

WAGNER FIGUEIREDO



DETERMINAÇÃO DAS FRONTEIRAS DE FASE DE SISTEMAS ANTIFERROMAGNÉTICOS
ANISOTRÓPICOS A BAIXAS TEMPERATURAS

SBI/FUSP



305M810T1333

*Ramya
João H. P. V.
AJL
Manoel José de Oliveira
Silvana Malinaq*

Tese de Doutoramento apresentada
ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

SÃO PAULO

1980

133

Dedico à Maria Auxiliadora
e à Bianca

AGRADEÇO

Ao Professor Silvio R. A. Salinas pela orientação e incentivo no estudo destes problemas,

às Professoras Vera H. Gitahy e Amélia I. Hamburger pelas discussões e colaboração neste trabalho,

aos Professores Carlos S. Yokoi e Jürgen F. Stilck pela colaboração e pelos manuscritos gentilmente cedidos pelo primeiro,

ao Professor Carlos C. Becerra pelas discussões e pelos dados experimentais que gentilmente me foram colocados à disposição,

aos Professores Ivon P. Fittipaldi, Sérgio M. Rezende e Maurício D. Coutinho pelas sugestões e ensinamentos na realização deste trabalho (em particular ao professor Fittipaldi que nos sugeriu a utilização do esquema das funções de Green no espaço recíproco) ,

aos colegas e amigos do IFUSP e da FEG, pela amizade e incentivo,

à Rita L. Torriani pelo atendimento amigo e eficiente na Secretaria de Pós-Graduação do IFUSP,

à Maria Auxiliadora e Lais da FEG pela datilografia,

ao Valdir, Lilian, Marina e Geraldo da FEG pela assistência no computador e pelos desenhos realizados.

ABSTRACT

The combination of Green's functions for boson creation and destruction operators with the Holstein - Primakoff transformations is employed in the analysis of insulating and anisotropic antiferromagnetic systems at very low temperatures. The stability limits of antiferromagnetic and spin-flop phases, as well as the spin-flop-paramagnetic transition are determined as a function of temperature. The model Hamiltonian considered takes account of the anisotropic exchange interactions between first and second neighbors for a simple cubic lattice and of single ion anisotropies, of the uniaxial and orthorhombic types. Particularly, the spin-flop-paramagnetic phase boundaries of the antiferromagnets $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are determined and compared with experimental values. The dipolar interactions are explicitly considered in the calculation of the spin-flop-paramagnetic phase boundary of antiferromagnetic EuTe, and we obtain good agreement with the experiments.

RESUMO

A combinação das funções de Green para operadores de criação e destruição de bosons com as transformações de Holstein e Primakoff é utilizada na análise de sistemas antiferromagnéticos, isolantes e anisotrópicos, na região de baixas temperaturas. Os limites de estabilidade das fases antiferromagnética e "spin-flop", assim como, a transição "spin-flop"-paramagnética são determinados em função da temperatura. A Hamiltoniana modelo considerada leva em conta as interações de intercâmbio anisotrópicas entre primeiros e segundos vizinhos numa rede cúbica simples e anisotropias de íon único, dos tipos uniaxial e ortorrômbico. Em particular, as fronteiras de fase "spin-flop"-paramagnéticas dos antiferromagnetos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são determinadas e comparadas, com os dados experimentais. As interações dipolares são consideradas explicitamente no cálculo da fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética do EuTe, obtendo-se boa concordância com a experiência.

ÍNDICE

	pág.
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO NA FASE PARAMAGNÉTICA	
CA	15
A - Método das funções de Green no espaço \vec{K}	15
B - Método das equações de movimento para os operadores' de desvio de spin	35
C - Tratamento variacional	40
D - Campo magnético perpendicular ao eixo fácil	48
CAPÍTULO II - FUNÇÕES DE GREEN NA FASE "SPIN-FLOP" DE UM ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO	
A - Determinação da fronteira de fase "spin-flop"-para-magnética	71
B - Determinação da fronteira de fase "spin-flop"-anti-ferromagnética	79
B1- Anisotropias uniaxiais e ortorrômbicas	84
B2- Anisotropias uniaxiais	88
B3- Anisotropia uniaxial de íon único	91
B4- Anisotropia uniaxial de intercâmbio	93
CAPÍTULO III - ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO NA FASE ANTIFERROMAGNÉTICA	
	96
CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO NUMÉRICA DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNÉTICA - "SPIN-FLOP"	
	118
CAPÍTULO V - DETERMINAÇÃO DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNÉTICA - "SPIN-FLOP" DE ALGUNS ANTIFERROMAGNETOS	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	145

pág.

MnCl ₂ · 4H ₂ O	153
CAPÍTULO VI - ESTUDO DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNETICA-"SPIN-FLOP" NO TELURETO DE EURÓPIO	161
CONCLUSÕES	177
APÊNDICE A - DIAGONALIZAÇÃO DE UMA HAMILTONIANA QUADRÁTICA ...	181
APÊNDICE B - MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN	187
BIBLIOGRAFIA	195

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos a determinação das fronteiras de fase de materiais antiferromagnéticos na região de baixas temperaturas. O diagrama de fase característico de um antiferromagneto uniaxial, com duas subredes e pequena anisotropia, é apresentado na figura abaixo, onde o campo magnético externo (H) é aplicado ao longo da direção de fácil magnetização do cristal.

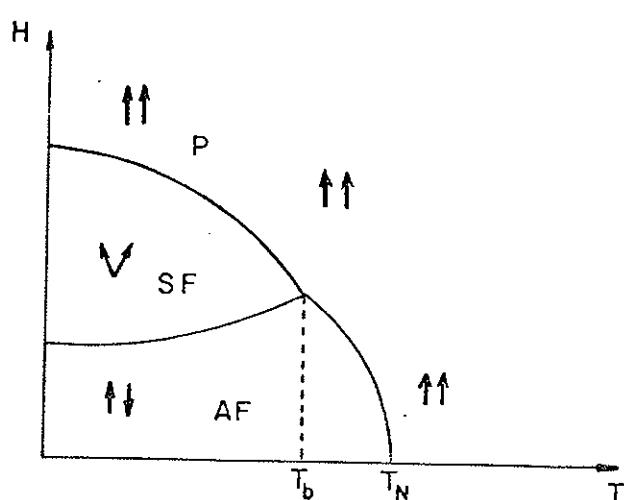


Figura 1 - Diagrama de fase típico de um antiferromagneto de baixa anisotropia com o campo paralelo ao eixo fácil cristalino.

Para temperaturas abaixo da temperatura de transição T_N (temperatura de Néel) e campos magnéticos suficientemente pequenos, os spins nas duas subredes são alinhados paralela ou antiparalelamente em relação ao campo, a menos de pequenas flutuações térmicas relativamente a estas posições de equilíbrio: esta é a chamada fase antiferromagnética.

Se aumentarmos o campo magnético, para temperaturas menores que T_b (temperatura do ponto bícrítico), o sistema sofre inicialmente uma transição de fase, com os spins das subredes girando abruptamente em relação ao campo, formando ângulos de aproximadamente 90° relativamente a este. Essa rotação dos spins é chamada transição "spin-flop". É uma transição de primeira ordem, com um grande aumento na magnetização do sistema, conforme pode ser observado pelo pico relativamente alto e estreito da susceptibilidade diferencial magnética (ver, por exemplo, Becerra, 1974; Rives e Benedict, 1975). Com essa transição o antiferromagneto passa da fase antiferromagnética para a fase "spin-flop". Nesta fase, as magnetizações das subredes formam um mesmo ângulo com o campo magnético. Esse ângulo diminui à medida que o campo magnético aumenta. Ocorre uma nova transição de fase quando as magnetizações das subredes se alinham completamente com o campo magnético e o sistema passa da fase "spin-flop" para a fase paramagnética. Essa transição é de segunda ordem acompanhada por um rápido decréscimo na susceptibilidade diferencial magnética. Para temperaturas maiores que T_b , ocorre ainda uma transição de fase de segunda ordem entre as fases antiferromagnética e paramagnética. Por outro lado, quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil de magnetização, temos apenas duas fases: "spin-flop" e paramagnética, separadas por uma linha de transição de segunda ordem, conforme a figura na página seguinte.

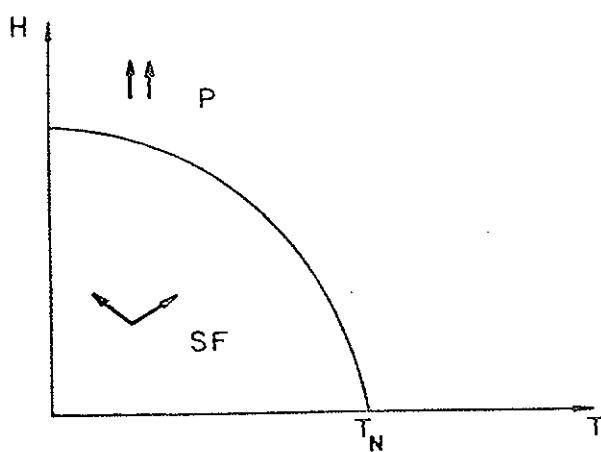


Figura 2 - Diagrama de fase típico de um antiferromagneto de baixa anisotropia com o campo ortogonal ao eixo fácil cristalino.

Como os métodos que empregamos são válidos assintoticamente para baixas temperaturas ($T \ll T_N$), os estudos que fazemos estão restritos apenas às transições antiferromagnética- "spin-flop" e "spin-flop"-paramagnética. Não incluímos neste trabalho cálculos de transições de fase baseados na aproximação de campo médio, pois podem ser facilmente localizados na literatura. Ver, por exemplo, Van Peski e Gorter (1954), Gorter (1957), Blazey e colaboradores (1971), Becerra (1974). Recentemente, Yokoi (comunicação particular) obteve de uma maneira elegante e geral as expressões de campo médio para as transições de fase num antiferromagneto.

A análise dos sistemas antiferromagnéticos apresenta de saída uma dificuldade que até presentemente não foi possível resolver, ou seja, a determinação do seu estado fundamental. Essa limitação também aparece no estudo dos materiais ferromagnéticos, quando além da interação isotrópica de intercâmbio são consideradas também, por exemplo, anisotropias devido às interações dipolares (Van Vleck, 1958).

Entretanto, apesar disso, Anderson (1952) e Kubo (1952) aplicaram com muito sucesso a teoria de ondas de spin, respectivamente, na determinação aproximada do estado fundamental de um antiferromagneto e no estudo das propriedades termodinâmicas dos antiferromagnétos em baixas temperaturas. Desta forma, o estado fundamental de um antiferromagneto é razoavelmente semelhante ao estado fundamental clássico, com os spins de uma subrede apontando numa direção e os spins da outra subrede na direção oposta. Conforme apontou Kubo (1952), apesar da teoria de ondas de spin ser perfeitamente rigorosa para o estado fundamental de um ferromagneto isotrópico, ela é apenas uma aproximação quando aplicada ao caso antiferromagnético. Entretanto, as dificuldades matemáticas que surgem, quando aplicamos as teorias de ondas de spin aos estados excitados de um ferromagneto isotrópico, não são muito diferentes daquelas que aparecem no tratamento dos estados excitados de um antiferromagneto. Portanto, a determinação das excitações elementares nos sistemas ferro e antiferromagnéticos apresenta o mesmo grau de dificuldade.

Nos trabalhos de Kubo (1952) e Oguchi (1960) o ponto de partida para a aplicação da teoria de ondas de spin aos antiferromagnétos consiste em expressar os operadores de spin em termos de operadores de criação (α^+) e destruição (α) de desvios de spin em cada ponto da rede, segundo as transformações de Holstein e Primakoff (1940) :

$$S_x^+ = S_x + i S_y = (2s)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{\alpha^+ \alpha}{2s} \right) \right]^{1/2} a ,$$

$$S_x^- = S_x - i S_y = (2s)^{1/2} \alpha^+ \left[1 - \left(\frac{\alpha^+ \alpha}{2s} \right) \right]^{1/2} a ,$$

e

$$S_z = S - m , \quad m = \alpha^+ \alpha$$

onde S é o valor do spin e os operadores α^+ e α são definidos por

$$\langle m+1 | \alpha^+ | m \rangle = (m+1)^{1/2} , \quad \langle m-1 | \alpha | m \rangle = m^{1/2} ,$$

numa representação que diagonaliza S_z . Eles satisfazem às relações de comutação,

$$[\alpha^+, \alpha] = 1 ; \quad [\alpha, \alpha] = [\alpha^+, \alpha^+] = 0 .$$

O operador $\hat{\alpha}\hat{\alpha} = m$ é chamado operador desvio de spin. Para um anti-ferromagneto com duas subredes, escrevemos, na realidade, um conjunto de transformações para cada subrede, conforme veremos no Capítulo III deste trabalho.

Quando a Hamiltoniana do antiferromagneto for expressa em termos dos operadores $\hat{\alpha}^+$ e α , o problema fica reduzido à determinação dos estados excitados de osciladores acoplados. A presença do termo não linear, $f_s(m) = [1 - (\frac{m}{2S})]^{1/2}$, nas transformações de Holstein e Primakoff (H-P) torna o problema intratável e algum tipo de aproximação deve ser realizada.

Os operadores $\hat{\alpha}^+$ e α são matrizes de dimensão infinita, a fim de satisfazerem as relações de comutação anteriores, enquanto que o desvio de spin máximo em cada ponto da rede é $2S$. Entretanto, conforme H-P (1940), a discrepância é apenas aparente, visto que desvios de spin maiores que $2S$ não ocorrem em sua teoria. Se fosse possível tratar exatamente o termo não linear $f_s(m) = [1 - (\frac{m}{2S})]^{1/2}$, as interações cinemáticas do trabalho de Dyson (1956) para o ferromagnetismo nunca apareceriam neste caso. Embora Kubo (1952) apresente expansões rigorosas para $f_s(m)$, com $0 \leq m \leq 2S$, a Hamiltoniana resultante ainda assim é de difícil tratamento. O procedimento usual é então expandir $f_s(m)$ em potências de $(\frac{m}{2S})$ e reter apenas os primeiros termos da expansão. Isso é razoável tendo em vista o argumento de Dyson (1956) de que estados com $m > 2S$ dão uma contribuição desprezível na região de baixas temperaturas, de tal forma que podemos desprezar as interações cinemáticas. Muito embora Dyson afirme que as interações dinâmicas não sejam tratadas rigorosamente com esse procedimento, Oguchi (1960) obteve essencialmente o mesmo resultado de Dyson para as interações entre as ondas de spin.

Embora as transformações de H-P sejam as mais frequentemente utilizadas, outras representações também aparecem na

literatura. Por exemplo, as transformações de Dyson - Maleev (Maleev, 1958) dadas por

$$\begin{aligned} S^+ &= (2S)^{\frac{1}{2}} \alpha^+, \\ S^- &= (2S)^{\frac{1}{2}} \left[\alpha - \frac{1}{2S} \alpha^+ \alpha \alpha \right] \\ \text{e } S_3 &= S - \alpha^+ \alpha. \end{aligned}$$

Nessa representação os operadores S^+ e S^- não são hermitianos e as dificuldades matemáticas que surgem são do mesmo tipo (não linearidade) que aparecem com as transformações de H-P (Rezende e White, 1976). Na região de baixas temperaturas a discrepância entre os dois formalismos é insignificante de acordo com Harris e colaboradores (1971) e Fittipaldi (comunicação particular). Neste trabalho utilizamos apenas o formalismo de Holstein e Primakoff, retendo na Hamiltoniana termos até ordem $\frac{1}{S}$, de forma semelhante à realizada por Oguchi (1960).

