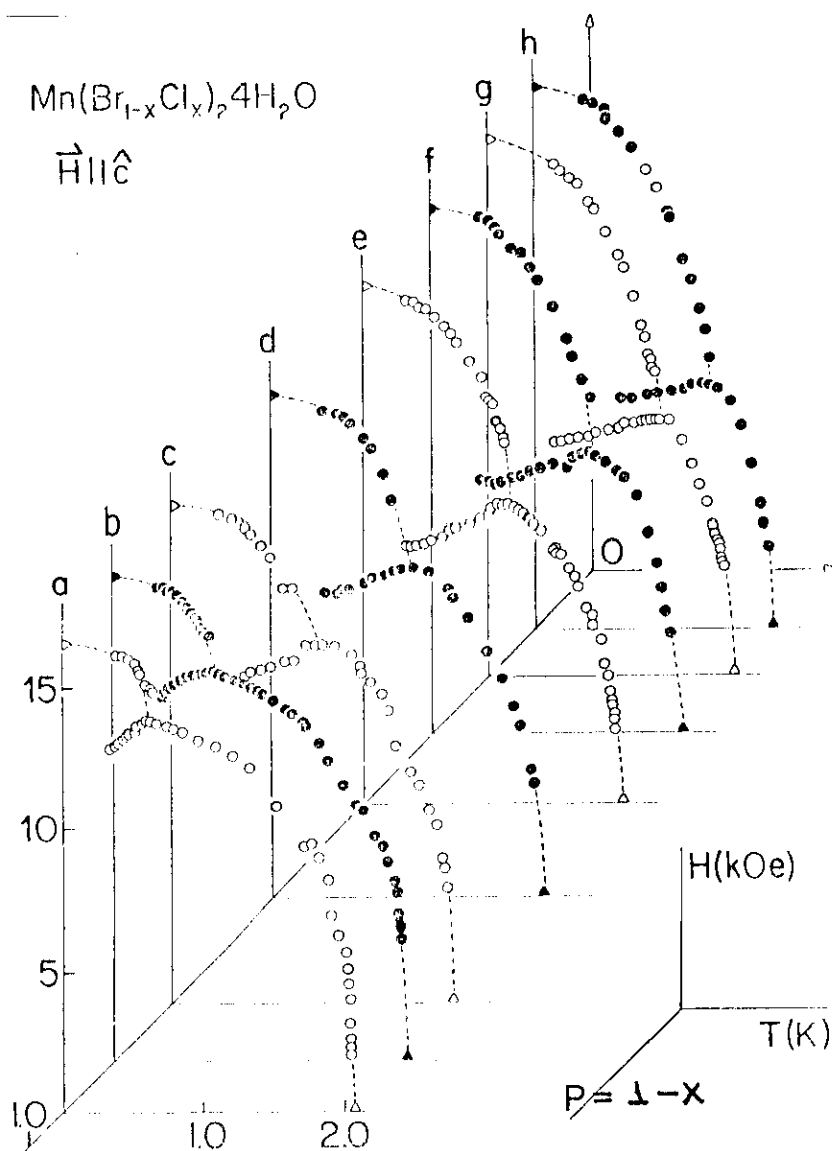


Figura 1.2.4.4 - Diagrama de fases no espaço $H \times T \times$ concentração

A visão global do diagrama de fases permitiu observar que o crescimento da anisotropia provoca uma redução no domínio da fase ordenada sendo a taxa de decréscimo do domínio da fase SF maior do que o da fase AF.

1.2.5 - Comportamento magnético do modelo de Ising compressível

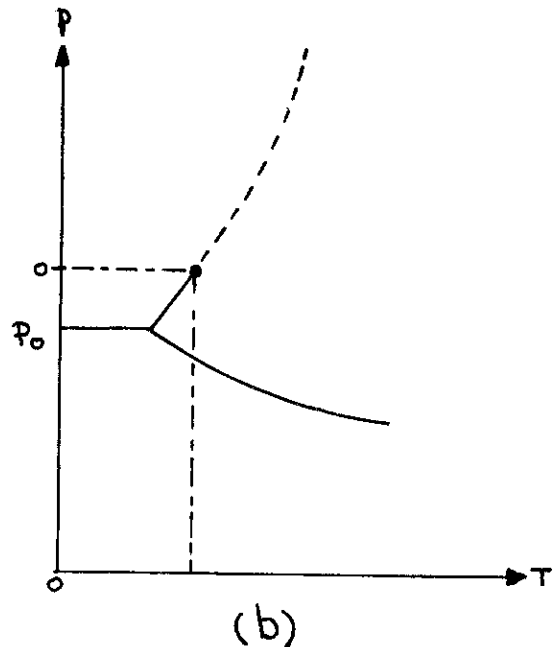
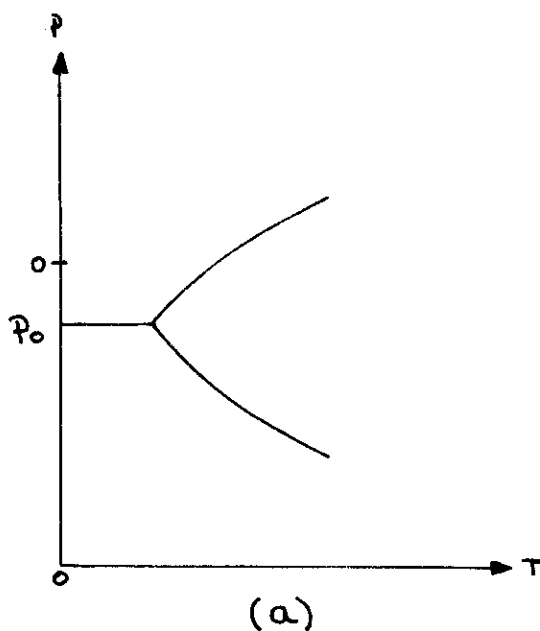
Considerando a energia elástica quadrática e constante de acoplamento (J) linear em relação aos deslocamentos da rede Salinas ⁽¹⁹⁾ analisou o modelo de Ising, a campo externo nulo, sob diferentes hipóteses:

- a) Quando a constante de acoplamento é função do módulo volumétrico da rede e a transição é sempre de 1a. ordem.
- b) Quando deformações estão ausentes.
- c) Aplicação da aproximação do campo médio ao caso a e a transição pode ser de 1a. ou de 2a. ordem.
- d) Quando transformações de desacoplamento são feitas antes de usar a aproximação do campo médio, usando o ensemble canônico, podendo a transição ser de 1a. ou de 2a. ordem

Salinas estudou neste trabalho: o modelo de Domb, que consiste de uma Hamiltoniana formada por termos que descrevem a energia cinética, energia potencial e um termo do tipo Ising para as interações magnéticas; o modelo de Baker-Essam, que leva em conta as vibrações da rede influenciando na constante de

acoplamento do modelo de Ising e energia potencial quadrática; o modelo de Bean-Rodbell que corresponde ao modelo de Domb tratado na aproximação do campo-médio.

O trabalho permitiu concluir: que os modelos que não levam em conta os deslocamentos microscópicos apresentam sempre um "plateau" na linha de transição de 1a. ordem; que a transição de 2a. ordem, com pontos tricríticos existe somente quando se usa a aproximação do campo médio; que as soluções que consideram rigorosamente os deslocamentos da rede existem apenas para pequenas deformações; que se a pressão (p) é introduzida como variável termodinâmica independente, o diagrama de fases se torna assimétrico e a transição é de 1a. ordem para $p < 0$; que as soluções do tipo campo médio não exibem o "plateau" de 1a. ordem e as curvas se transformam de 1a. ordem para 2a. ordem.



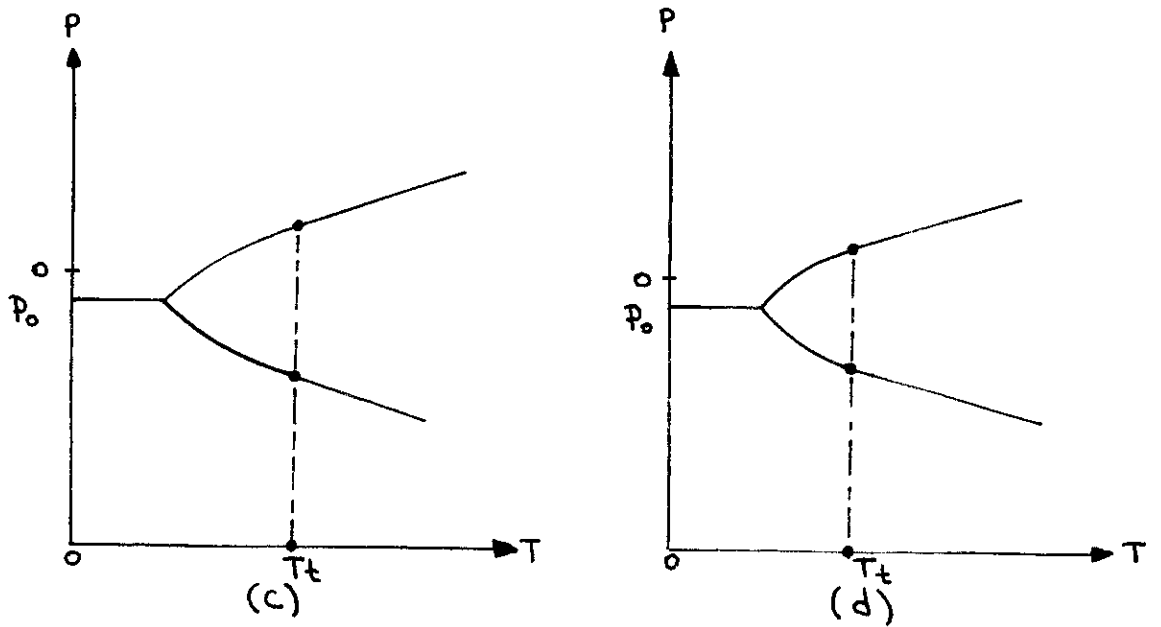


Figura 1.2.5.1 - Diagramas de fase para o modelo de Ising compressível no espaço temperatura-pressão. (a) Modelo de Domb bidimensional, todas as linhas representam transições de 1a. ordem; em três dimensões as características não mudam, mas em uma dimensão o diagrama se reduz ao "plateau" p_0 . (b) Modelo Baker-Essam; as linhas abaixo de $p = 0$ são de 1a. ordem enquanto que acima é de 2a. ordem. (c) Modelo Bean-Rodbell em três dimensões; para temperaturas abaixo (acima) de T_t a transição é de 1a. (2a.) ordem. (d) Solução na aproximação do campo molecular para Hamiltoniana a quatro corpos (spins); os resultados são qualitativamente idênticos a "c".

1.2.6 - Efeitos da tensão externa nas transições de fase de metamagnetos

No ano de 1971, Tsallis⁽⁸⁾, apresentou um trabalho onde estudava de forma genérica sistemas antiferromagnéticos altamente anisotrópicos sob tensão externa, através da Teoria de Landau.

O sistema idealizado para este estudo consiste de uma distribuição tridimensional de spins $\frac{1}{2}$, localizados, de forma a distinguir duas famílias com igual número de elementos, sendo uma delas paralela e a outra antiparalela ao eixo fácil.

Para se estudar o comportamento deste sistema, em relação a temperatura (T) quando sob ação de tensão (t) e campo (H) externos, e conseqüentemente, descreve-lo, utilizou-se o potencial de Gibbs:

$$g = f(T, m_1, m_2, e) - H \left[\frac{m_1 + m_2}{2} \right] - t e \quad (1.2.6.1)$$

onde m_1 (m_2) é o momento magnético, normalizado a 1, por sítio, da família 1 (2); e é componente da deformação associada a t ; f é a energia livre variacional; m_1 , m_2 e e são parâmetros variacionais

$$\begin{aligned} f = & -\frac{J_1(e)}{2} m_1 m_2 - \frac{J_2(e)}{2} (m_1^2 + m_2^2) + V(e) + \\ & + \frac{T}{4} \left[(1+m_1) \ln(1+m_1) + (1-m_1) \ln(1-m_1) + (1+m_2) \ln(1+m_2) + \right. \\ & \left. + (1-m_2) \ln(1-m_2) - 4 \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (1.2.6.2)$$

onde K_B foi tomado igual a unidade; $J_1(e)$ e $J_2(e)$ são as constantes de acoplamento, função da deformação, entre sítios da mesma família e de diferentes famílias, respectivamente; $V(e)$ é a energia potencial cristalina (suposta a mesma para todos os sítios).

Definindo o momento magnético por célula "magnética" como $m = \frac{1}{2} (m_1 + m_2)$ e o parâmetro de ordem antiferromagnético $\eta = \frac{1}{2} (m_1 - m_2)$ Tsallis pode escrever:

$$g = f(T, m, \eta, e) - Hm - te \quad (1.2.6.3)$$

Minimizando a eq. 3 em relação aos parâmetros variacionais foi obtido:

$$(a) \left. \frac{\partial f}{\partial \eta} \right|_{m,e} = 0; \quad (b) \left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_{\eta,e} = H; \quad (c) \left. \frac{\partial f}{\partial e} \right|_{\eta,m} = t \quad (1.2.6.4)$$

que definem um sistema de equações que na prática não tem solução explícita. A expansão em série das eqs. 4a, 4b, 4c nas proximidades da superfície de transição (definida por $T=T_0$, $t=t_0$, $H=H_0$, $m=m_0$, $\eta=0$) forneceu:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^3} \Big|_0 & \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 & \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \\ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \\ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta^2 \\ m - m_0 \\ e - e_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \eta^2 \partial T} \Big|_0 (T - T_0) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial T} \Big|_0 (T_0 - T) + (H - H_0) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial e \partial T} \Big|_0 (T_0 - T) + (t - t_0) \end{bmatrix} \quad (1.2.6.5)$$

de onde foi obtida a solução para η

$$\eta^2 = \frac{N_T}{\mathcal{D}}(T-T_0) + \frac{N_H}{\mathcal{D}}(H-H_0) + \frac{N_t}{\mathcal{D}}(t-t_0) \quad (1.2.6.6)$$

onde \mathcal{D} é o determinante da matriz \bar{a} esquerda na eq. 5 e N_T , N_H , N_t são funções das derivadas parciais de f calculadas na superfície de transição.

A solução trivial da eq. 1.2.6.5 forneceu a superfície de transição:

$$N_t(T-T_0) + N_H(H-H_0) + N_t(t-t_0) = 0 \quad (1.2.6.7)$$

Da eq. 7 foram obtidas as declividades da superfície crítica considerando, respectivamente, t_0 , H_0 e T_0 fixos:

$$(a) \left. \frac{\partial H_0}{\partial T_0} \right|_{t_0} = - \frac{N_T}{N_H} ; \quad (b) \left. \frac{\partial t_0}{\partial T_0} \right|_{H_0} = - \frac{N_T}{N_t} ;$$

$$(c) \left. \frac{\partial H_0}{\partial T_0} \right|_{T_0} = - \frac{N_t}{N_H}$$

O anulamento de N_T , N_H , N_t determina singularidades na declividade da superfície crítica.

$\mathcal{D} > 0$ (< 0) indica que a transição é de 2a. (1a.) ordem e $\mathcal{D} = 0$ determina o lugar geométrico dos pontos que definem a linha tricrítica; sendo o sistema de equações dado pela eq. 5 válido apenas para $\mathcal{D} > 0$ (a expansão efetuada é uma aplicação

imediate da Teoria de Landau para transições de fase de 2a. ordem), os produtos $N_T(T-T_0)$, $N_H(H-H_0)$ e $N_t(t-t_0)$ devem ser maiores que zero.

Após considerar J_2 nulo, Tsallis obteve as equações de estado, via minimização do potencial de Gibbs:

$$\frac{2\eta}{1-m^2+\eta^2} = \text{tg} h \left(- 2 \frac{J_1 \eta}{T} \right) \quad (1.2.6.8)$$

$$\frac{2m}{1+m^2+\eta^2} = \text{tg} h \left(2 \frac{J_1+H}{T} \right) \quad (1.2.6.9)$$

$$2V' = J_1' m^2 - J_1' \eta^2 + 2t \quad (1.2.6.10)$$

Usando a eq. 8 no limite $\eta \rightarrow 0$ foi obtido

$$T_0 = - J_1 (1 - m_0^2)$$

e a equação 9 no limite $T \rightarrow 0$ forneceu

$$H_0 = - J_1$$

A seguir foi analisado o caso particular de magnetização nula ($t=t_0$, t_0 tal que $J'(e)=0$) e obtida a linha crítica.

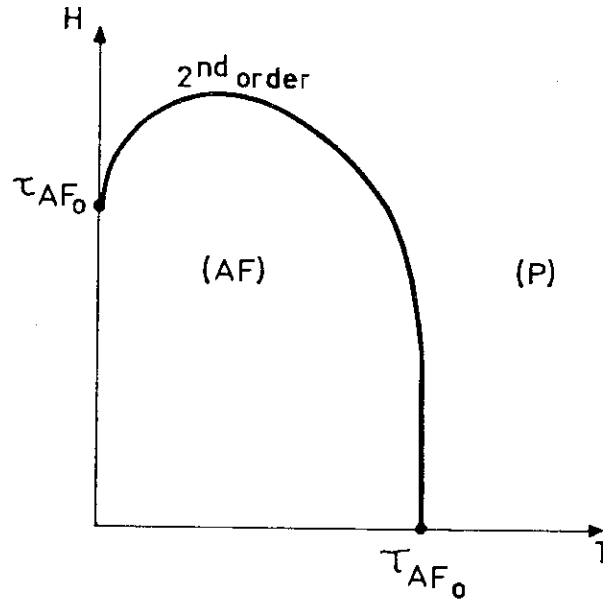


Figura 1.2.6.1 - Linha crítica para magnetostricção nula

A linha crítica mostrada na fig. 1, assim como seu limite, foram obtidos da eq. 6 e neste caso tomaram a forma:

$$(J_1 + H_0 m_0) (T - T_0) - m_0 T_0 (H - H_0) = 0 \quad (1.2.6.11)$$

$$\left. \frac{\partial H_0}{\partial T_0} \right|_{t=t_0} = \begin{cases} -\omega & \text{para } m_0 = 0 \text{ (} H_0 = 0 \text{ e } T_0 = -J_1 \text{)} \\ \omega & \text{para } m_0 = 1 \text{ (} H_0 = -J_1 \text{ e } T_0 = 0 \text{)} \end{cases} \quad (1.2.6.12)$$

Do caso particular de campo externo nulo obteve-se a equação 6.

$$\frac{(T - T_0) + J_1'(e_0) (t - t_0) / V''(e_0)}{(J_1(e_0) / 3) - (J_1'^2(e_0) / 2V''(e_0))} = 0 \quad (1.2.6.13)$$

$$\left. \frac{\partial t_0}{\partial T_0} \right|_{H_0=0} = - \frac{V''(e_0)}{J_1'(e_0)} \quad (1.2.6.14)$$

A eq. 13 é a equação da linha crítica a campo magnético externo nulo. Observou-se que sua declividade é dada pelo sinal da derivada da constante de acoplamento em relação a deformação da rede pois a estabilidade do sistema implica que $V''(e_0) > 0$. A existência de um ponto tricrítico é detectada para o valor de t_0 , na região de baixas temperaturas onde

$$\frac{J_1(e_0)}{3} - \frac{J_1'(e_0)^2}{2V''(e_0)} = 0$$

As figuras 2 e 3 mostram as formas possíveis das linhas críticas neste caso particular, tomando a dependência da constante de acoplamento de formas diferentes.

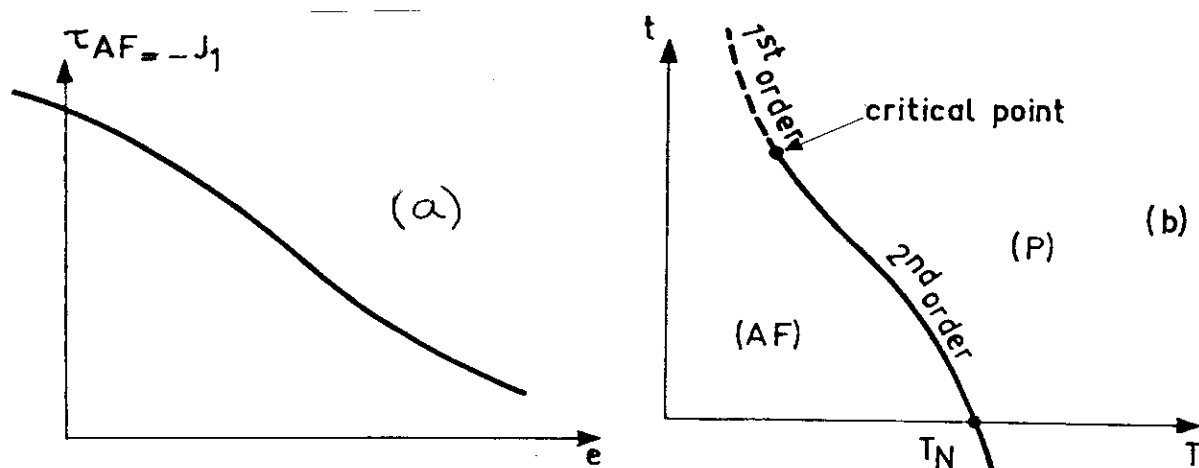


Figura 1.2.6.2 - Linha de transição AF-PM no plano temperatura-tensão externa (a) Dependência da constante de acoplamento com as deslocções da rede⁽⁸⁾ (b)

Linha crítica assumindo o comportamento apresentado em "a" para a constante de acoplamento

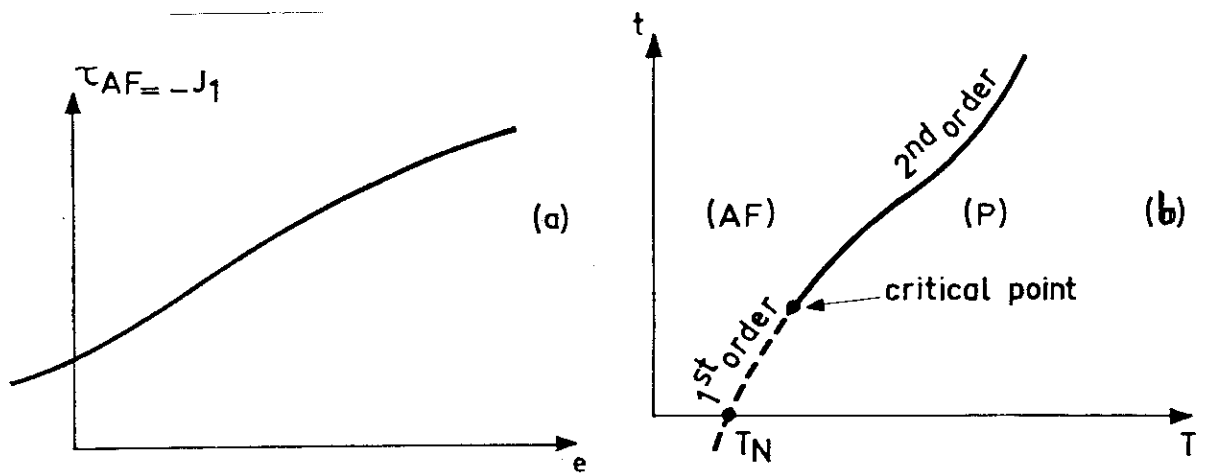


Figura 1.2.6.3 - Linha de transição AF-PM no plano temperatura-tensão externa (a) Dependência da constante de acoplamento com as deslocções da rede⁽⁸⁾ (b) Linha crítica assumindo o comportamento apresentado em "a" para a constante de acoplamento

Tsallis analisou também a estabilidade do sistema, a existência de uma linha tricrítica sobre a superfície de transição e a ordem da transição.

A estabilidade do sistema foi analisada tomando-se a

matriz da esquerda na eq. 5 no caso paramagnético (linhas interrompidas) conjugado ao fato de que neste caso ela deve ser definida positiva (traço e determinante positivos). Estas condições forneceram:

$$1 + B_0 = 1 - \frac{J''(e_0)}{2V''(e_0)} m_0^2 > 0 \quad (1.2.6.15)$$

$$1 + B_0 > \frac{J_1'^2(e_0) m_0^2}{2J_1(e_0)V''(e_0)} = A_0 > 0 \quad (1.2.6.16)$$

A linha tricrítica (definida por $D=0$) pode ser analisada através da função:

$$\begin{aligned} \Theta &= 1 - \frac{J_1'(e_0)(4J_1(e_0) - T_0)}{J_1^2(e_0)(J_1''(e_0)m_0^2 + 2V_0''(e_0))} = \\ &= 1 - \frac{A_0(4 + T_0/J_1(e_0))}{1 + B_0(1 + T_0/J_1(e_0))} \end{aligned} \quad (1.2.6.17)$$

Se existir um ponto tricrítico no plano $t=t_0$ ele é de terminado pela condição $\Theta=0$; $\Theta > 0 (< 0)$ significa que a transição é de segunda (primeira) ordem.

Observou-se, conseqüentemente, que o ponto tricrítico existirá somente se no plano (A_0, B_0) os valores de A_0 e B_0 de terminam um ponto entre as linhas $A_0=1/3$ e $A_0=(1+B_0)/4$, que correspondem às temperaturas tricríticas $(-J_1)$ e zero, respectivamente.

A inspeção da função Θ mostrou que a transição pode

ser de 1ª. ordem na região de baixas temperaturas e de 2ª. ordem na região maior tensão externa - ou - vice-versa (ver figs. 2 e 3)

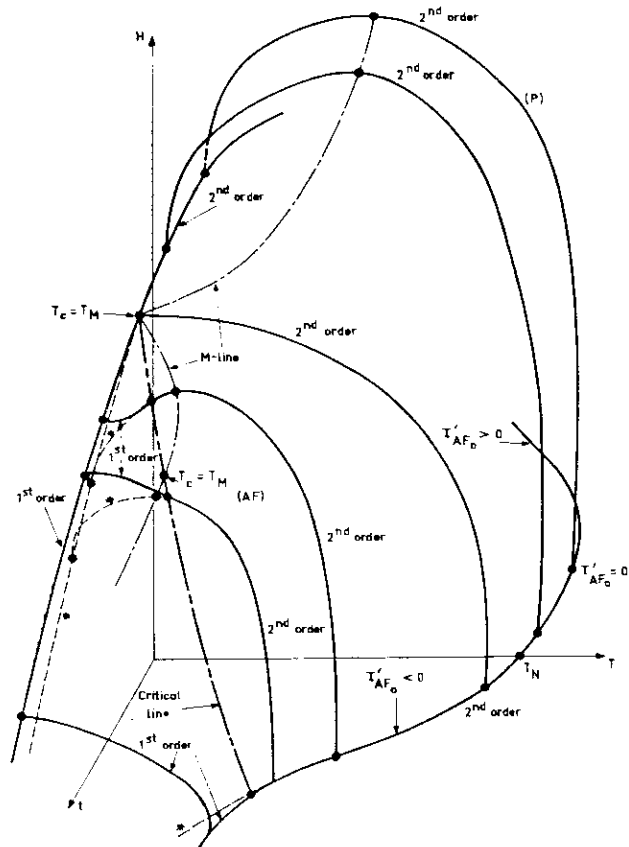


Figura 1.2.6.4 - Diagrama de fases no espaço temperatura - campo magnético - tensão externa (Exemplo)

1.2.7 - Efeitos magnetostritivos e magnetoelásticos em antiferromagnetos

Em 1978, foi apresentado um estudo experimental sobre os efeitos magnetostritivos (deformação da rede cristalina que acompanha as variações do estado magnético) no composto $RbMnF_3$ ⁽¹⁷⁾, um antiferromagneto de baixa anisotropia. Além disso, foram também analisados os aspectos magnetoelásticos do acoplamento magnético.