A maior parte deste trabalho está relacionada com a Hamiltoniana dada pela equação (1) do Capítulo I. Não vamos aqui discutir em detalhes as origens dos termos anisotrópicos ali presentes, visto que esse assunto é na realidade um capítulo à parte no estudo dos sistemas magnéticos. Os artigos de Van Vleck (1931; 1937) e Yosida (1968), como também os trabalhos de revisão de White (1970), Pryce (1957), Morya (1963), Kanamori (1963), Keffler (1966) se apresentam como excelentes referências nesta matéria. Lembramos, entretanto, que a anisotropia nos parâmetros de intercâmbio pode ser explicada em termos da interação pseudo-dipolar de curto alcance, introduzida inicialmente por Van Vleck (1937). Esta interação surge devido a uma combinação das interações spin-órbita e de intercâmbio, em perturbação de terceira ordem nos autoestados de dois íons magnéticos no campo cristalino (Coutinho, 1979). A anisotropia uniaxial de íon único (termo L) surge do tratamento da interação spin-órbita em segunda ordem de perturbação do íon livre no campo cristalino (White, 1970),

enquanto que a anisotropia ortorrômbica de íon único (termo E) aparece normalmente em consequência do tratamento da interação spin-órbita em terceira ordem de perturbação do íon livre na presença do campo cristalino (Nagamyia e colaboradores, 1955).

Neste trabalho analisamos a fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética de quatro sais antiferromagnéticos: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os elementos de transição do grupo do Ferro possuem a camada 3d incompleta, com um ou dois eletrons na camada 4s. Quando são ionizados, a camada 3d fica diretamente exposta ao campo cristalino dos íons vizinhos, de tal forma que a segunda contribuição mais importante para a Hamiltoniana é devida ao campo cristalino (o primeiro termo é a energia de interação coulombiana interatômica). O efeito do campo cristalino é quebrar parte da degenerescência do íon com relação ao momento angular orbital. Para a maioria dos íons de metais de transição em cristais, o estado fundamental é não degenerado, o que implica no valor médio do momento angular nesse estado ser nulo (White, 1970). Desta forma, a maioria das propriedades magnéticas desses íons podem ser expressas em termos de uma Hamiltoniana efetiva de spins. Como já dissemos, a origem dos termos anisotrópicos na Hamiltoniana efetiva de spins, é devido ao tratamento da interação spin-órbita em segunda, terceira, etc... ordens de perturbação na presença do campo cristalino.

No caso dos íons de terras raras, o acoplamento da interação spin-órbita é maior que o efeito do campo cristalino, pois os eletrons 4f desses metais, responsáveis pelo magnetismo, são blindados pelos elétrons externos $5s^2$ e $5p^6$. Entretanto, no capítulo VI estudamos o antiferromagneto EuTe, cujo íon Eu^{++} possui momento angular orbital nulo. Neste caso a anisotropia apropriada para esse material é do tipo dipolo-dipolo magnético tendo em vista o alto valor do spin ($S = 7/2$).

O objetivo deste trabalho é a determinação das fronteiras de fase "spin-flop"-paramagnética e dos limites de estabilidade para a transição antiferromagnética - "spin-flop" de um modelo antiferromagnético anisotrópico. Na fase paramagnética, a Hamiltoniana, dada pela equação (1) do Capítulo I, é analisada através de três métodos diferentes: pelo método das funções de Green, pelo método das equações de movimento para os operadores de criação e destruição de ondas de spin, e pelo método variacional. As fases "spin-flop" e antiferromagnética são analisadas através do método das funções de Green.

No apêndice (B) deste trabalho damos uma breve exposição do método das funções de Green utilizadas neste trabalho e as correspondentes referências bibliográficas. A idéia básica neste método consiste em obter certas funções de correlação de interesse, a partir das equações de movimento de funções de Green convenientemente escolhidas. A principal dificuldade encontrada é que a função de Green fica relacionada com uma função de Green de ordem superior, e desta forma obtemos uma cadeia infinita de equações acopladas. Necessitamos, portanto, de algum procedimento para quebrar a cadeia infinita de equações. Bogoliubov e Tyablikov (1959) foram pioneiros em aplicar as técnicas das funções de Green aos problemas de ferromagnetismo. A solução por eles encontrada para desacoplar essas equações consiste em desprezar as correlações entre as componentes transversais e longitudinais dos spins localizados em pontos diferentes da rede, para um ferromagneto com spin $1/2$ (desacoplamento RPA). Tahir - Khelli e ter Haar (1962) estenderam o desacoplamento RPA para uma Hamiltoniana de Heisenberg para qualquer valor de spin. Callen (1963) propôs um novo desacoplamento (CD) no qual as correlações transversais são levadas em consideração. Na região de baixas temperaturas e spin $S \geq 1$ o resultado obtido por Callen para a magnetização espontânea é consistente com

a expansão rigorosa de Dyson (1956). Entretanto, para $S = \frac{1}{2}$ aparece um termo proporcional a T^3 , e o termo T^4 , que dá a interação entre as ondas de spin, é nulo. O caso $S = \frac{1}{2}$ foi resolvido por Dembinski (1968) que modificou o desacoplamento CD obtendo boa concordância com a expansão de Dyson.

Anderson e Callen (1964) utilizando o desacoplamento CD aplicaram as técnicas das funções de Green para estudar as transições de fase de um modelo antiferromagnético de Heisenberg com simetria uniaxial. O cálculo desses autores é válido para qualquer spin S, e a dependência da fronteira de fase paramagnética -"spin-flop" com a temperatura se reduz ao resultado obtido por Falk (1964), através de uma análise variacional, para um modelo antiferromagnético de Heisenberg isotrópico. Para a transição de fase antiferromagnética-"spin-flop" apenas o campo crítico para $T = 0$ é explicitamente determinado, e concorda com o valor obtido pela teoria de ondas de spin (Wang e Callen, 1964). Anderson e Callen também analisaram o efeito do desacoplamento RPA e os resultados obtidos não concordam com os resultados anteriores. Aplicamos o mesmo formalismo de Anderson e Callen à fase paramagnética de um antiferromagneto de Heisenberg anisotrópico, dada pela Hamiltoniana (1) do Capítulo I. Embora não apresentemos esses resultados neste trabalho, a presença das anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio ou de íon único, leva a uma equação diferencial de segunda ordem, mais complexa que a do trabalho de Anderson e Callen, cuja solução analítica para $S > \frac{1}{2}$ não conseguimos obter, mesmo na situação mais simples do desacoplamento RPA.

Neste trabalho aplicamos as técnicas das funções de Green nas três fases de um modelo antiferromagnético de Heisenberg anisotrópico a fim de determinar as respectivas transições de fase em baixas temperaturas. Nossa análise é diferente da dos outros autores anteriormente citados, visto que escrevemos funções de

Green diretamente para os operadores de criação ($\alpha_{\vec{k}}^+$) e destruição ($\alpha_{\vec{k}}^-$) de bosons. Um tratamento semelhante a esse foi realizado por Leoni e Natoli (1971) para estudar as excitações elementares de um ferromagneto de Heisenberg, com anisotropia dipolar e spin 1/2, em termos de operadores de criação e destruição de fermions. Em nosso caso empregamos explicitamente as transformações de Holstein e Primakoff, válidas para qualquer spin S, e desacoplamos nossas equações de movimento no espaço recíproco, através do teorema de Wick-Bloch-de Dominicis (Tyablikov, 1967). Essencialmente, esse teorema, que doravante chamaremos simplesmente teorema de Wick, quando aplicado a um sistema de bosons, descrito por uma Hamiltoniana do tipo,

$$\chi = \sum_{\vec{k}} (A_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^- + B_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^- \alpha_{\vec{k}}^+ + B_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^*)$$

permite escrever o valor médio de um produto de um número par de operadores como uma soma dos produtos dos valores médios de dois operadores. Por exemplo temos $\langle \alpha_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3^- \alpha_4^- \rangle = \langle \alpha_1^+ \alpha_2^+ \rangle \cdot \langle \alpha_3^- \alpha_4^- \rangle + \langle \alpha_1^+ \alpha_3^- \rangle \cdot \langle \alpha_2^+ \alpha_4^- \rangle + \langle \alpha_1^+ \alpha_4^- \rangle \cdot \langle \alpha_2^+ \alpha_3^- \rangle$,

onde os valores médios são tomados num ensemble definido por χ .

Ao contrário de Leoni e Natoli, não desprezamos em nossos cálculos os termos não diagonais $\langle \alpha_{\vec{k}}^- \alpha_{-\vec{k}}^+ \rangle$ e $\langle \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^- \rangle$, que alteram significativamente a dependência dos campos críticos com a temperatura. Com este tipo de análise determinamos as fronteiras de fase sem muitas complicações matemáticas. A fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética, por nós determinada, é de segunda ordem, pois obtivemos a mesma expressão para o campo crítico em função da temperatura, a partir de análises realizadas independentemente nas fases paramagnética e "spin-flop" (Capítulos I e II). Para a fronteira de fase paramagnética-"spin-flop", nossos resultados são semelhantes aos obtidos por Cieplak (1977) na presença de anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio ou de íon único, com uma dependência T^2 para o campo crítico.

Na presença de anisotropias uniaxiais, a dependência com a temperatura é $T^{3/2}$, reproduzindo os mesmos resultados de Anderson e Callen (1964), no caso de desacoplamento Callen (CD) e os de Feder e Pytte (1968), que empregam equações de movimento para os operadores de criação e destruição de bosons e linearizam as respectivas equações, conforme discutiremos adiante.

No caso da transição antiferromagnética-"spin-flop", nossa análise dá conta do fenômeno de histerese, característico das transições de fase de primeira ordem, conforme pode ser visto pelos campos críticos obtidos independentemente a partir das fases "spin-flop" (Capítulo II) e antiferromagnética (Capítulo III). Para $T = 0$, nossas expressões para os dois limites de estabilidade se reduzem aos resultados obtidos por Anderson e Callen (1964) e Wang e Callen (1964) no caso de anisotropia uniaxial de íon único.

Ainda no caso particular de anisotropias uniaxiais de intercâmbio e íon único, obtemos os resultados de Feder e Pytte (1968). Não encontramos na literatura cálculos desses limites de estabilidade na presença de anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio e íon único, que alteram a dependência do campo crítico com a temperatura na transição antiferromagnética-"spin-flop" (Capítulo III). Lembramos também que, com exceção do cálculo de Cieplak na fase paramagnética, todos os outros autores não levam em conta a interação de intercâmbio entre segundos vizinhos. Tendo em vista que para a maioria dos antiferromagnetos que analisamos nos Capítulos V e VI essa interação é significativa, nós a incluímos nos cálculos que realizamos nas três fases.

A fim de verificar a consistência dos resultados obtidos nós também analisamos a fase paramagnética através de mais dois métodos diferentes : método das equações de movimento para os operadores de criação e destruição, empregado, por exemplo, por Feder e Pytte (1968) e Cieplak (1977), e método variacional, utili-

zado por Falk (1962 ; 1964). No primeiro método escrevemos as equações de movimento para os operadores de criação \hat{a}_k^+ e destruição \hat{a}_k^-

$$\hat{a}_k^- \text{ de bosons na forma, } i \frac{\partial \hat{a}_k^-}{\partial t} = [\hat{a}_k^-, \mathcal{H}] \text{ e } i \frac{\partial \hat{a}_k^+}{\partial t} = [\hat{a}_k^+, \mathcal{H}]$$

e linearizamos essas equações através de aproximações do seguinte tipo:

$$\hat{a}_1^+ \hat{a}_2^- \hat{a}_3^- \rightarrow <\hat{a}_1^+ \hat{a}_2^-> \hat{a}_3^- + <\hat{a}_1^+ \hat{a}_3^-> \hat{a}_2^- + <\hat{a}_2^+ \hat{a}_3^-> \hat{a}_1^-$$

onde o valor médio é tomado num ensemble de osciladores não interagentes. A fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética obtida com esse procedimento, é idêntica à determinada com as técnicas de funções de Green já discutidas anteriormente.

O tratamento variacional baseia-se na forma modificada do teorema variacional de Peierls (Falk, 1963), mais conhecido como desigualdade de Bogoliubov. Ele estabelece um limite superior para a energia livre do sistema, na forma seguinte :

$$F_{\mathcal{K}} \leq F_{\mathcal{K}_0} + <\mathcal{K} - \mathcal{K}_0>_{\mathcal{K}_0}$$

onde \mathcal{K}_0 é uma Hamiltoniana tentativa conveniente com $F_{\mathcal{K}_0}$ e $<\mathcal{K} - \mathcal{K}_0>_{\mathcal{K}_0}$ calculados num ensemble definido por \mathcal{K}_0 . Com o auxílio das transformações de H-P, \mathcal{K} é expressa inicialmente em termos de operadores \hat{a}_k^+ e \hat{a}_k^- . A Hamiltoniana tentativa \mathcal{K}_0 é escolhida na forma de um sistema de osciladores independentes, ou seja, $\mathcal{K}_0 = \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k^-$ onde ϵ_k é a energia de uma partícula que deve ser determinada.

Através de uma transformação canônica entre os operadores c_k^+ e \hat{a}_k^- , do tipo, $\hat{a}_k^- = m_k^- c_k^- + v_k^- c_k^+$, com $m_k^2 - v_k^2 = 1$, o lado direito da desigualdade acima é minimizado em relação aos parâmetros ϵ_k e v_k , obtendo-se desta forma duas equações que são desacopladas através da aplicação do teorema de Wick. Assim sendo, a fronteira de fase pode ser facilmente determinada, e obtemos o mesmo resultado para o campo crítico da transição "spin-flop"-paramagnética em função da temperatura, que o obtido com o método das funções de Green. No trabalho de Falk (1964) é determinada a fron-

teira de fase "spin-flop"-paramagnética de um antiferromagneto isotrópico a partir da análise na fase "spin-flop". Para a análise na fase "spin-flop" é necessária a inclusão de mais um parâmetro variacional, o ângulo que as magnetizações das subredes formam com o campo magnético externo. Portanto, estendemos a análise de Falk à fase paramagnética, para um antiferromagneto anisotrópico, com uma redução do número de parâmetros variacionais.

Ainda no Capítulo I, determinamos a fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética de um antiferromagneto anisotrópico, na presença de um campo magnético ortogonal ao eixo fácil cristalino. Um resultado interessante nesse caso é que mesmo para um antiferromagneto que tenha apenas anisotropia uniaxial de íon único, o campo crítico transversal depende quadraticamente da temperatura.

No Capítulo IV a fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética de um antiferromagneto isotrópico é determinada numericamente através do método das energias renormalizadas. Este método foi utilizado primeiramente por Bloch (1962, 1963) para estudar a dependência da energia dos magnons e da magnetização com a temperatura. Nas teorias usuais de ondas de spin, as propriedades magnéticas são determinadas a partir da relação de dispersão dos magnons a $T = 0$, e não são consideradas as contribuições de todos os vetores da primeira Zona de Brillouin. Rezende e colaboradores (1977) determinaram a fronteira de fase antiferromagnética-"spin-flop" do MnF_2 empregando o método das frequências renormalizadas. A idéia básica do método consiste em se obter uma expressão para a energia dos magnons que seja dependente da temperatura, e em seguida realizar um cálculo iterativo que leve em conta as contribuições de todos os vetores da primeira Zona de Brillouin, a fim de se obter a propriedade magnética em estudo. No Capítulo IV apresentamos em detalhes o método, e os resultados obtidos são comparados com as expansões assintóticas usuais da teoria de ondas de spin. No Capítu-

lo V o método é aplicado para alguns cristais antiferromagnéticos, e os resultados obtidos reproduzem melhor os pontos experimentais' da fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética que as expansões as sintóticas da teoria de ondas de spin.

CAPÍTULO I

ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO NA FASE PARAMAGNÉTICA

A - MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN NO ESPAÇO \vec{K}

Consideremos a Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} [J_1^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_1^y S_\alpha^y S_\beta^y + J_1^z S_\alpha^z S_\beta^z] + \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} [J_2^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_2^y S_\alpha^y S_\beta^y + J_2^z S_\alpha^z S_\beta^z] + \sum_{\alpha} L(S_\alpha^z)^2 + \sum_{\alpha} E[(S_\alpha^x)^2 - (S_\alpha^y)^2] - \mu H \sum_{\alpha} S_\alpha^z \quad (1)$$

onde J_1 e J_2 são, respectivamente, as interações de intercâmbio anisotrópicas entre primeiros e segundos vizinhos de uma rede cúbica simples; L é a anisotropia uniaxial de íon único (o eixo fácil é tomado como sendo z); E é a anisotropia ortorrômbica de íon único e H é o campo magnético externo aplicado na direção do eixo fácil. Estamos levando em conta também os segundos vizinhos, pois em alguns materiais que vamos analisar posteriormente essa interação é importante.

Levando-se em conta que :

$$S_\alpha^+ = S_\alpha^x + i S_\alpha^y$$

$$\text{e } S_\alpha^- = S_\alpha^x - i S_\alpha^y \quad \text{temos}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} \left[J_1^{\alpha} (S_{\alpha}^{+} S_{\beta}^{+} + S_{\alpha}^{-} S_{\beta}^{-}) + J_1^{\beta} (S_{\alpha}^{+} S_{\beta}^{-} + S_{\alpha}^{-} S_{\beta}^{+}) + J_1^{\gamma} S_{\alpha}^{\gamma} S_{\beta}^{\gamma} \right] + \sum_{\langle \alpha, \delta \rangle} \left[J_2^{\alpha} (S_{\alpha}^{+} S_{\delta}^{+} + S_{\alpha}^{-} S_{\delta}^{-}) + J_2^{\beta} (S_{\alpha}^{+} S_{\delta}^{-} + S_{\alpha}^{-} S_{\delta}^{+}) + J_2^{\gamma} S_{\alpha}^{\gamma} S_{\delta}^{\gamma} \right] + L \sum_{\alpha} (S_{\alpha}^{\beta})^2 + \\
 & \frac{E}{2} \sum_{\alpha} \left[(S_{\alpha}^{+})^2 - (S_{\alpha}^{-})^2 \right] - \mu H \sum_{\alpha} S_{\alpha}^{\gamma} \quad (2)
 \end{aligned}$$

onde $J_{1,2}^{\alpha, \beta} = \frac{1}{4} \cdot (J_{1,2}^{\alpha} \mp J_{1,2}^{\beta})$

Introduzimos a representação de H-P (Holstein e Primakoff, 1940)

$$\begin{aligned}
 S_{\alpha}^{+} &= (2s)^{\frac{1}{2}} f_{\alpha}(s) a_{\alpha} \\
 S_{\alpha}^{-} &= (2s)^{\frac{1}{2}} a_{\alpha}^{\dagger} f_{\alpha}(s) \\
 S_{\alpha}^{\beta} &= s - a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} \\
 f_{\alpha}(s) &= \left(1 - \frac{a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}}{2s} \right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

onde a_{α}^{\dagger} e a_{α} são, respectivamente, os operadores de criação e destruição de bosons no ponto α da rede. Na região de baixas temperaturas que estamos considerando $\frac{1}{2s} \cdot \langle a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha} \rangle \ll 1$; por isso podemos fazer uma expansão da função $f_{\alpha}(s)$ em função de s ,

$$f_{\alpha}(s) = 1 - \frac{\rho}{4s} m_{\alpha}, \text{ onde}$$

$$\frac{\rho}{4s} = \frac{1}{4s} + \frac{1}{32s^2} + \frac{1}{128s^3} + \dots \text{ ou ainda ,}$$

$$\frac{\rho}{4s} = 1 - \{ \text{ onde } \{^2 = 1 - \frac{1}{2s} \text{ e}$$

$$f_{\alpha}(s) = 1 - (1 - \{) m_{\alpha}; \quad m_{\alpha} = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}.$$

Efetuando-se uma transformada de Fourier para os operadores \hat{a}_α e \hat{a}_α^+ ,

$$\hat{a}_\alpha = N \sum_{\vec{k}}^{-\gamma_2} a_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{\alpha}} \quad \text{e} \quad \hat{a}_\alpha^+ = N \sum_{\vec{k}}^{-\gamma_2} a_{\vec{k}}^+ e^{-i \vec{k} \cdot \vec{\alpha}}$$

obtemos

$$\chi = \chi_0 + \chi_2 + \chi_4 \quad (3a)$$

onde

$$\chi_0 = \frac{1}{2} N \beta_1 s^2 J_1^3 + \frac{1}{2} N \beta_2 s^2 J_2^3 + N s^2 L - N s \mu H \quad (3b)$$

$$\begin{aligned} \chi_2 = & \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[2 \beta_1 s J_1^3 Y_{\vec{k}} - \beta_1 s J_1^3 + 2 \beta_2 s J_2^3 Y_{\vec{k}}^1 - \beta_2 s J_2^3 + \right. \right. \\ & L(1-2s) + \mu H \left. \right] \cdot a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \left[\beta_1 s J_1^3 Y_{\vec{k}} + \beta_2 s J_2^3 Y_{\vec{k}}^1 \right. \\ & \left. \left. + s E \right] \cdot (a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+) \right\} \end{aligned} \quad (3c)$$

$$\begin{aligned} \chi_4 = & - \frac{1}{4sN} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left\{ \left[2 \beta_1 s J_1^3 (Y_3 + Y_{3+2-1}) - 2 \beta_1 s J_1^3 Y_{1-2} + \right. \right. \\ & 2 \beta_2 s J_2^3 (Y_3 + Y_{3+2-1}) - 2 \beta_2 s J_2^3 Y_{1-2} - 4sL \left. \right] a_{3+2-1}^+ a_1^+ a_2^+ a_3^+ + \\ & \left[(2 \beta_1 s J_1^3 Y_3 + 2 \beta_2 s J_2^3 Y_3^1 + 2Es) a_{1+2+3}^+ a_1^+ a_2^+ a_3^+ \right] + \\ & \left. \left[(2 \beta_1 s J_1^3 Y_{3-2-1} + 2 \beta_2 s J_2^3 Y_{3-2-1}^1 + 2Es) a_{3-2-1}^+ a_1^+ a_2^+ a_3^+ \right] \right\} \end{aligned} \quad (3d)$$

Na expressão de χ_4 estão sendo considerados termos até ordem $1/s$; parte da correção em ordem maior que $1/s$ está contida em χ_2 nos termos que dependem de L e E .

Na expressão acima $Y_{\vec{k}} = \frac{1}{32} \sum_s \bar{x}^{i \vec{k} \cdot \vec{s}}$ e $Y_{\vec{k}}^1 = \frac{1}{32} \sum_s \bar{x}^{i \vec{k} \cdot \vec{s}^1}$ são respectivamente os

fatores de estrutura para os primeiros e segundos vizinhos. Os índices numéricos em λ_4 representam os vetores de ondas correspondentes; assim por exemplo $3 \rightarrow \vec{k}_3$.

Utilizamos aqui o método das funções de Green no espaço \vec{k} . Em geral, as funções de Green são aplicadas diretamente aos operadores de spin no espaço direto (Bogoliubov e Tyablikov, 1959; Callen, 1963; Anderson e Callen, 1964; etc...). Entretanto, este caminho leva a equações que são muito difíceis de se desacoplar no caso de anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio e íon único. Mesmo utilizando-se o desacoplamento RPA, cairmos numa equação diferencial muito complicada que não é possível resolver analiticamente. A combinação de funções de Green no espaço \vec{k} com as transformações de H - P torna o problema mais simples e o desacoplamento pode ser facilmente realizado através da aplicação sistemática do teorema de Wick. Os resultados obtidos, no caso particular de ausência de anisotropias ortorrômbicas são idênticos aos obtidos por Anderson e Callen quando estes usam o desacoplamento CD ("Callen Decoupling"). Uma aplicação do método das funções de Green no espaço \vec{k} , com operadores de fermions, pode ser encontrada em Leoni e Natoli (1971) no estudo das excitações elementares de um ferromagneto com spin $\frac{1}{2}$. No apêndice (B) deste trabalho apresentamos uma breve exposição da teoria das funções de Green, incluindo também as principais referências encontradas na literatura.

Partindo-se da equação de movimento para a função de Green $\langle\langle \alpha_{\vec{\lambda}}; \alpha_{\vec{\lambda}'}^{\dagger}, \rangle\rangle$,

$$\epsilon \langle\langle \alpha_{\vec{\lambda}}; \alpha_{\vec{\lambda}'}^{\dagger}, \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{i}{2\pi} \langle [\alpha_{\vec{\lambda}}, \alpha_{\vec{\lambda}'}^{\dagger}] \rangle + \langle\langle [\alpha_{\vec{\lambda}}, \chi]; \alpha_{\vec{\lambda}'}^{\dagger}, \rangle\rangle_{\epsilon}$$

e levando-se em conta que

$$[\alpha_{\bar{\lambda}}, \alpha_{\bar{\lambda}'}] = 0 \quad \text{e} \quad [\alpha_{\bar{\lambda}}, \alpha_{\bar{\lambda}'}^+] = \delta_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}, \text{ obtemos}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \langle\langle \alpha_{\bar{\lambda}}; \alpha_{\bar{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} &= \frac{1}{2\pi} \delta_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}'} + \langle\langle A_{\bar{\lambda}} \alpha_{\bar{\lambda}} + B_{\bar{\lambda}} \alpha_{\bar{\lambda}}^+ - \sum_{k_1, k_2} [C_{\bar{\lambda}} \alpha_1 \alpha_2 \alpha_{\lambda+1-2}] \\ &+ D_{\bar{\lambda}} \alpha_1^+ \alpha_2^+ \alpha_{\lambda+1-2} + E_{\bar{\lambda}} \alpha_{1-2-\lambda}^+ \alpha_2^+ \alpha_1 + F_{\bar{\lambda}} \alpha_{2-\lambda-1}^+ \alpha_1^+ \alpha_2 + G_{\bar{\lambda}} \alpha_1^+ \alpha_2 \alpha_{\lambda+1-2} + \\ &H_{\bar{\lambda}} \alpha_{1+2-\lambda}^+ \alpha_2 \alpha_1]; \alpha_{\bar{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} \end{aligned} \quad (4)$$

onde

$$A_{\bar{\lambda}} = 2\beta_{1S} S J_1^b Y_{\bar{\lambda}} - \beta_{1S} S J_1^3 + 2\beta_{2S} S J_2^b Y_{\bar{\lambda}}^1 - \beta_{2S} S J_2^3 + L(1-2S) + \mu H,$$

$$B_{\bar{\lambda}} = 2\beta_{1S} S J_1^a Y_{\bar{\lambda}} + 2\beta_{2S} S J_2^a Y_{\bar{\lambda}}^1 + E \{ S \},$$

$$C_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} (2\beta_{1S} S J_1^a Y_{\lambda-1-2} + 2\beta_{2S} S J_2^a Y_{\lambda-1-2}^1 + 2E S),$$

$$D_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} (2\beta_{1S} S J_1^a Y_{\bar{\lambda}} + 2\beta_{2S} S J_2^a Y_{\bar{\lambda}}^1 + 2E S),$$

$$E_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} (2\beta_{1S} S J_1^a Y_{1-2-\lambda} + 2\beta_{2S} S J_2^a Y_{1-2-\lambda}^1 + 2E S), \quad (5)$$

$$F_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} (2\beta_{1S} S J_1^a Y_{2-1-\lambda} + 2\beta_{2S} S J_2^a Y_{2-1-\lambda}^1 + 2E S),$$

$$G_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} [2\beta_{1S} S J_1^b (Y_{\bar{\lambda}} + Y_{\lambda+1-2}) - 2\beta_{1S} S J_1^3 Y_{\lambda-2} + 2\beta_{2S} S J_2^b (Y_{\bar{\lambda}}^1 + Y_{\lambda+1-2}^1) - 2\beta_{2S} S J_2^3 Y_{\lambda-2}^1 - 4S L],$$

$$H_{\bar{\lambda}} = \frac{1}{4SN} [2\beta_{1S} S J_1^b (Y_1 + Y_{1+2-\lambda}) - 2\beta_{1S} S J_1^3 Y_{\lambda-2} + 2\beta_{2S} S J_2^b (Y_1^1 + Y_{1+2-\lambda}^1) - 2\beta_{2S} S J_2^3 Y_{\lambda-2}^1 - 4S L].$$

(é claro que $\bar{\lambda}$ representa um vetor; toda a vez em que não houver ambiguidade, vamos omitir a notação vetorial no sentido de simplificar as fórmulas). Na Equação (4) notamos que $\langle\langle \alpha_{\bar{\lambda}}; \alpha_{\bar{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$ depende de $\langle\langle \alpha_{\bar{\lambda}}^+; \alpha_{\bar{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$.