As medidas foram efetuadas a 4.2K e campo magnético externo (H) variando até 137K0e; a variação Δl do comprimento l ao longo da direção $[001]$ foi medida com campo magnético externo aplicado nas direções $[001]$, $[100]$ e $[110]$, tendo sido observado dois fenômenos:

- a) Para campos da ordem de 1K0e observou-se que $|\Delta l/l|$ é da ordem de 10^{-6} , sendo o sinal dependente da direção do campo. A conclusão de Shapira e Oliveira Jr. foi que este efeito magnetostritivo observado está relacionado com a transição AF-SF.
- b) A campos acima de 10K0e foi observado que $|\Delta l/l|$ decresce linearmente com H^2 e com declividade da ordem de $10^{-16} (0e)^{-2}$. Aqui os autores concluíram que este efeito magnetostritivo está relacionado com a inclinação (ângulo entre o eixo fácil e a direção do spin) da sub-rede, induzida pela variação da energia de acoplamento (tomada em todo o volume do cristal).

1.2.8 - Estudo experimental dos efeitos da pressão nos antiferromagnetos

Estudos recentes (1981) foram feitos por Ortiz e colaboradores^(12,13,14) para se determinar a influência da pressão, hidrostática, no diagrama de fases de antiferromagnetos que apresentam fase spin-flop.

O estudo foi realizado de forma mais completa no composto $K_2[FeCl_5(H_2O)]$ ^(12,14); no $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ ⁽¹³⁾ foi estudada somente a dependência da temperatura de Neel com a pressão hidrostática.

O $K_2[FeCl_5(4_2O)]$ é um antiferro magneto com spin 5/2 que apresenta (a 1 atm) temperatura de Neel (T_N) igual a 14,06K, campo crítico da transição AF-SF (H^{AF-SF}), a temperatura nula, igual a 27KG e ponto bicrítico definido por $T_b = 13.6K$ e $H_b = 34.1KG$. O diagrama de fases tem a forma genérica dos diagramas de fase de antiferromagnetos que apresentam fase spin-flop (ver fig. 1.2.1.1).

A coleta de dados foi feita fixando-se a temperatura e a pressão e fazendo variar o campo magnético externo; determinou-se o campo crítico da transição AF-SF através do "salto" da magnetização no ponto de transição.

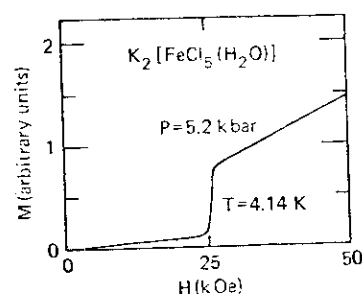


Figura 1.2.8.1 - Magnetização em função do campo magnético externo a pressão e temperatura constantes

Utilizando o procedimento descrito no parágrafo anterior para várias temperaturas foi obtida a linha crítica entre os estados AF e SF a pressão constante.

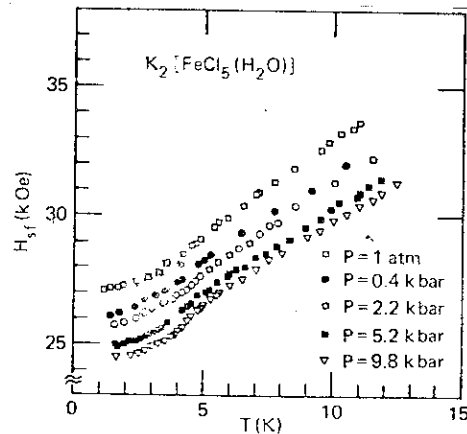


Figura 1.2.8.2 - Campo crítico da transição AF-SF em função da temperatura

As isotermas foram obtidas através de processo análogo.

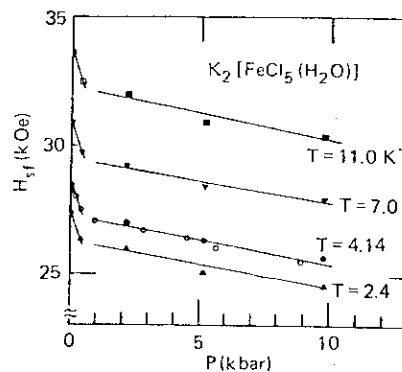


Figura 1.2.8.3 - Campo crítico da transição AF-SF em função da pressão

O comportamento das isobáricas, fig. 2, não apresentou evidências da existência de algum processo de mudança brusca na grandeza das constantes de acoplamento ou no seu tipo, isto ficou evidente quando se observou as isotermas, (fig. 3). Ortiz e colaboradores observaram: (a) a brusca mudança que ocorre na declividade das curvas nas regiões de pressão (p) < 1 Kbar e $p > 1$ Kbar; (b) o fato de $\left. \frac{dH^{AF-SF}}{dp} \right|_T$ ser independente da temperatura e, (c) de não existir histerese nos vários ciclos de pressão que foram percorridos nas isotermas.

Dificuldades experimentais restringiram a análise da temperatura de Neel; dos dados foi obtida a informação de que T_N cresce com a pressão até $p \approx 1$ Kbar passando então a ter um comportamento decrescente, como pode ser visto na figura 4.

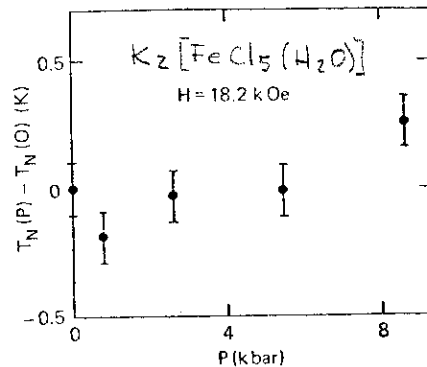


Figura 1.2.8.4 - Comportamento da temperatura de Neel com a pressão

Ortiz e Missel determinaram também, em outro trabalho⁽¹³⁾, o comportamento da temperatura de Neel em relação a

pressão nos compostos $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ e $Mn(Br_{0.76} Cl_{0.24})_2 \cdot 4H_2O$; observaram um comportamento crescente (ver figura 5)

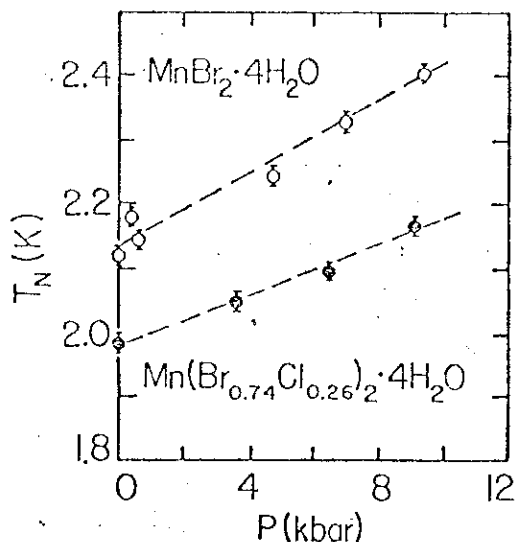


Figura 1.2.8.5 - Comportamento da temperatura de Neel com a pressão

Comparações dos dados obtidos para o $K_2 [FeCl_5(H_2O)]$ com os do $Rb_2 [FeCl_5(H_2O)]$ levaram os autores a afirmarem que a variação dos parâmetros de rede com a temperatura são insuficientes para explicar, neste caso, o comportamento de H^{AF-SF} com a pressão; esta constatação os levou a especular que a variação dos parâmetros de rede provocam, concomitantemente, o aparecimento de novos fatores, que agora devem ser considerados, no balanço de energia do sistema, tais como: modificações de anisotropia, superexchange, campo cristalino, etc. ...

1.3 - O SISTEMA ADOTADO NESTE TRABALHO

1.3.1 - O sistema e o modelo

Na subseção 1.2 citamos alguns trabalhos que procuravam estudar detalhes do comportamento dos materiais antiferromagnéticos; esta procura se estende aos mais variados aspectos, dos quais citamos alguns que de uma forma ou outra se ligarão a este trabalho.

Nosso propósito é realizar um estudo teórico dos efeitos da variação da anisotropia no espaço dos spins, da aplicação de campo magnético externo e de tensão externa nas transições de fase de sistemas antiferromagnéticos.

Para realizar este estudo imaginamos um sistema tridimensional com N spins $\frac{1}{2}$, localizados de forma a se distinguir duas "famílias", com igual número de spins, uma delas paralela e a outra antiparalela à direção de anisotropia (eixo fácil ou privilegiado).

Consideraremos o campo magnético externo paralelo ao eixo fácil pois sua orientação em relação ao eixo privilegiado não acarreta mudanças substanciais no diagrama de fases (ver subseção 1.2.1).

A anisotropia será considerada somente no acoplamento magnético entre os spins (exchange). Esta consideração restringe a aplicação dos resultados deste trabalho a sistemas reais que apresentam, predominantemente, este tipo de anisotropia, como os compostos $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ ^(15,21) e $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$ ⁽¹⁵⁾, mas por outro lado permitirá evidenciar mudanças no tipo de anisotropia

de sistemas reais quando comparados com os resultados deste trabalho.

A tensão externa \bar{e} é considerada primeiramente na Hamiltoniana magnética do sistema através da dependência da constante de acoplamento com as deslocções da rede; posteriormente, é introduzida a nível termodinâmico, considerando, também, um potencial cristalino (tal que sua concavidade seja sempre positiva).

Para descrever magneticamente o sistema apresentado tomamos a Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_{(a,b)} J (S_a^x S_b^x + D S_a^z S_b^z) - H \left(\sum_a S_a^z + \sum_b S_b^z \right) \quad (1.3.1.1)$$

onde $a(b)$ designa as diferentes famílias de spins, S_α^γ é a componente γ ($\gamma=x, z$) do spin da família α ($\alpha=a, b$), D é o fator de anisotropia ($D \geq 1$), H representa o campo magnético externo (na contribuição Zeeman consideramos o termo $g\mu_B$ igual a unidade, μ_B e g com seus significados usuais) e J é a constante de acoplamento entre spins.

A interação com os modos elásticos está contida na constante de acoplamento:

$$J = J(e) \quad (1.3.1.2)$$

onde e representa a deslocção da rede que está associada à tensão externa. Em nosso trabalho adotaremos a variação da constante de acoplamento com a deformação devida a Fakidov e Kleimenov⁽²⁰⁾:

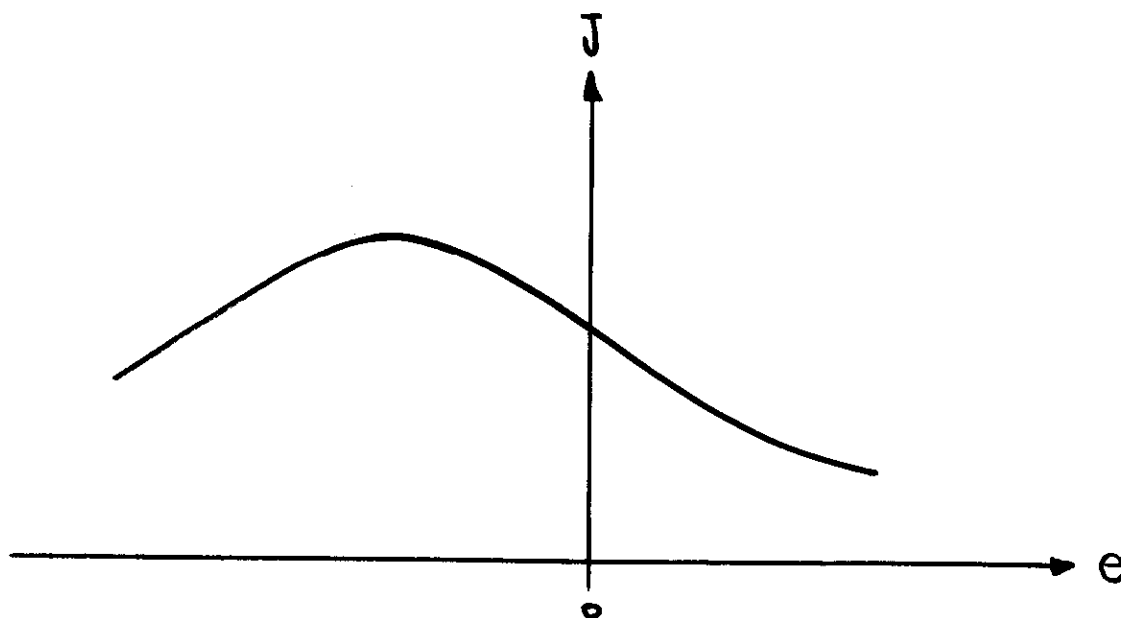


Figura 1.3.1.1 - Dependência da constante de acoplamento com a deformação da rede

1.3.2 - Os métodos de análise

Nosso objetivo neste trabalho é, sobretudo, fazer uma análise qualitativa dos efeitos do campo externo, da tensão externa e da variação da anisotropia nas transições de fase dos antiferromagnetos e, conseqüentemente, todas as técnicas, teorias ou aproximações que permitam obter bons resultados neste aspecto serviriam a nossos propósitos.

Ao descrever o sistema não mencionamos o tipo de rede (tanto no espaço real quanto no espaço dos spins) e não haverá necessidade de explicitá-lo se no desenvolvimento do trabalho

usarmos a Aproximação do Campo Molecular e a Teoria de Landau, que se inserem no contexto do Método Variacional^(22,23), pois, nesta aproximação, a interação spin-spin é substituída pela interação do spin com o campo criado pelos spins em sua vizinhança.

Os procedimentos adotados no transcorrer de nosso estudo, serão esclarecidos ao serem utilizados pois, a exemplificação imediata através dos cálculos efetuados proporcionará uma visão mais nítida dos mesmos.

CAPÍTULO II

ANTIFERRÔMAGNETO ANISOTRÔPICO EM PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO

2.1 - INTRODUÇÃO

Nosso propósito neste Capítulo é estudar o sistema descrito na sub-seção 1.3.1 a volume constante, considerando fixas as distâncias entre primeiros vizinhos. Através do método variacional determinamos a energia livre (com o auxílio da desigualdade de Bogoliubov⁽²²⁾) e as equações de estado. Determinamos as possíveis fases do sistema e, separadamente, cada uma das linhas de transição. Após definirmos variáveis reduzidas convenientes montamos e discutimos o diagrama de fases, analisando seu comportamento com a variação da anisotropia. Finalmente é feita uma análise detalhada, no contexto da teoria de Landau, sobre a ordem de cada transição.

2.2 - AS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS E AS FASES DO SISTEMA

2.2.1 - A Energia livre, as equações de estado e os parâmetros variacionais

De posse do Hamiltoniano do sistema é fundamental a definição do ensemble (Microcanônico, Canônico, Grancanônico) no qual trabalharemos. Apesar da definição ser arbitrária no contexto da Mecânica Estatística, ela é fundamental se encarada no aspecto operacional. É a escolha do ensemble que determina a

forma em que será expressa a relação entre as interações descritas pela Hamiltoniana e as propriedades macroscópicas representadas pelas funções termodinâmicas. Tendo em vista estes argumentos nossa opção é pelo ensemble canônico pois aí são fixos o número total de spins, a temperatura, e o campo magnético externo.

A energia livre termodinâmica F é obtida

$$F = F(T, H, N) = - kT \ln Z \quad (2.2.1.1)$$

onde T é a temperatura, H é o campo magnético externo, N é o número total de spins do sistema, k é a constante de Boltzmann e Z é a função de partição obtida de:

$$Z = \text{Tr} \exp (-\beta H) \quad (2.2.1.2)$$

sendo $\beta = 1/kT$ e Tr representa o traço, tomado sobre todas as configurações distintas de primeiros vizinhos.

O cálculo exato da energia livre apresenta um grau de dificuldade bastante elevado e por isto recorreremos a um método de aproximação: determinamos uma expressão dependente de alguns parâmetros que se constitua uma cota superior da energia livre e a seguir minimizamos em relação aos parâmetros obtendo então, deste valor mínimo, a energia livre procurada. Este procedimento nada mais é do que o que se convencionou chamar de Método Variacional^(22,23).

Para determinarmos a cota superior da energia livre recorreremos à desigualdade de Bogoliubov⁽²²⁾.

$$F \leq F_V + \langle H - H_V \rangle_V \equiv F \quad (2.2.1.3)$$

onde F_V é a energia livre variacional, H_V é o Hamiltoniano variacional e $\langle \rangle_V$ é a média calculada a partir do Hamiltoniano Variacional, no contexto do ensemble canônico.

A Hamiltoniana variacional com o qual pretendemos desenvolver nossos cálculos descreve spins localizados na presença de um campo magnético representado pelos parâmetros variacionais (K) :

$$\mathcal{H}_V = - \sum_{a=1}^{N/2} (K_A^x S_a^x + K_A^z S_a^z) - \sum_{b=1}^{N/2} (K_B^x S_b^x + K_B^z S_b^z) \quad (2.2.1.4)$$

A Função de Partição Variacional pode ser facilmente obtida:

$$Z_V = \text{Tr} \exp \left\{ \beta \left[\sum_{a=1}^{N/2} (K_A^x S_a^x + K_A^z S_a^z) + \sum_{b=1}^{N/2} (K_B^x S_b^x + K_B^z S_b^z) \right] \right\}$$

sendo o traço separável e os spins independentes, obtemos:

$$\begin{aligned} Z_V &= \prod_{a=1}^{N/2} \text{Tr} \exp \left[\beta (K_A^x S_a^x + K_A^z S_a^z) \right] \prod_{b=1}^{N/2} \text{Tr} \exp \left[\beta (K_B^x S_b^x + K_B^z S_b^z) \right] \\ &= \prod_{a=1}^{N/2} \text{Tr} \exp \left\{ \frac{\beta}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & K_A^x \\ K_A^x & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} K_A^z & 0 \\ 0 & -K_A^z \end{pmatrix} \right] \right\} \prod_{b=1}^{N/2} \text{Tr} \exp \left\{ \frac{\beta}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & K_B^x \\ K_B^x & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} K_B^z & 0 \\ 0 & -K_B^z \end{pmatrix} \right] \right\} \\ &= \prod_{a=1}^{N/2} \left[\exp\left(-\frac{\beta}{2} \lambda_A\right) + \exp\left(-\frac{\beta}{2} \lambda'_A\right) \right] \prod_{b=1}^{N/2} \left[\exp\left(-\frac{\beta}{2} \lambda_B\right) + \exp\left(-\frac{\beta}{2} \lambda'_B\right) \right] \end{aligned}$$

onde λ_L e λ'_L são os autovalores da matriz $\begin{pmatrix} K_L^z & K_L^x \\ K_L^x & -K_L^z \end{pmatrix}$, $L = A, B$

Então:

$$\begin{aligned} Z_V &= \prod_{a=1}^{N/2} \text{Tr} \left(2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x^2} + K_A^{z^2}} \right) \prod_{b=1}^{N/2} \text{Tr} \left(2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x^2} + K_B^{z^2}} \right) \\ &= \left(2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x^2} + K_A^{z^2}} \right)^{N/2} \left(2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x^2} + K_B^{z^2}} \right)^{N/2} \end{aligned} \quad (2.2.1.5)$$

de onde podemos obter a energia livre variacional:

$$\begin{aligned} F_V &= -\frac{N}{2\beta} \left(\ln \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x^2} + K_A^{z^2}} + \ln \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x^2} + K_B^{z^2}} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \ln 2 \right) \end{aligned} \quad (2.2.1.6)$$

O fato de H_V não descrever interações entre spins permite-nos, com o auxílio das eqs. 1.3.1.1 e 4, escrever:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_V \rangle &= NJq \langle S_a^x \rangle_V \langle S_b^x \rangle_V + NJDq \langle S_a^z \rangle_V \langle S_b^z \rangle_V + \frac{N}{2} K_A^x \langle S_a^x \rangle_V \\ &\quad + \frac{N}{2} (K_A^z - H) \langle S_a^z \rangle_V + \frac{N}{2} K_B^x \langle S_b^x \rangle_V + \frac{N}{2} (K_B^z - H) \langle S_b^z \rangle_V \end{aligned} \quad (2.2.1.7)$$

Utilizando agora as eqs. 3, 6 e 7 e fazendo $m_{\lambda}^j = \langle S_{\lambda}^j \rangle_V$ podemos escrever a energia livre:

$$\begin{aligned} F &= -\frac{N}{2\beta} \left(\ln \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x^2} + K_A^{z^2}} + \ln \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x^2} + K_B^{z^2}} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \ln 2 \right) + \frac{N}{4} \left[Jq (m_a^x m_b^x + D m_a^z m_b^z) + K_A^x m_a^x + \right. \\ &\quad \left. + (K_A^z - H) m_a^z + K_B^x m_b^x + (K_B^z - H) m_b^z \right] \end{aligned} \quad (2.2.1.8)$$

As equações de estado, no caso, são as magnetizações; descrevem o momento magnético médio de cada componente do

spin; são obtidas através da Hamiltoniana Variacional usando o ensemble Canônico.

$$\langle S_\ell^x \rangle_V = \frac{\text{Tr } S_\ell^x \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)]}{\text{Tr } \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)]} \quad L, \ell = A, a; B, b \quad (2.2.1.9)$$

O denominador da eq. 9 já foi calculado quando da obtenção da Função de Partição Variacional e é igual a $2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}$. O numerador pode ser calculado de forma análoga:

$$\begin{aligned} \text{Tr } S_\ell^x \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)] &= \text{Tr } S_\ell^x \exp\left[\frac{\beta}{2} \begin{pmatrix} K_L^z & K_L^x \\ K_L^x & -K_L^z \end{pmatrix}\right] = \\ &= \text{Tr } S_\ell^x \exp\left[\frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right] = \text{Tr} \left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos\left(i \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \sin\left(i \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}\right) \right] = \\ &= \text{Tr} \left[-i \frac{1}{2 \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}} \begin{pmatrix} K_L^x & -K_L^z \\ K_L^z & K_L^x \end{pmatrix} \sin \frac{i\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \right] \end{aligned}$$

Podemos então escrever:

$$\langle S_\ell^x \rangle_V = \frac{K_L^x}{2 \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}} \text{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \quad (2.2.1.10)$$

A média da componente S_ℓ^z pode ser obtida de maneira semelhante:

$$\langle S_\ell^z \rangle_V = \frac{\text{Tr } S_\ell^z \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)]}{\text{Tr } \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)]}, \text{ onde } L, \ell = A, a; B, b$$

$$\text{Tr } S_\ell^z \exp[\beta(K_L^x S_\ell^x + K_L^z S_\ell^z)] = \text{Tr} \left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos \frac{i\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \right.$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}} \begin{pmatrix} K_L^z & K_L^x \\ K_L^x & -K_L^z \end{pmatrix} \operatorname{sen} i \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \Big] = \\
 & = \frac{K_A^z}{\sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}} \operatorname{sen} h \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}
 \end{aligned}$$

Obtemos então:

$$\langle S_l^z \rangle_v = \frac{K_L^x}{\sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \quad (2.2.1.11)$$

As equações de estado podem ser escritas então, com o auxílio das eqs. 10 e 11:

$$m_a^x = \frac{K_A^x}{\sqrt{K_A^{x2} + K_A^{z2}}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x2} + K_A^{z2}} \quad (2.2.1.12)$$

$$m_a^z = \frac{K_A^z}{\sqrt{K_A^{x2} + K_A^{z2}}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_A^{x2} + K_A^{z2}} \quad (2.2.1.13)$$

$$m_b^x = \frac{K_B^x}{\sqrt{K_B^{x2} + K_B^{z2}}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x2} + K_B^{z2}} \quad (2.2.1.14)$$

$$m_b^z = \frac{K_B^z}{\sqrt{K_B^{x2} + K_B^{z2}}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_B^{x2} + K_B^{z2}} \quad (2.2.1.15)$$

A determinação dos parâmetros variacionais não se encerra em si mesma pois é feita através da minimização da energia livre e conseqüentemente estaremos calculando a energia livre, obtida de H_v , que mais se aproxima da energia livre exata⁽²²⁾.

Neste processo obtemos dois conjuntos de duas equações a duas incógnitas, oriundas de:

$$\frac{\partial F}{\partial K_A^x} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial K_A^z} = 0 \quad e \quad \frac{\partial F}{\partial K_B^x} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial K_B^z} = 0 \quad (2.2.1.15)$$

das quais obtemos:

$$\begin{aligned} K_A^x &= -Jq m_b^x \\ K_A^z &= H - JDq m_b^z \\ K_B^x &= -Jq m_a^x \\ K_B^z &= H - JDq m_a^z \end{aligned} \quad (2.2.1.16)$$

De posse destes valores podemos reescrever:

a) A energia livre, partindo da eq. 8

$$\begin{aligned} F = \frac{-N}{2\beta} \left\{ \ln \cosh \frac{\beta}{2} \left[(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2 \right]^{1/2} + \ln \cosh \frac{\beta}{2} \left[(Jq m_b^x)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. (H - JDq m_b^z)^2 \right]^{1/2} + 2 \ln 2 \right\} - \frac{N}{4} Jq (m_a^x m_b^x + D m_a^z m_b^z) \end{aligned} \quad (2.2.1.17)$$

b) As equações de estado partindo das eqs. 12, 13, 14 e 15

$$m_a^x = \frac{-Jq m_b^x}{\sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2} \quad (2.2.1.18)$$

$$m_a^z = \frac{H - JDq m_b^z}{\sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2} \quad (2.2.1.19)$$

$$m_b^x = \frac{-Jq m_a^x}{\sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2} \quad (2.2.1.20)$$

$$m_b^z = \frac{H - JDq m_a^z}{\sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2} \quad (2.2.1.21)$$

Podemos escrever a energia livre de forma diferente da apresentada na eq. 17. Para tanto recorreremos às equações 8,1 , 13,14,15 e ao fato de que:

$$a) \ln \cosh \omega = -\frac{1}{2} \left[\ln(1 + \operatorname{tgh} \omega) + \ln(1 - \operatorname{tgh} \omega) \right]$$

$$b) \sqrt{m_l^{x2} + m_l^{z2}} = \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} \quad L, l = A, a \text{ e } B, b$$

$$c) \sqrt{K_L^{x2} + K_L^{z2}} = \frac{1}{\beta} \left[\ln(1 + \sqrt{m_l^{x2} + m_l^{z2}}) - \ln(1 - \sqrt{m_l^{x2} + m_l^{z2}}) \right]$$

Após substituições convenientes obtemos:

$$\begin{aligned} F = \frac{N}{4} \left\{ \frac{1}{\beta} \left[(1 + \sqrt{m_a^{x2} + m_a^{z2}}) \ln(1 + \sqrt{m_a^{x2} + m_a^{z2}}) + (1 - \sqrt{m_a^{x2} + m_a^{z2}}) \right. \right. \\ \times \ln(1 - \sqrt{m_a^{x2} + m_a^{z2}}) + (1 + \sqrt{m_b^{x2} + m_b^{z2}}) \ln(1 + \sqrt{m_b^{x2} + m_b^{z2}}) + \\ \left. \left. + (1 - \sqrt{m_b^{x2} + m_b^{z2}}) \ln(1 - \sqrt{m_b^{x2} + m_b^{z2}}) - 4 \ln 2 \right] + Jq(m_a^x m_b^x + \right. \\ \left. + D m_a^z m_b^z) - H(m_a^z + m_b^z) \right\} \quad (2.2.1.22) \end{aligned}$$

Observamos na forma apresentada na eq. 22 que a parte da energia livre relativa a entropia é exatamente a aproximação de Bragg-Willians; este fato era previsível visto que a aproximação usada (método variacional com H_V descrevendo interação a um corpo) nada mais é do que uma formulação mais ampla em cujo contexto se inserem a Teoria do Campo Molecular e a Teoria de Bragg-Willians⁽²²⁾.