A equação de movimento para $\langle\langle \alpha_{\bar{\lambda}}^+; \alpha_{\bar{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$ é:

$$\varepsilon \langle\langle \hat{a}_{-\lambda}^+ ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{a}_{-\lambda}^+ , \hat{a}_{\lambda'}^+] \rangle + \langle\langle [\hat{a}_{-\lambda}^+ , \chi] ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$$

Lembrando que sendo χ hermitiano, temos

$$[\hat{a}_{-\lambda}^+ , \chi] = - [\hat{a}_{-\lambda}^+ , \chi]^+,$$

imediatamente obtemos :

$$\begin{aligned} \varepsilon \langle\langle \hat{a}_{-\lambda}^+ ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} &= \langle\langle -A_{\lambda} \hat{a}_{-\lambda}^+ - B_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^- + \\ &\sum_{k_1, k_2} \left[C_{-\lambda} \hat{a}_{-\lambda-2}^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_1^+ + D_{\lambda} \hat{a}_{-\lambda+2}^+ \hat{a}_2 \hat{a}_1 + E_{-\lambda} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2 \hat{a}_{1-2+\lambda} + \right. \\ &F_{-\lambda} \hat{a}_2^+ \hat{a}_1 \hat{a}_{2+\lambda-1} + G_{-\lambda} \hat{a}_{-\lambda+1-2}^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_1 + H_{-\lambda} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_{1+2+\lambda} \left. \right]; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Para se resolver o sistema de equações acopladas (4) e (6) é necessário inicialmente desacoplá-las. Para isto aplicamos o teorema de Wick a todos os produtos de três operadores nessas equações. Vamos ilustrar essa aplicação para um desses termos :

$$\begin{aligned} \sum_{k_1, k_2} E_{\lambda} \langle\langle \hat{a}_{1-2-\lambda}^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_1 ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle &= \sum_{k_1, k_2} E_{\lambda} \left[\langle \hat{a}_{1-2-\lambda}^+ \hat{a}_2^+ \rangle \cdot \right. \\ &\langle\langle \hat{a}_1 ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle + \langle \hat{a}_{1-2-\lambda}^+ \hat{a}_1 \rangle \cdot \langle\langle \hat{a}_2^+ ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle + \langle \hat{a}_2^+ \hat{a}_1 \rangle \cdot \langle\langle \hat{a}_{1-2-\lambda}^+ ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle \left. \right] \\ &= \sum_{k_1} E' \langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1^+ \rangle \cdot \langle\langle \hat{a}_{-\lambda}^- ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle + \sum_{k_1} E_{\lambda} \langle \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 \rangle \cdot \langle\langle \hat{a}_{-\lambda}^- ; \hat{a}_{\lambda'}^+ \rangle\rangle \end{aligned}$$

onde

$$E' = \frac{1}{4SN} \cdot (2g_{1S} J_1^{\alpha} Y_1 + 2g_{2S} J_2^{\alpha} Y_1' + 2ES) \quad e$$

$$E_{\lambda}' = \frac{1}{4SN} \cdot [2g_{1S} J_1^{\alpha} (Y_1 + Y_{\lambda}') + 2g_{2S} J_2^{\alpha} (Y_1' + Y_{\lambda}') + 4ES],$$

pois os únicos termos que contribuem acima são da forma

$$\langle \alpha_1^* \alpha_1 \rangle \quad \text{e} \quad \langle \alpha_1^* \alpha_{-1}^* \rangle$$

Os valores médios acima são tomados em relação à $\hat{\lambda}$; como esta não se encontra numa forma diagonal, os termos da forma $\langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle$ e $\langle \alpha_1^* \alpha_{-1}^* \rangle$ também contribuem. Lembramos que no trabalho de Leoni e Natoli (1971) a contribuição destes termos é considerada desprezível; porém em nosso caso eles são muito importantes na determinação da fronteira de fase a baixas temperaturas, sendo responsáveis pela dependência T^2 na fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética.

Levando-se em conta o argumento de simetria translacional

$$\sum_{\vec{k}_1} Y_{1 \pm \lambda} f(\vec{k}_1) = \sum_{\vec{k}_1} Y_{\lambda} Y_{\vec{k}_1} f(\vec{k}_1)$$

onde $f(\vec{k}_1) = \langle \alpha_1^* \alpha_1 \rangle$ ou $\langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle$,

obtemos a solução do sistema de equações (4) e (6),

$$\langle \langle \alpha_{\lambda}^* ; \alpha_{\lambda'}^* \rangle \rangle_{\epsilon} = \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi} \cdot \frac{\epsilon + \omega_{\lambda}}{\epsilon^2 - \epsilon_{\lambda}^2} \quad (7a)$$

$$\langle \langle \alpha_{-\lambda}^* ; \alpha_{-\lambda'}^* \rangle \rangle_{\epsilon} = - \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma_{\lambda}}{\epsilon^2 - \epsilon_{\lambda}^2} \quad (7b)$$

com

$$\epsilon_{\lambda}^2 = \omega_{\lambda}^2 - \Gamma_{\lambda}^2 \quad (7c)$$

onde

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda}^2 &= 2j_{1S}J_1^3 Y_{\lambda} - j_{1S}J_1^2 + 2j_{2S}J_2^3 Y_{\lambda}^2 - j_{2S}J_2^2 + L(1-2S) + \\ &\quad \mu H - \frac{1}{4SN} \sum_{k_1} \left\{ [4j_{1S}J_1^2 (Y_{\lambda} + 2Y_1) + 4j_{2S}J_2^2 (Y_{\lambda}^2 + 2Y_1^2) \right. \\ &\quad \left. + 12ES] \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle + [8j_{1S}J_1^3 (Y_{\lambda} + Y_1) - 4j_{1S}J_1^2 (1 + Y_{1-\lambda}) + \right. \\ &\quad \left. + 8j_{2S}J_2^3 (Y_{\lambda}^2 + Y_1^2) - 4j_{2S}J_2^2 (1 + Y_{1-\lambda}^2) - 16SL] \langle \alpha_1^* \alpha_1 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned}
 F_{\lambda} = & 2j_1 S J_1^{\infty} Y_{\lambda} + 2j_2 S J_2^{\infty} Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}} + 2E S \left\{ -\frac{1}{4S_N} \sum_{k_1} \right\} \left[4j_1 S J_1^{\infty} (Y_1 + \right. \\
 & \left. 2Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}}) + 4j_2 S J_2^{\infty} (Y_2 + 2Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}}) + 12E S \right] \langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^- \rangle + \left[4j_1 S J_1^{\infty} (Y_1 + Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}}) \right. \\
 & \left. - 4j_2 S J_2^{\infty} Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}} + 4j_2 S J_2^{\infty} (Y_2 + Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}}) - 4j_2 S J_2^{\infty} Y_{\lambda}^{\frac{1}{2}} - 8S_L \right] \langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^- \rangle \left. \right\} \\
 & \quad (8b)
 \end{aligned}$$

Os valores médios $\langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^- \rangle$ e $\langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^+ \rangle$ são calculados respectivamente a partir dos saltos das funções de Green $\langle\langle a_{\lambda}^-; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$ e $\langle\langle a_{\lambda}^+; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon}$ ao cruzarem o eixo real.

Inicialmente, decomponemos as funções de Green em frações parciais, ou seja,

$$\langle\langle a_{\lambda}^-; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\alpha_{\lambda}^-}{\varepsilon - \varepsilon_{\lambda}^-} + \frac{\beta_{\lambda}^+}{\varepsilon + \varepsilon_{\lambda}^+} \right)$$

onde

$$\alpha_{\lambda}^- = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_{\lambda}^-}{\varepsilon_{\lambda}^-} \quad , \quad \beta_{\lambda}^+ = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_{\lambda}^+}{\varepsilon_{\lambda}^+}$$

$$\text{e} \quad \langle\langle a_{\lambda}^+; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon} = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{F_{\lambda}}{2\varepsilon_{\lambda}^+} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\lambda}^+} - \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_{\lambda}^+} \right) \quad \text{com}$$

$$\langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^- \rangle = \lim_{\delta \rightarrow 0} i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle\langle a_{\lambda}^-; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon+i\delta} - \langle\langle a_{\lambda}^-; a_{\lambda}^+ \rangle\rangle_{\varepsilon-i\delta}}{e^{\beta E} - 1} d\varepsilon .$$

Como

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} i \left[\frac{1}{(\varepsilon \pm \varepsilon_{\lambda}) + i\delta} - \frac{1}{(\varepsilon \pm \varepsilon_{\lambda}) - i\delta} \right] = 2\pi \delta (\varepsilon \pm \varepsilon_{\lambda})$$

obtemos

$$\langle a_{\lambda}^+ a_{\lambda}^- \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\omega_{\lambda}^-}{\varepsilon_{\lambda}^-} - 1 \right) + \frac{\omega_{\lambda}^+}{\varepsilon_{\lambda}^+} m_{\lambda}^+ \quad (9)$$

onde

$$m_{\lambda}^+ = (e^{\beta \varepsilon_{\lambda}^+} - 1)^{-1}$$

Analogamente obtemos :

$$\langle \vec{a}_\lambda^+ \vec{a}_{-\lambda}^+ \rangle = \langle \vec{a}_\lambda^- \vec{a}_{-\lambda}^- \rangle = - \frac{\bar{F}_\lambda}{2\dot{\varepsilon}_\lambda} \cdot (1 + 2m_\lambda) \quad (10)$$

Obviamente as equações (9) e (10) constituem um sistema de equações acopladas muito difícil de se resolver; entretanto, como dissemos anteriormente, esses valores médios são tomados em primeira ordem em relação a χ_2 , que representa um conjunto de excitações elementares independentes. Neste caso ficamos com :

$$\langle \vec{a}_\lambda^- \vec{a}_\lambda^- \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{\omega}_\lambda}{\dot{\varepsilon}_\lambda} - 1 \right) + \frac{\dot{\omega}_\lambda}{\dot{\varepsilon}_\lambda} m_\lambda \quad (11a)$$

$$\langle \vec{a}_\lambda^+ \vec{a}_{-\lambda}^+ \rangle = - \frac{\bar{F}_\lambda}{2\dot{\varepsilon}_\lambda} \cdot (1 + 2m_\lambda) \quad (11b)$$

onde

$$\dot{\varepsilon}_\lambda = (\dot{\omega}_\lambda^2 - \dot{F}_\lambda^2)^{1/2} \quad (11c)$$

com

$$\dot{\omega}_\lambda = 2\beta_1 s J_1 \dot{F}_\lambda - \beta_1 s J_1 \dot{\gamma} + 2\beta_2 s J_2 \dot{F}_\lambda^2 - \beta_2 s J_2 \dot{\gamma} + L(1-s) + \mu H \quad (11d)$$

$$\dot{F}_\lambda = 2\beta_1 s J_1 \dot{\gamma} + 2\beta_2 s J_2 \dot{F}_\lambda^2 + 2E s \xi \quad (11e)$$

$$m_\lambda = (e^{\beta \dot{\varepsilon}_\lambda} - 1)^{-1} \quad (11f)$$

Os cálculos até aqui desenvolvidos aplicam-se a qualquer estrutura cristalina com simetria translacional. Inicialmente, particularizaremos para uma rede cúbica simples, entretanto mais adiante vamos utilizar a teoria até agora desenvolvida também no caso de estruturas cristalinas mais realistas.

Para uma rede cúbica simples temos

$$\gamma_{\vec{\lambda}} = \frac{1}{3} (\cos \alpha \lambda_x + \cos \alpha \lambda_y + \cos \alpha \lambda_z) \quad (12a)$$

$$\gamma_{\vec{\lambda}}^1 = \frac{1}{3} (\cos \alpha \lambda_x \cos \alpha \lambda_y + \cos \alpha \lambda_x \cos \alpha \lambda_z + \cos \alpha \lambda_y \cos \alpha \lambda_z) \quad (12b)$$

É fácil verificar que os mínimos da energia $\epsilon_{\vec{\lambda}}$ ocorrem nos pontos $\vec{\lambda}_v$ que são vértices da primeira Zona de Brillouin (Z.B.) de uma rede cúbica simples; os oito vértices são da forma $\vec{\lambda}_v = \frac{\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{j} \pm \vec{k})$ e nesses pontos $\gamma_{\vec{\lambda}_v} = -1$ e $\gamma_{\vec{\lambda}_v}^1 = 1$.

O campo crítico H_c para a transição paramagnética-"spin-flop" é determinado pela condição $\epsilon_{\vec{\lambda}_v} = 0$. Quando o campo magnético diminui na fase paramagnética, a energia dos magnons anula-se inicialmente nos vértices da Z.B.. Ocorre então uma instabilidade na fase paramagnética, de tal forma que se pode dizer que o número de magnons gerados para $\vec{\lambda} \approx \vec{\lambda}_v$ é muito grande. É claro que se $H < H_c$ a frequência dos magnons torna-se complexa e, em consequência, as amplitudes das ondas de spin crescem exponencialmente, o que corresponde, como já dissemos, a uma instabilidade na fase paramagnética.

Portanto a condição $\epsilon_{\vec{\lambda}_v} = 0$ dá,

$$\mu H_c^{\pm}(\tau) = \mu H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) \quad (13a)$$

onde

$$\begin{aligned} \mu H_{c0}^{\pm} &= \beta_1 s (2J_1^b + J_1^g) - \beta_2 s (2J_2^b - J_2^g) - L(1-2s) \\ &\pm [-2\beta_1 s \tilde{J}_1 + 2\beta_2 s \tilde{J}_2 + 2Es\{]} \end{aligned} \quad (13b)$$

$$\mu \Delta H_{co}^{\pm} = \frac{1}{8SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \cdot \left(\frac{\dot{\omega}_{\vec{k}_1}}{\varepsilon_{\vec{k}_1}^{\pm}} - 1 \right) - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \cdot \frac{\dot{\Gamma}_{\vec{k}_1}}{\varepsilon_{\vec{k}_1}^{\pm}} \right] / \mu H_{co}^{\pm} \quad (13c)$$

$$\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) = \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{\omega}_{\vec{k}_1} - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{\Gamma}_{\vec{k}_1} \right] \cdot \frac{m_{\vec{k}_1}}{\varepsilon_{\vec{k}_1}^{\pm}} / \mu H_{co}^{\pm} \quad (13d)$$

com

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}_1}^{\pm} &= 16SL + 4\beta_1 s (2J_1^b + J_1^g) \cdot (1 - \gamma_{\vec{k}_1}) - 4\beta_2 s (2J_2^b - J_2^g) \cdot \\ &\quad (1 + \gamma_{\vec{k}_1}^1) \mp [4\beta_1 s J_1^a \cdot (2 - \gamma_{\vec{k}_1}) - 4\beta_2 s J_2^a \cdot (2 + \gamma_{\vec{k}_1}^1)] \\ &\quad - 12Es \end{aligned} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} N_{\vec{k}_1}^{\pm} &= 4\beta_1 s J_1^a \cdot (1 - 2\gamma_{\vec{k}_1}) - 4\beta_2 s J_2^a \cdot (1 + 2\gamma_{\vec{k}_1}^1) - 12Es \\ &\mp [4\beta_1 s J_1^b \cdot (1 - \gamma_{\vec{k}_1}) - 4\beta_2 s J_2^b \gamma_{\vec{k}_1}^1 + 4\beta_2 s J_2^g \gamma_{\vec{k}_1}^1 - \\ &\quad 4\beta_2 s J_2^b (1 + \gamma_{\vec{k}_1}^1) + 8sL] \end{aligned} \quad (14b)$$

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{\vec{k}_1}^{\pm} &= 2\beta_1 s J_1^b \gamma_{\vec{k}_1}^1 - \beta_1 s J_1^g + 2\beta_2 s J_2^b \gamma_{\vec{k}_1}^1 - \beta_2 s J_2^g + L(1 - 2s) \\ &\quad + \mu H_{co}^{\pm} \end{aligned} \quad (14c)$$

$$\dot{\Gamma}_{\vec{k}_1}^{\pm} = 2\beta_1 s J_1^a \gamma_{\vec{k}_1}^1 + 2\beta_2 s J_2^a \gamma_{\vec{k}_1}^1 + 2Es \{ \quad (14d)$$

Na equação (13a), duas soluções são possíveis, dependendo da relação existente entre as anisotropias ortorrômbicas. Se

$$\beta_1 s (J_1^x - J_1^y) + \beta_2 s (J_2^y - J_2^x) < 4Es\{ ,$$

a solução é μH_{co}^+ ; invertendo-se o sinal da desigualdade temos μH_{co}^- .

O termo $\mu \Delta H_{c_0}^{\pm}$ é a chamada correção do ponto zero. Fisicamente, esse termo está relacionado com a incerteza na esco-lha do estado fundamental do antiferromagneto na fase paramagnética, devido à presença das anisotropias ortorrômbicas. Na ausência das anisotropias ortorrômbicas de íon único e de intercâmbio, $\mu \Delta H_{c_0}^{\pm} = 0$. Em geral, a avaliação deste termo é muito complicada e só pode ser realizada numericamente através de uma soma sobre todos os vetores da primeira Z.B.. Experimentalmente, obtemos sempre $H_{c_0}^{\pm} = \Delta H_{c_0}^{\pm}$ quando extrapolamos a fronteira de fase para $T=0K$. Entretanto nós avaliamos a correção do ponto zero para alguns materiais e notamos que ela é da ordem de 5 % de $H_{c_0}^{\pm}$. Apesar de pequena, essa correção é importante, pois uma das maneiras de se avaliar os parâmetros presentes na Hamiltoniana de um material é através da extração das fronteiras de fase para $T=0K$, não se levando em conta separadamente essa correção.

Agora vamos determinar o termo dependente da temperatura, $\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau)$. Como estamos interessados no termo dominante na temperatura, na expressão de $\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau)$, equação (13d), as maiores contribuições à soma vêm dos pontos que são muito próximos dos vértices da Z.B.; por isso, no termo entre colchetes ali presente tomamos apenas o termo dominante, ou seja, $\vec{k}_1 = \text{vértice da Z.B.}$. Realizando-se a seguinte mudança de variáveis :

$\vec{q} = \alpha (\vec{k}_1 - \vec{k}_0)$, onde \vec{k}_0 é um vértice da Z.B., por exemplo, $\vec{k}_0 = \frac{\pi}{2} (\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$, e expandindo-se os fatores de estrutura $F_{\vec{k}}$ e $F'_{\vec{k}}$ nas vizinhanças de \vec{k}_0 , obtemos :

$$F_{\vec{q}} \approx 1 - \frac{1}{6} q^2 + \frac{1}{72} (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) - \dots \quad \text{e}$$

$$\gamma_{\vec{q}}^1 = 1 - \frac{1}{3} q^2 + \frac{1}{36} (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) + \frac{1}{12} (q_x^2 q_y^2 + q_x^2 q_z^2 + q_y^2 q_z^2) - \dots$$

Então temos :

$$\left(M_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{\omega}_{\vec{k}_1} - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{\Gamma}_{\vec{k}_1} \right) / \mu H_{co}^{\pm} \approx \pm \left[\frac{\beta_1 s}{2} (J_1^y - J_1^x) + \frac{\beta_2 s}{2} (J_2^x - J_2^y) + 2 E S \xi \right] \cdot \left[24 S L \pm 24 E S + 12 \beta_1 s (J_1^{y,x} + J_1^y) - 12 \beta_2 s (J_2^{y,x} - J_2^y) \right] + \sigma(q^2) \quad (15a)$$

Para o espectro de energia dos magnons, obtemos :

$$\dot{\epsilon}_{\vec{q}}^{\pm} = \left[\pm \left(-4 \beta_1 s J_1^z + 4 \beta_2 s J_2^z + 4 E S \xi \right) \right]^{Y_2} \cdot \left[\left(\frac{\beta_1 s}{6} J_1^{y,x} - \frac{\beta_2 s}{3} J_2^{y,x} \right)^{Y_2} \cdot q \right] \quad (15b)$$

O primeiro colchete é sempre positivo, pois como já vimos a solução μH_{co}^+ ocorre se $\beta_1 s (J_1^x - J_1^y) + \beta_2 s (J_2^x - J_2^y) < 4 E S \xi$ e a μH_{co}^- é obtida invertendo-se a desigualdade. Também é necessário que

$$\beta_1 J_1^{y,x} > 2 \beta_2 J_2^{y,x}$$

Para a rede cúbica simples, a relação acima se escreve na forma

$$J_1^{y,x} > 4 J_2^{y,x}$$

Essa relação é satisfeita pela maioria dos materiais; entretanto, caso ela não seja obedecida, os vértices da Z.B. não são mínimos para energia. Nesta situação, os mínimos da energia ocorrem nos pontos \vec{k}_0 , onde $\gamma_{\vec{k}_0} = -\frac{1}{3}$ e $\gamma_{\vec{k}_0}^1 = -\frac{1}{3}$. Nos cálculos que realizamos a seguir apenas consideramos o caso mais comum com $J_1 \gamma^{xx} > 4 J_2 \gamma^{xx}$. Na região de baixas temperaturas em que estamos trabalhando, o número médio de ocupação dos bosons $m_{\vec{q}}$ é muito pequeno, de tal forma que $m_{\vec{q}} = (\chi^{\beta \varepsilon_{\vec{q}}})^{-1} \approx \sum_{n=1}^{\infty} \chi^{\beta n \varepsilon_{\vec{q}}}$.

Numa rede cúbica simples há um átomo por célula unitária. Portanto,

$$\sum_{\vec{k}_1} \rightarrow \frac{N a^3}{8\pi^3} \int d^3 \vec{k}_1 = \frac{N}{8\pi^3} \int d^3 \vec{q}$$

Desta forma temos

$$m \Delta H_c(\tau) = \frac{1}{45N} \cdot \frac{N}{8\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \left(M_{\vec{k}_0}^{\pm} \dot{\omega}_{\vec{k}_0} - N_{\vec{k}_0}^{\pm} \dot{\varepsilon}_{\vec{k}_0} \right) / \frac{\rho n \alpha q}{\alpha q} \int d^3 \vec{q}$$

onde

$$\alpha = [\pm (-4\beta_1 S J_1^{\alpha} + 4\beta_2 S J_2^{\alpha} + 4E S \zeta)]^{\gamma_2} \left(\frac{\beta_1 S}{6} J_1^{yyx} - \frac{\beta_2 S}{3} J_2^{yyx} \right)^{\gamma_2}.$$

Integrando-se em coordenadas esféricas, $d^3 \vec{q} = 4\pi q^2 dq$, obtemos:

$$m \Delta H_c(\tau) = \frac{3\sqrt{2}\zeta(2)}{(2\pi)^2} \frac{[L \pm E + 3(J_1^{yyx} + J_2^{yyx}) - 6(J_2^{yyx} - J_1^{yyx})]}{[3(J_1^{yyx} - J_1^{yyx}) + 6(J_2^{yyx} - J_1^{yyx}) \pm 2E(1 - \frac{1}{45})]^{\gamma_2}} \cdot \frac{\left(\frac{k_B T}{S}\right)^2}{(J_1^{yyx} - 4J_2^{yyx})^{\frac{3}{2}}} + \sigma(T^4) \quad (16)$$

onde colocamos

$$\beta_1 = 6, \quad \beta_2 = 12 \quad \text{e} \quad \zeta(2) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2}.$$

Finalmente podemos escrever :

$$\mu H_c^{\pm}(\tau) = \mu H_{c0}^{\pm} + \mu \Delta H_{c0}^{\pm} + \mu \overset{+}{\Delta} H_c(\tau) \quad (17)$$

onde

$$\mu H_{c0}^{\pm} = 3_{1S} (J_1^{y,x} + J_1^y) + 3_{2S} (J_2^y - J_2^{y,x}) - L (1-2S) \pm 2ES \quad (18a)$$

$$\mu \Delta H_{c0}^{\pm} = \frac{1}{8SN} \cdot \sum_k \left[M_k^{\pm} \left(\frac{\omega_k^{\circ}}{\epsilon_k^{\circ}} - 1 \right) - N_k^{\pm} \frac{\Gamma_k^{\circ}}{\epsilon_k^{\circ}} \right] / \mu H_{c0}^{\pm} \quad (18b)$$

com

$$\begin{aligned} M_k^{\pm} &= 16SL + 12S(J_1^x + J_1^y + 2J_1^y) \cdot (1 - Y_k^1) - 24S \\ &\quad (J_2^x + J_2^y - 2J_2^y) \cdot (1 + Y_k^1) + 6S(J_2^{y,x} - J_1^{x,y}) \cdot \\ &\quad (2 - Y_k^1) + 12(J_2^{x,y} - J_2^{y,x}) \cdot (2 + Y_k^1) \pm 12ES \end{aligned} \quad (18c)$$

$$\begin{aligned} N_k^{\pm} &= 6S(J_1^x - J_1^y) \cdot (1 - 2Y_k^1) - 12S(J_2^x - J_2^y) \cdot (1 + 2Y_k^1) \\ &- 12ES \mp [6S(J_2^x + J_2^y)(1 - Y_k^1) - 24SJ_2^y Y_k^1 - \\ &12S(J_2^x + J_2^y) \cdot (1 + Y_k^1) + 48SJ_2^y Y_k^1 + 8SL] \end{aligned} \quad (18d)$$

$$\begin{aligned} \frac{\omega_k^{\circ}}{\mu H_{c0}^{\pm}} &= 3S(J_1^x + J_1^y) \cdot (1 + Y_k^1) + 6S(J_2^x + J_2^y) \cdot (Y_k^1 - 1) + \\ &3S(J_2^{y,x} - J_1^{x,y}) + 6S(J_2^{x,y} - J_2^{y,x}) \pm 2ES \end{aligned} \quad (18e)$$

$$\frac{\Gamma_k^{\circ}}{\mu H_{c0}^{\pm}} = 3S(J_1^x - J_1^y)Y_k^1 + 6S(J_2^x - J_2^y)Y_k^1 + 2ES \quad (18f)$$

$$\frac{\epsilon_k^{\circ}}{\mu H_{c0}^{\pm}} = \left(\frac{\omega_k^{\circ}}{\mu H_{c0}^{\pm}}^2 - \frac{\Gamma_k^{\circ}}{\mu H_{c0}^{\pm}}^2 \right)^{1/2} \quad (18g)$$

$$\gamma_K = \frac{1}{3} (G_2 \alpha_{Kx} + G_2 \alpha_{Ky} + G_2 \alpha_{Kz}) \quad (18h)$$

$$\gamma'_K = \frac{1}{3} (G_2 \alpha_{Kx} G_2 \alpha_{Ky} + G_2 \alpha_{Kx} G_2 \alpha_{Kz} + G_2 \alpha_{Ky} G_2 \alpha_{Kz}) \quad (18i)$$

$$e \quad \mu \Delta H_c^{\pm}(T) = \frac{3\sqrt{2}\zeta(2)}{4\pi^2} \frac{[L \mp E + 3(J_1^{yx} + J_1^{xz}) - 6(J_2^{yx} - J_2^{xz})]}{[3(J_1^{yx} - J_1^{xz}) + 6(J_2^{xz} - J_2^{yx}) \mp 2E]^{1/2}} \cdot \frac{\left(\frac{k_B T}{3}\right)^2}{(J_1^{yx} - 4J_2^{yx})^{3/2}} \quad (19)$$

Nas expressões acima de $\mu \Delta H_{c0}^{\pm}$ e $\mu \Delta H_c^{\pm}(T)$ apenas termos até ordem T^1 estão sendo considerados; por isso colocamos explicitamente $\zeta = 1$. Listamos também as funções envolvidas em ΔH_{c0}^{\pm} a fim de facilitar um eventual cálculo computacional desta grandeza.

O resultado surpreendente deste cálculo é que a presença das anisotropias ortorrômbicas torna o espectro das ondas de spin linear no vetor de onda nas vizinhanças dos vértices da Z.B.. Como resultado, não obtemos uma dependência $T^{1/2}$ para a fronteira de fase e sim uma dependência quadrática. Veremos adiante, nas aplicações que faremos para alguns materiais, que esse fato é confirmado experimentalmente na região de baixas temperaturas.

A dependência T^2 para a fronteira de fase foi determinada primeiramente por Cieplak (1977) empregando equações de movimento para os operadores de desvio de spin e "Random Phase Aproximation" (RPA) como desacoplamento, no estudo do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nossos resultados são semelhantes aos obtidos por esse autor. Obviamente, o resultado acima é consequência de não desprezarmos os termos não diagonais $\alpha_K \alpha_{-K}$ e $\alpha_K^+ \alpha_{-K}^+$ em χ_2 como fazem Leoni e Natoli. Em nosso caso, próximo dos vértices da Z.B., as

contribuições desses termos são comparáveis às de $\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k^-$ e alteram completamente a dependência da fronteira de fase na temperatura.

Vamos completar nossos cálculos desprezando agora a contribuição das anisotropias ortorrômbicas. Neste caso fazemos

$E = 0$ e $J_{1,2}^\infty = 0$, H_2 torna-se diagonal e necessitamos apenas da função de Green $\langle\langle \alpha_\lambda^- ; \alpha_\lambda^+ \rangle\rangle$. Chamando-se $J_{1,2}^x = J_{1,2}^\infty = J_{1,2}$, a equação (7c) nos dá a seguinte expressão para ϵ_λ^- :

$$\begin{aligned} \epsilon_\lambda^- = \omega_\lambda^- = & \beta_1 s J_1 Y_\lambda - \beta_2 s J_1^Y + \beta_2 s J_2 Y_\lambda^1 - \beta_2 s J_2^Y \\ & + L(1-2s) + \mu H - \frac{1}{4sN} \cdot \sum_{k_1} \left\{ \left[4\beta_1 s J_1 (Y_\lambda^- + Y_1^-) - \right. \right. \\ & \left. \left. - 4\beta_1 s J_1^Y (1 + Y_{1-\lambda}) + 4\beta_2 s J_2 (Y_\lambda^1 + Y_1^1) - 4\beta_2 s J_2^Y (1 + Y_{1-\lambda}^1) - 16sL \right] \right. \\ & \left. \cdot \langle \alpha_1^+ \alpha_1^- \rangle \right\} \end{aligned} \quad (20)$$

Impondo-se que $\epsilon_{\lambda v}^- = 0$, obtemos o campo cri-tico

$$\begin{aligned} \mu H_c(\tau) = & \beta_2 s (J_1 + J_1^Y) + \beta_2 s (J_2^Y - J_2) - L(1-2s) \\ & - \frac{1}{4sN} \cdot \sum_{k_1} \left\{ \left[4\beta_1 s (J_1 + J_1^Y) \cdot (1 - Y_1^-) + 4\beta_2 s \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. (J_2^Y - J_2) \cdot (1 + Y_1^1) + 16sL \right] \cdot \langle \alpha_1^+ \alpha_1^- \rangle \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

As maiores contribuições à soma acima vêm dos pontos próximos aos vértices da Z.B.. Para $T = 0 K$ temos

$$\dot{\epsilon}_\lambda^- = \beta_1 s J_1 (1 + Y_\lambda^-) + \beta_2 s J_2 (Y_\lambda^1 - 1)$$

Com a transformação de variáveis, $\vec{q} = \alpha (\vec{k}_1 - \vec{k}_0)$
onde \vec{k}_0 é um vértice da Z.B., obtemos :

$$\begin{aligned}\overset{\circ}{\epsilon}_{\vec{q}} &= c q^2 + b \left(q_x^4 + q_y^4 + q_z^4 \right) + \\ &\quad \left(q_x^2 q_y^2 + q_x^2 q_z^2 + q_y^2 q_z^2 \right) + \dots \quad (22)\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}a &= \frac{315J_1}{6} - \frac{325J_2}{3}, \\ b &= - \frac{315J_1}{72} + \frac{325J_2}{36}, \\ c &= \frac{325J_2}{12}.\end{aligned} \quad (23)$$

É claro que $a > 0$, quando $J_1 > 4J_2$.