2.2.2 - As Fases do sistema, as mudanças de fase e suas propriedades

As fases que o sistema pode assumir são determináveis através da análise das equações de estado na forma dada pelas eqs. 2.2.1.18, 2.2.1.19, 2.2.1.20 e 2.2.1.21 em termos da consistência das soluções:

a) Paramagnética (PM)

Dada pela solução onde $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z = m_b^z$

b) Antiferromagnética (AF)

Caracterizada pela configuração dos spins do sistema

onde $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z, m_b^z \neq 0$ e $m_a^z \neq m_b^z$

c) Spin-flop (SF)

Obtida através da solução onde $m_a^x = -m_b^x$ e $m_a^z = m_b^z$

A possibilidade da existência de diferentes fases nos leva à conclusão de que o material apresenta transições entre estas fases, de acordo com a variação da temperatura e do campo magnético externo, dando origem a linhas que separam as fases, chamadas de linhas críticas ou linhas de transição.

O fenômeno de transição entre as fases pode ter características diferentes, inclusive em uma mesma transição (linha crítica); estas características podem visualizadas no aspecto termodinâmico através do calor específico, susceptibilidade, energias livres, etc. ou no aspecto de simetria do sistema. As diferentes características separam em dois tipos: as chamadas de transição de *primeira ordem* e as transições de *segunda ordem*.

A transição de primeira ordem é caracterizada, no aspecto termodinâmico: pela emissão ou absorção de calor durante o processo, isto é, existe calor latente no fenômeno; pela descontinuidade de certas funções termodinâmicas (ex.: parâmetro de ordem) no ponto de transição e pelo fato de, no ponto de transição, o sistema se encontrar simultaneamente nas duas fases (coexistência de fases). Quanto ao aspecto de simetria podemos, a partir do fato de os dois estados coexistirem no ponto de transição, dizer que a mudança de simetria do corpo não é condicionada à simetria de qualquer uma das fases, assim sendo nem todos os elementos do grupo de simetria de uma fase estarão contidos no grupo de simetria da outra fase e vice-versa.

A transição de segunda ordem, no contexto da termodinâmica, é caracterizada: pela ausência de calor latente no processo; pelo fato de certas funções termodinâmicas (ex.: parâmetro de ordem) serem contínuas no ponto transição e não haver coexistência entre as duas fases, passando de uma fase para outra de forma contínua. Podemos dizer, em cada "instante", em que fase está o sistema. Através desta última afirmação podemos dizer que, a despeito de haver no ponto de transição uma brusca mudança de simetria, que mesmo no ponto de transição o

sistema deve conter todos os elementos de simetria de ambas as fases e conseqüentemente a simetria de uma das fases deve ser maior do que a simetria da outra^(22,24).

Em termos de simetria podemos resumir tudo que foi explanado acima de maneira mais sintética:

a) A transição será de primeira ordem sempre que o grupo de simetria de uma fase não estiver contido no grupo de simetria da outra fase e vice-versa.

b) A transição poderá ser de primeira ou de segunda ordem se o grupo de simetria da fase menos simétrica estiver contido no grupo de simetria da fase mais simétrica.

Dentro do contexto dos fatos expostos podemos determinar as diversas linhas de transição entre as fases e, ainda, determinar a ordem dessas transições.

2.3 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ANTIFERROMAGNÉTICA E PARAMAGNÉTICA

Para análise desta transição e a conseqüente determinação da linha crítica termodinâmica no espaço temperatura e campo magnético externo lançamos mão das equações de estado, tomadas na fase AF. Nesta fase as eqs. 2.2.1.18, 2.2.1.19, 2.2.1.20 e 2.2.1.21 se reduzem a:

$$m_a^z = \frac{H - JDq m_b^z}{\|H - JDq m_b^z\|} + qh \frac{\beta}{2} \|H - JDq m_b^z\| \quad (2.3.1)$$

$$m_b^z = \frac{H - JDg m_a^z}{\|H - JDg m_a^z\|} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \|H - JDg m_a^z\| \quad (2.3.2)$$

Definimos agora duas novas variáveis, a saber:

$$n = \frac{1}{2} (m_a^z - m_b^z) \quad (2.3.3)$$

$$m = \frac{1}{2} (m_a^z + m_b^z) \quad (2.3.4)$$

E observemos que a variável definida na eq. 3 nada mais é do que o parâmetro de ordem antiferromagnético no exato sentido dado pela chamada "Teoria de Landau"⁽²⁴⁾ pois na fase AF ele é diferente de zero enquanto que na fase PM é identicamente nulo. A variável apresentada na eq. 4 é a magnetização.

Inserindo-se as eqs. 3 e 4 nas eqs. 1 e 2 obtemos:

$$\frac{\|H - JDg(m-\eta)\|}{H - JDg(m-\eta)} (m+\eta) = \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \|H - JDg(m-\eta)\|$$

$$\frac{\|H - JDg(m+\eta)\|}{H - JDg(m+\eta)} (m-\eta) = \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \|H - JDg(m+\eta)\|$$

Aplicando a função tgh^{-1} a ambos os lados das equações acima teremos:

$$\beta \|H - JDg(m-\eta)\| = \ln \left[1 + \frac{\|H - JDg(m-\eta)\|}{H - JDg(m-\eta)} (m+\eta) \right] - \ln \left[1 - \frac{\|H - JDg(m-\eta)\|}{H - JDg(m-\eta)} (m+\eta) \right] \quad (2.3.5)$$

$$\beta \|H - JDg(m+\eta)\| = \ln \left[1 - \frac{\|H - JDg(m+\eta)\|}{H - JDg(m+\eta)} (m-\eta) \right] -$$

$$-\ln \left[1 - \frac{\|H - JDq(m+\eta)\|}{H - JDq(m-\eta)} (m-\eta) \right] \quad (2.3.6)$$

Expandimos então os dois membros das eqs. 5 e 6 nas proximidades da linha de transição (i.e.: $\eta \approx 0$, $m = m_0$, $H = H_0$ e $T = T_0$). Somando as expansões correspondentes obtemos:

$$\beta_0 \|H_0 - JDq m_0\| = \ln \left[1 + \frac{\|H_0 - JDq m_0\|}{H_0 - JDq m_0} m_0 \right] - \ln \left[1 - \frac{\|H_0 - JDq m_0\|}{H_0 - JDq m_0} m_0 \right]$$

$$-\left\{ \left[\frac{1}{1 + \|H_0 - JDq m_0\| m_0 / (H_0 - JDq m_0)} \right]^2 - \left[\frac{1}{1 - \|H_0 - JDq m_0\| m_0 / (H_0 - JDq m_0)} \right]^2 \right\} \eta^2 \quad (2.3.7)$$

Subtraindo a eq. 6 da eq. 5 teremos:

$$\beta_0 JDq = \frac{2}{1 - m_0^2} + \frac{1}{3} \left\{ \left[\frac{1}{1 + \|H_0 - JDq m_0\| m_0 / (H_0 - JDq m_0)} \right]^3 + \left[\frac{1}{1 - \|H_0 - JDq m_0\| m_0 / (H_0 - JDq m_0)} \right]^3 \right\} \eta^2 \quad (2.3.8)$$

fazendo $\eta = 0$ em 7 e 8 estaremos tomando as expressões exatamente na linha de transição. Da eq. 8 obtemos:

$$m_0 = \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} \quad (2.2.9)$$

Podemos observar que o fato de $(H_0 - JDq m_0)$ ser maior ou menor

do que zero não alterará a eq. 7 e nela substituindo a eq. 9 teremos finalmente a expressão da linha de transição AF-PM

$$H_0 = JDq \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} + kT_0 \left\{ \ln \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} \right] - \ln \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} \right] \right\} \quad (2-3-10)$$

O limite da linha de transição AF-PM para $T_0 \rightarrow 0$ e o valor de T_0 para o qual H_0 se anula são de imediata obtenção:

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} H_0 = 0$$

$$T_0 \rightarrow \frac{JDq}{2k} \quad (2.3.11)$$

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} H_0 = JDq$$

$$T_0 \rightarrow 0 \quad (2.3.12)$$

É interessante notarmos que nos dois casos existe uma dependência direta com o parâmetro de anisotropia, D , indicando que o domínio da fase AF é tanto maior quanto o for o parâmetro de anisotropia; como podemos ver nas eqs. 10, 11 e 12 existe realmente uma dependência da linha de transição com o parâmetro de anisotropia D , (ver figura 1). Este fato é merecedor de uma análise mais detalhada, o que será feito quando tivermos o diagrama de fases completo.

Outro aspecto que merece análise é o comportamento da declividade da linha de transição.

$$\frac{\partial H_0}{\partial T_0} = - \frac{2k}{\sqrt{1 - 2kT_0/JDq}} + k \left\{ \ln \left(1 + \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} \right) - \ln \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2kT_0}{JDq}} \right) \right\} \quad (2.3.13)$$

De onde obtemos: $\lim_{T_0 \rightarrow 0} \frac{\partial H_0}{\partial T_0} = \infty$

$$T_0 \rightarrow 0 \quad (2.3.14)$$

$$\lim_{T_0 \rightarrow \frac{JDq}{2k}} \frac{\partial H_0}{\partial T_0} = -\infty$$

$$T_0 \rightarrow \frac{JDq}{2k} \quad (2.3.15)$$

O resultado obtido na eq. 13 indica que, ao menos na região de baixas temperaturas, a transição é de 2a. ordem, pois este comportamento da inclinação da linha crítica para $T_0 \rightarrow 0$ é incompatível, por razões termodinâmicas, com transições de 1a. ordem.

Observamos ainda que a linha crítica possui um máximo no ponto (T_m, H_m) . T_m é o valor no qual a eq. 13 se anula:

$$T_m = 0.305 \frac{Jq}{2k} D \quad (2.3.16)$$

H_m é determinado pela inserção de T_m na eq. 10.

Ainda neste caso podemos notar a forte influência da anisotropia no ponto de máximo da linha de transição.

Podemos resumir todas as informações obtidas nesta se-

ção na figura 1.

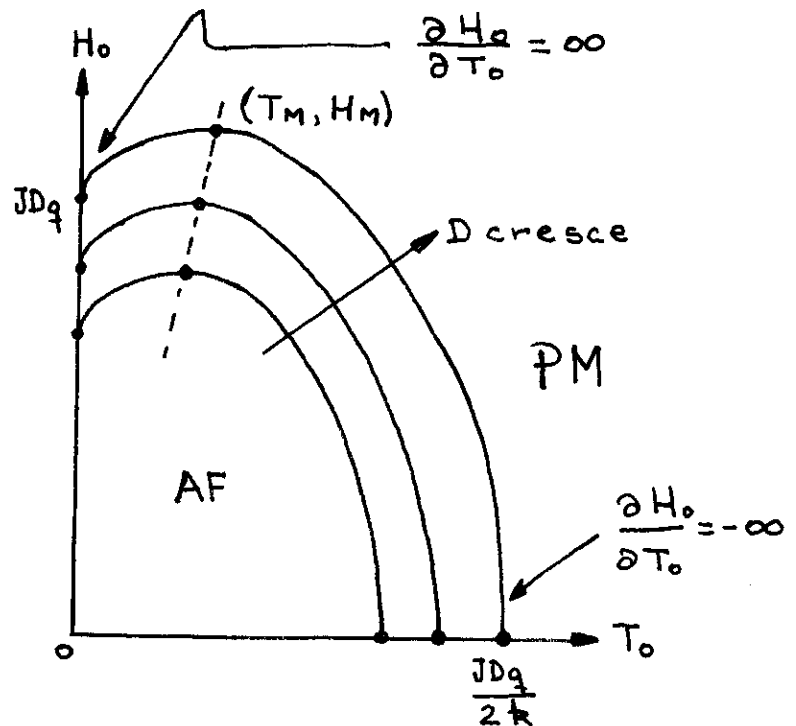


Figura 2.3.1 - Linha de transição entre os estados antiferromagnético e paramagnético ($Jq/2k$ arbitrário).

As conclusões e resultados obtidos nesta seção concordam, qualitativamente, com os trabalhos de Gorter e Van Peski-Timbergen⁽⁵⁾; Kincaid e Cohen⁽⁷⁾; Bidaux, Carrara e Vivet⁽⁶⁾, Tsallis⁽⁸⁾.

2.4 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES SPIN-FLOP E PARAMAGNÉTICA

A obtenção da linha crítica no espaço temperatura e campo magnético é feita, também neste caso, através das equações de estado. Como vimos na seção 2.2.1, nesta fase temos:

$$m_a^x = -m_b^x = m^x \quad e \quad m_a^z = m_b^z = m^z$$

Utilizando estes fatos reescrevemos as equações de es-

tado:

$$m^x = \frac{Jq m^x}{\sqrt{(Jq m^x)^2 + (H - JDq m^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m^x)^2 + (H - JDq m^z)^2} \quad (2.4.1)$$

$$m^z = \frac{H - JDq m^z}{\sqrt{(Jq m^x)^2 + (H - JDq m^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m^x)^2 + (H - JDq m^z)^2} \quad (2.4.2)$$

Das equações 1 e 2 obtemos:

$$H = Jq(D + 1)m^z \quad (2.4.3)$$

O resultado apresentado na eq. 3 foi também obtido por Brady e colaboradores⁽¹¹⁾ e significa que, a campo externo fixo, a variação da temperatura será acompanhada somente de variação na "componente" x do spin.

Inserimos então na eq. 3 a eq. 2, tomando a expressão resultante no limite $m^x \rightarrow 0$ (o que equivale a nos aproximarmos da linha de transição, pela fase SF), obtemos finalmente a expressão para linha crítica:

$$H_0 = Jq(D+1) \operatorname{tgh} \frac{\beta_0 H_0}{2(D+1)}$$

Podemos tornar mais simples a expressão da linha crítica SF-PM escrevendo T_0 em função de H_0

$$T_0 = H_0 / \left\{ 2k(D+1) \operatorname{tgh}^{-1} \left[\frac{H_0}{Jq(D+1)} \right] \right\} =$$

$$= H_0 / 2k(D+1) \left\{ \ln \left[1 + \frac{H_0}{Jq(D+1)} \right] - \ln \left[1 - \frac{H_0}{Jq(D+1)} \right] \right\} \quad (2.4.4)$$

O limite da linha crítica SF-PM quando $H_0 \rightarrow 0$ e o valor de H_0 no qual T_0 se anula podem ser facilmente obtidas, sendo no primeiro caso necessária a aplicação da regra de L'Hospital.

$$\lim_{H_0 \rightarrow 0} T_0 = \frac{Jq}{2k} \quad (2.4.5)$$

$$\lim_{H_0 \rightarrow Jq(D+1)} T_0 = 0 \quad (2.4.6)$$

O valor de T_0 quando H_0 tende a zero é independente da anisotropia, enquanto que o de H_0 quando $T_0 \rightarrow 0$ depende desta, fazendo com que aumente o domínio da fase SF, o que pode ser visualizado na figura 1. A linha de transição como um todo depende de D e esta influência será estudada quando analisarmos o diagrama de fase completo.

A inclinação da linha crítica é:

$$\frac{\partial T_0}{\partial H_0} = 1 / \left\{ 2k(D+1) \operatorname{tgh}^{-1} \left[\frac{H_0}{Jq(D+1)} \right] - H_0 / 2kJq(D+1)^2 \left\{ 1 - \left[\frac{H_0}{Jq(D+1)} \right]^2 \right\} \left\{ \operatorname{tgh}^{-1} \left[\frac{H_0}{Jq(D+1)} \right] \right\}^2 \right\} \quad (2.4.7)$$

$$\lim_{H_0 \rightarrow 0} \frac{\partial T_0}{\partial H_0} = \infty$$

$$H_0 \rightarrow 0 \quad (2.4.8)$$

$$\lim_{H_0 \rightarrow Jq(D+1)} \frac{\partial T_0}{\partial H_0} = 0^-$$

$$H_0 \rightarrow Jq(D+1) \quad (2.4.9)$$

Estes resultados indicam que a transição SF-PM pode ser de primeira ou de segunda ordem pois para $T_0 \rightarrow 0$ a inclinação de $H_0 = H_0(T_0)$ tende a zero - por valores negativos - (ver figura 1)

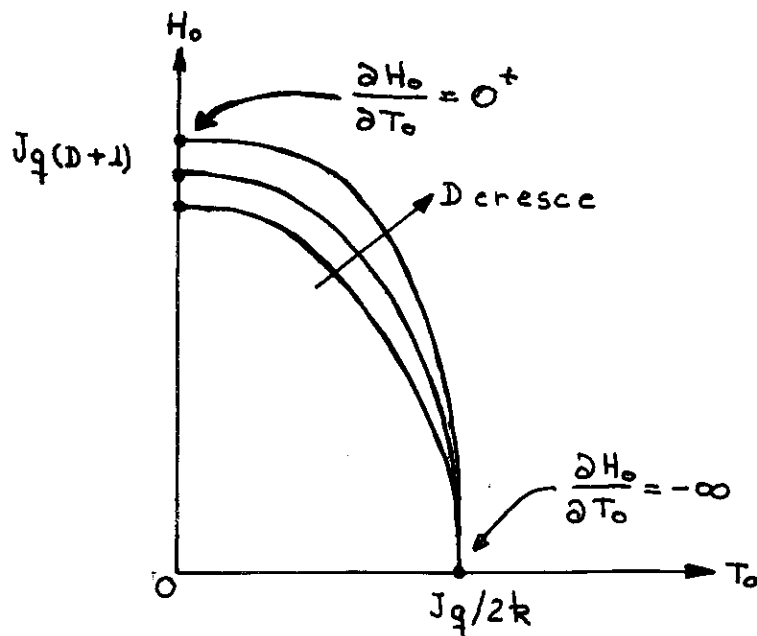


Figura 2.4.1 - Linhas de transição entre os estados spin-flop e paramagnético ($Jq/2k$ arbitrário)

A concordância qualitativa dos resultados desta seção

com outros estudos envolvendo sistemas que apresentam fase *SF* também ocorre. Poderíamos observar, por exemplo, o trabalho de Blazey e outros⁽⁹⁾ na região de baixas temperaturas. Brady e outros⁽¹¹⁾ fazem um tratamento também do tipo campo molecular, em um sistema que, transposto para nosso caso, apresenta concordância; a diferença básica dos sistemas analisados por Brady e colaboradores e este trabalho está no tipo de anisotropia e nos efeitos de concentração de ions magnéticos.

2.5 - A TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ANTIFERROMAGNÉTICA E SPIN-FLOP

Neste caso a inspeção - analítica e numérica - das diversas funções termodinâmicas mostraram que, a campo magnético fixo, as energias livres das fases *AF* e *SF*, em função da temperatura, se cruzam com descontinuidade em suas derivadas, indicando, assim, que a transição é de 1ª. ordem^(22,24).

A linha crítica *AF-SF* deverá ser então obtida através do cruzamento das energias livres pois ele ocorre no ponto de transição.

Infelizmente não foi possível determinar uma expressão analítica para o campo magnético crítico em função da temperatura ou vice-versa.

Entretanto, é possível obter o valor do campo crítico H_0 no limite de $T_0 \rightarrow 0$: para T_0 próxima de zero podemos escrever a equação 2.2.1.17 na forma:

$$\begin{aligned}
 F \approx & -\frac{N}{2\beta} \left\{ \ln \left[\frac{1}{2} \exp \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2} \right] + \right. \\
 & \left. + \ln \left[\frac{1}{2} \exp \frac{\beta}{2} \sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2} \right] + 2 \ln 2 \right\} \\
 & - \frac{N Jq}{4} (m_a^x m_b^x + D m_a^z m_b^z) = -\frac{N}{4} \left[\sqrt{(Jq m_a^x)^2 + (H - JDq m_a^z)^2} \right. \\
 & \left. + \sqrt{(Jq m_b^x)^2 + (H - JDq m_b^z)^2} + Jq (m_a^x m_b^x + D m_a^z m_b^z) \right] \quad (2.5.1)
 \end{aligned}$$

Na fase AF temos $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z, m_b^z \neq 0, m_a^z \neq m_b^z$; no limite $T \rightarrow 0$ ($m_a^z \rightarrow 1$ e $m_b^z \rightarrow -1$) teremos:

$$F_{AF} = -\frac{N}{4} JDq \quad (2.5.2)$$

A fase SF é caracterizada pelo fato das magnetizações serem $m_a^x = -m_b^x = m^x, m_a^z = m_b^z = m^z$; tomando o limite quando $T \rightarrow 0$ ($m^{x2} + m^{z2} \rightarrow 1$) obtemos:

$$F_{SF} = -\frac{N}{4} Jq - \frac{N}{4} \frac{H^2}{Jq(D+1)} \quad (2.5.3)$$

Igualando-se o valor encontrado para a energia livre, nas fases AF e SF, no limite acima calculado conseguimos o valor do campo magnético crítico para $T_0 = 0$

$$H_0(T_0=0) = JDq \sqrt{1 - \frac{1}{D^2}} \quad (2.5.4)$$

Notemos que $H_0 \rightarrow 0$, no caso isotrópico ($D=1$) e que para D muito grande tende para $J\mathcal{D}q$, que é exatamente o valor de H_0 para $T_0 \rightarrow 0$ na transição AF-PM.

Para obter a linha de transição para $T_0 \neq 0$ recorreremos ao cálculo numérico, descrito a seguir:

As equações de estado (eq. 2.2.1.18, 2.2.1.19, 2.2.1.20 e 2.2.1.21) na fase AF, onde $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z, m_b^z \neq 0$, podem ser reescritas na forma:

$$m_a^z = - \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} (H - J\mathcal{D}q m_b^z) \quad (2.5.5)$$

$$m_b^z = - \operatorname{tgh} \frac{\beta}{2} (H - J\mathcal{D}q m_a^z) \quad (2.5.6)$$

Se fizermos uma mudança de variáveis, chamando $t \equiv \frac{2kT}{J\mathcal{D}q}$ e $h \equiv \frac{H}{J\mathcal{D}q}$ e chamarmos $m_a^z = m_a$, $m_b^z = m_b$ podemos reescrever as eqs. 5 e 6 na forma:

$$m_a = - \operatorname{tgh} \frac{1}{t} (h - m_b) \quad (2.5.7)$$

$$m_b = - \operatorname{tgh} \frac{1}{t} (h - m_a) \quad (2.5.8)$$

Da eq. 7 obtemos:

$$\frac{1}{t} = \frac{\operatorname{tgh}^{-1} m_a}{(m_b - h)} \quad (2.5.9)$$

inserindo a eq. 9 na eq. 8, obtemos:

$$(m_b - h) \operatorname{tgh}^{-1} m_b - (m_a - h) \operatorname{tgh}^{-1} m_a = 0 \quad (2.5.10)$$

Encontrados os valores de m_a e m_b que satisfazem a eq. 10, inserimos estes valores na eq. 9 e obtemos o valor t que satisfaz, simultaneamente, as eqs. 7 e 8 para estes valores de m_a^z e m_b^z . Consequentemente, temos ai, determinado o valor de T que satisfaz as eqs. 5 e 6.

De posse dos valores de m_a , m_b e T podemos calcular a energia livre na fase AF a campo magnético fixo, para estes valores:

$$F = -\frac{N}{2\beta} \left[\ln \cosh \frac{\beta}{2} (H - JDq m_a) + \ln \cosh \frac{\beta}{2} (H - JDq m_b) + 2 \ln 2 \right] - \frac{N}{4} JDq m_a m_b \quad (2.5.11)$$

Determinando novos valores numéricos de m_a , m_b e t , calculamos novamente F . A repetição deste processo nos dá a curva de F a H fixo.

Calculamos a seguir a energia livre neste estado para diversos valores de H .

A fase SF é caracterizada pela configuração das magnetizações dos sitios na forma $m_a^x = -m_b^x = m^x$, e $m_a^z = m_b^z = m^z$ e nestas condições as eqs. 2.2.1.18, 2.2.1.19, 2.2.1.20 e 2.2.1.21 se reduzem a apenas duas equações:

$$m^x = \frac{m^x}{D \sqrt{(m^x/D)^2 + (h - m^z)^2}} + \tanh \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m^x}{D}\right)^2 + (h - m^z)^2} \quad (2.5.12)$$

$$m^z = \frac{h - m^z}{\sqrt{(m^x/D)^2 + (h - m^z)^2}} + \tanh \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m^x}{D}\right)^2 + (h - m^z)^2} \quad (2.5.13)$$

Da equação 12 podemos obter

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{\sqrt{(m^x/D)^2 + (h-m^z)^2}} \operatorname{tgh}^{-1} D \sqrt{(m^x/D)^2 + (h-m^z)^2} \quad (2.5.14)$$

que substituída na equação 13 fornece:

$$m^z = \frac{Dh}{D+1} \quad (2.5.15)$$

A inserção da equação 15 na equação 12 nos permite escrever:

$$t = \frac{m}{D \operatorname{tgh}^{-1} m} \quad (2.5.16)$$

$$m = \sqrt{m^{x2} + m^{z2}} \quad (2.5.17)$$

Tendo sido fixados D e h temos então determinado o valor de m^z (ver equação 15); ao arbitrarmos um valor para m temos imediatamente t e m^x (através das equações 16 e 17). Tendo determinado t , m^x , m^z para um valor fixo do campo magnético externo calculamos então a energia livre na fase SF, através da equação 2.2.1.22.

Adotamos este procedimento para os mesmos valores de campo que calculamos a energia livre na fase AF.

De posse das curvas da energia livre nas duas fases (AF e SF), a campo externo fixo, basta determinar a temperatura em que ocorre o cruzamento para que tenhamos determinado as coordenadas do ponto de transição $(T_0, H_0)^*$.

* Ver 1º parágrafo desta seção.

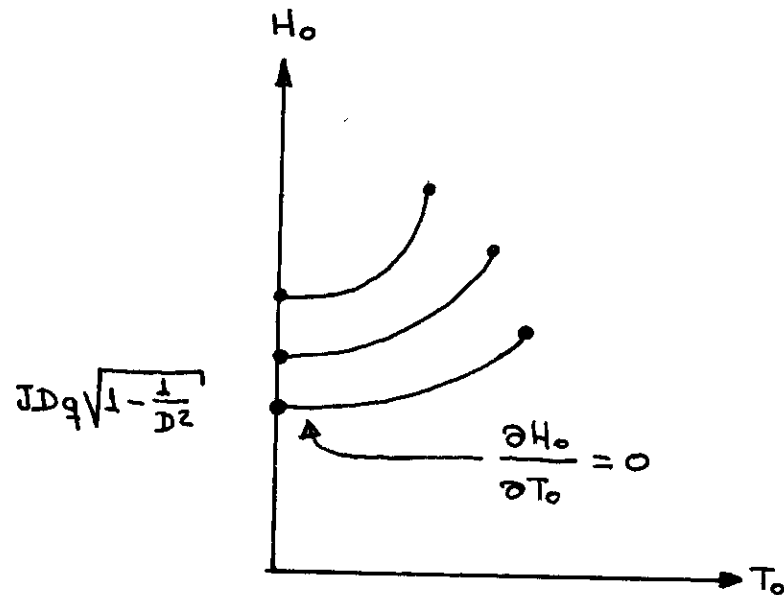


Figura 2.5.1 - Linhas de transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop

Observamos que ainda neste caso existe uma forte dependência das linhas de transição em relação ao parâmetro de anisotropia (D), não apenas em relação ao valor limite de H_0 para $T_0 \rightarrow 0$, dado pela eq. 4 como também sua localização no plano $H_0 \times T_0$ e também seu ponto terminal (ver figura 1), que será objeto de análise posterior.

2.6 - AS VARIÁVEIS REDUZIDAS, O DIAGRAMA DE FASES E OS EFEITOS DA ANISOTROPIA

2.6.1 - A nova forma das funções termodinâmicas e linhas críticas

Como vimos nas seções anteriores, a energia livre (eqs. 2.2.1.17 e 2.2.1.22), a linha de transição AF-PM (eq. 2.3.10), a linha de transição SF-PM (eq. 2.4.4) e a linha de transição AF-SF (eq. 2.5.4) dependem do parâmetro de anisotropia, fazendo variar o domínio (no espaço temperatura, campo externo) que define as fases AF e SF, ditas ordenadas. Analisando as expressões encontradas para as linhas críticas observamos que a linha de transição AF-PM pode ser feita universal (invariante em relação ao parâmetro de anisotropia) mediante uma simples transformação de variável.

Se procedermos de forma que estas variáveis sejam adimensionais elas surgem naturalmente dos limites $T_0 \rightarrow JDq/2k$ e $T_0 \rightarrow 0$ (eqs. 2.3.11 e 2.3.12) da expressão da linha crítica AF-PM; estas variáveis já se insinuaram quando do procedimento numérico para a obtenção da linha crítica AF-SF, onde usamos:

$$t \equiv \frac{2kT}{JDq} \quad e \quad h \equiv \frac{H}{JDq} \quad (2.6.1.1)$$

Tomando a temperatura e o campo magnético externo reduzidos como na eq. 1, substituindo-os nas expressões da energia livre (eqs. 2.2.1.17 e 2.2.1.22) e dividindo o resultado por $NJDq$ obteremos a energia livre reduzida por sítio:

$$\begin{aligned}
 f &\equiv \frac{F}{NJDq} = -\frac{t}{4} \left[\operatorname{Incosh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_a^x}{D}\right)^2 + (h - m_a^z)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + \operatorname{Incosh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_b^x}{D}\right)^2 + (h - m_b^z)^2} + 2 \ln 2 \right] - \\
 &\quad - \frac{1}{4} \left(\frac{m_a^x m_b^x}{D} + m_a^z m_b^z \right) \\
 &= \frac{t}{8} \left[\left(1 - \sqrt{m_a^{xz} + m_a^{zz'}}\right) \ln \left(1 + \sqrt{m_a^{xz} + m_a^{zz'}}\right) + \left(1 - \sqrt{m_b^{xz} + m_b^{zz'}}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \ln \left(1 - \sqrt{m_a^{xz} + m_b^{zz'}}\right) + \left(1 + \sqrt{m_b^{xz} + m_b^{zz'}}\right) \ln \left(1 + \sqrt{m_b^{xz} + m_b^{zz'}}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 - \sqrt{m_b^{xz} + m_b^{zz'}}\right) \ln \left(1 - \sqrt{m_b^{xz} + m_b^{zz'}}\right) - 4 \ln 2 \right] + \\
 &\quad + \frac{1}{4} \left(\frac{m_a^x m_b^x}{D} + m_a^z m_b^z \right) - \frac{h}{4} (m_a^z + m_b^z) \quad (2.6.1.2)
 \end{aligned}$$

As equações de estado (eqs. 2.2.1.18, 2.2.1.19, 2.2.1.20 e 2.2.1.21) ficam na forma:

$$m_a^x = \frac{-m_b^x}{D \sqrt{\left(\frac{m_b^x}{D}\right)^2 + (h - m_b^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_b^x}{D}\right)^2 + (h - m_b^z)^2} \quad (2.6.1.3)$$

$$m_a^z = \frac{h - m_b^z}{\sqrt{\left(\frac{m_b^x}{D}\right)^2 + (h - m_b^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_b^x}{D}\right)^2 + (h - m_b^z)^2} \quad (2.6.1.4)$$

$$m_b^x = \frac{-m_a^x}{D \sqrt{\left(\frac{m_a^x}{D}\right)^2 + (h - m_a^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_a^x}{D}\right)^2 + (h - m_a^z)^2} \quad (2.6.1.5)$$

$$m_b^z = \frac{h - m_a^z}{\sqrt{\left(\frac{m_a^x}{D}\right)^2 + (h - m_a^z)^2}} \operatorname{tgh} \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{m_a^x}{D}\right)^2 + (h - m_a^z)^2} \quad (2.6.1.6)$$

A linha de transição AF-PM, dada pela eq. 2.3.10, assim como seu comportamento será:

$$h_o = \sqrt{1-t_o} + \frac{t_o}{2} \left[\ln(1+\sqrt{1-t_o}) - \ln(1-\sqrt{1-t_o}) \right] \quad (2.6.1.7)$$

$$\lim_{t_o \rightarrow 1} h_o = 0 \quad e \quad \lim_{t_o \rightarrow 0} h_o = 1 \quad (2.6.1.8)$$

$$\frac{\partial h_o}{\partial t_o} = -\frac{1}{\sqrt{1-t_o}} + \frac{1}{2} \left[\ln(1+\sqrt{1-t_o}) - \ln(1-\sqrt{1-t_o}) \right] \quad (2.6.1.9)$$

$$\lim_{t_o \rightarrow 1} \frac{\partial h_o}{\partial t_o} = -\infty \quad e \quad \lim_{t_o \rightarrow 0} \frac{\partial h_o}{\partial t_o} = \infty \quad (2.6.1.10)$$

$$(t_m, h_m) = (0.305, 1.2)$$

Para a linha de transição SF-PM (eq. 2.4.4) teremos:

$$t_o = h_o / (D+1) \operatorname{tgh}^{-1} \frac{D h_o}{D+1} \quad (2.6.1.11)$$

$$\lim_{h_o \rightarrow 0} t_o = \frac{1}{D} \quad e \quad \lim_{h_o \rightarrow 1 + \frac{1}{D}} t_o = 0 \quad (2.6.1.12)$$

$$\frac{\partial t_o}{\partial h_o} = 1/(D+1) \operatorname{tgh}^{-1} \frac{D h_o}{D+1} - \frac{D h_o}{(D+1)^2} \left\{ 1 - \left[\frac{D h_o}{D+1} \right]^2 \right\} \operatorname{tgh}^{-1} \frac{D h_o}{D+1} \quad (2.6.1.13)$$

$$\lim_{h_0 \rightarrow 0} \frac{\partial t_0}{\partial h_0} = 0 \quad \text{e} \quad \lim_{h_0 \rightarrow 1 + \frac{1}{D}} \frac{\partial t_0}{\partial h_0} = -\infty \quad (2.6.1.14)$$

O limite, para $t_0 \rightarrow 0$, da linha de transição AF-SF fica:

$$h_0(t_0 = 0) = \sqrt{1 - \frac{1}{D^2}} \quad (2.6.1.15)$$

2.6.2 - O diagrama de fases e sua dependência com a anisotropia

Temos agora uma nova visão do comportamento das linhas críticas em relação ao parâmetro de anisotropia. - A linha de transição AF-PM permanece imutável face a variação do parâmetro de anisotropia; a linha crítica SF-PM tende a se confundir com o eixo campo magnético externo quando cresce o parâmetro de anisotropia (o que ocorre quando $D \rightarrow \infty$) mostrando que este crescimento faz com que a fase SF tenda a desaparecer (desaparecendo completamente quando $D \rightarrow \infty$); estes fatos são inteiramente compatíveis com a realidade física pois o sistema terá, no caso D muito grande, um comportamento idêntico ao dos metamagnetos estudados por Tsallis⁽⁸⁾ e Silva Andrade⁽¹⁸⁾; no caso onde $D \rightarrow \infty$ o sistema será totalmente AF; a linha crítica AF-SF tenderá a se confundir com o eixo temperatura (t_0) quando $D \rightarrow 1$ e a ele se sobrepõe quando $D = 1$.

De posse das expressões apresentadas na subseção 1 para as linhas de transição AF-PM, SF-PM e do limite para $t_0 \rightarrow 0$

na linha crítica AF-SF além do cálculo numérico desta curva, podemos construir o diagrama de fases do sistema.

A linha de transição AF-PM delimita a fase AF na região de baixos valores da temperatura e campo magnético, fato este que concorda com a conceituação de que para temperatura e campo magnético nulo o sistema será AF e de que a fase menos simétrica se localiza, geralmente, na região de baixas temperaturas (a fase AF é a menos simétrica).

Estando a fase PM localizada na região de altas temperaturas e campos podemos concluir, com o auxílio da fig. 2.4.1 e eq. 2.6.1.15, que a fase SF está localizada na região de temperaturas baixas e campos intermediários.

As justificativas utilizadas para a localização da fase AF nos indicam que a linha crítica AF-SF separa estas duas fases, confinando a fase AF na região de campos mais fracos e a fase SF na região de campos mais intensos, limitados, cada uma delas, pela respectiva linha de transição para a fase PM.

Os argumentos desenvolvidos nesta subseção e os resultados apresentados na subseção 1 nos permitem apresentar o diagrama de fases:

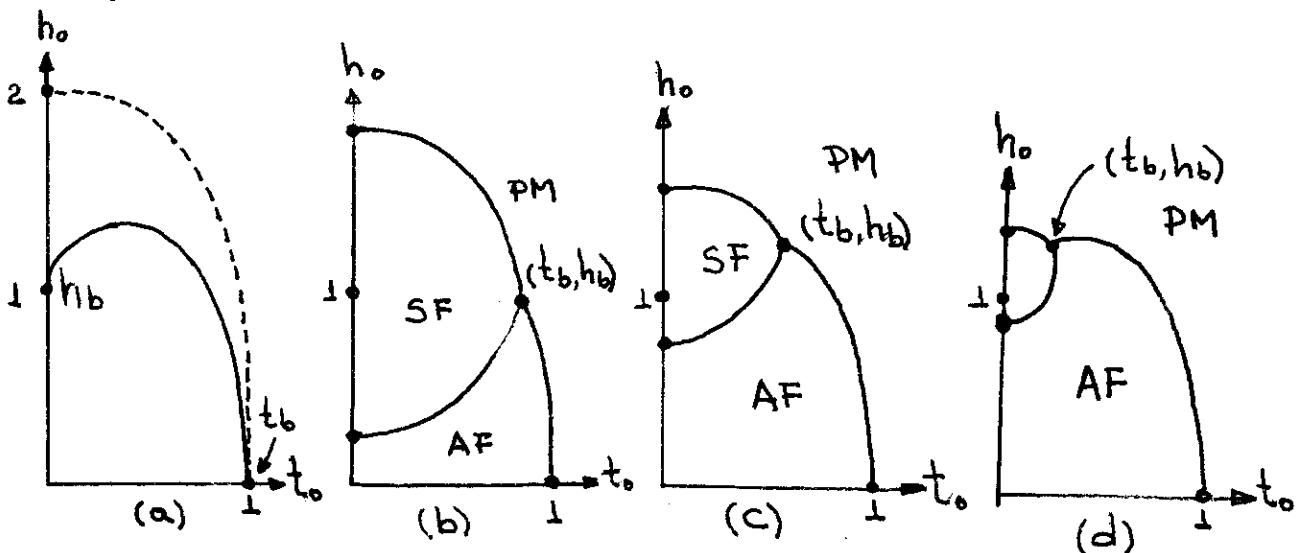


Figura 2.6.2.1 - O diagrama de fases: (a) A linha cheia representa o caso totalmente anisotrópico ($D \rightarrow \infty$) e a interrompida o caso isotrópico ($D=1$); (b) $D=1.1$; (c) $D=1.5$; (d) $D=3.0$. O ponto (t_b, h_b) é o cruzamento das linhas de transição AF-PM e SF-OM, onde termina a linha de transição AF-SF (ponto bicrítico).

No caso isotrópico o sistema apresentará a fase AF somente para $h_0 = 0$ e $0 < t_0 < 1$ e o espaço $h_0 \times t_0$ será todo ocupado pelas fases SF e PM, em regiões separadas pela linha de transição SF-PM na forma mostrada pela linha interrompida na figura 1(a).

Com o aumento da anisotropia ocorre o aparecimento de uma região na qual está definida a existência da fase AF; a região que surge não tem uma área fixa no espaço $h_0 \times t_0$ pois a medida que cresce o parâmetro de anisotropia cresce também a região ocupada pela fase AF. O incremento na região AF contribui para o decréscimo na área que define a fase SF que perde parte de sua região, também, para a fase PM. Estes fatos podem ser vistos nas figuras 2.6.2.1(b), (c), (d).

A linha de transição AF-SF termina abruptamente no ponto de encontro das linhas de transição AF-PM e SF-PM; baseados neste fato podemos obter as coordenadas deste ponto terminal, que designaremos (t_b, h_b) . Substituindo a eq. 2.6.1.7 na eq. 2.6.1.11, obtemos:

$$(D+1)t_b \operatorname{tgh}^{-1} \left\{ \frac{D}{D+1} \left[\sqrt{1-t_b} + \operatorname{tgh}^{-1} \sqrt{1-t_b} \right] \right\} - \sqrt{1-t_b} - t_b \operatorname{tgh}^{-1} \sqrt{1-t_b} = 0 \quad (2.6.2.1)$$

Substituindo t_b na eq. 2.6.1.7 obtemos h_b . Temos então determinado o lugar geométrico do ponto terminal da linha de transição AF-SF a D (anisotropia) fixa, este fato e a inspeção da figura 2 nos leva a analisar o comportamento do ponto (t_b, h_b) em relação à variação do parâmetro de anisotropia (D).

Para $D=1$ a eq. 1 nos fornece como solução $t_b = 1$ e $h_b = 0$.

Para $D \rightarrow \infty$ somos levados pela eq. 1, a $t_b = 0$ e $h_b = 1$.

O cálculo numérico para outros valores de D é simples e nos mostra o comportamento, separadamente, de t_b e h_b :

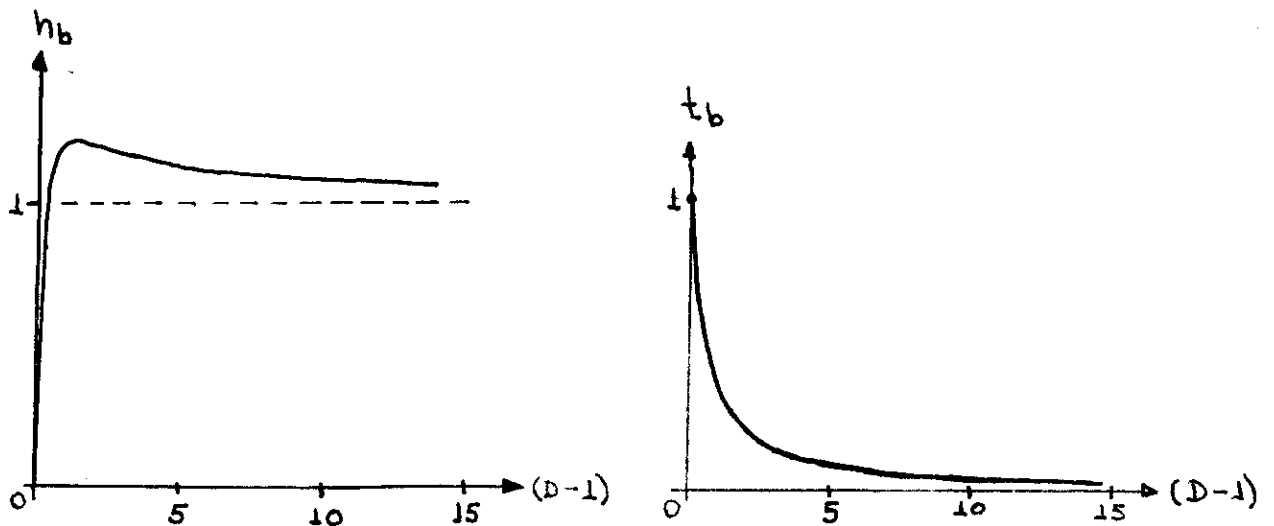


Figura 2.6.2.2 - Influência da anisotropia nas coordenadas do ponto bicrítico

Como podemos observar na fig. 2 as coordenadas t_b e

h_b são mais sensíveis à variação do parâmetro de anisotropia para pequenos valores de $D \gtrsim 1$, indicando com isto que o sistema encontra facilidade para se tornar quase - AF e dificuldade para se tornar totalmente AF.

É conveniente ressaltar que o ponto bicrítico tal como encontrado em nosso trabalho (derivada descontínua em t_b) é uma característica de tratamento (campo molecular). Quando se usa técnicas mais refinadas (ex.: grupo de renormalização) a linha de transição AF-SF se bifurca nas linhas de transição AF-PM e SF-PM com derivadas contínuas^(25,26,27). Existem trabalhos experimentais que evidenciam ser este último o comportamento real⁽¹⁵⁾.

2.7 - A ORDEM DAS TRANSIÇÕES

2.7.1 - O procedimento para a determinação da ordem das transições

Nas seções 2.3, 2.4 e 2.5 fizemos uma análise preliminar da ordem das transições sob o ponto de vista termodinâmico e concluimos naquela oportunidade que a transição AF-SF é de 1a. ordem e que as transições AF-PM e SF-PM poderiam ser de 1a. ou de 2a. ordem; temos então que determinar a ordem destas transições.

Utilizaremos para isto o procedimento devido a Landau⁽²⁴⁾ para estudo das transições de fase. Este procedimento consiste em determinar um parâmetro, chamado de parâmetro de ordem, que seja diferente de zero na fase menos simétrica (ordenada) e igual a zero na fase mais simétrica (desordenada) e a se-

guir escrever a energia livre como uma s̄erie de potencias deste parâmetro, que ẽ convencionalmente designado por η .

$$\phi = \alpha_0 + \alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_3 \eta^3 + \alpha_4 \eta^4 + \dots \quad (2.7.1.1)$$

onde os coeficiente α_0 , α_1 , α_2 , α_3 ... s̄ao funções das variáveis termodinâmicas.

Na hipõtese (em todo rigor nem sempre verificada) de que ϕ seja uma funçãõ analítica em η e que $\{\alpha_i\}$ sejam funções "suaves" de t (e dos outros parâmetros intensivos do caso) o procedimento ẽ vâilido.

Se os estados com $\eta \neq 0$ e $\eta = 0$ s̄ao distintos em termos de simetria o coeficiente α_1 serã identicamente nulo, isto ẽ, $\alpha_1 \equiv 0$.

Se a transiçãõ for de 2a. ordem, o fato de a energia livre ser m̄inima na fase desordenada ($\eta=0$) nos leva ã consideraçãõ de que nesta fase $\alpha_2 > 0$, ao contrârio da fase ordenada onde a energia livre serã m̄inima para $\eta \neq 0$ e assim teremos, evidentemente $\alpha_2 < 0$. Estas duas constatações nos levam ã afirmar que, na linha de transiçãõ $\alpha_2 = 0$.

Para que a energia livre tenha realmente um m̄inimo em $\eta = 0$ devemos ter α_3 identicamente nulo.

A estabilidade do sistema, por outro lado, requer que o coeficiente de η^4 seja maior que zero, isto ẽ, $\alpha_4 > 0$.

Podemos entãõ resumir escrevendo:

$$\phi \approx \alpha_0 + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4 \quad (2.7.1.2)$$

Evidentemente, se uma linha de transiçãõ separa dife

rentes simetrias, uma linha de 2a. ordem não pode terminar em um ponto; desta forma é possível que uma linha crítica seja parcialmente de 1a. ordem e parcialmente de 2a. ordem. O critério indicador de que a linha crítica é de 1a. ordem está no coeficiente α_4 ; se $\alpha_4 < 0$ teremos fase ordenada mesmo que o coeficiente α_2 se anule, mostrando assim que haverá coexistência de fases. Obviamente o critério que indica a mudança da ordem da transição em uma linha crítica é o anulamento de α_4 ($\alpha_4 = 0$) na linha de transição. A estabilidade de um sistema cujo coeficiente α_4 mude de sinal exige a introdução de termos de ordem superior em η na eq. 2.

2.7.2 - A ordem da transição AF-PM

A fase AF é caracterizada pelas magnetizações $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z, m_b^z \neq 0$ enquanto que na fase PM temos $m_a^x = m_b^x = m_a^z = m_b^z$. A configuração das magnetizações nos permitem escolher o parâmetro de ordem e também a magnetização. Chamamos:

$$\eta = \frac{1}{2} (m_a^z - m_b^z) \quad (2.7.2.1)$$

$$m = \frac{1}{2} (m_a^z + m_b^z) \quad (2.7.2.2)$$

Levando em consideração que na fase AF temos $m_a^x = m_b^x = 0$ ao substituirmos as eqs. 1 e 2 na energia livre (eq. 2.6.1.2) obtemos:

$$\begin{aligned}
 f = f(t, h, \eta, m) = & \frac{t}{8} \left[(1+m+\eta) \ln(1+m+\eta) + (1-m-\eta) \ln(1-m-\eta) + \right. \\
 & + (1+m-\eta) \ln(1+m-\eta) + (1-m+\eta) \ln(1-m+\eta) - 4 \ln 2 \left. \right] + \\
 & + \frac{1}{4} m^2 - \frac{1}{4} \eta^2 - \frac{1}{2} h m \quad (2.7.2.3)
 \end{aligned}$$

Para a expansão da energia livre em série de potências, nas proximidades da linha de transição, tomamos o operador diferencial

$$\begin{aligned}
 d = (t-t_0) \frac{\partial}{\partial t} + (h-h_0) \frac{\partial}{\partial h} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + (m-m_0) \frac{\partial}{\partial m} \equiv \\
 \equiv \delta t \frac{\partial}{\partial t} + \delta h \frac{\partial}{\partial h} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \delta m \frac{\partial}{\partial m}
 \end{aligned}$$

onde o índice 0 indica valores tomados na linha de transição.

Fazemos a expansão até obtermos termos de quarta ordem em η e retemos as outras variáveis até os termos compatíveis com η^4 , isto é, δm^2 , δt^2 , δh^2 e $\delta t \delta h$, etc.

Após verificado que os termos em η e η^3 tem coeficientes identicamente nulos podemos escrever a expansão:

$$\begin{aligned}
 f = f|_0 + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_0 \delta t + \frac{\partial f}{\partial h} \Big|_0 \delta h + \frac{\partial f}{\partial m} \Big|_0 \delta m + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \Big|_0 \eta^2 + \right. \\
 + \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_0 \delta t^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \Big|_0 \delta h^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \delta m^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial h} \Big|_0 \delta t \delta h + \right. \\
 + \left. \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \delta t \delta m + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \delta h \delta m \right) \left. \right] + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial t} \Big|_0 \eta^2 \delta t + \right. \\
 + \left. \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial h} \Big|_0 \eta^2 \delta h + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \eta^2 \delta m \right) + \\
 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f}{\partial \eta^4} \Big|_0 \eta^4 \quad (2.7.2.4)
 \end{aligned}$$

A minimização da energia livre em relação à magnetização nos fornece:

$$\delta m = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \delta t + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \delta h + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \eta^2 \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1}$$

que substituída na eq. 4 nos permite obter:

$$\begin{aligned} f = & f|_0 + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_0 \delta t + \left[\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial h} \Big|_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] \delta t \delta h + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_0 \right. \\ & \left. - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] \delta t^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \Big|_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] \delta h^2 + \\ & + \frac{\partial^2 f}{\partial h} \Big|_0 \delta h + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \Big|_0 + \left[\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial t} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] \delta t + \right. \\ & \left. + \left[\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial h} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] \delta h \right\} \eta^2 + \frac{1}{24} \left[3 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \right)^2 \right. \\ & \left. \times \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} - \frac{\partial^4 f}{\partial \eta^4} \Big|_0 \right] \eta^4 \end{aligned} \quad (2.7.2.5)$$

que pode ser escrita, na forma da eq. 2.7.1.2

$$f = \alpha_0 + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4 \quad (2.7.2.6)$$

Podemos ver que os coeficientes α_0 , α_2 e α_4 são funções de δm , δt e δh (sendo δm função transcendental em δt e δh)

A condição de que $\alpha_2 = 0$ na linha de transição implica que $\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \Big|_0 = 0$ e isto nos leva a:

$$t_0 = 1 - m_0^2 \quad (2.7.2.7)$$

Podemos saber a ordem da transição AF-PM analisando

o coeficiente α_4 .

$$\alpha_4 = -\frac{1}{8} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \right)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 f}{\partial y^4} \Big|_0$$

onde, substituídos os valores das derivadas parciais e posteriormente inserida a eq. 7, obtemos:

$$\alpha_4 = \frac{1}{24t_0^2} \quad (2.7.2.8)$$

Em consequência disso (eq.8) podemos afirmar que a transição é de 2a. ordem.

Ainda dentro do contexto da teoria de Landau podemos obter dados que permitem testar os resultados na obtidos na subseção 6.1; o anulamento do coeficiente α_2 (indica que estamos na linha crítica) permite obter:

$$\frac{\delta h}{\delta t} = - \left[\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial t} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right] / \left[\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial h} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right)^{-1} \right]$$

que nos fornece após substituídas as derivadas parciais e usada a eq. 7:

$$\frac{\delta h}{\delta t} = \frac{-1}{\sqrt{1-t_0}} + \frac{1}{2} \left[\ln(1+\sqrt{1-t_0}) - \ln(1-\sqrt{1-t_0}) \right] \quad (2.7.2.9)$$

resultado igual ao apresentado na eq. 2.6.1.9 quando analisamos a linha crítica AF-PM.

2.7.3 - A ordem da transição SF-PM

A fase SF é caracterizada pelo estado onde $m_a^x = -m_b^x = m^x$ e $m_a^z = m_b^z = m^z$ e neste caso podemos escrever o parâmetro de ordem e a magnetização:

$$\eta = \frac{1}{2} (m_a^x - m_b^x) = m^x \quad (2.7.3.1)$$

$$m = \frac{1}{2} (m_a^z + m_b^z) = m^z$$

quando substituimos as eqs. 1 na expressão da energia livre dada pela eq. 2.6.1.2 obtemos:

$$\begin{aligned} f = f(t, h, \eta, m) = & \frac{t}{4} \left[(1 + \sqrt{\eta^2 + m^2}) \ln(1 + \sqrt{\eta^2 + m^2}) + \right. \\ & \left. + (1 - \sqrt{\eta^2 + m^2}) \ln(1 - \sqrt{\eta^2 + m^2}) - 2 \ln 2 \right] - \\ & - \frac{1}{4D} \eta^2 + \frac{1}{4} m^2 - \frac{1}{2} h m \end{aligned} \quad (2.7.3.2)$$

Utilizando procedimento idêntico ao usado na sub-seção 2.7.2, encontraremos:

$$\alpha_4 = - \frac{D+1}{16D} \frac{1 - m_0^2 - \{2m_0 / [\ln(1+m_0) - \ln(1-m_0)]\}}{D(1 - m_0^2) + \{2m_0 / [\ln(1+m_0) - \ln(1-m_0)]\}} \quad (2.7.3.3)$$

A análise da eq. 3 deve ser feita lembrando que $0 < m_0 < 1$ sendo o valor $m_0 = 1$ correspondente a $t_0 = 0$ e $m_0 = 0$ correspondente a $t_0(h=0) = \frac{1}{D}$ (ver eq. 2.4.3).

$$\lim_{m_0 \rightarrow 0} \alpha_4 = 0^+ \quad (2.7.3.4)$$

Para determinar-se o limite de α_4 quando $m_0 \rightarrow 1$ recorreremos a uma mudança de variável, fazendo $m_0 = 1 - \delta$ com $0 < \delta \ll 1$,

assim,
$$\lim_{m_0 \rightarrow 1} \alpha_4 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(- \frac{D+1}{16} \right) \left\{ \delta(2-\delta) [\ln(2-\delta) - \ln \delta] - 2(1-\delta) \right\} / \left\{ D\delta(2-\delta) [\ln(2-\delta) - \ln \delta] + 2(1-\delta) \right\} \Rightarrow$$

$$\lim_{m_0 \rightarrow 1} \alpha_4 = \frac{D+1}{16D} > 0, \quad \forall D \quad (2.7.3.5)$$

Para valores de m_0 no intervalo (0,1) recorreremos ao cálculo numérico para analisarmos o comportamento de α_4 para alguns valores da anisotropia, conforme a tabela 1.

Os dados obtidos nas eqs. 4 e 5 e na tabela 1 permitem concluir que a transição SF-PM \bar{e} é de 2a. ordem, exceto no ponto $(t_0 = \frac{1}{D}, h_0 = 0)$.

Os dados obtidos na tabela 1 nos indicam que a transição \bar{e} é "mais fortemente" de 2a. ordem (α_4 maior) na região de baixas temperaturas (que \bar{e} onde ela de fato existe; ver fig. 2.8.1), para todos os valores do parâmetro de anisotropia pesquisados.