Na região de baixas temperaturas, podemos escrever :

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^- \rangle = \frac{1}{e^{\beta \overset{\circ}{\epsilon}_{\vec{k}} - 1}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \overset{\circ}{\epsilon}_{\vec{k}} n}.$$

Temos então a seguinte expressão para o campo crítico :

$$\mu H_c(\tau) = \beta_1 s (J_1 + J_1^{-\tau}) + \beta_2 s (J_2^{-\tau} - J_2) - L(1-s) -$$

$$\begin{aligned}- \frac{8}{45N} \cdot \frac{N}{8\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int d^3 q \left\{ 4\beta_1 s (J_1 + J_1^{-\tau}) \cdot \left[2 - \frac{q^2}{6} + \frac{1}{72} \cdot (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) \dots \right] + 4\beta_2 s (J_2^{-\tau} - J_2) \cdot \left[2 - \frac{q^2}{3} + \right. \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{36} (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) + \frac{1}{12} (q_x^2 q_y^2 + q_x^2 q_z^2 + q_y^2 q_z^2) + \dots] \\ & + 165L \left\{ \cdot [1 - \rho n b (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) - \rho n c (q_x^2 q_y^2 + \right. \\ & \left. q_x^2 q_z^2 + q_y^2 q_z^2) + \dots] e^{-\rho n a q^2} \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

Na expressão acima estamos considerando as contribuições nas vizinhanças dos oito vértices da Z.B. e expandimos a exponencial a fim de considerar até o termo de segunda ordem na temperatura. Efetuando-se essas integrações, obtemos :

$$\begin{aligned} \mu H_c(T) &= \beta_1 s (J_1 + J_1^3) + \beta_2 s (J_2^3 - J_2) - L (1 - 2s) \\ &- \frac{\Gamma(3/2) \zeta(3/2)}{2\pi^2} \cdot [\beta_1 (J_1 + J_1^3) + \beta_2 (J_2^3 - J_2) + 2L] . \\ &\cdot \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{3/2} - \frac{\Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{4\pi^2} \cdot \left\{ \frac{1}{6a} \cdot \left(\frac{\beta_1 s J_1}{4} - \beta_2 s J_2 \right) \cdot \right. \\ &\cdot [\beta_1 (J_1 + J_1^3) + \beta_2 (J_2^3 - J_2) + 2L] - \left[\frac{\beta_2}{6} (J_1 + J_1^3) \right. \\ &\left. + \frac{\beta_2}{3} (J_2^3 - J_2) \right] \left\{ \cdot \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{5/2} - \sigma (T^{5/2}) \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

Finalmente, se desprezarmos a interação entre segundos vizinhos , obtemos :

$$\begin{aligned} \mu H_c(T) &= \beta s (J + J^3) - L (1 - 2s) - \frac{3 \frac{3}{2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2)}{2\pi^2} . \\ & [\beta (J + J^3) + 2L] \cdot \Theta^{3/2} - \frac{3 \frac{5}{2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{48\pi^2} . \end{aligned}$$

$$[\gamma (J + J^*) + 6L] \cdot e^{S/2} - \sigma (e^{S/2}) \quad (26)$$

onde

$$\Theta = \frac{2k_B T}{JSJ}$$

Essa última expressão concorda com o resultado de Feder e Pytte (1968), obtido através do método das equações de movimento para os operadores de desvio de spin e desacoplamento RPA, embora esses autores considerem apenas o termo $T^{3/2}$. Se colocamos na equação anterior $J = J^*$ reproduzimos o resultado de Anderson e Callen (1964), obtido com o emprego do método das funções de Green aplicado aos operadores de spin no espaço direto e desacoplamento CD ("Callen Decoupling"). No termo dependente da temperatura há uma pequena discrepância em relação ao termo que depende de L , pois no cálculo de Anderson e Callen, ele aparece multiplicado pelo fator $(1-2S)$. Entretanto, essa já é uma correção de ordem S^{-2} e estamos considerando apenas termos até ordem S^{-1} na dependência com a temperatura. Obviamente, essa correção obtida por esses autores é devida à forma utilizada para desacoplar as equações de movimento: teorema de Wick e um desacoplamento heurístico proposto por Callen (o desacoplamento CD). Entretanto, Balucani e colaboradores (1979) mostraram que essa correção no termo dependente de L é facilmente obtida através de um cálculo perturbativo que leva em conta as contribuições dos termos até ordem S^{-2} no espectro de energia dos magnons. Portanto, considerando apenas os termos até ordem S^{-1} , nossa expressão para o campo crítico é idêntica à obtida por Anderson e Callen.

Se na última expressão temos ainda $L = 0$, reproduzimos o cálculo pioneiro de Falk (1964) que emprega um esquema variacional no tratamento desse problema.

Lembramos ainda que o sinal do termo $T^{5/2}$ depende da rede particular considerada, como também das magnitudes dos parâmetros da Hamiltoniana; por exemplo, numa rede cúbica simples, J_1 e J_2 isotrópicos e $L = 0$, a condição para que este termo seja negativo é que $J_1 > 16J_2$. Em geral, este fato não causa muitos problemas, pois o termo $T^{5/2}$ é sempre negativo e a contribuição do termo seguinte $T^{7/2}$ é desprezível na região de baixas temperaturas, isto é, para $T \ll T_N$, onde T_N é a temperatura de Néel.

Agora vamos tratar a mesma Hamiltoniana considerada anteriormente através de dois métodos diferentes : método das equações de movimento para os operadores de desvio de spin, empregado, por exemplo, por Feder e Pytte (1968) e Cieplak (1977), e método variacional, utilizado por Valatin e Butler (1958) no estudo de problemas de supercondutividade e posteriormente por Falk (1964) na análise dos sistemas antiferromagnéticos na fase "spin-flop". Gitahy (1979) aplicou o esquema variacional na determinação da magnetização espontânea em função da temperatura de um ferromagneto anisotrópico e seus resultados concordam com a expansão até ordem 5⁻¹ obtida com o método perturbativo empregado também por Oguchi (1960). Veremos que os resultados que obtemos com esses dois métodos, aplicados à fase paramagnética de um antiferromagneto anisotrópico, coincidem com o tratamento realizado na secção anterior. Não vamos aqui considerar em detalhes todas as passagens realizadas anteriormente, uma vez que elas são muito semelhantes.

B - MÉTODO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO PARA OS OPERADORES DE DESVIO DE SPIN.

A partir da hamiltoniana, expressa em termos dos operadores de criação e destruição de bosons \hat{a}_k^\dagger e \hat{a}_k , equações (3), escrevemos as seguintes equações de movimento na representação de Heisenberg :

$$i \frac{\partial \alpha_{\vec{k}}}{\partial t} = [\alpha_{\vec{k}}, \chi] \quad (27a)$$

$$e \quad i \frac{\partial \alpha_{-\vec{k}}^+}{\partial t} = [\alpha_{-\vec{k}}^+, \chi] \quad (27b)$$

Estamos colocando $\hbar = 1$, pois esse fator desaparece em nossos cálculos. Apenas estas duas equações são suficientes para se determinar a fronteira de fase.

Considerando que $[\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}'}] = 0$ e $[\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}'}^+] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$, podemos escrever o lado direito dessas equações como uma soma de termos que contém um operador e produtos de três operadores de criação e destruição de bosons. Os termos com produtos de três operadores são linearizados pela aplicação do desacoplamento RPA e o sistema de equações (27) torna-se linear. Na introdução deste trabalho nós exemplificamos esse tipo de procedimento. Os valores médios $\langle \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} \rangle$, $\langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \rangle$ e $\langle \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ \rangle$ que surgem devido ao processo de linearização das equações anteriores são tomados em relação à χ_2 .

Após realizadas todas essas operações, obtemos o novo sistema de equações já linearizado,

$$i \frac{\partial \alpha_{\vec{k}}}{\partial t} = \omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} + F_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \quad (28a)$$

$$i \frac{\partial \alpha_{-\vec{k}}^+}{\partial t} = -F_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^+ \quad (28b)$$

onde

$$\begin{aligned} \omega_{\vec{k}} &= 2\beta_1 s J_1^b F_{\vec{k}} - \beta_1 s J_1^r + 2\beta_2 s J_2^b F_{\vec{k}}^1 - \beta_2 s J_2^r + L(1-s) \\ &+ \mu H - \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1} \left\{ [4\beta_1 s J_1^a (F_{\vec{k}} + 2\delta_1) + 4\beta_2 s J_2^a (F_{\vec{k}}^1 + 2\delta_1)] \right. \end{aligned}$$

$$+ [2ES] \cdot \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle + [8\beta_1 S J_1^b (Y_K + Y_1) - 4\beta_1 S J_1^y] \\ (1 + Y_{1-K}) + 8\beta_2 S J_2^b (Y_K^1 + Y_1^1) - 4\beta_2 S J_2^y (1 + Y_{1-K}^1) - 16S \cdot L] \\ \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle \quad \} \quad (29a)$$

$$\Gamma_K = 2\beta_1 S J_1^a Y_K + 2\beta_2 S J_2^a Y_K^1 + 2ES \{ - \frac{1}{4SN} \sum_{K_1} \{ [4\beta_1 S J_1^a (Y_1 + Y_K) + 4\beta_2 S J_2^a (Y_1^1 + Y_K^1) + 12ES] \cdot \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle + [4\beta_1 S J_1^b (Y_1 + Y_K) - 4\beta_1 S J_1^y Y_{1-K} + 4\beta_2 S J_2^b (Y_1^1 + Y_K^1) - 4\beta_2 S J_2^y Y_{1-K}^1 - 8S \cdot L] \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle \} \} \quad (29b)$$

As soluções do sistema de equações (28) são da forma :

$$\alpha_K^+ (+) = \alpha_K^+(0) e^{-i\varepsilon_K t}, \quad \alpha_K^- (+) = \alpha_K^-(0) e^{-i\varepsilon_K t}.$$

A condição para que elas existam fornece o espectro de energia dos magnons,

$$\varepsilon_K^2 = \omega_K^2 - \Gamma_K^2 \quad (30)$$

Os valores médios nas expressões de ω_K e Γ_K são calculados em relação à χ_2 , que é um sistema de osciladores não interagentes. Entretanto, como χ_2 não é diagonal, é necessário diagonalizá-la. O processo de diagonalização é realizado no apêndice A deste trabalho, assim como os valores médios $\langle \alpha_K^\dagger \alpha_K \rangle$ e $\langle \alpha_K^- \alpha_K^- \rangle$ são ali calculados. Os resultados que obtemos são :

$$\langle \alpha_K^\dagger \alpha_K \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\omega_K^0}{\varepsilon_K^0} - 1 \right) + \frac{\omega_K^0}{\varepsilon_K^0} \cdot m_K \quad (31a)$$

$$\langle \alpha_K^- \alpha_K^- \rangle = - \frac{\Gamma_K^0}{2\varepsilon_K^0} - \frac{\Gamma_K^0}{\varepsilon_K^0} \cdot m_K \quad (31b)$$

onde agora, $\langle \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} \alpha_{\vec{k}} \rangle$ e $\langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} \rangle$ são tomados em relação à diagonal, e $n_{\vec{k}}$ é o número médio de ocupação dos bosons,

$$n_{\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\vec{k}}^{\circ} - 1}}, \quad \beta = (k_B T)^{-1},$$

com

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{\vec{k}} &= 2g_1 s J_1^b Y_{\vec{k}} = g_1 s J_1^b + 2g_2 s J_2^b Y_{\vec{k}}^1 - g_2 s J_2^b + \\ &L(1-2s) + \mu H \end{aligned} \quad (32a)$$

$$\dot{F}_{\vec{k}} = 2g_1 s J_1^a Y_{\vec{k}} + 2g_2 s J_2^a Y_{\vec{k}}^1 + 2Es \{ \quad (32b)$$

O campo crítico é determinado quando $\epsilon_{\vec{k}_c} = 0$, onde \vec{k}_c , como vimos anteriormente, é vértice da primeira Z.B.. Nestes pontos, $Y_{\vec{k}_c} = \pm 1$ e $Y_{\vec{k}_c}^1 = \pm 1$. Desta forma temos,

$$\mu H_c^{\pm}(\tau) = \mu H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) \quad (33)$$

onde

$$\begin{aligned} \mu H_{c0}^{\pm} &= g_1 s (2J_1^b + J_1^a) - g_2 s (2J_2^b - J_2^a) - L(1-2s) \\ &\pm [= 2g_1 s J_1^a + 2g_2 s J_2^a + 2Es \{] \end{aligned} \quad (34a)$$

$$\mu \Delta H_{c0}^{\pm} = \frac{1}{8SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \left(\frac{\dot{\omega}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^{\circ}} - 1 \right) - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \frac{\dot{F}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^{\circ}} \right] / \mu H_{c0}^{\pm} \quad (34b)$$

$$\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) = \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{\omega}_{\vec{k}_1}^1 - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \dot{F}_{\vec{k}_1}^1 \right] \cdot \frac{n_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^{\circ}} / \mu H_{c0}^{\pm} \quad (34c)$$

O sinal superior é escolhido se

$$g_1 s (J_1^b - J_1^a) \neq g_2 s (J_2^a - J_2^b) < 4Es \{$$

e o inferior se o sinal da desigualdade for invertido. Todas as funções envolvidas nestas somas são dadas pelas equações (14).

A expressão acima para o campo crítico é, portanto, idêntica à determinada na secção anterior. O cálculo explícito de $\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau)$, processa-se de forma inteiramente análoga ao anterior, desenvolvido a partir das equações (14). As expressões finais para μH_{c0}^{\pm} , a correção do ponto zero $\mu \Delta H_{c0}^{\pm}$, e a dependência na temperatura $\mu \Delta H_c^{\pm}(\tau)$ são dadas pelas equações (18) e (19).

Na ausência de anisotropias ortorrômbicas, $E = 0$ e $J_{1,2}^{\alpha} = 0$, apenas a equação de movimento $i \frac{\partial \alpha_k^z}{\partial t} = [\alpha_k^z, H]$ é suficiente, já que H_2 é diagonal. A condição $\varepsilon_{k_0}^- = 0$ fornece agora o resultado

$$\begin{aligned} \mu H_c(\tau) &= \beta_1 s(J_1 + J_1^3) + \beta_2 s(J_2^3 - J_2) - L(1 - 2s) - \frac{1}{4sN} \sum_{k_1} [\\ &\quad 4\beta_1 s(J_1 + J_1^3) \cdot (1 - Y_{k_1}) + 4\beta_2 s(J_2^3 - J_2) \cdot (1 + Y_{k_1}^1) + 16sL] \langle \alpha_1^z \alpha_2^z \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

Essa expressão é idêntica à equação (21), e o cálculo da soma acima segue as mesmas linhas do anterior a partir da equação (22). A expressão final para o campo crítico em função da temperatura, na transição "spin-flop" - paramagnética é a equação (25).

Obviamente, não é surpreendente que os dois métodos empregados na obtenção da fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética, dêem idênticos resultados. No formalismo desenvolvido na obtenção das equações de movimento para as funções de Green (Apêndice B) faz-se uso explícito das equações de movimento para os operadores na representação de Heisenberg. A vantagem que temos usando o método das funções de Green é que não precisamos diagonalizar explicitamente a Hamiltoniana a fim de obter valores médios, pois estes surgem naturalmente do próprio formalismo empregado.