De fato, então, a região de interesse físico desta transição corresponde a

$$0 < t_0 < t_b \quad (2.7.3.6)$$

onde t_b \bar{e} a temperatura bicrítica.

Para exemplificar podemos dizer que para valores do parâmetro de anisotropia listados na tabela 1 temos os respectivos valores de t_b :

α_4					α_4				
m_0	D=1.1	D=1.5	D=2	D=3	m_0	D=1.1	D=1.5	D=2	D=3
.05	.00009	.00007	.00005	.00003	.55	.01382	.01032	.00787	.00536
.10	.00038	.00028	.00021	.00014	.60	.01715	.01287	.00985	.00674
.15	.00088	.00064	.00048	.00032	.65	.02112	.01594	.01226	.00845
.20	.00154	.00113	.00085	.00056	.70	.02556	.01942	.01504	.01045
.25	.00243	.00179	.00135	.00091	.75	.03178	.02446	.01899	.01334
.30	.00358	.00264	.00199	.00133	.80	.04151	.03024	.02383	.01696
.35	.00497	.00367	.00277	.00186	.85	.04851	.03804	.03038	.02204
.40	.006654	.00492	.00372	.00251	.90	.061282	.04896	.03984	.02972
.45	.00865	.00641	.00486	.00328	.95	.08029	.06598	.05532	.04326
.50	.01101	.00821	.00623	.00422	.99	.10675	.09152	.08022	.06804

Tabela 2.7.3.1 - Coeficiente do termo de quarta ordem da expansão da energia livre

D	t_b	m_b
1.1	0.8672	0.3843
1.5	0.5264	0.7251
2.0	0.3657	0.7964
3.0	0.1418	0.9807

Tabela 2.7.3.2 - Temperatura e "magnetização" bicrítica em função do parâmetro de anisotropia (ver eq. 5.16)

2.8 - CONCLUSÕES

Podemos finalmente apresentar o diagrama de fases completo; suas principais características são:

a) O comportamento dos campos h_0^{SF-PM} ($t_0 = 0$) e h_0^{AF-PM} ($t_0 = 0$) (ver subseções 2.2.4 e 2.2.5), decrescente e constante, com o acréscimo da anisotropia.

b) A mudança das coordenadas do ponto bicrítico (t_b , h_b) face a variação da anisotropia (ver subseção 2.6.2).

c) A variação do domínio de (da área ocupada por) cada fase ao se variar a anisotropia (ver subseção 2.6.2).

A ordem das transições AF-PM, SF-PM e AF-SF concordam exatamente com trabalhos teóricos e experimentais (1-5, 9-11)

O comportamento do diagrama de fases como um todo, em relação à variação da anisotropia, concorda qualitativamente com as medidas efetivadas por Wesptal e Becerra^(15,16) no composto $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ (detalhes no Capítulo IV).

Em termos qualitativos este trabalho é compatível com vários trabalhos realizados anteriormente, a anisotropia constante (1-3, 5, 9-11).

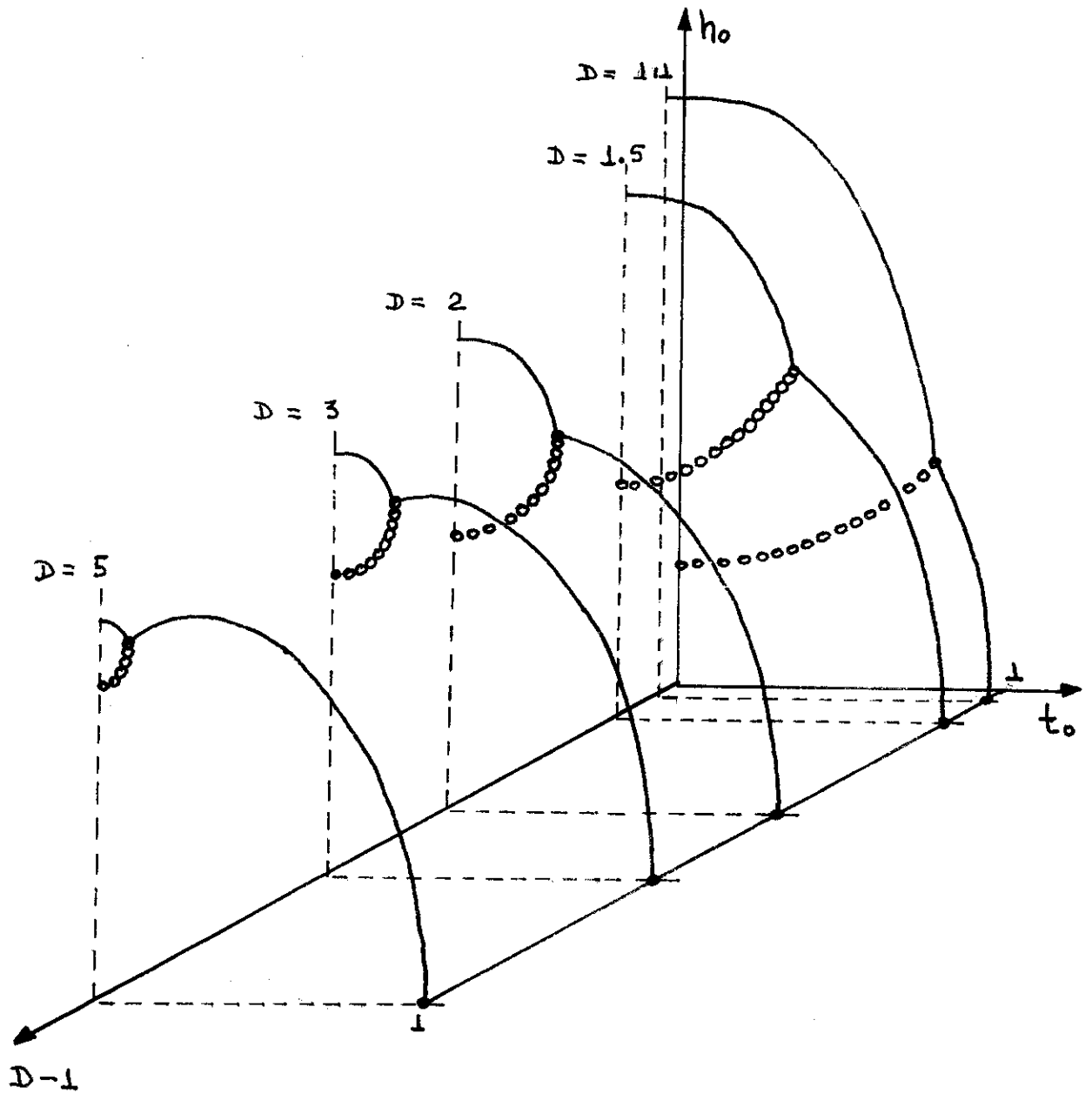


Figura 2.8.1 - Diagrama de fases no espaço temperatura-campo magnético externo-anisotropia

CAPÍTULO III

EFEITOS DA TENSÃO NAS TRANSIÇÕES DE FASE DE ANTIFERROMAGNETOS

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste Capítulo pretendemos estudar o sistema descrito na subseção 1.3.1 considerando o volume variável, o que equivale dizer que não consideraremos fixa a distância, ao longo do eixo fácil, entre sítios primeiros vizinhos; a variação da distância entre os sítios primeiros vizinhos (deslocações da rede) será tomada como consequência da aplicação de tensão externa ao sistema.

Inicialmente, introduziremos na energia livre obtida na seção 2.2.1, os termos relativos a deformação e redefiniremos variáveis reduzidas. Baseados no fato de que a volume constante existem as fases AF, SF e PM, investigaremos, considerando a nova situação, a transição entre elas. Cada transição é analisada isoladamente no caso geral e em casos particulares de interesse (volume constante, campo magnético externo nulo e temperatura nula) através da teoria de Landau.

3.2 - A ENERGIA LIVRE

Na subseção 2.2.1 foram obtidas as funções termodinâmicas do sistema a volume fixo e entre elas a energia livre, que

poderã nos servir agora que consideramos deformações no sistema, desde que nela sejam acrescentados os termos pertinentes e que os parâmetros passíveis de variação em virtude da deformação sejam assim considerados.

Reescrevemos então a energia livre, na forma dada pela equação 2.2.1.22:

$$\begin{aligned}
 F = \frac{N}{4} \left\{ \frac{1}{\beta} \left[(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) \ln(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) + (1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) \right. \right. \\
 \ln(1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) + (1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) \ln(1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) + \\
 \left. \left. + (1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) \ln(1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) - 4 \ln 2 \right] + \right. \\
 \left. + Jg(m_a^x m_b^x + D m_a^z m_b^z) - H(m_a^z + m_b^z) \right\} \quad (3.2.1)
 \end{aligned}$$

Analisando a equação 1 vemos que os parâmetros que podem depender da deformação da rede são a constante de acoplamento J e o fator de anisotropia D ; consideraremos a dependência somente na constante de acoplamento:

$$J = J(e) \quad (3.2.2)$$

onde - e - representa a deslocação do parâmetro de rede de sua posição de equilíbrio.

Após estas considerações, a energia livre dada pela equação 1, ainda é incompleta pois a ela temos ainda que acres-

centar a energia potencial cristalina $U = U(e)$, que consideraremos a mesma para todos os sítios e com uma forma analítica tal que sua concavidade seja sempre positiva, além da energia elástica dada por - (H) e - . Temos então.

$$\begin{aligned}
 F = \frac{N}{4} \left\{ \frac{1}{\beta} \left[\left(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}} \right) \ln \left(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}} \right) + \left(1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}} \right) \right. \right. \\
 \ln \left(1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}} \right) + \left. \left(1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}} \right) \ln \left(1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}} \right) + \right. \\
 \left. \left. + \left(1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}} \right) \ln \left(1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}} \right) - 4 \ln 2 \right] + J_q (m_a^x m_b^x + \right. \\
 \left. + D m_a^z m_b^z) - H (m_a^z + m_b^z) \right\} + U(e) - (H) e \quad (3.2.3)
 \end{aligned}$$

Ao definirmos as variáveis reduzidas e a energia livre por sítio na subseção 2.6.1 o fizemos de tal forma (ver equações 2.6.1.1 e 2.6.1.2) que a constante de acoplamento (J) não apareceu nos cálculos posteriores. Neste ponto, ao definirmos as variáveis reduzidas e a energia livre por sítio, devemos ter em mente que a constante de acoplamento é função da deslocção (e) e conseqüentemente, deverá aparecer explicitamente nos cálculos posteriores. Podemos entretanto escolher um valor particular da constante de acoplamento para tornar nossas variáveis adimensionais; nossa escolha recai no valor da constante de acoplamento quando o sistema esteja livre de tensão externa (J_ℓ). Usando procedimento análogo ao da subseção 2.6.1, obtemos:

$$t = \frac{2kT}{J_{\ell} q D} \quad (3.2.4)$$

$$h = \frac{H}{J_{\ell} q D} \quad (3.2.5)$$

Após substituir as equações 4 e 5 na equação 3, obtemos a energia livre por sítio dividindo o resultado por $NJ_{\ell} q D$

$$f \equiv \frac{F}{NJ_{\ell} q D} = \frac{t}{8} \left[(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) \ln(1 + \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) + (1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) \ln(1 - \sqrt{m_a^{x^2} + m_a^{z^2}}) + (1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) \ln(1 + \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) + (1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) \ln(1 - \sqrt{m_b^{x^2} + m_b^{z^2}}) - 4 \ln 2 \right] + \frac{j}{D} m_a^x m_b^x + \frac{1}{4} j m_a^z m_b^z - \frac{1}{4} h (m_a^z + m_b^z) + u(e) - \theta e \quad (3.2.6)$$

$$\text{onde: } j = j(e) = \frac{J(e)}{J_{\ell}} \quad (3.2.7)$$

$$\theta = \frac{H}{NJ_{\ell} q D} \quad (3.2.8)$$

$$u(e) = \frac{U(e)}{NJ_{\ell} q D} \quad (3.2.9)$$

Observamos que a energia livre na forma apresentada pela equação 6 contém, como caso particular, a equação 2.6.1.2

quando tomamos o sistema a volume constante, tomando $e = 0$.

3.3 - A TRANSIÇÃO AF-PM

3.3.1 - Caso Geral

As características da fase AF são dadas pelas equações de estado: $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z, m_b^z \neq 0$; na fase PM temos $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z = m_b^z = 0$. Estas particularidades das duas fases nos permitem definir, respectivamente, o parâmetro de ordem e a magnetização (por sítio e normalizados a 1) para a aplicação da Teoria de Landau para transições de fase de 2a. ordem (ver seção 2.7.1):

$$\eta = \frac{1}{2} (m_a^z - m_b^z) \quad (3.3.1.1)$$

$$m = \frac{1}{2} (m_a^z + m_b^z) \quad (3.3.1.2)$$

Substituindo as equações 1 e 2 na expressão da energia livre, equação 3.2.6, e considerando o fato de que $m_a^x = m_b^x = 0$, obtemos:

$$f = \frac{t}{8} \left[(1+m+\eta) \ln(1+m+\eta) + (1-m-\eta) \ln(1-m-\eta) + (1+m-\eta) \ln(1+m-\eta) + (1-m+\eta) \ln(1-m+\eta) - 4 \ln 2 \right] + \frac{j}{4} m^2 - \frac{j}{4} \eta^2 - \frac{1}{2} hm + u(e) - \theta e \quad (3.3.1.2)$$

A expansão da energia livre em série de potências na

superfície de transição é feita utilizando o operador diferencial:

$$d = (t-t_0) \frac{\partial}{\partial t} + (h-h_0) \frac{\partial}{\partial h} + (e-e_0) \frac{\partial}{\partial e} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} +$$

$$(m-m_0) \frac{\partial}{\partial m} + (e-e_0) \frac{\partial}{\partial e} \equiv \delta t \frac{\partial}{\partial t} + \delta h \frac{\partial}{\partial h} +$$

$$\delta \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \delta m \frac{\partial}{\partial m} + \delta e \frac{\partial}{\partial e} \quad (3.3.1.3)$$

onde os índices "o" indicam valores na superfície de transição. Retemos então os termos de até quarta ordem em η e aqueles em t, h, m, e que são compatíveis aos termos em η .

A inspeção das derivadas parciais, tomadas na superfície de transição mostram que:

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} \right|_0 = \frac{\partial^3 \mathcal{L}}{\partial \eta^3} = 0 \quad (3.3.1.4)$$

$$\left. \frac{\partial^3 \mathcal{L}}{\partial \eta^2 \partial \theta} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \eta \partial e} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \eta \partial y} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \theta \partial y} \right|_0 = 0$$

$$(y = t, h, \theta, m) \quad (3.3.1.5)$$

Além disso, a condição de minimização da energia livre em relação aos parâmetros variacionais impõem que

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{\partial f}{\partial m} = \frac{\partial f}{\partial e} = 0 \quad (3.3.1.6)$$

sendo a validade da equação 6 extensiva à superfície de transição.

Após estas considerações podemos escrever expansão da energia livre:

$$\begin{aligned} f \approx f|_0 &+ \frac{\partial f}{\partial t}|_0 \delta t + \frac{\partial f}{\partial h}|_0 \delta h + \frac{\partial f}{\partial e}|_0 \delta e + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2}|_0 \eta^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}|_0 \right. \\ &\delta t^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial h^2}|_0 \delta h^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 \delta m^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial e^2}|_0 \delta e^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial h}|_0 \delta t \delta h \right. \\ &+ \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m}|_0 \delta t \delta m + \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e}|_0 \delta t \delta e + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m}|_0 \delta h \delta m + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e}|_0 \delta h \delta e \\ &+ \left. \left. \frac{\partial^2 f}{\partial e \partial e}|_0 \delta e \delta e + \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e}|_0 \delta m \delta e \right) \right] + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^3 \partial t}|_0 \delta t + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^3 \partial h}|_0 \right. \\ &\delta h + \left. \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^3 \partial m}|_0 \delta m + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^3 \partial e}|_0 \delta e \right) \eta^2 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f}{\partial \eta^4}|_0 \eta^4 \quad (3.3.1.7) \end{aligned}$$

Aplicando as condições de minimização da energia livre em relação aos parâmetros variacionais na equação 7, podemos determinar δm e δe em função das outras variáveis,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \delta m + \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \delta e = - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \eta^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \delta t + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \delta h \right)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \delta m + \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 \delta e = - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \eta^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \delta t + \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \Big|_0 \delta h + \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \delta \theta \right)$$

A solução do sistema de equações fornece:

$$\begin{aligned} \delta m = & - \frac{1}{\Delta} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \eta^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \right. \\ & \left. - \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \delta t + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \delta h - \\ & \left. - \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \delta \theta \right] \end{aligned} \quad (3.3.1.8)$$

$$\begin{aligned} \delta e = & - \frac{1}{\Delta} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \eta^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - \right. \\ & \left. - \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \delta t + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \delta h + \\ & \left. + \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \delta \theta \right] \end{aligned} \quad (3.3.1.9)$$

$$\text{onde } \Delta = \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right)^2$$

Substituindo na equação 7 as equações 9 e 10, ela será função somente de η , t , h e θ ; agrupamos então os termos de maneira a escreve-la na forma dada pela equação 2.7.1.1 e verificamos que se reduz à equação 2.7.1.2:

$$f = \alpha_0 + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4 \quad (3.3.1.10)$$

onde α_0 é obtida diretamente do valor da energia livre na superfície de transição; α_2 e α_4 , além de conter derivadas parciais de f tomadas na superfície de transição, são funções de δt , δh , $\delta \theta$

$$\alpha_4 = -\frac{1}{8\Delta} \left[\left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - 2 \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f}{\partial \eta^4} \quad (3.3.1.11)$$

$$\alpha_2 = \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial t} - \frac{1}{2\Delta} \left[\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial e} + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m} - \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] \right\} \delta t + \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial h} - \frac{1}{2\Delta} \left[\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} + \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] \right\} \delta h - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \delta \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \quad (3.3.1.12)$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_0 = & f|_0 + \frac{\partial f}{\partial t}|_0 \delta t + \frac{\partial f}{\partial h}|_0 \delta h + \frac{\partial f}{\partial \theta}|_0 \delta \theta + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}|_0 - \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m}|_0 \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{\partial^2 f}{\partial e^2}|_0 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e}|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e}|_0 \right] \right\} \delta t^2 + \\
 & + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial f}{\partial h}|_0 - \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m}|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2}|_0 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e}|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e}|_0 \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e}|_0 \right] \right\} \delta h^2 - \frac{1}{2\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e}|_0 \right)^2 \delta \theta^2 + \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial h}|_0 + \frac{1}{\Delta} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e}|_0 \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2}|_0 \right] \right\} \delta t \delta h + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 \\
 & \delta t \delta \theta + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2}|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e}|_0 \delta h \delta \theta \quad (3.3.1.13)
 \end{aligned}$$

Para o estudo do caso geral consideramos um plano $\theta = \theta_0$ fixo e analisamos a linha de transição, sua ordem e a estabilidade do sistema.

Sabemos que na linha de transição, em um plano $\theta = \theta_0$, o coeficiente α_2 será nulo (ver subseção 2.7.1); esta condição nos fornece:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right|_0 = \frac{t_0}{1-m_0^2} - j_0 = 0 \quad (3.3.1.14)$$

onde j_0 é o valor da constante de acoplamento tomado no valor da deslocação da rede correspondente a θ_0 , isto é, $j_0 = j(e_0)$.

A equação 14 nos permite obter o valor da magnetização na superfície de transição:

$$m_0 = \sqrt{1 - \frac{t_0}{j_0}} \quad (3.3.1.15)$$

Utilizando o fato que a energia livre foi minimizada em relação aos parâmetros variacionais (entre os quais se incluem a magnetização) podemos afirmar que

$$m_0 = \operatorname{tgh} \frac{1}{t_0} (h_0 - j_0 m_0) \Rightarrow$$

$$h_0 = j_0 m_0 + \frac{t_0}{2} \left[\ln(1 + m_0) - \ln(1 - m_0) \right] \quad (3.3.1.16)$$

Substituindo a equação 15 na equação 16, obtemos a linha crítica, na superfície $\theta = \theta_0$.

$$h_0 = j_0 \sqrt{1 - \frac{t_0}{j_0}} + \frac{t_0}{2} \left[\ln \left(1 + \sqrt{1 - \frac{t_0}{j_0}} \right) - \ln \left(1 - \sqrt{1 - \frac{t_0}{j_0}} \right) \right] \quad (3.3.1.17)$$

A determinação da ordem da transição é feita através da análise do coeficiente de η_4 , pois $\alpha_4 > (<)$ 0 significa transição de 2a. (1a.) ordem (ver subseção 2.7.1) e $\alpha_4 = 0$ determina o ponto na linha crítica (no plano $\theta = \theta_0$) onde ocorre a mudança da ordem da transição.

A inspeção do coeficiente α_4 (eq. 11) nos induz a uma observação mais detalhada em um de seus termos, mais explicitamente, em Δ .

$$\Delta = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 & \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 \end{bmatrix} =$$

$$= \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right)^2 \quad (3.3.1.18)$$

Observemos que a estabilidade do sistema requer que os autovalores da matriz definida na equação 18 sejam positivos; a consequência imediata é que seus traço e determinante sejam positivos.

Estas condições impostas pela estabilidade do sistema nos levam a afirmar que:

$$\Delta > 0 \quad (3.3.1.18)$$

$$\frac{j_0''}{4} m_0^2 + u_0'' \equiv B_0 m_0^2 + 1 > 0 \quad (3.3.1.19)$$

$$0 \leq \frac{(j_0')^2}{4j_0 u_0''} m_0^2 \equiv A_0 < B_0 m_0^2 + 1 \quad (3.3.1.20)$$

pois $j_0, u_0'' > 0$

As condições de estabilidade explícitas pelas equações 19 e 20, se levarmos em consideração que $0 < m_0 < 1$, podem ser reescritas, respectivamente na forma:

$$\frac{j''_0}{4u''_0} \equiv B_0 > -1 \quad (3.3.3.21)$$

$$0 \leq \frac{(j'_0)^2}{4j''_0 u''_0} \equiv A_0 < B_0 + 1 \quad (3.3.3.22)$$

Para a análise do coeficiente α_4 suponhamos inicialmente $\alpha_4 > 0$ e desta forma, após substituir na equação 11 os valores das derivadas parciais, obtemos:

$$1 - \frac{j'^2_0 (4j_0 - t_0)}{j''^2_0 (j''_0 m_0^2 + 4u''_0)} > 0$$

O mesmo procedimento sendo utilizado na hipótese de que $\alpha_4 < 0$ fornece:

$$1 - \frac{j'^2_0 (4j_0 - t_0)}{j''^2_0 (j''_0 m_0^2 + 4u''_0)} < 0$$

Podemos então definir uma função cujo sinal fornecerá a ordem da transição,

$$\lambda \equiv 1 - \frac{j'^2_0 (4j_0 - t_0)}{j''^2_0 (j''_0 m_0^2 + 4u''_0)} \quad (3.3.1.23)$$

Desta forma, $\lambda > (<) 0$ significa transição de 2a. (1a.) ordem e $\lambda = 0$ determina um ponto tricrítico sobre a li-

nha de transição no plano $\theta = \theta_0$.

A função λ pode ser escrita utilizando as funções A_0 e B_0 definidas nas equações 21 e 22 e a equação 15,

$$\begin{aligned} \lambda &= 1 - \frac{\frac{j_0'^2}{4j_0 u_0''} \left(4 - \frac{t_0}{j_0}\right)}{1 + \frac{j_0''}{4u_0''} m_0^2} = \\ &= 1 - \frac{A_0 (4 - t_0/j_0)}{1 + B_0 (1 - t_0/j_0)} \end{aligned} \quad (3.3.1.24)$$

Podemos agora determinar as condições de existência do ponto tricrítico impondo que λ seja nula. Esta condição fornece imediatamente duas soluções:

a) Para $t_0 = j_0$ ($h_0 = 0$) o ponto tricrítico existe quando:

$$A_t = \frac{1}{3} \quad (3.3.1.25)$$

b) Para $t_0 = 0$ ($h_0 = j_0$) o ponto tricrítico estará definido quando é obedecida a relação:

$$A_t = \frac{1}{4} (1 + B_t) \quad (3.3.1.26)$$

Desde que as condições explicitadas pelas equações 25 e 26 sejam satisfeitas por modelos de $j(e)$ e $u(e)$ (as condições de estabilidade assim impõem), as soluções intermediárias

definirão uma linha tricrítica na superfície de transição e cujas soluções estarão definidas entre $A_t = 1/3$ e $A_t = (1+B_t)/4$ (ver figura 1).

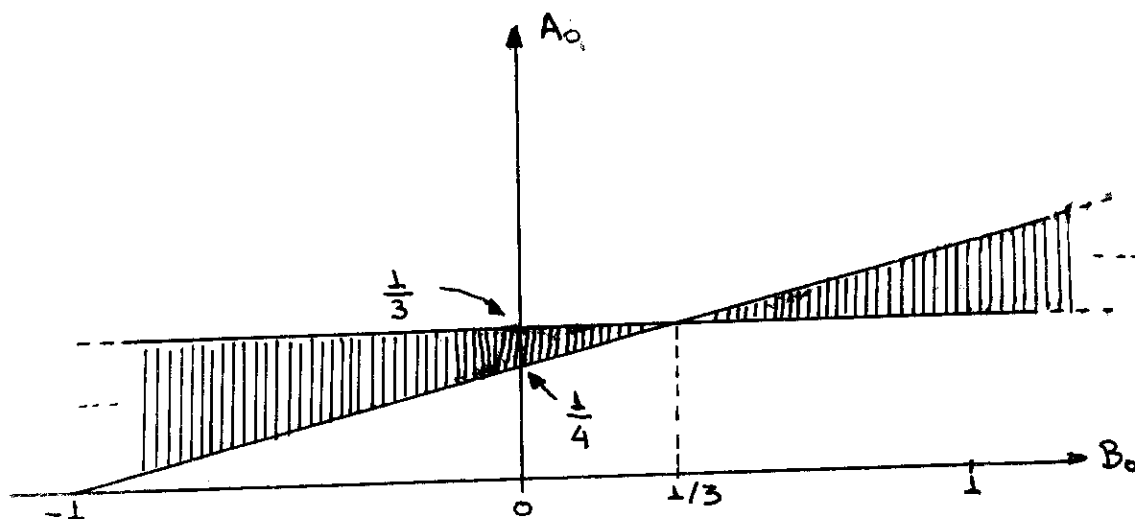


Figura 3.3.1.1 - Condições de existência de pontos tricríticos. A área sombreada é a região onde deve estar o ponto (A_t, B_t) que define o ponto tricrítico.

Nos sistemas cujas condições de estabilidade definem $B_t < (>) 1/3$ existe uma linha tricrítica ligando os pontos $\theta_t(t_t = 0, h_t), \theta_t(t_t, h_t = 0)$ tal que $\theta_t(t_t = 0, h_t) < (>) \theta_t(t_t, h_t = 0)$.

As duas situações são termodinamicamente permitidas, entretanto, as situações definidas por $B_t > 1/3$ não são fisicamente usuais e experimentalmente observa-se, geralmente, transições de 2a. ordem na região de altas temperaturas.

3.3.2 - Caso particular: volume constante

Este caso foi discutido detalhadamente no Capítulo 2 (ver subseções 2.3, 2.6 e 2.7.2) e em consequência iremos somente comparar os resultados desta subseção com aqueles já obtidos.

A energia livre dada pela equação 3.2.6 se reduzirá à equação 2.7.2.3 pois neste caso teremos

$$j = j(o) = \frac{J(o)}{J(o)} = 1 \quad (3.3.2.1)$$

$$u = u(o) = 0 \quad (3.3.2.2)$$

$$u'(o) = u''(o) = j'(o) = j''(o) = 0 \quad (3.3.2.3)$$

A equação da linha crítica (eq. 3.3.1.17) tendo em vista a equação 1, é idêntica à equação 2.6.1.7.

A hipótese inicial, volume constante, leva a

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right|_0 = \left. \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \right|_0 = 0 \quad (3.3.2.4)$$

e assim os coeficientes da expansão da energia livre dados pelas equações 3.3.1.11 e 3.3.1.12, quando levamos em conta a equação 4, serão idênticos aqueles da eq. (2.7.2.5).

Podemos então afirmar que todas as conclusões obtidas nas subseções 2.3 e 2.7.2 são válidas, também, neste caso particular.

3.3.3 - A linha de transição a campo magnético externo nulo

Quando tomamos $h = h_0 = 0$ estaremos observando a interseção da superfície de transição com o plano $\theta_0 x t_0$ e obtendo assim, uma linha de transição neste plano.

A expansão da energia livre em série de potências do parâmetro de ordem (eq. 3.3.1.10) será modificada de forma que os termos contendo δh nos coeficientes α_4, α_2 e α_0 (eqs. 3.3.1.11, 3.3.1.12 e 3.3.1.13) se anulam:

$$\alpha_4 = -\frac{1}{8\Delta} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - 2 \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \right. \\ \left. \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right] + \frac{1}{4} \frac{\partial^4 f}{\partial y^4} \Big|_0 \quad (3.3.3.1)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial t} - \frac{1}{\Delta} \left[\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 + \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - \right. \right. \\ \left. \left. \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 + \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \right) \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right] \right\} \delta t \\ - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^3 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right) \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \delta \theta \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \Big|_0 \quad (3.3.3.2)$$

$$\alpha_0 = f \Big|_0 + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_0 \delta t + \frac{\partial f}{\partial e} \Big|_0 \delta e + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_0 - \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \right)^2 \frac{\partial f}{\partial m^2} \Big|_0 - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \Big] \delta t^2 - \\
 & - \frac{1}{2\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \right)^2 \delta \theta^2 + \\
 & + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \delta t \delta \theta
 \end{aligned} \tag{3.3.3.3}$$

O coeficiente α_2 , conforme foi justificado anteriormente, deve se anular na linha de transição, permitindo obter a declividade da linha crítica, além de confirmar a eq. 3.3.1.15. Do anulamento de α_2 (eq. 2), obtemos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \theta}{\delta t} = & - \left\{ \left[\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right)^2 \right] \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial t} \Big|_0 + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 \right) \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial m} \Big|_0 \right\} / \left[\left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right) \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \right]
 \end{aligned} \tag{3.3.3.4}$$

Inserindo na equação 4 os valores das derivadas parciais tomadas na linha de transição e considerando que para $h = h_0 = 0$ teremos $m_0 = 0$, obtemos:

$$\frac{\delta \theta}{\delta t} = \frac{u_0''}{j_0'} \tag{3.3.3.5}$$

A estabilidade do sistema requer $u''_0 > 0$ e consequentemente, a declividade da linha crítica, a campo magnético externo nulo, será governada pelo sinal de j'_0 :

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} \begin{cases} > 0 \text{ se } j'_0 > 0 \\ < 0 \text{ se } j'_0 < 0 \end{cases} \quad (3.3.3.6)$$

Resta ainda analisar a ordem da transição; o coeficiente α_4 (eq. 1), após substituídos os valores das derivadas parciais, fornece as seguintes informações:

$$\alpha_4 > 0 \Rightarrow t_0 > \frac{3}{4} \frac{j_0'^2}{u_0''} \quad (3.3.3.7)$$

$$\alpha_4 = 0 \Rightarrow t_t = \frac{3}{4} \frac{j_t'^2}{u_t''} \quad (3.3.3.8)$$

$$\alpha_4 < 0 \Rightarrow t_0 < \frac{3}{4} \frac{j_0'^2}{u_0''} \quad (3.3.3.9)$$

Lembrando, novamente, que a estabilidade do sistema requer $u''_0 > 0$ e analisando as equações 7, 8 e 9 podemos concluir que se existir ponto tricrítico a transição será de 1a. ordem na região de baixas temperaturas e de 2a. ordem na região de altas temperaturas. Neste caso a existência do ponto tricrítico está condicionada pela equação 3.3.1.25.

Na figura 1 apresentamos a linha de transição para es

te caso particular adotando, como foi dito na seção 1.3.1, o comportamento da constante de acoplamento tal como apresentado por Fakidov e Kleimenov.⁽²⁰⁾

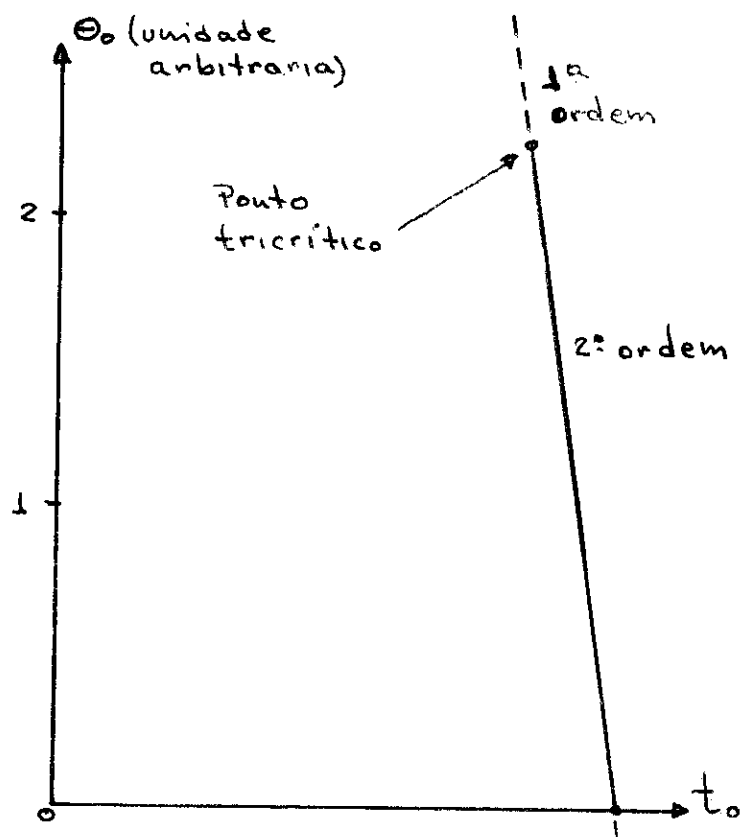


Figura 3.3.3.1 - Linha de transição AF-PM a campo magnético nulo. Diagrama esquemático tomando-se o comportamento de $j(e)$ devido a Fakidov e Kleimenov⁽²⁰⁾

3.3.4 - A linha de transição a temperatura nula

Nossa atenção agora se volta para a interseção da superfície de transição com o plano $\theta_0 x h_0$, isto é, estamos considerando $t = t_0 = 0$; neste caso ocorre o anulamento dos termos contendo δt nos coeficientes α_4, α_2 e α_0 (eqs. 3.3.1.11, 3.3.1.12 e 3.3.1.13) da expansão da energia livre (eq.3.3.1.10):

$$\alpha_4 = -\frac{1}{8\Delta} \left[\left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \right)_0^2 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \right. + \left. \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \right)_0^2 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - 2 \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \right. \\ \left. \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 f}{\partial y^4} \quad (3.3.4.1)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial h} \right. - \frac{1}{\Delta} \left[\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - \right. \\ \left. - \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} + \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] \delta h - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \right. \\ \left. - \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right) \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \delta \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \quad (3.3.4.2)$$

$$\alpha_0 = f \Big|_0 + \frac{\partial f}{\partial h} \Big|_0 \delta h + \frac{\partial f}{\partial \theta} \Big|_0 \delta \theta + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right. - \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \right)^2 \right. \\ \left. \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} - 2 \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \right] \Big\} \times \\ \times \delta h^2 - \frac{1}{2\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \right)^2 \delta \theta^2 \\ + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial e} \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \delta h \delta \theta \quad (3.3.4.3)$$

O anulamento do coeficiente α_2 , além de confirmar o resultado explicitado pela equação 3.3.1.15, pode também fornecer a declividade da linha crítica:

$$\frac{\delta \theta}{\delta h} = - \left\{ \left[\frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 \right)^2 \right] \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2 \partial h} \Big|_0 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \Big|_0 \right) \frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m} \Big|_0 \right\} / \\ \left\{ \left[\frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial m} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m \partial e} \Big|_0 - \frac{\partial^3 f}{\partial \eta^2 \partial e} \Big|_0 \frac{\partial^2 f}{\partial m^2} \Big|_0 \right] \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial e} \Big|_0 \right\} \quad (3.3.4.4)$$

Substituindo na equação 4 os valores das derivadas parciais, tomadas na linha de transição, e considerando que $m_0 = 1$ (basta fazer $t_0 = 0$ na eq. 3.3.1.15) obteremos:

$$\frac{\delta \theta}{\delta h} = 2 \frac{j''_0 + 4u'_0}{j'_0} \quad (3.3.4.5)$$

As condições de estabilidade do sistema impõem que o numerador da equação 5 seja positivo (fazendo $m_0 = 1$ na equação 3.3.1.19) e conseqüentemente, também neste caso, o sinal da declividade da linha crítica será dado pelo sinal de j'_0 , isto é:

$$\frac{\delta \theta}{\delta h} \begin{cases} > 0 & \text{se } j'_0 > 0 \\ < 0 & \text{se } j'_0 < 0 \end{cases} \quad (3.3.4.6)$$

Após substituídas as derivadas parciais no coeficiente α_4 (eq. 3.3.4.1) obtemos:

$$\alpha_4 > 0 \Rightarrow h_0 > \frac{4 j_0'^2}{(j_0'' + 4u_0'')} \quad (3.3.4.7)$$

$$\alpha_4 = 0 \Rightarrow h_t = \frac{4 j_t'^2}{(j_t'' + 4u_t'')} \quad (3.3.4.8)$$

$$\alpha_4 < 0 \Rightarrow h_0 < \frac{4 j_0'^2}{(j_0'' + 4u_0'')} \quad (3.3.4.9)$$

As equações 7, 8 e 9 mostram que havendo ponto tricrítico a transição será de 2a. ordem na região de campos mais intensos e de 1a. ordem na região de campos fracos:

$$h_0 < h_t \Rightarrow 1a. \text{ ordem}$$

$$h_0 > h_t \Rightarrow 2a. \text{ ordem}$$

A observação da equação 8 evidencia que ela nada mais é do que a condição para existência de ponto tricrítico dado pela equação 3.3.1.26 quando consideramos $h_t = j_t$.

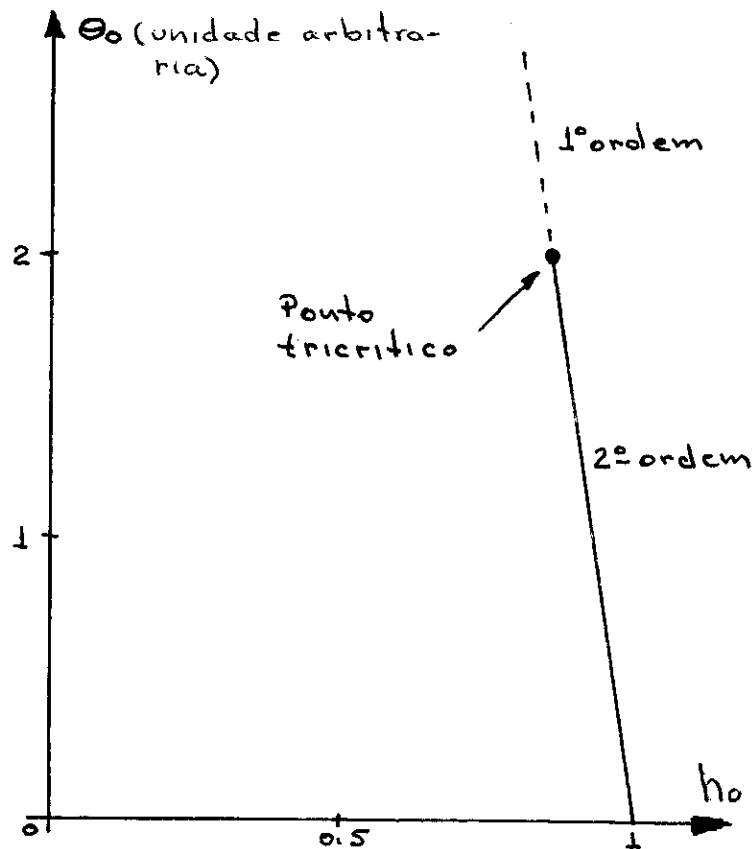


Figura 3.3.4.1 - Linha de transição AF-PM a temperatura nula. Diagrama esquemático tomando-se o comportamento de $j(e)$ devido a Fakidov e Kleimenov⁽²⁰⁾

Os resultados obtidos para a transição AF-PM concordam analiticamente com os resultados obtidos por Tsallis⁽⁸⁾, quando estudou um sistema metamagnético e as conclusões aqui obti-

das são conceitualmente as mesmas.

3.4 - A TRANSIÇÃO SF-PM

3.4.1 - Caso Geral

Na fase SF o sistema \bar{e} é caracterizado quando suas equações de estado descrevem a configuração: $m_a^x = -m_b^x = m^x$ e $m_a^z = m_b^z = m^z$; a fase PM continua sendo caracterizada, obviamente, pela configuração: $m_a^x = m_b^x = 0$ e $m_a^z = m_b^z = m^z$.

Podemos ainda definir o parâmetro de ordem e a magnetização,

$$\eta = \eta^x = \frac{1}{2} (m_a^x - m_b^x) = m^x \quad (3.4.1.1)$$

$$m = m^z = \frac{1}{2} (m_a^z + m_b^z) = m^z \quad (3.4.1.2)$$

e então, lembrando que estamos na fase SF, reescrevermos a energia livre, equação 3.2.6:

$$f = \frac{t}{4} \left[(1 + \sqrt{\eta^2 + m^2}) \ln(1 + \sqrt{\eta^2 + m^2}) + (1 - \sqrt{\eta^2 + m^2}) \right]$$

$$\ln(1 - \sqrt{\eta^2 + m^2}) - \ln 2 - \frac{j}{4D} \eta^2 + \frac{j}{4} m^2 -$$

$$\frac{1}{2} hm + u(e) - \Theta(e) \quad (3.4.1.3)$$

Observamos então que para expandirmos a energia livre

em série de potências na vizinhança da superfície de transição teremos que usar o operador diferencial dado pela eq. 3.3.1.3. Usando o mesmo procedimento adotado na subseção 3.3.1 obteremos os coeficientes da expansão da energia livre α_4 , α_2 e α_0 idênticos, respectivamente, às equações 3.3.1.11, 3.3.1.12 e 3.3.1.13

Consideramos então um plano θ_0 fixo e, neste plano, analisamos a linha de transição, sua ordem e a estabilidade do sistema.

O anulamento do coeficiente α_2 na linha de transição sobre o plano θ_0 nos leva a concluir que

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right|_0 = \frac{t_0}{4m_0} \left[\ln(1+m_0) - \ln(1-m_0) - \frac{j_0}{2D} \right] = 0 \quad (3.4.1.4)$$

A equação 4 nos permite escrever:

$$t_0 = \frac{2 j_0 m_0}{D [\ln(1+m_0) - \ln(1-m_0)]} = \frac{j_0 m_0}{D \operatorname{tgh}^{-1} m_0} \quad (3.4.1.5)$$

Da condição de minimização da energia livre em relação à magnetização obtemos

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_0 = \frac{t_0}{4} \left[\ln(1+m_0) - \ln(1-m_0) \right] + \frac{j_0}{2} m_0 - \frac{h_0}{2} = 0 \quad (3.4.1.6)$$

isolando o termo $(j_0 m_0)$ na equação 6 e levando o resultado na equação 5 obtemos:

$$t_0 = h_0 / \left[(D+1) + qh^{-1} \frac{Dh_0}{j_0(D+1)} \right] \quad (3.4.1.7)$$

A equação 7 nos mostra que a magnetização na superfície de transição é diretamente proporcional ao campo crítico

$$m_0 = \frac{D}{j_0(D+1)} h_0 \quad (3.4.1.8)$$

conclusão esta que concorda com os resultados obtidos na seção 2.4.

O estudo da ordem da transição nos leva a analisar o coeficiente α_4 (eq. 3.3.1.11); observamos então que as condições de estabilidade do sistema requerem que, também na fase SF,

$$\frac{j_0''}{4u_0''} m_0^2 + 1 = B_0 m_0^2 + 1 > 0 \quad (3.4.1.9)$$

$$0 < \frac{j_0^2}{4u_0''} m_0^2 \frac{1 - m_0^2}{j_0(1 - m_0^2) + t_0} = A_0 m_0^2 \frac{1 - m_0^2}{1 - m_0^2 + t_0/j_0} < 1 + B_0 m_0^2 \quad (3.4.1.10)$$

Substituindo as equações 7 e 8 nas equações 9 e 10 podemos escrever as condições de estabilidade do sistema somente em função do campo crítico (h_0); observamos ainda que podemos escreve-las (eqs. 9 e 10) na forma das equações 3.3.3.21 e 3.3.3.22 se levarmos em conta que $0 \leq m_0 \leq 1$.

A ordem da transição \bar{e} é determinada através do coeficiente α_4 ; conforme já justificado $\alpha_4 > 0$ (< 0) significa transição de 2a. (1a.) ordem e $\alpha_4 = 0$ determina o ponto tricrítico sobre a superfície de transição, na linha crítica no plano θ_0 .

Substituindo na equação 3.3.3.11 os valores das derivadas parciais tomados na superfície de transição, obtemos

$$\begin{aligned} \alpha_4 = (D+1) \left\{ \left(1 + \frac{j_0''}{4u_0''} m_0^2 \right) \left[(1-m_0^2) t_0 h^{-1} m_0 - m_0 \right] - 2 \frac{j_0'^2}{4j_0 u_0''} \left[(1-m_0^2) t_0 h^{-1} m_0 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{D+1}{D} m_0 \right] \right\} / 16 m_0^2 \left\{ \left(1 + \frac{j_0''}{4u_0''} m_0^2 \right) \left[D(1-m_0^2) t_0 h^{-1} m_0 + m_0 \right] \right. \\ \left. - 2D \frac{j_0'^2}{4j_0 u_0''} m_0^2 (1-m_0^2) t_0 h^{-1} m_0 \right\} \end{aligned} \quad (3.4.1.11)$$

Fazendo $\alpha_4 = 0$ determinamos as condições para a existência de ponto tricrítico na linha de transição sobre o plano θ_0 . Duas soluções são imediatas:

a) Para $t_0 = \frac{j_0}{D}$ (o que equivale dizer $m_0 = 0$ e $h_0 = 0$) o ponto tricrítico existirá quando

$$A_{t_0} = \frac{D}{2} \quad (3.4.1.12)$$

b) Para $t = 0$ (o que implica em $m_0 = 1$ e $h_0 = (D+1)/D$) o ponto tricrítico estará definido quando obedecida a relação:

$$A_{t_0} = \frac{1}{2} \frac{D}{D+1} (1 + B_{t_0}) \quad (3.4.1.13)$$

As consequências das equações 12 e 13 são imediatas:

na linha de transição sobre um plano θ_0 fixo existirá ponto tricrítico desde que t_t, h_t, e_t (e_t através de θ_t) definam no plano A_0, B_0 um ponto entre as retas dadas pelas equações 12 e 13.

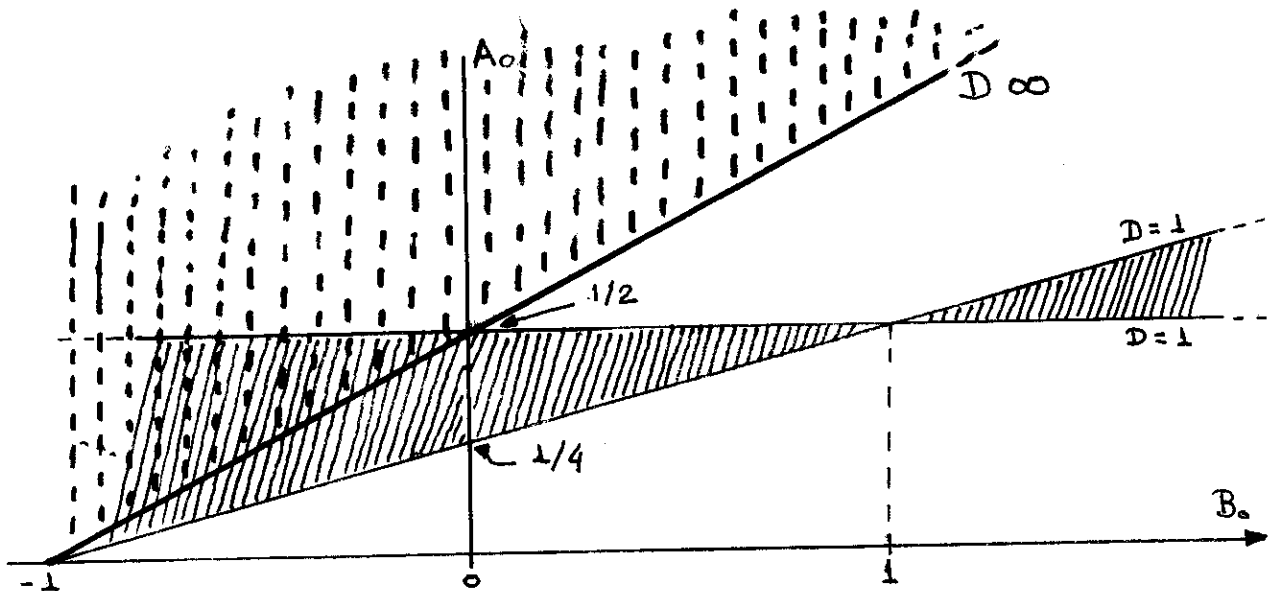


Figura 3.4.1.1 - Condições de existência de pontos tricríticos. A área sombreada (tracejada) é a região onde deve estar o ponto (A_t, b_t) que define o ponto tricrítico para $D = 1$ ($D \infty$).

Concluimos então que para um plano θ_0 fixo, a transição pode ser de 1a. ou de 2a. ordem, evidenciando a existência de uma linha tricrítica criada por pontos tricríticos sobre a superfície crítica no espaço $\theta_0 \times h_0 \times t_0$.

3.4.2 - Caso particular: Volume Fixo

Nas subseções 2.4, 2.6 e 2.7.3 discutimos detalhadamente este caso particular e conseqüentemente, nos restringiremos a comparações.

As equações 3.3.2.1, 3.3.2.2 e 3.3.2.3 são válidas também na fase SF, fazendo com que a equação 3.2.6 se reduza à equação 2.7.3.2, e que a linha crítica dada pela eq. 3.4.1.7 seja idêntica à eq. 2.6.1.11.

Quando levamos em conta a hipótese de volume fixo os coeficientes da expansão da energia livre (eqs. 3.3.1.11, 3.3.1.12 e 3.3.1.13 serão idênticas aqueles dados pelas eqs. 2.7.2.5 e 2.7.2.6).

A correspondência entre os resultados deste caso particular e aqueles obtidos nas subseções 2.4 e 2.7.3 permite afirmar que todas as conclusões do caso SF são válidas também aqui.

3.4.3 - A linha de transição a campo magnético externo nulo

Este caso particular é, estritamente falando, a interseção da superfície de transição com o plano $\theta_0 x t_0$ e obtemos para os coeficientes α_4 , α_2 e α_0 da expansão da energia livre os mesmos resultados apresentados, respectivamente, nas equações 3.3.3.1, 3.3.3.2 e 3.3.3.3.

O anulamento do coeficiente α_2 fornecerá uma expressão, idêntica à equação 3.3.3.4, que permite obter:

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = D^2 \frac{u''_0}{j'_0} \quad (3.4.3.1)$$

A declividade da linha crítica, a campo externo nulo, é governada pelo sinal de j'_0 pois a estabilidade do sistema requer $u''_0 > 0$.

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \begin{cases} > 0 & \text{se } j'_0 > 0 \\ < 0 & \text{se } j'_0 < 0 \end{cases} \quad (3.4.3.2)$$

É importante observar que a declividade estará, sempre, relacionada com a anisotropia do sistema.

O coeficiente α_4 nos informa sobre a ordem da transição e a existência de ponto tricrítico na linha de transição; substituindo na equação 3.3.3.1 os valores das derivadas parciais tomadas na superfície de transição obtemos:

$$\alpha_4 > 0 \Rightarrow t_0 > \frac{1}{2} \frac{j'_0{}^2}{u''_0} \quad (3.4.3.3)$$

$$\alpha_4 = 0 \Rightarrow t_t = \frac{1}{2} \frac{j'_t{}^2}{u''_t} \quad (3.4.3.4)$$

$$\alpha_4 < 0 \Rightarrow t_0 < \frac{1}{2} \frac{j'_0{}^2}{u''_0} \quad (3.4.3.5)$$

As equações 3, 4 e 5 nos permitem concluir que se existir ponto tricrítico a transição será de 1a. ordem na região de baixas temperaturas e de 2a. ordem na região de altas temperaturas pois $u''_0 > 0$.

Temos então determinado as características da linha de transição que, de acordo com o comportamento adotado para a constante de acoplamento, terá forma apresentada na fig. 1.

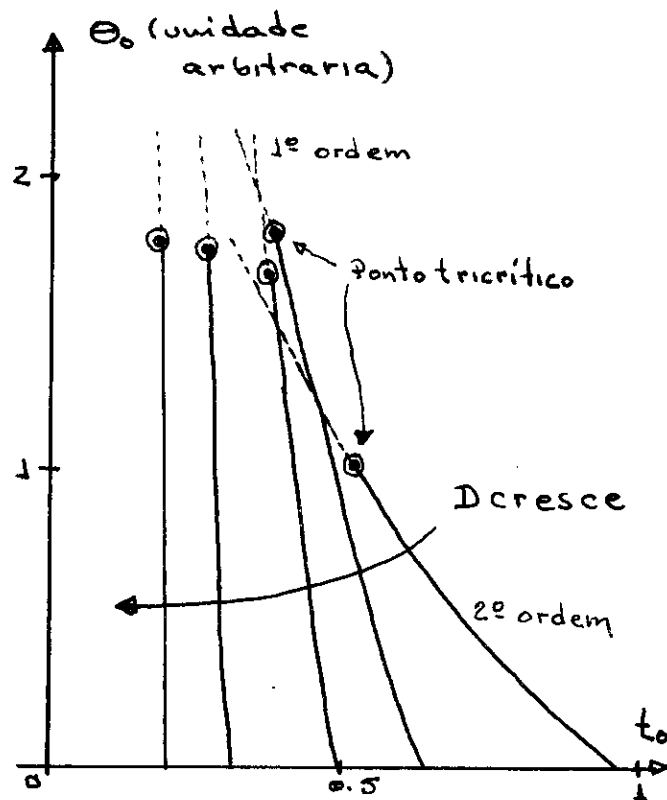


Figura 3.4.3.1 - Linha de transição SF-PM a campo magnético nulo. Diagrama esquemático baseado em Fakidov e Kleimenov⁽²⁰⁾

3.4.4 - A linha de transição a temperatura nula

Neste caso particular estudaremos a interseção da superfície de transição com o plano $\theta_0 x h_0$. A hipótese de que $t = t_0 = 0$ nos leva a obter coeficientes da expansão, em série, da energia livre idênticos aqueles apresentados nas equações 3.3.4.1, 3.3.4.2 e 3.3.4.3.

O anulamento do coeficiente α_2 , além de confirmar a equação 3.4.1.5, permite obter a declividade da linha crítica na forma da equação 3.3.4.4 que, após a substituição das derivadas parciais tomadas na superfície de transição permite obter:

$$\frac{\delta\theta}{\delta h} = \frac{\mathcal{D}}{4(\mathcal{D}+1)} \frac{j_0'' + 4u_0''}{j_0'} \quad (3.4.4.1)$$

onde usamos o fato de que para $t_0 = 0$, $m_0 = 1$.