C - TRATAMENTO VARIACIONAL

A fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética de um antiferromagneto isotrópico, em baixas temperaturas, foi determinada pela primeira vez por Falk, através de uma análise variacional na fase "spin-flop". Recentemente, estendemos essa análise à fase paramagnética (Figueiredo, Gitahy e Salinas, 1980) considerando agora um antiferromagneto anisotrópico. Em nosso artigo, consideramos apenas interação de intercâmbio entre primeiros vizinhos; entretanto, como nos casos anteriores, incluímos aqui também a interação de intercâmbio entre segundos vizinhos. Uma análise detalhada do esquema variacional aqui empregado pode ser encontrada em Falk (1962) e em Gitahy (1979).

Nosso ponto de partida aqui é a Hamiltoniana dada pelas equações (3), escrita em termos dos operadores de criação e destruição de bosons no espaço \vec{k} . A idéia básica neste método é determinar um limite superior para a energia livre do sistema; por isso é conveniente aplicar a forma fraca do teorema variacional de Peierls (Falk, 1963), conhecida na literatura como desigualdade de Bogoliubov.

Escrevendo-se,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_2^D + (\mathcal{H} - \mathcal{H}_2^D) \quad (36)$$

obtemos a seguinte desigualdade de Bogoliubov,

$$F(\mathcal{H}) \leq F'(\mathcal{H}_2^D) + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_2^D \rangle_{\mathcal{H}_2^D} \quad (36)$$

ou $F(\mathcal{H}) \leq \langle \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{H}_2^D} - T S(\mathcal{H}_2^D) \quad (57)$

onde \mathcal{H}_2^D é uma Hamiltoniana tentativa escolhida convenientemente, $F(\mathcal{H})$ e $F'(\mathcal{H}_2^D)$ são as energias livres calculadas respectivamente.

mente para \mathcal{H} e \mathcal{H}_2^D ; $S(\mathcal{H}_2^D)$ é a entropia tomando-se um sistema governado pela Hamiltoniana \mathcal{H}_2^D .

A Hamiltoniana tentativa \mathcal{H}_2^D é escolhida de maneira que seja diagonal, ou seja,

$$\mathcal{H}_2^D = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \quad (38)$$

Não podemos simplesmente aplicar esse esquema à nossa Hamiltoniana \mathcal{H}_2 , dada pela equação (3c), pois esta não é diagonal. Entretanto, ela é facilmente diagonalizada com as seguintes transformações:

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}} &= m_{\vec{k}} c_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}^\dagger \\ a_{\vec{k}'}^\dagger &= m_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'}^\dagger + v_{\vec{k}'} c_{-\vec{k}'} \end{aligned} \quad (39)$$

Para que a transformação seja canônica, isto é,

$$[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}, \quad [c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

é necessário que $m_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 = \pm 1$ onde $m_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ são reais e pares em \vec{k} .

Neste tratamento, $\varepsilon_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$ são parâmetros variacionais, em relação aos quais o lado direito da inequação (37) deve ser minimizado. Calculando-se a entropia $S(\mathcal{H}_2^D)$, podemos reescrever mais explicitamente a desigualdade (37),

$$\begin{aligned} F \leq & \langle \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{H}_2^D} + \frac{1}{\beta} \cdot \sum_{\vec{k}} \ln (1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{k}}}) \\ & - \sum_{\vec{k}} \frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} - 1} \end{aligned} \quad (40)$$

Resta-nos então o cálculo do valor médio de \mathcal{H} no ensemble definido por \mathcal{H}_2^D .

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{H}_2^D} = \mathcal{H}_0 + \langle \mathcal{H}_2 \rangle_{\mathcal{H}_2^D} + \langle \mathcal{H}_4 \rangle_{\mathcal{H}_2^D} \quad (41)$$

Um estado qualquer de $\chi_2^D = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}$ pode ser escrito na forma :

$$|m\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_k\rangle \dots$$

onde os $m_{\vec{k}}$, para cada valor de \vec{k} , formam um conjunto orthonormal completo,

$$m_{\vec{k}} \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

Além disso,

$$\begin{aligned} c_{\vec{k}}^\dagger |m\rangle &= (\gamma_{\vec{k}} + 1)^{\frac{m}{2}} |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_{\vec{k}}+1\rangle \dots \\ c_{\vec{k}} |m\rangle &= \gamma_{\vec{k}}^{\frac{m}{2}} |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_{\vec{k}}-1\rangle \dots \end{aligned} \quad (42)$$

$$c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} |m\rangle = m_{\vec{k}} |m\rangle$$

$$\langle m_{\vec{k}} | m_{\vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$$

Logo os únicos valores médios que contribuem em (41) são :

$$\langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle_{\chi_2^D} = (1 + m_{\vec{k}}) v_{\vec{k}}^2 + (1 + v_{\vec{k}}^2) m_{\vec{k}} \quad (43a)$$

$$\langle a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} \rangle_{\chi_2^D} = \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}}^\dagger \rangle_{\chi_2^D} = 2 m_{\vec{k}} v_{\vec{k}} m_{\vec{k}} + m_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \quad (43b)$$

Quando calculamos $\langle \chi_4 \rangle_{\chi_2^D}$ aparecem valores médios sobre quatro operadores; nós os separamos em produtos de dois valores médios de acordo com o teorema de Wick. Exemplificando para um valor médio típico temos :

$$\langle a_{1+2+3}^\dagger a_1 a_2 a_3 \rangle = \langle a_{1+2+3}^\dagger a_1 \rangle \cdot \langle a_2 a_3 \rangle + \langle a_{1+2+3}^\dagger a_2 \rangle \cdot \langle a_1 a_3 \rangle.$$

$$\langle a_1 a_3 \rangle + \langle a_{1+2+3}^\dagger a_3 \rangle \cdot \langle a_1 a_2 \rangle$$

Obviamente, todos esses valores médios são calculados em relação à χ_2^D e além disso, devemos considerar apenas as possibilidades dadas pelas equações (43).

Definindo-se as novas variáveis :

$$A = \sum_k h_{\bar{k}} \quad , \quad B = \sum_k Y_{\bar{k}} h_{\bar{k}} \quad , \quad B' = \sum_k Y_{\bar{k}}^1 h_{\bar{k}} \quad (44)$$

$$C = \sum_k X_{\bar{k}} \quad , \quad D = \sum_k Y_{\bar{k}} X_{\bar{k}} \quad , \quad D' = \sum_k Y_{\bar{k}}^1 X_{\bar{k}}$$

onde

$$h_{\bar{k}} = \langle \hat{a}_{\bar{k}}^* a_{\bar{k}} \rangle_{\chi_2^D} \quad \text{e} \quad X_{\bar{k}} = \langle a_{\bar{k}}^* a_{\bar{k}} \rangle_{\chi_2^D} \quad (45)$$

obtemos a seguinte expressão para $\langle \chi \rangle_{\chi_2^D}$:

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle_{\chi_2^D} &= \chi_0 + 2\beta_1 s J_1^{\alpha} D + 2\beta_2 s J_2^{\alpha} D' + \\ &+ 2s^2 E C + 2\beta_1 s J_1^{\beta} B + 2\beta_2 s J_2^{\beta} B' + [\mu H + \\ &+ L(1-2s) - \beta_1 s J_1^{\gamma} - \beta_2 s J_2^{\gamma}] A - \frac{1}{4sN} [\\ &+ 4\beta_1 s J_1^{\alpha} (-2AD + BC) + 4\beta_2 s J_2^{\alpha} (2AD' + \\ &+ B'C) + 4\beta_1 s J_1^{\beta} (2AB + CD) + 4\beta_2 s J_2^{\beta} (\\ &+ 2AB' + CD') - 2\beta_1 s J_1^{\gamma} (A^2 + B^2 + D^2) - \\ &- 2\beta_2 s J_2^{\gamma} (A^2 + B'^2 + D'^2) - 4sL (2A^2 + C^2) + \\ &+ 12EsAC] \end{aligned} \quad (46)$$

Minimizando o lado direito da equação (46), em relação a $\epsilon_{\vec{k}}$ e $v_{\vec{k}}$, obtemos após alguma manipulação algébrica,

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}} v_{\vec{k}} &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}}} , \\ v_{\vec{k}}^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}}} - 1 \right) , \\ \epsilon_{\vec{k}}^2 &= \xi_{\vec{k}}^2 - \Delta_{\vec{k}}^2 . \end{aligned} \quad (47)$$

onde

$$\xi_{\vec{k}} = \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial A} + \gamma_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial B} + \gamma_{\vec{k}}^1 \cdot \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial B^1} \quad (48a)$$

$$\Delta_{\vec{k}} = \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial C} + \gamma_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial D} + \gamma_{\vec{k}}^1 \cdot \frac{\partial \langle X \rangle \chi_2^D}{\partial D^1} \quad (48b)$$

Determinado o espectro $\epsilon_{\vec{k}}$, o campo crítico na transição paramagnética - "spin-flop" é calculado de maneira idêntica à realizada na secção A deste capítulo.

Nos vértices da primeira Z.B., a energia $\epsilon_{\vec{k}}$ atinge o seu valor mínimo; a instabilidade na fase paramagnética ocorre quando $\epsilon_{\vec{k}_0} = 0$, onde \vec{k}_0 é um vértice da Z.B. .

Obtemos então a seguinte expressão para o campo crítico :

$$\mu H_c^{\pm}(\tau) = 2\beta_1 s J_1^b + \beta_1 s J_1 \gamma_- - 2\beta_2 s J_2^b + \beta_2 s J_2 \gamma_-$$

$$L(1-2s) \pm (2s\{E - 2\beta_1 s J_1^a + 2\beta_2 s J_2^a\})$$

$$- \frac{1}{Ns} \cdot \left\{ [2\beta_1 s J_1^b + \beta_1 s J_1 \gamma_- - 2\beta_2 s J_2^b + \beta_2 s J_2 \gamma_-] \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + j_2 s J_2^3 + 4 s L \pm (3 E s - 2 j_1 s J_1^\infty + 2 j_2 s J_2^\infty)] \cdot A \\
 & - (2 j_1 s J_1^b + j_1 s J_1^3 \mp j_1 s J_1^\infty) \cdot B - (2 j_2 s J_2^b \\
 & - j_2 s J_2^3 \pm j_2 s J_2^\infty) \cdot B' + [j_1 s J_1^\infty - j_2 s J_2^\infty - \\
 & 3 E s \pm (-j_1 s J_1^b + j_2 s J_2^b - 2 s L)] \cdot C + \\
 & [- 2 j_1 s J_1^\infty \pm (j_1 s J_1^b + j_1 s J_1^3)] \cdot D + \\
 & [- 2 j_2 s J_2^\infty \pm (j_2 s J_2^b - j_2 s J_2^3)] \cdot D' \quad (49)
 \end{aligned}$$

Levando-se em conta as equações (47), os valores médios das equações (43) tornam-se :

$$\langle a_{\bar{k}}^+ a_{\bar{k}}^- \rangle_{\mathcal{M}_2} = h_{\bar{k}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_{\bar{k}}}{\epsilon_{\bar{k}}} - 1 \right) + \frac{\epsilon_{\bar{k}}}{\epsilon_{\bar{k}}} m_{\bar{k}} \quad (50a)$$

$$\langle a_{\bar{k}}^- a_{\bar{k}}^+ \rangle_{\mathcal{M}_2} = x_{\bar{k}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta_{\bar{k}}}{\epsilon_{\bar{k}}} - \frac{\Delta_{\bar{k}}}{\epsilon_{\bar{k}}} m_{\bar{k}} \quad (50b)$$

Considerando-se as definições de A , B , etc.. da das pelas equações (44) e os valores médios acima calculados, obtemos a seguinte expressão para o campo crítico :

$$\mu H_c^\pm(\tau) = \mu H_{c0}^\pm - \mu \Delta H_{c0}^\pm - \mu \Delta H_c^\pm(\tau) \quad (51)$$

onde

$$\mu H_{c0}^\pm = j_1 s (2 J_1^b + J_1^3) - j_2 s (J_2^b - J_2^3) -$$

$$L(1-2S) \pm (-2\beta_1 S J_1^\alpha + 2\beta_2 S J_2^\alpha + 2S \{E\}) \quad (52a)$$

$$\mu \Delta H_{co}^{\pm} = \frac{1}{8SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \cdot \left(\frac{\hat{\epsilon}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} - 1 \right) - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \frac{\hat{\Delta}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right] / \mu H_{co}^{\pm} \quad (52b)$$

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}_1}^{\pm} &= 16SL + 4\beta_1 S (2J_1^b + J_1^d) \cdot (1 - \gamma_{\vec{k}_1}') - \\ &4\beta_2 S (2J_2^b - J_2^d) \cdot (1 + \gamma_{\vec{k}_1}') \mp [4\beta_1 S J_1^\alpha \\ &(2 - \gamma_{\vec{k}_1}') - 4\beta_2 S J_2^\alpha (2 + \gamma_{\vec{k}_1}') - 12ES] \end{aligned} \quad (52c)$$

$$\begin{aligned} N_{\vec{k}_1}^{\pm} &= 4\beta_1 S J_1^\alpha (1 - 2\gamma_{\vec{k}_1}') - 4\beta_2 S J_2^\alpha (1 + 2\gamma_{\vec{k}_1}') - \\ &12ES \mp [4\beta_1 S J_1^b (1 - \gamma_{\vec{k}_1}') - 4\beta_2 S J_2^d \gamma_{\vec{k}_1}' \\ &+ 4\beta_2 S J_2^b \gamma_{\vec{k}_1}' - 4\beta_1 S J_1^d (1 + \gamma_{\vec{k}_1}') + 8SL] \end{aligned} \quad (52d)$$

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_{\vec{k}_1}^0 &= 2\beta_1 S J_1^b \gamma_{\vec{k}_1}' - \beta_2 S J_2^d + 2\beta_2 S J_2^b \gamma_{\vec{k}_1}' - \beta_1 S J_1^d \\ &+ L(1-2S) + \mu H_{co}^{\pm} \end{aligned} \quad (52e)$$

$$\hat{\Delta}_{\vec{k}_1} = 2\beta_1 S J_1^\alpha \gamma_{\vec{k}_1}' + 2\beta_2 S J_2^\alpha \gamma_{\vec{k}_1}' + 2S \{E\} \quad (52f)$$

$$\hat{\epsilon}_{\vec{k}_1}^2 = \hat{\epsilon}_{\vec{k}_1}^0 - \hat{\Delta}_{\vec{k}_1}^2 \quad (52g)$$

$$e \quad \mu \Delta H_c(\tau) = \frac{1}{4SN} \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^{\pm} \hat{\epsilon}_{\vec{k}_1}^0 - N_{\vec{k}_1}^{\pm} \hat{\Delta}_{\vec{k}_1}^2 \right] \cdot \frac{M_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} / \mu H_{co}^{\pm} \quad (52h)$$

Notamos então que esta expressão para o campo crítico é análoga à obtida na secção anterior A (veja as equações (13)). O cálculo explícito de $\mu \Delta H_c(\tau)$ já foi realizado, e é dado pela equação (19).