Também aqui, o sinal de declividade da linha crítica será governado pelo sinal de j_0' pois $j_0'' + 4u_0'' > 0$ e estará sempre relacionada com a anisotropia do sistema.

$$\frac{\delta\theta}{\delta h} \begin{cases} > 0 & \text{se } j_0' > 0 \\ < 0 & j_0' < 0 \end{cases} \quad (3.4.4.2)$$

Substituindo os valores das derivadas parciais, tomados na superfície de transição, no coeficiente α_4 (eq. 3.3.4.1) e considerando que para $m_0 = 1$ teremos $h_0 = j_0'(\mathcal{D}+1)/\mathcal{D}$ (ver eq. 3.4.1.8) concluímos que:

$$\alpha_4 > 0 \Rightarrow h_0 > 2 \left(\frac{D+1}{D} \right)^2 \frac{j_0'^2}{j_0'' + 4u_0''} \quad (3.4.4.3)$$

$$\alpha_4 = 0 \Rightarrow h_t = 2 \left(\frac{D+1}{D} \right)^2 \frac{j_t'^2}{j_t'' + 4u_t''} \quad (3.4.4.4)$$

$$\alpha_4 < 0 \Rightarrow h_0 < 2 \left(\frac{D+1}{D} \right)^2 \frac{j_0'^2}{j_0'' + 4u_0''} \quad (3.4.4.5)$$

A inspeção das equações 3, 4 e 5 evidenciam que haverá do ponto tricrítico a transição será de 2a. ordem na região de campos mais intensos e de 1a. ordem na região de campos fracos.

A figura 1 permite visualizar melhor as características da linha de transição (tomando o comportamento da constante de acoplamento como nos casos anteriores).

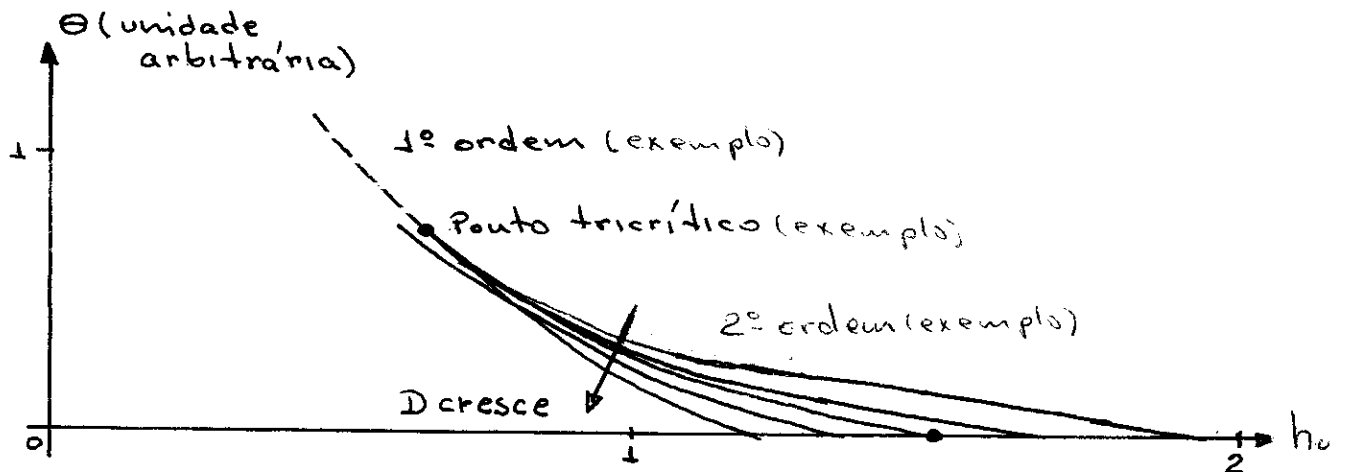


Figura 3.4.4.1 - Linha de transição SF-PM a temperatura nula.
Diagrama esquemático baseado no comportamento da $j(t)$ dado por Fakidov e Kleimenov⁽²⁰⁾

3.5 - O DIAGRAMA DE FASES

Estudamos, isoladamente, as superfícies de transição AF-PM (subseção 3.3) e SF-PM (subseção 3.4) e a esta altura temos então que montar o diagrama de fases completo desprezando as regiões das superfícies de transição que não são fisicamente pertinentes.

Os argumentos que podemos utilizar para se levar ou não em consideração uma região da superfície de transição são as mesmas que foram utilizadas na subseção 2.6.2; lembrando sempre que todas as considerações devem ser feitas de tal forma que reproduza o caso particular para volume fixo, cujo resultados reapresentamos na figura 1:

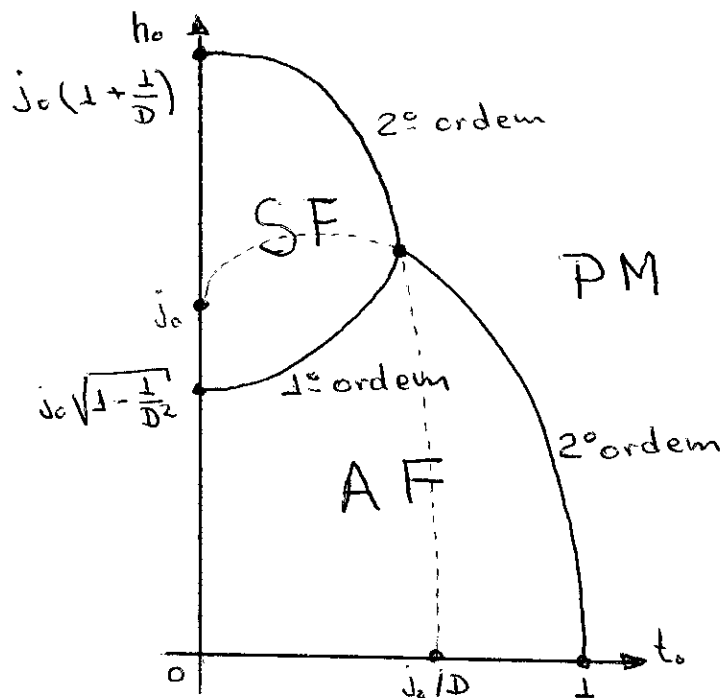


Figura 3.5.1 - Diagrama de fases a volume fixo.

No caso $e_0 = 0$ temos $j_0 = 1$. A linha traço pontilhada (tracejada) corresponde ao trecho da linha de transição AF(SF) - PM sem realidade física.

Em virtude de operarmos analiticamente com a mesma função θ_0 para as linhas críticas AF-PM e SF-PM adotaremos os índices AF e SF para, respectivamente, identifica-las. Esta notação será abandonada após a obtenção do diagrama de fases completo.

3.5.1 - Caso particular de campo externo nulo

Para o estudo deste caso particular recorreremos aos resultados obtidos nas subseções 3.3.3 e 3.4.3, lembrando que naquelas subseções foram obtidas as linhas críticas originadas da interseção da superfície crítica com o plano $h = h_0 = 0$.

A declividade da linha de transição AF-PM e SF-PM são dadas por:

$$\left. \frac{\partial \theta_0^{AF}}{\partial \tau_0} \right|_{h=0} = \frac{u'_0}{j'_0} \quad (3.5.1.1)$$

$$\frac{\delta \theta^{SF}}{\delta \tau} = \mathcal{D}^2 \frac{u'_0}{j'_0} \quad (3.5.1.2)$$

As equações 1 e 2 nos permitem escrever:

$$\theta_0^{SF}(t_0, h_0 = 0) = D^2 \theta_0^{AF}(t_0, h_0 = 0) + C_1 \quad (3.5.1.3)$$

onde C_1 é uma constante (em relação a t_0) que pode ser determinada com o auxílio do caso particular de tensão externa nula, e considerando, também, o campo externo nulo; nestas condições podemos afirmar que:

$$\theta_0^{SF} \left[t_0 = \frac{j_0}{D}, h_0 = 0 \right] = 0 \quad (3.5.1.4)$$

A equação 4 permite então reescrever a equação 3 na forma:

$$\theta_0^{SF}(t_0, h_0 = 0) = D^2 \left[\theta_0^{AF}(t_0, h_0 = 0) - \theta_0^{AF} \left(t_0 = \frac{j_0}{D}, h_0 = 0 \right) \right] \quad (3.5.1.4)$$

No cruzamento das duas linhas críticas devemos ter $\theta_0^{AF}(t_0^*, h_0 = 0) = \theta_0^{SF}(t_0^*, h_0 = 0)$, sendo a temperatura (t_0^*) onde ocorre o cruzamento aquela que satisfaz a equação:

$$\theta_0^{AF}(t_0^*, h_0 = 0) = \frac{D^2}{D^2 - 1} \theta_0^{AF} \left[\frac{j_0}{D}, h_0 = 0 \right] \quad (3.5.1.5)$$

Relembrando que na linha de transição AF-PM a temperatura correspondente ao ponto tricrítico é dada por $t_t = 3j_t'^2/4u_0''$ e que na linha de transição SF-PM ela é dada por $t_t = j_t'^2/2u_0''$; que a fase ordenada está localizada na região de baixas temperaturas podemos finalmente, ter a linha crítica real.

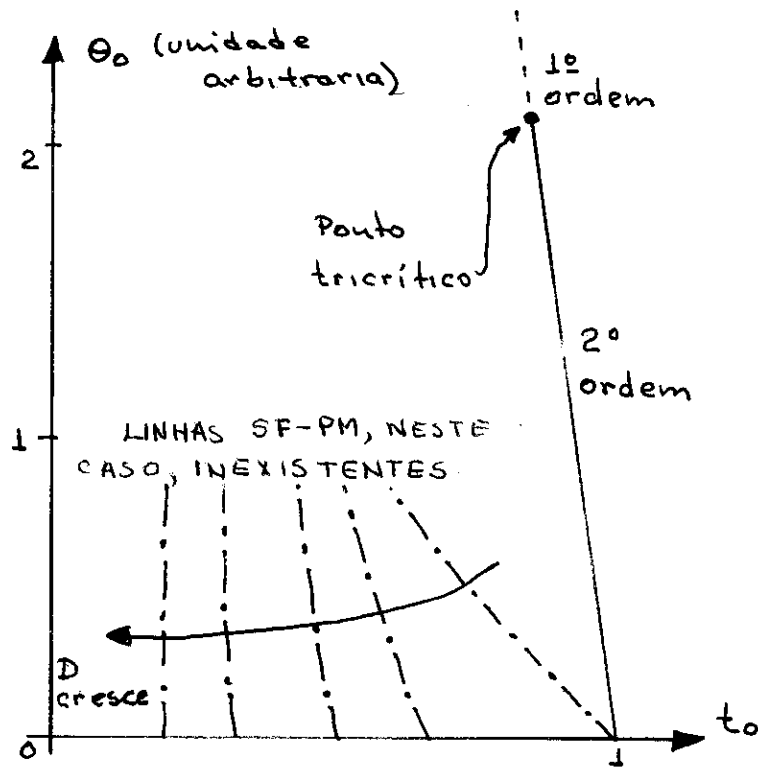


Figura 3.5.1.1 - Linha de transição a campo magnético nulo. Ver figuras 3.3.3.1 e 3.4.3.1. $\theta_0(t_0, h_0 = 0)$

3.5.2 - Caso particular de temperatura nula

Para a determinação da linha crítica resultante da interseção da superfície de transição com o plano $t = t_0 = 0$ recorreremos aos resultados obtidos nas subseções 3.3.4 e 3.4.4.

A linha crítica AF-PM tem declividade dada por (ver equação 3.3.4.5):

$$\frac{\delta \theta^{AF}}{\delta h} = 2 \frac{j_0'' + 4u_0''}{j_0'} \quad (3.5.2.1)$$

enquanto que a declividade da linha de transição AF-PM (eq. 3.4.4.3) é:

$$\frac{\delta \theta^{SF}}{\delta h} = \frac{D}{4(D+1)} \frac{j_0'' + 4u_0''}{j_0'} \quad (3.5.2.2)$$

Com o auxílio das equações 1 e 2 escrevemos:

$$\theta_0^{SF}(t_0 = 0, h_0) = \frac{D}{8(D+1)} \theta_0^{AF}(t_0 = 0, h_0) + C_2 \quad (3.5.2.3)$$

onde C_2 é uma constante (em relação a h_0) que podemos determinar; utilizando o fato de que

$$\theta^{SF} \left(t_0 = 0, h_0 = j_0 \frac{D+1}{D} \right) = 0 \quad (3.5.2.4)$$

podemos reescrever a equação 3:

$$\theta_0^{SF}(t_0=0, h_0) = \frac{D}{8(D+1)} \left[\theta_0^{AF}(t_0=0, h_0) - \theta_0^{AF}(t_0=0, h_0 = j_0 \frac{D+1}{D}) \right] \quad (3.5.2.4)$$

O valor do campo crítico onde ocorre o cruzamento

das duas linhas críticas \bar{e}_0 que satisfaz a equação:

$$\theta_0^{AF}(t_0 = 0, h_0) = - \frac{D}{7D+8} \theta_0^{AF} \left(t_0 = 0, h_0 = j_0 \frac{D+1}{D} \right) \quad (3.5.2.5)$$

Considerando que na linha de transição AF-PM o campo correspondente ao ponto tricrítico é dado por $h_t = 4j_t'^2 / (j_t'' + 4u_t'')$, que na linha de transição SF-PM ele é dado por $h_t = 2 \left[(D+1)/D \right]^2 j_t'^2 / (j_t'' + 4u_t'')$, obtemos a linha crítica:

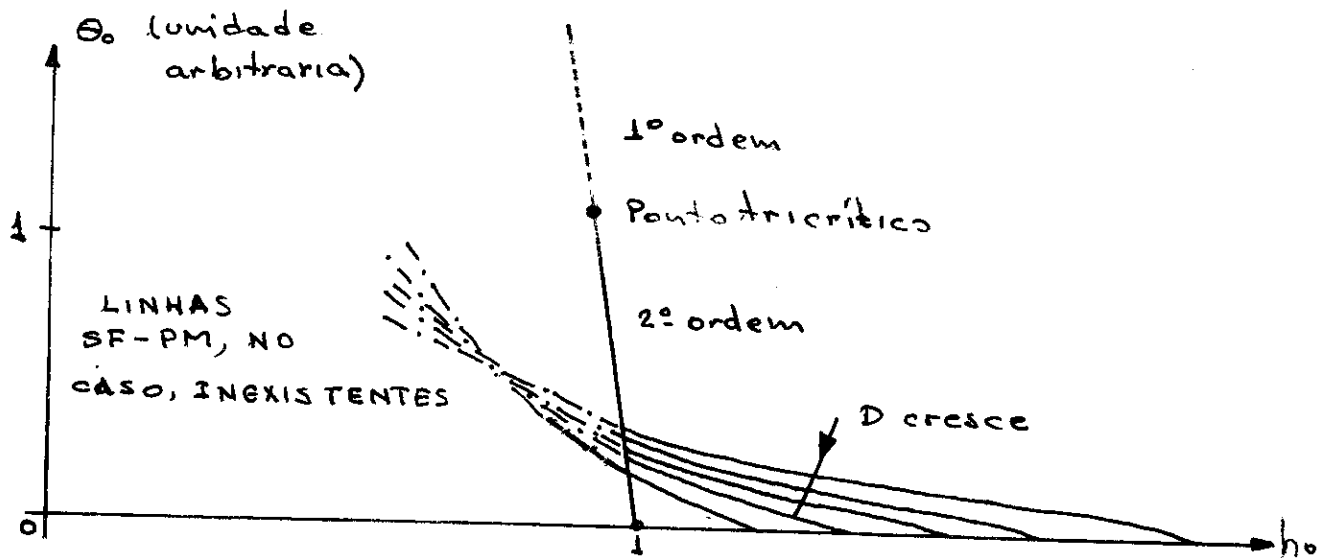


Figura 3.5.2.1 - Linha de transição a temperatura nula. Ver figura 3.3.4.1 e 3.4.4.1

3.5.3 - Diagrama de fases no espaço temperatura, campo magnético externo e tensão externa

Após a determinação das linhas críticas para os casos particulares de: (a) volume constante (ver subseções 3.3.2 e 3.4.2); (b) campo magnético nulo, $h_0 = 0$ (ver subseções 3.3.3 e 3.4.3) e, (c) temperatura nula, $t = 0$ (ver subseções 3.3.4 e 3.4.4), podemos "montar" o diagrama de fases.

As justificativas físicas para o "confinamento" de uma determinada fase em um domínio são, a princípio, as mesmas apresentadas quando "montamos" o diagrama para o caso "volumé fixo" (ver Capítulo 2, especialmente, subseção 2.6.2); entretanto, aqui temos que levar em consideração também, a evolução da variável θ_0 .

Quando apresentamos a linha crítica $\theta_0^{AF}(t_0, h_0 = 0)$ adotamos, "baseados" no comportamento de $J = J(e)$, uma forma para esta função e a partir dela determinamos $\theta_0^{SF}(t_0, h_0 = 0)$, apoiados no fato de que (eqs. 3.3.3.5 e 3.4.3.1):

$$\left. \frac{\delta \theta^{SF}}{\delta t} \right|_{h_0=0} = D^2 \left. \frac{\delta \theta^{AF}}{\delta t} \right|_{h_0=0} \quad (3.5.3.1)$$

Observando as equações 3.3.3.5 e 3.3.4.5 podemos escrever:

$$\left. \frac{\delta \theta^{AF}}{\delta h} \right|_{t_0=0} = 2 \frac{j''_0}{j'_0} + 4 \left. \frac{\delta \theta^{AF}}{\delta t} \right|_{h=0} \quad (3.5.3.2)$$

e assim determinar a forma de $\theta_0^{AF}(x_0 = 0, h_0)$, com o auxílio de $J = J(e)$ dado na subseção 1.3.1.2. Em seguida, utilizando as equações 3.3.4.5 e 3.4.4.1 determinamos $\theta_0^{SF}(x_0 = 0, h_0)$ pois

$$\left. \frac{\delta \theta^{SF}}{\delta h} \right|_{x_0=0} = \frac{D}{8(D+1)} \left. \frac{\delta \theta^{AF}}{\delta h} \right|_{x_0=0} \quad (3.5.3.3)$$

Existe entretanto, um aspecto importante a ser considerado na "montagem" do diagrama de fases, nos referimos à evolução do ponto bicrítico sobre a superfície de transição. Se a linha crítica $\theta_0^{AF}(x_0, h_0 = 0)$ cruzar a linha crítica $\theta_0^{SF}(x_0, h_0 = 0)$ de forma a definir $\theta_0^*(x_0^*, h_0 = 0)$ (ver equação 3.5.1.5) tal que $\theta_0^*(x_0^*, h_0 = 0)$ seja menor (maior) que $\theta_0^*(x_0 = 0, h_0^*)$ então a linha bicrítica evoluirá de tal forma que se dirigirá para o ponto de cruzamento, no plano $h_0 = 0$ ($x_0 = 0$) e a consequência disso é que o sistema se torna totalmente SF(AF).

O procedimento adotado para a "montagem" das figuras 3.5.1.1 e 3.5.2.1 não permite estabelecer condições para a predominância da fase AF ou SF.

Para o estabelecimento de algum critério vamos analisar a região próxima do plano $h_0 \times x_0$ para $\theta_0 \geq 0$.

Nestas condições podemos aproximar as linhas críticas por retas:

$$\theta_0^{AF}(x_0, h_0 = 0) = a x_0 + b \quad (3.5.3.4)$$

$$\theta_0^{AF}(t_0 = 0, h_0) = A h_0 + B \quad (3.5.3.5)$$

onde a , b são funções de h_0 , e_0 e A , B são funções de t_0 , e_0 . Observamos porém, que

$$a = \left. \frac{\partial \theta_0^{AF}}{\partial t_0} \right|_{h_0=0} \quad (3.5.3.6)$$

$$A = \left. \frac{\partial \theta_0^{AF}}{\partial h_0} \right|_{t_0=0} \quad (3.5.3.7)$$

Após determinarmos b e B , com o auxílio do caso particular $\theta_0 = 0$ (tensão externa nula), utilizamos as equações 3.5.1.5 e 3.5.2.5 para determinar t_0^* e h_0^* que substituídos, respectivamente, nas equações 4 e 5, fornecem:

$$\theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0) = - a j_0 \frac{D}{D+1} \quad (3.5.3.8)$$

$$\theta_0^*(t_0 = 0, h_0) = - A j_0 \frac{1}{7D+8} \quad (3.5.3.9)$$

A hipótese de que $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*) < \theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$ fornece

$$\left. \frac{\partial \theta_0^{AF}}{\partial h_0} \right|_{t_0=0} > \frac{D^2(7D+8)}{8(D+1)} \left. \frac{\partial \theta_0^{AF}}{\partial t_0} \right|_{h_0=0} \quad (3.5.3.10)$$

Que \bar{e} é equivalente a (ver eqs. 3.5.2.2 e 3.5.1.1):

$$0 < \frac{j''_0}{4u''_0} + 1 < \frac{D(7D+8)}{8(D+1)} \quad (3.5.3.11)$$

A hipótese inversa, isto é, $\theta^*_0 (x_0 = 0, h^*_0) > \theta^*_0 (x^*_0, h_0 = 0)$ acontece quando (ver eq. 10)

$$\left. \frac{\partial \theta^{SF}_0}{\partial h_0} \right|_{x_0=0} < \frac{D^2(7D+8)}{8(D+1)^2} \left. \frac{\partial \theta^{AF}}{\partial x_0} \right|_{h_0=0} \quad (3.5.3.12)$$

enquanto que a condição expressa pela equação 11 pode ser reescrita na forma:

$$0 < \frac{j''_0}{4u''_0} + 1 > \frac{D(7D+8)}{8(D+1)} \quad (3.5.3.13)$$

Apresentamos na figura 1 o diagrama de fases "construído" com base no procedimento explicado (ver eqs. 1.2 e 3) onde aplicamos e verificamos o critério fornecido pelas equações 10 e 12, e a possível existência de pontos (linha) tricrítica.

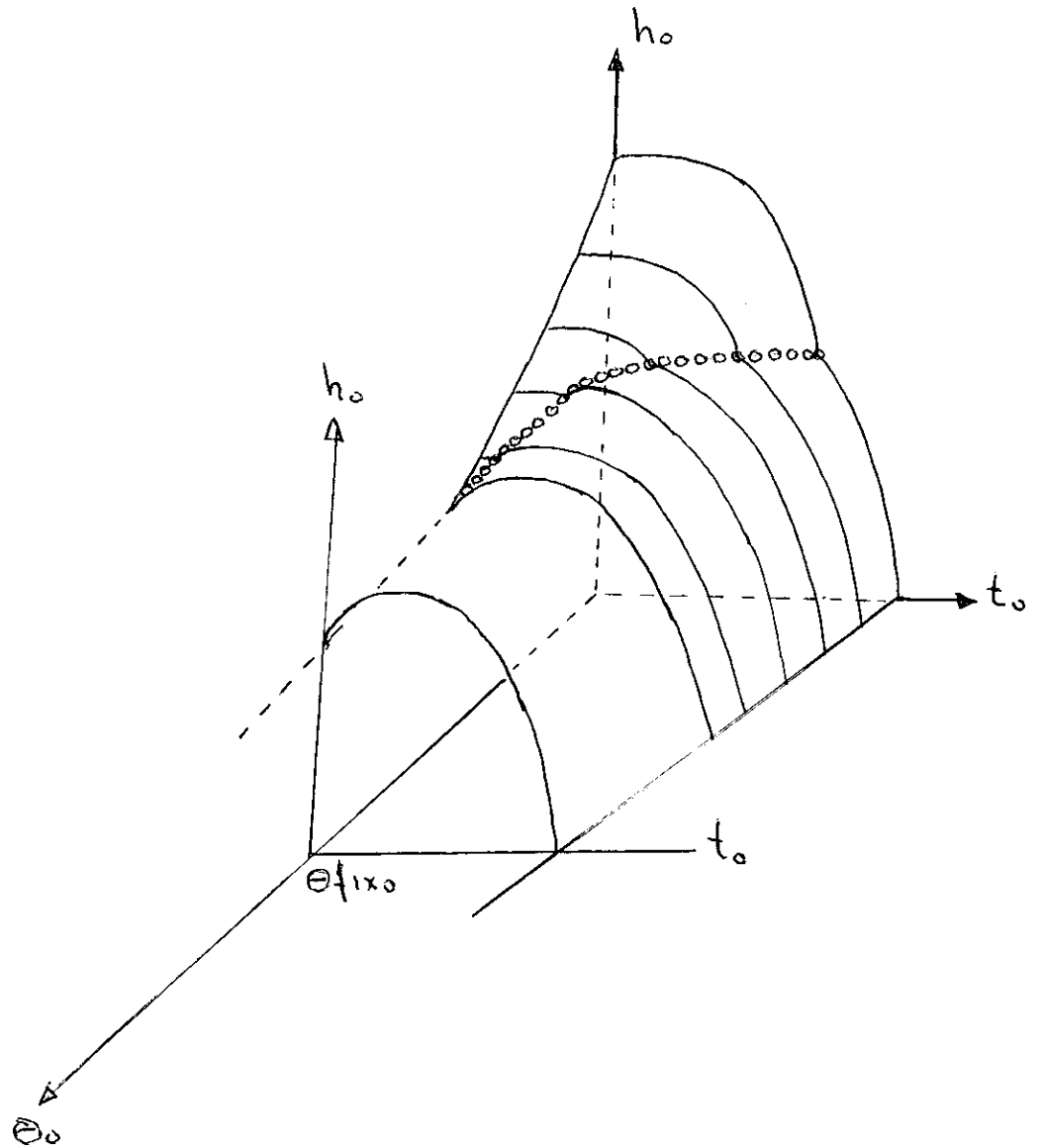


Figura 3.5.3.1 - Superfície de transição no espaço temperatura x campo magnético x tensão.

3.6 - CONCLUSÕES

Existem vários aspectos interessantes a serem salientados no comportamento do sistema quando da variação da tensão externa.

As equações 3.5.3.11 e 3.5.3.13 mostram que as condições de estabilidade do cristal (eqs. 3.3.3.21 e 3.4.1.9) não são violadas pelo fato de $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*) \leq \theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$ pois $D > 1$ e, conseqüentemente, as duas situações são fisicamente possíveis. Cada uma destas situações determinará um comportamento para a linha bicrítica (para o sistema como um todo)

Quando $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*) > \theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$ a linha bicrítica se deslocará (com a evolução de θ_0) para o ponto $\theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$, fazendo desaparecer a fase AF; o caso inverso fará com que a linha bicrítica evolua de forma a terminar no ponto $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*)$ e neste caso haverá o desaparecimento da fase SF.

Observamos ainda que se $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*) \gg \theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$ (ou vice-versa) a fase AF(SF) desaparecerá; em caso de serem comparáveis, isto é, $\theta_0^*(t_0 = 0, h_0^*) \approx \theta_0^*(t_0^*, h_0 = 0)$ (ou vice-versa), a fase SF(AF) poderá "ressurgir" dando origem então a uma nova linha bicrítica e invertendo-se as posições das fases no diagrama.

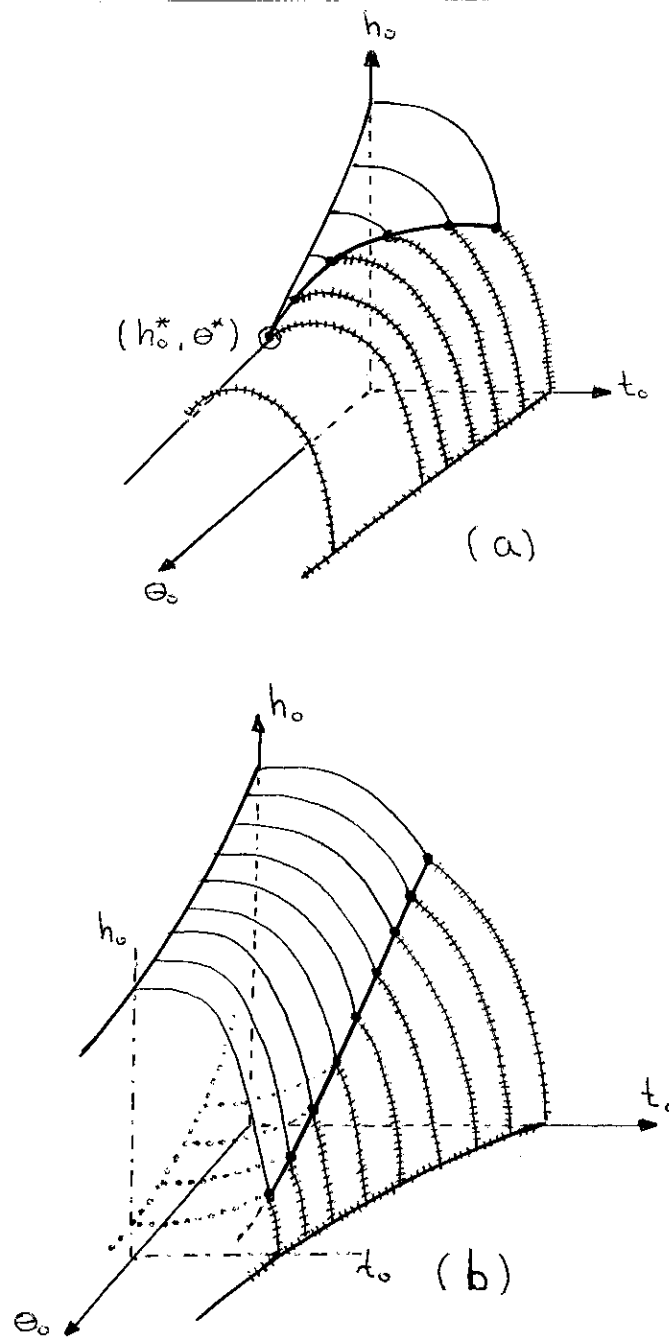


Figura 3.6.1 - Predominância de fase. Com o aumento da tensão externa o sistema: (a) se torna AF, e são obedecidas as condições dadas pelas eqs. 10 e 11; (b) tende a se tornar SF, ver eqs. 12 e 13. As linhas contínuas (cortadas) [pontilhadas] representam a transição SF-PM (AF-PM) [AF-SF].

CAPÍTULO IV

COMPARAÇÕES COM EXPERIMENTOS

4.1 - INTRODUÇÃO

Dedicamos este Capítulo para comparar detidamente os resultados obtidos no transcorrer de todo este trabalho com as experiências de Westphal e Becerra ⁽¹⁶⁾ no que concerne aos efeitos da variação da anisotropia e de Ortiz, Paduan e Missel ^(13,14) no que se refere aos efeitos da pressão (tensão externa) sobre as transições de fase de antiferromagnetos apresentando fase spin-flop.

4.2 - EFEITOS DA VARIAÇÃO DA ANISOTROPIA

As experiências de Westphal e Becerra ^(15,16) foram descritas na subseção 1.2.4 e aqui nos limitaremos a apresentar algumas propriedades do $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ e $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$.

Os dois compostos são isomórfos tanto magnéticamente quanto cristalograficamente falando; tem simetria monoclínica e possuem quatro moléculas por célula unitária. Os ions de manganês são octaedralmente coordenados com os ions de cloro (bromo), ocupando vértices adjacentes no octaedro de coordenação. No $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$ a distância entre os ions de manganês é 5% maior que no $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$.

O diagrama de fases dos dois compostos tem, qualitati

vamente, o mesmo comportamento, enquanto que quantitativamente diferem (ver tab. 1)

	$Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$	$Mn Br_2 \cdot 4H_2O$
$H^{AF-SF} (T = 0)$	7×10^3 Gauss	12×10^3 Gauss
$H^{SF-PM} (T = 0)$	18.6×10^3 Gauss	16.5×10^3 Gauss
T_N	1.62 K	2.12 K
T_b	1.225 K	0.55 K

Tabela 4.2.1 - Grandezas características do diagrama de fases do $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ e $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$.

T_b é a temperatura bicrítica.

O composto misto $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ será isomorfo (magnética e estruturalmente) aos compostos originais, entretanto, como podemos ver na tab. 1, os limites $x = 0$ e $x = 1$ indicam que ocorrem alterações no diagrama de fases quando x evolui no intervalo (0,1); estas alterações existem em virtude das diferentes distâncias entre os ions magnéticos para cada tipo de composto, da diferença entre os valores da constante de acoplamento (exchange) de cada caso e também da constante de anisotropia.

Utilizando as equações 2.4.6 e 2.5.4, respectivamente

$$H_0^{SF-P}(T_0 = 0) = JDq \left(1 + \frac{1}{D} \right) \quad (4.2.1)$$

$$H_0^{AF-SF}(T_0 = 0) = JDq \sqrt{1 - \frac{1}{D^2}} \quad (4.2.2)$$

podemos escrever Jq e D em termos de H_0^{SF-D} e H_0^{AF-SF} para então, utilizando os dados experimentais, (ver figs. 1.2.4.2 e 1.2.4.3) determinar a dependência de Jq e D com a concentração de ions de cloro (x). Tendo, através de nossos resultados, o comportamento de $J = J(x)$ e $D = D(x)$ é redundante querer fazer qualquer comparação teórico experimental dos campos magnéticos críticos $H_0^{AF-SF}(T \approx 0)$ e $H_0^{SF-P}(T \approx 0)$.

A grandeza característica do diagrama de fases (que é também característica da substância) não utilizada para a determinação do comportamento de $J(x)$ e $D(x)$ é a temperatura de Neel, com a qual podemos testar os resultados obtidos.

Levando em consideração que na Hamiltoniana utilizada (eq. 1.3.1.1) toma-se o termo $g\mu_B$ da contribuição Zeeman igual a unidade e que normalizamos a temperatura de Neel à unidade, podemos comparar os resultados de nosso trabalho com as medidas de Westphal e Becerra⁽¹⁶⁾.

Na figura 1 apresentamos o comportamento da constante de anisotropia com a concentração de ions de cloro. Observamos que os valores limites $x = 0$ ($Mn Br_2 \cdot 4H_2O$) e ($Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$) estão de acordo ($D_{Br} > D_{Cl}$) com as conclusões de Westphal e Becerra⁽¹⁶⁾ a respeito das contribuições dipolares para a anisotropia, com os argumentos sobre contribuição de ligações do ti-

to ponte de hidrogênio na anisotropia desenvolvido por El Saffar e Brown⁽²⁸⁾.

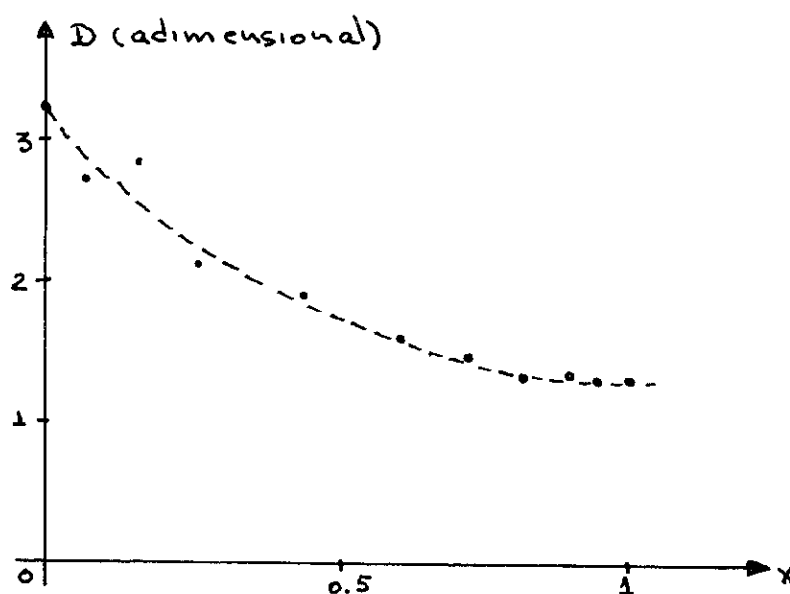


Figura 4.2.1 - Dependência da constante de anisotropia com a concentração de íons de cloro no $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$

O comportamento da constante de acoplamento (J) com a concentração de íons de cloro é mostrada na figura 2. A conclusão que obtivemos está em desacordo com os valores obtidos por Westphal e Becerra⁽¹⁶⁾ cuja conclusão é que a constante de acoplamento é decrescente desde $X = 0$ até $X = 1$ onde toma, respectivamente, os valores 9.3×10^{-17} erg e 7.9×10^{-17} erg.

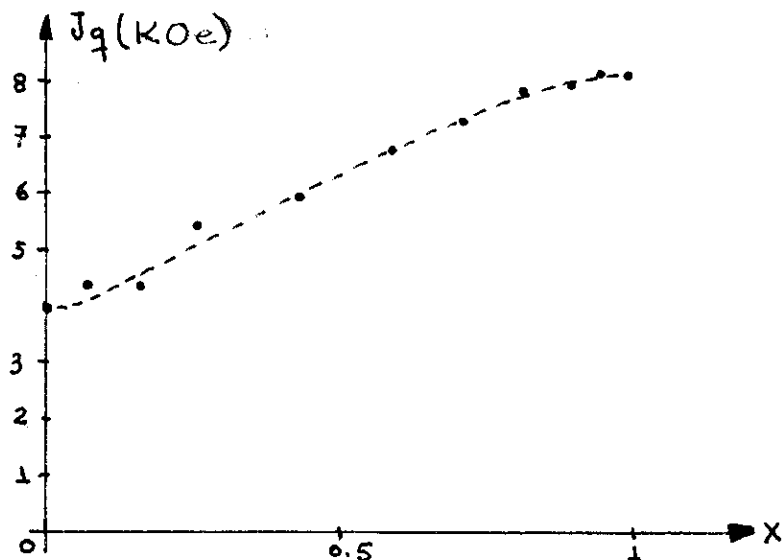


Figura 4.2.2 - Dependência da constante de acoplamento com a concentração de ions de cloro no $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$.

Westphal e Becerra⁽¹⁶⁾ obtiveram estes valores utilizando os resultados de um modelo teórico que considera interações intra e inter sub-redes magnéticas, tratado na aproximação do campo médio. A consequência imediata deste procedimento é não termos condições de apontar este ou aquele modelo como o mais adequado para descrever o material.

A opção entre um ou outro modelo deve ser feita comparando-se os valores das constantes de acoplamento (apenas nos limites $x = 0$ e $x = 1$ seria suficiente) obtidos através de outras técnicas (por exemplo Ressonância Antiferromagnética) ou, então, experimentos envolvendo transições de fase nos quais hou

vesse variação do parâmetro de rede (já que a distância ente os ions de manganês no $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$ é 5% maior do que $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ ⁽¹⁶⁾); é o que faremos posteriormente.

Sabemos que a teoria de campo molecular não oferece boa previsão para a temperatura de Neel, entretanto, se normalizarmos os valores experimentais de T_N , usando o comportamento de Jq e D apresentados nas figuras 1 e 2 (obtidos através de nosso modelo), através da equação 2.6.1.1 ($t_N = 2kT_N/JDq$) deveremos encontrar o mesmo valor de t_N para toda e qualquer concentração (x), - desde que o comportamento de $J(x)$ e $D(x)$, extraídos da experiência, através de nosso modelo, sejam corretos.

Após efetuados os cálculos, utilizando valores experimentais de Westphal e Becerra que apresentamos na figura 1.2.4.1, constatamos que a dispersão máxima da temperatura reduzida, em relação a seu valor médio é da ordem de 4%.

Experimentos realizados por Ortiz e colaboradores⁽¹³⁾ a respeito da dependência da temperatura de Neel com a pressão, nos compostos $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$ e $Mn(Br_{.74}Cl_{.26})_2 \cdot 4H_2O$, indicam de forma clara que a temperatura de Neel cresce com o aumento da pressão (leia-se redução dos parâmetros de rede), conforme pode ser visto na figura 1.2.8.5. Considerando que T_N , quando obtida através da teoria do campo molecular, é proporcional a constante de acoplamento podemos inferir, baseados no isomorfismo entre eles, que a constante de acoplamento do $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ é maior que do $Mn Br_2 \cdot 4H_2O$.

Estas constatações, somadas a conclusão de Abkowitz e Honig⁽²¹⁾ (através de Ressonância Antiferromagnética) e aos argumentos de El Saffar e Brown⁽²⁸⁾ (sobre ligações do tipo ponte

de hidrogênio) no $Mn Cl_2 \cdot 4H_2O$ nos levam a afirmar que a interação (e conseqüentemente, a anisotropia) é predominantemente do tipo spin-spin (exchange) e que o modelo que adotamos descreve, qualitativamente, bem o composto $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$.

4.3 - EFEITOS DA PRESSÃO

Os trabalhos de Ortiz e Missel⁽¹³⁾; Ortiz, Paduan-Filho e Missel^(12,14) foram revistos no Capítulo I e aqui serão apenas citados os pontos de interesse para as comparações.

No trabalho mais recente abordando o $K_2 [Fe Cl_4 (H_2O)]$ Ortiz e colaboradores listam inicialmente algumas características do diagrama de fases do composto à pressão atmosférica:

- a) Temperatura de Neel - $T_N = 14.06 K$
- b) Temperatura bicrítica - $T_b = 13.6 K$
- c) Campo crítico da transição AF-SF = $H^{AF-SF}(T \approx 0) = 27K0e$
- d) Campo bicrítico $34.1K0e$

Normalizando T_N à unidade, utilizando as equações 2.6.1.7, 2.6.1.12, 2.6.15 e que o campo reduzido é dado por $h = H/JDq$ podemos escrever:

- a) Temperatura de Neel reduzida: $t_N = 1$
- b) Temperatura bicrítica reduzida: $t_b = 0.967$
- c) Campo crítico reduzido da transição AF-SF:
 $h_o^{AF-SF}(t_o \approx 0) = 0.272$
- d) Campo bicrítico reduzido: $h_b = 0.357$
- e) Campo crítico da transição SF-PM:
 $h_o^{SF-PM}(t_o \approx 0) = 1.959$

f) Campo crítico da transição SF-PM:

$$H^{SF-PM} (T \approx 0) = 186 \text{ KOe}$$

g) Parâmetro de anisotropia: $D = 1.042$

h) Constante de acoplamento \times nº de coordenação:

$$Jq = 91,43 \text{ KOe}$$

Concluimos daí que para o nosso modelo:

i) Composto seria um antiferromagneto de baixa anisotropia, resultado que concorda com outros trabalhos (ver referências de Ortiz et al⁽¹⁴⁾);

ii) A constante de acoplamento (incluindo o nº de coordenação tomando o fator $g = 2.01$ e $Jq = 1.7 \times 10^{-16}$ erg;

iii) O valor do campo crítico $H^{SF-PM} (T \approx 0)$ é extremamente alto.

O comportamento da linha crítica AF-SF, apresentado por Ortiz e colaboradores⁽¹⁴⁾, com a pressão (ver fig. 1.2.8.2) insinuam que o ponto bicrítico tende a se afastar do plano $T = 0$ quando aumenta a pressão (o que é equivalente a dizer que se aproxima do plano $T = 0$ quando a tensão externa aumenta).

Isto, segundo os comentários que fizemos após a equação 3.5.3.3, indica que a *tendência* do material é ficar totalmente AF com o aumento da tensão externa, portanto, com o aumento da pressão sua *tendência* é se tornar totalmente SF. A tendência do material se tornar totalmente SF pode ser notada se observarmos que as linhas críticas AF-SF apresentadas na figura 1.2.8.2 se aproximam, como um todo, do eixo temperatura quando aumentamos a pressão; este efeito é, também, observável na figura 1.2.8.3.

O modelo que utilizamos neste trabalho apresenta, então, *compatibilidade* com os resultados experimentais de Ortiz e colaboradores e prevê um drástico aumento no campo crítico H^{SF-PM} ($T \approx 0$) quando aumenta a pressão (ver fig. 3.5.3.1).

CONCLUSÃO

Utilizando um modelo simples onde consideramos: (a) um sistema de spins $1/2$, localizados; (b) interação antiferromagnética entre spins via constante de acoplamento (exchange) anisotrópica; (c) interação somente entre primeiros vizinhos; (d) campo magnético externo aplicado ao longo do eixo fácil; (e) constante de acoplamento dependente das deslocções da rede e, (f) contribuições elásticas introduzidas a nível termodinâmica foi possível detectar aspectos físicos interessantes dos sistemas antiferromagnetos que apresentam fase spin-flop. São eles:

- 1) Nestes sistemas o aumento da anisotropia provoca uma redução no domínio da fase SF em relação ao domínio da fase AF, tendendo assim a um comportamento metamagnético.
- 2) O ponto bicrítico (tríplice) estará mais próximo do eixo campo magnético quanto maior for a anisotropia.
- 3) As transições AF-PM e SF-PM são de 2a. ordem enquanto que a transição AF-SF é de 1a. ordem, para qualquer valor da anisotropia (D), a volume fixo.
- 4) A aplicação de tensão externa ao sistema faz com que ocorram modificações nos domínios das fases AF e SF. O fato do domínio de uma fase aumentar ou diminuir em relação ao da outra é governado pelas grandezas microscópicas do sistema que dependem

das deslocações da rede e, também, da anisotropia do sistema.

- 5) Apesar de considerarmos interações entre primeiros vizinhos, a aplicação de tensão externa faz com que as transições *AF-PM* e *SF-PM* possam ser, também, de 1ª. ordem dando origem, conseqüentemente, a uma linha tricrítica sobre a superfície de transição no espaço temperatura x campo magnético externo x tensão externa.

O modelo que elaboramos para este estudo tem, reconhecemos, suas limitações; isto sem contar com o fato de que a aproximação do campo molecular e a Teoria de Landau para transições de fase de 2ª. ordem fornecem resultados confiáveis no aspecto qualitativo enquanto que no aspecto quantitativo os resultados não são bons, em particular para a temperatura de Neel.

O tratamento que fizemos (aproximação do campo molecular) justifica o fato de não termos explicitado uma estrutura magnética definida.

O fato de considerarmos o sistema formado por spins $1/2$ não influencia no aspecto qualitativo dos resultados obtidos.

O tipo de interação entre spins, a anisotropia que consideramos (exchange) e o fato de considerarmos interações apenas entre primeiros vizinhos limita a aplicabilidade de nossos resultados, no que concerne aos aspectos puramente magnéticos.

A análise dos efeitos da tensão externa no diagrama de fases foi feita sem levar em consideração uma forma analítica explícita para descrever a dependência da constante de aco-

plamento com as deslocações da rede; este procedimento permitiu obter qualitativamente o comportamento do sistema face as deslocações (via tensão externa) de forma que, ao ser adotado um modelo para $j(e)$ e para $u(e)$, os aspectos quantitativos sejam rápida e facilmente obtidos (ver eqs. 3.5.3.4, 3.5.3.5 e o que se segue).

Os resultados de nosso trabalho apresentam boa concordância com experimentos envolvendo variação de anisotropia (através da variação de ions de cloro) no composto $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$. A concordância obtida dos dados experimentais são, inclusive, melhores do que a apresentada por modelos mais sofisticados (ver subseção 4.2).

As comparações efetuadas com experimentos que visavam obter o comportamento do composto $K_2 [Fe Cl_5 (H_2O)]$ (ver subseção 4.3) face a variação da pressão mostram que os resultados obtidos com nosso trabalho são "compatíveis" com os dados experimentais, podendo inclusive, prever o comportamento do material e o valor do campo crítico da transição SF-PM à temperatura nula, $H^{SF-PM} (T \approx 0)$, não alcançado experimentalmente.

A análise dos dados experimentais de variação de anisotropia⁽¹⁶⁾ e de aplicação de pressão⁽¹³⁾ no composto $Mn(Br_{0,74} Cl_{0,26})_2 \cdot 4H_2O$ permitem obter a conclusão de que a constante de acoplamento (exchange) e a anisotropia no composto $Mn(Br_{1-x} Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ são bem descritas pelo modelo adotado em nosso trabalho (ver subseção 4.2).

Este trabalho poderia ter sua aplicabilidade ampliada se, no modelo que elaboramos, fossem feitas algumas alterações:

a) A inclusão de interações entre segundos vizinhos

estenderia a aplicação dos resultados a sistemas reais cuja interação não fosse, predominantemente, do tipo "exchange".

- b) Considerar o sistema formado por spins S genérico, o que permitiria obter resultados melhores quanto ao aspecto quantitativo.
- c) Incluir outros tipos de anisotropia, como por exemplo "anisotropia de sítio".

Além disso, nossos resultados, mantido o modelo, poderiam ser melhorados se tivéssemos adotado formalismos que fornecem melhores resultados :

- d) A modificação da Hamiltoniana variacional (equação 2.2.1.4) de forma a conter interações a dois corpos faria com que fugíssemos da aproximação do campo molecular, entretanto, aumentando consideravelmente a complexidade dos cálculos.
- e) A adoção do formalismo "Effective field approximation beyond the mean field", utilizados por Almeida⁽²⁹⁾ e Sarmento⁽³⁰⁾.
- f) Os resultados podem ser melhorados, principalmente no aspecto quantitativo, se adotarmos a aproximação do Campo de reação.
- g) Poderíamos ainda utilizar o Método Variacional Estendido⁽²³⁾ e melhorar os resultados, principalmente no aspecto quantitativo.

A observação do trabalho, na forma que apresentamos

(modelo e formalismo), evidencia que existem em seu bojo alguns pontos que podem ser ainda explorados:

- í) O calor específico pode fornecer algumas informações importantes a respeito do comportamento do sistema, tanto no aspecto magnético quanto no aspecto elástico.
- ii) O cálculo da suscetibilidade magnética, utilizando as técnicas adotadas por Brady e colaboradores⁽¹¹⁾, forneceria informações importantes sobre os limites de metaestabilidade da transição AF-SF.
- iii) A investigação das linhas tricríticas nas superfícies críticas AF-PM e SF-PM, procurando responder algumas indagações. A transição é de 1.ª ordem na região de baixas ou altas temperaturas? - As linhas tricríticas se cruzam? - As linhas tricríticas cruzam a linha bicrítica?
- iv) A possibilidade de transição de ordem estrutural associada à variação da tensão externa como parece sugerir (nossa opinião) o trabalho de Ortiz e colaboradores⁽¹⁴⁾ (observar comportamento da declividade na fig. 1.2.8.3).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - J. van den Handel, H.M. Gijssman and N.J. Poullis - The magnetic susceptibilities of an antiferromagnetic single crystal of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Physica* 18 (1952) 862.
- 2 - J.S. Jacobs and J.S. Kouvel - Spin-floping in MnF_2 by high magnetic fields - *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 61S.
- 3 - I.E. Rives and S.N. Bhatia - Magnetic phase transitions in anisotropic Heisenberg antiferromagnets II. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. - *Phys. Rev.* B12 (1975) 1920.
- 4 - C.C. Becerra - Tese de Doutorado (1974) - Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.
- 5 - C.J. Gorter and T. van Peski - Timbergem - Transition and phase diagrams in a orthorhombic antiferromagnetic crystal - *Physica* 22 (1956) 273.
- 6 - R. Bidaux, P. Carrara et B. Vivet - Antiferromagnetisme dans un champ magnetique I. Traitement de champ moleculaire - *J. Phys. Chem. Sol.* 28 (1967) 2453.
- 7 - J.M. Kincaid and E.G.D. Cohen - Phase diagrams of liquid helium mixtures and metamagnets: experiments and mean field theory - *Phys. Rep.* 22 (1975) 57.
- 8 - C. Tsallis - Effects of external stresses on the metamagnetic transition of highly anisotropic antiferromagnets - *J. Phys. (Fran)* 32 (1971) 903.
- 9 - K.W. Blazey, H. Rohrer and R. Webster - Magnetocaloric effects and the angular variation of the magnetic phase diagram of antiferromagnetic GdAlO_3 - *Phys. Rev.* B4 (1971) - 2287.
- 10 - R.A. Tahir-Kheli, S.M. Rezende, F.G. Brady Moreira and I.P. Fittipaldi - Spin-flop transition in a random antiferromagnets - *J. Phys.* C9 (1976) L403.

- 11 - F.G. Brady Moreira, I.P. Fittipaldi, S.M. Rezende, R.A. Tahir-Kheli and B. Žeks - Field induced phase transitions in a randomly diluted antiferromagnet - *Phys. Stat. Sol.* B80 (1977) 385.
- 12 - W.A. Ortiz, A. Paduan-Filho and F.M. Missel - Pressure dependence of the spin-flop transition of antiferromagnetic $K_2 [FeCl_5(H_2O)]$ - *Phys. Let.* A77 (1980) 183.
- 13 - W.A. Ortiz and F.P. Missel - Pressure dependence of the Neel temperature of $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ - *Phys. Rev.* B24 - (1981).
- 14 - W.A. Ortiz, A. Paduan and F.P. Missel - Antiferromagnetism in $K_2 [FeCl_5(H_2O)]$ and its dependence upon hydrostatic pressure - *J. Mag. Mat.* 24 (1981) 67.
- 15 - C.C. Becerra - Resultados recentes em pontos multicríticos - Anais do VII Simpósio Brasileiro de Física Teórica - CBPF Rio de Janeiro - Brasil (1982).
- 16 - C.H. Westphal and C.C. Becerra - The magnetic phase diagrams of $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ antiferromagnets - A ser publicado.
- 17 - Y. Shapira and N.F. Oliveira, Jr. - Magnetostriction, magnetoelastic coupling, and Grüneisen constant in antiferromagnetic $RbMnF_3$ - *Phys. Rev.* B18 (1978) 1425.
- 18 - R.F. Silva Andrade - Tese de Mestrado (1977) - Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.
- 19 - S.R. Salinas - Phase diagrams for compressible Ising models - *J. Phys.* C7 (1974) 241.
- 20 - I.G. Fakidov and É.V. Kleimenov - Temperature dependence of the elastic moduli of metamagnetic compound $MnAu_2$ - *Sov. Phys. Sol. St.* 11 (1970) 1865
- 21 - M. Abrowitz and A. Honig - Antiferromagnetic Resonance in $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ over temperature range 0.32 - 1.62 K - *Phys. Rev.* A136 (1964) 1003.
- 22 - N. Bocarra - Simetrias Brisées - Herman (1976)

- 23 - L.R. da Silva and C. Tsallis - Extended Variational Method in Statistical Mechanics - Phys. Rev. A (1982) - aceito para publicação.
- 24 - L. Landau and E.M. Lifshitz - Statistical Mechanics - Pergamon Press (1968).
- 25 - I.S. Jacobs et all - Spin - Peierls phase diagrams: Observations and models - J. Mag.Mag. Mat. 15 (1980) 332.
- 26 - A.D. Bruce and A. Aharony - Coupled order parameters, symmetry e - breacking irrelevant scalling fields, and tetra-critical points - Phys. Rev. B11 (1975) 478.
- 27 - A. Aharony - Spin-flop multicritical points in sistemas with rondon fields and apin glasses - Phys. Rev. B18 (1978)3328
- 28 - Z.M. El Saffar and G.M. Brown - The struture of manganese dichloride tetrahydrate: A neutron-diffraction study - Acta Cr. B27 (1970) 66.
- 29 - J.R.L. de Almeida, I.P. Fittipaldi and F.C. Sã Barreto - On the ferromagnetic phase breakdown of a two dimensional model with competing interactions - J. Phys. C14 (1981) - L403.
- 30 - E.F. Sarmiento, R. Honmura and C. Tsallis - Effetive field treatmente et an anisotropic Ising ferromagnet: Thermodynamical properties - CBPF - NF - 018/82.