Na ausência de anisotropias ortorrômbicas, $E = 0$ e $J_{1,2}^\alpha = 0$, o tratamento variacional torna-se muito mais simples, pois neste caso χ_2 já é diagonal. Desta forma, apenas um parâme-

tro variacional é suficiente para minimizar a energia livre; neste caso, ϵ_k é o parâmetro variacional considerado. A expressão que se obtém para o campo crítico é idêntica à dada pela equação (25).

Concluimos, portanto, que o tratamento variacional pode ser facilmente aplicado à região paramagnética, e com isso o cálculo, mesmo envolvendo anisotropias ortorrômbicas, torna-se bastante simples. A aplicação deste método à fase "spin-flop" já não é tão simples, pois o número de parâmetros variacionais aumenta. Falk (1964) mesmo considerando um antiferromagneto isotrópico, utiliza três parâmetros variacionais na determinação da fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética. Considerando-se um antiferromagneto com anisotropias uniaxiais de íon único e de intercâmbio, na fase "spin-flop", obtivemos, através de um cálculo variacional semelhante ao de Falk, a mesma expressão para a fronteira de fase que a determinada na fase paramagnética.

D- CAMPO MAGNÉTICO PERPENDICULAR AO EIXO FÁCIL

Quando o campo magnético externo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, o antiferromagneto apresenta apenas as fases "spin-flop" e paramagnética. Vamos considerar a mesma Hamiltoniana dada pela equação (1), sendo que agora o campo magnético é aplicado na direção x , que é perpendicular ao eixo fácil β . Temos então,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{(\alpha, \beta)} [J_1^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_1^y S_\alpha^y S_\beta^y + J_1^z S_\alpha^z S_\beta^z] + \\ & \sum_{(\alpha, \delta)} [J_2^x S_\alpha^x S_\delta^x + J_2^y S_\alpha^y S_\delta^y + J_2^z S_\alpha^z S_\delta^z] + \\ & L \sum_{\alpha} (S_\alpha^z)^2 + E \sum_{\alpha} [(S_\alpha^x)^2 - (S_\alpha^y)^2] - \mu H \sum_{\alpha} S_\alpha^x \end{aligned} \quad (53)$$

Na fase paramagnética, a direção x é o eixo de quantização apropriado para as excitações de Holstein-Primakoff. Por isso vamos introduzir os operadores :

$$\begin{aligned} S_{\alpha}^+ &= S_{\alpha}^y + i S_{\alpha}^z \\ \text{e} \quad S_{\alpha}^- &= S_{\alpha}^y - i S_{\alpha}^z \end{aligned}$$

Levando-se em (53) temos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{(\alpha, \beta)} [J_1^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_1^z (S_{\alpha}^+ S_{\beta}^+ + S_{\alpha}^- S_{\beta}^-)] + \\ & J_1^z (S_{\alpha}^+ S_{\beta}^- + S_{\alpha}^- S_{\beta}^+)] + \sum_{(\alpha, \delta)} [J_2^x S_\alpha^x S_\delta^x + \\ & J_2^z (S_{\alpha}^+ S_{\delta}^+ + S_{\alpha}^- S_{\delta}^-)] + J_2^z (S_{\alpha}^+ S_{\delta}^- + S_{\alpha}^- S_{\delta}^+)] \end{aligned}$$

$$-\frac{L}{4} \sum_{\alpha} \left(S_{\alpha}^{+2} + S_{\alpha}^{-2} - S_{\alpha}^{+}S_{\alpha}^{-} - S_{\alpha}^{-}S_{\alpha}^{+} \right) + E \sum_{\alpha} \left[(S_{\alpha}^x)^2 - \frac{1}{4} (S_{\alpha}^{+2} + S_{\alpha}^{-2} + S_{\alpha}^{+}S_{\alpha}^{-} + S_{\alpha}^{-}S_{\alpha}^{+}) \right] - \mu H \sum_{\alpha} S_{\alpha}^x \quad (54)$$

onde

$$J_{1,2}^{\alpha,b} = \frac{1}{4} (J_{1,2}^{\gamma} \mp J_{1,2}^{\beta})$$

Introduzindo-se as transformações de H - P :

$$\begin{aligned} S_{\alpha}^x &= S - a_{\alpha}^{+} a_{\alpha}^{-} \\ S_{\alpha}^{+} &= (2S)^{1/2} f_{\alpha}(s) a_{\alpha}^{-} \\ S_{\alpha}^{-} &= (2S)^{1/2} a_{\alpha}^{+} f_{\alpha}(s) \end{aligned} \quad (55)$$

onde

$$f_{\alpha}(s) = \left(1 - \frac{a_{\alpha}^{+} a_{\alpha}^{-}}{2s} \right)^{1/2}$$

Como pretendemos determinar a fronteira de fase paramagnética "spin-flop" apenas para baixas temperaturas, então $\frac{a_{\alpha}^{+} a_{\alpha}^{-}}{2s} \ll 1$.

Expandindo-se $f_{\alpha}(s)$ obtemos :

$$f_{\alpha}(s) = 1 - \frac{\rho}{4s} m_{\alpha}, \quad m_{\alpha} = a_{\alpha}^{+} a_{\alpha}^{-}$$

com

$$\rho = 1 + \frac{1}{8s} + \dots$$

Com a transformada de Fourier dos operadores a_{α}^{+} e a_{α}^{-} ,

$$a_{\alpha} = \tilde{N}^{-1/2} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{e} \quad a_{\alpha}^{+} = \tilde{N}^{-1/2} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{+} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$$

obtemos a seguinte expressão para a Hamiltoniana :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4 \quad (56)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} N \beta_1 S^2 J_1^x + \frac{1}{2} N \beta_2 S^2 J_2^x + \frac{1}{2} NS(L - E) +$$

$$NS^2 E - \mu H NS \quad (57a)$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[-s_{j_1} J_1^x + 2s_{j_1} J_1^b \gamma_{\vec{k}} - s_{j_2} J_2^x + 2s_{j_2} J_2^b \gamma'_{\vec{k}} + L(s - \frac{1}{2}) - 3(s - \frac{1}{2})E + \mu H \right] a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- + \left[s_{j_1} J_1^a \gamma_{\vec{k}} + s_{j_2} J_2^a \gamma'_{\vec{k}} + \frac{1}{2}(s - \frac{1}{4})(L+E) \right] \cdot (a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^- + a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^-) \right\} \quad (57b)$$

$$\mathcal{H}_4 = -\frac{1}{2NS} \cdot \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left\{ \left[s_{j_1} J_1^b (\gamma_1 + \gamma_{1+2-3}) - s_{j_1} J_1^x \gamma_{1-3}^1 + s_{j_2} J_2^b (\gamma_2^1 + \gamma_{1+2-3}^1) - s_{j_2} J_2^x \gamma_{1-3}^1 + sL - 3sE \right] a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3}^- a_{1+2-3}^- + \left[s_{j_1} J_1^a \gamma_{1-2-3}^1 + s_{j_2} J_2^a \gamma_{1-2-3}^1 - \frac{1}{2}s(L+E) \right] a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3}^- a_{1+2+3}^- + [j_1 s J_1^a \gamma_1 + j_2 s J_2^a \gamma_2^1 - \frac{1}{2}s(L+E)] a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_3}^- a_{1+2+3}^- \right\} \quad (57c)$$

Consideramos termos até ordem $1/s$, isto é, colocamos $\rho \approx 1$, e além disso, definimos os seguintes fatores de estrutura :

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{j_1} \sum_{\vec{s}} \hat{\vec{e}}^{i\vec{k} \cdot \vec{s}} \quad (\text{primeiros vizinhos})$$

$$\text{e} \quad \gamma_{\vec{k}}^1 = \frac{1}{j_2} \cdot \sum_{\vec{s}'} \hat{\vec{e}}^{i\vec{k} \cdot \vec{s}'} \quad (\text{segundos vizinhos})$$

Inicialmente escrevemos as equações de movimento para as funções de Green, $\langle\langle a_{\vec{\lambda}}^-; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon}$ e $\langle\langle a_{-\vec{\lambda}}^+; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon}$, ou seja,

$$\langle\langle a_{\vec{\lambda}}^-; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{1}{2\pi} \cdot \langle [a_{\vec{\lambda}}^-, a_{\vec{\lambda}'}^+] \rangle + \langle\langle [a_{\vec{\lambda}}^-, \mathcal{H}] ; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon}$$

$$\text{e} \quad \langle\langle a_{-\vec{\lambda}}^+; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{1}{2\pi} \cdot \langle [a_{-\vec{\lambda}}^+, a_{\vec{\lambda}'}^+] \rangle + \langle\langle [a_{-\vec{\lambda}}^+, \mathcal{H}] ; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon}$$

Com a expressão de \mathcal{H} , dadas pelas equações (56) e (57), o sistema de equações acima depende de funções de Green de ordem superior. O desacoplamento é obtido pela aplicação do teorema de Wick, conforme vimos anteriormente. Após alguma manipulação algébrica, determinamos as seguintes soluções para o sistema de e-

equações da página anterior :

$$\langle\langle \alpha_{\lambda}^{\pm}; \alpha_{\lambda'}^{\pm} \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{S_{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi} \cdot \frac{\epsilon + \omega_{\lambda}^{\pm}}{\epsilon^2 - \epsilon_{\lambda}^{2\pm}} \quad (58a)$$

$$\langle\langle \alpha_{\lambda}^{\pm}; \alpha_{\lambda'}^{\pm} \rangle\rangle_{\epsilon} = - \frac{S_{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma_{\lambda}}{\epsilon^2 - \epsilon_{\lambda}^{2\pm}} \quad (58b)$$

onde

$$\omega_{\lambda}^{\pm} = A_{\lambda}^{\pm} - \frac{1}{N_S} \cdot \sum_{k_1} (C_{\lambda}^{\pm} \langle \alpha_{\perp}^{\pm} \alpha_{\perp} \rangle + D_{\lambda}^{\pm} \langle \alpha_{\perp} \alpha_{\perp}^{\pm} \rangle) \quad (59a)$$

$$\Gamma_{\lambda}^{\pm} = B_{\lambda}^{\pm} - \frac{1}{N_S} \cdot \sum_{k_1} (E_{\lambda}^{\pm} \langle \alpha_{\perp} \alpha_{\perp} \rangle + F_{\lambda}^{\pm} \langle \alpha_{\perp}^{\pm} \alpha_{\perp} \rangle) \quad (59b)$$

$$\epsilon_{\lambda}^{2\pm} = \omega_{\lambda}^{2\pm} - \Gamma_{\lambda}^{2\pm} \quad (59c)$$

com

$$A_{\lambda}^{\pm} = 2S_{j_1} J_1^b Y_{\lambda}^{\pm} + 2S_{j_2} J_2^b Y_{\lambda}^{\pm} - S_{j_1} J_1^x - S_{j_2} J_2^x \\ + L(s - 1/2) - 3(s - 1/4)E + \mu H \quad (60a)$$

$$B_{\lambda}^{\pm} = 2S_{j_1} J_1^a Y_{\lambda}^{\pm} + 2S_{j_2} J_2^a Y_{\lambda}^{\pm} + (s - 1/4) \cdot (L + E) \quad (60b)$$

$$C_{\lambda}^{\pm} = 2S_{j_1} J_1^b (Y_{\lambda}^{\pm} + Y_{k_1}^{\pm}) - S_{j_1} J_1^x (1 + Y_{\lambda}^{\pm} \cdot Y_{k_1}^{\pm}) + \\ 2S_{j_2} J_2^b (Y_{\lambda}^{\pm} + Y_{k_1}^{\pm}) - S_{j_2} J_2^x (1 + Y_{\lambda}^{\pm} \cdot Y_{k_1}^{\pm}) + \\ 2SL - 6SE \quad (60c)$$

$$D_{\lambda}^{\pm} = S_{j_1} J_1^a (Y_{\lambda}^{\pm} + 2Y_{k_1}^{\pm}) + S_{j_2} J_2^a (Y_{\lambda}^{\pm} + 2Y_{k_1}^{\pm}) - \frac{3}{2}s(L + E) \quad (60d)$$

$$E_{\lambda}^{\pm} = S_{j_1} J_1^b (Y_{\lambda}^{\pm} + Y_{k_1}^{\pm}) - S_{j_1} J_1^x Y_{\lambda}^{\pm} \cdot Y_{k_1}^{\pm} + \\ S_{j_2} J_2^b (Y_{\lambda}^{\pm} + Y_{k_1}^{\pm}) - S_{j_2} J_2^x Y_{\lambda}^{\pm} \cdot Y_{k_1}^{\pm} + SL - 3SE \quad (60e)$$

$$F_{\lambda}^{\pm} = S_{j_2} J_2^a (Y_{k_1}^{\pm} + 2Y_{\lambda}^{\pm}) + S_{j_2} J_2^a (Y_{k_1}^{\pm} + 2Y_{\lambda}^{\pm}) - \frac{3}{2}s(L + E) \quad (60f)$$

Os valores médios $\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda}^- \rangle$ e $\langle \alpha_{\lambda}^- \alpha_{-\lambda}^+ \rangle$ são determinados respectivamente a partir dos saltos das funções de Green $\langle\langle \alpha_{\lambda}^+; \alpha_{\lambda}^+ \rangle\rangle$ e $\langle\langle \alpha_{\lambda}^+; \alpha_{\lambda}^+ \rangle\rangle$ ao cruzarem o eixo real. Obtemos desta maneira,

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda}^- \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\omega_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}^0} - 1 \right) + \frac{\omega_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}^0} \cdot m_{\lambda} \quad (61a)$$

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{-\lambda}^+ \rangle = \langle \alpha_{\lambda}^- \alpha_{-\lambda}^+ \rangle = - \frac{r_{\lambda}}{2\varepsilon_{\lambda}^0} \cdot (1 + 2m_{\lambda}) \quad (61b)$$

com

$$m_{\lambda} = \left(e^{\beta \varepsilon_{\lambda}^0} - 1 \right)^{-1}.$$

As duas equações acima são na realidade muito complicadas, pois ω_{λ} , r_{λ} e ε_{λ}^0 dependem de $\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda}^- \rangle$ e $\langle \alpha_{\lambda}^- \alpha_{-\lambda}^+ \rangle$. Por isso esses valores médios são tomados apenas em relação à Hamiltoniana H_2 ou seja,

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda}^- \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{A_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}^0} - 1 \right) + \frac{A_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}^0} m_{\lambda} \quad (62a)$$

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{-\lambda}^+ \rangle = \langle \alpha_{\lambda}^- \alpha_{-\lambda}^+ \rangle = - \frac{B_{\lambda}}{2\varepsilon_{\lambda}^0} \cdot (1 + 2m_{\lambda}) \quad (62b)$$

onde agora

$$\varepsilon_{\lambda}^0 = \left(A_{\lambda}^2 - B_{\lambda}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{e} \quad m_{\lambda} = \left(e^{\beta \varepsilon_{\lambda}^0} - 1 \right)^{-1}.$$

Particularizando o modelo para uma rede cúbica simples, temos :

$$\gamma_{\lambda}^0 = \frac{1}{3} (\cos \lambda_x + \cos \lambda_y + \cos \lambda_z)$$

$$\text{e} \quad \gamma_{\lambda}^1 = \frac{1}{3} (\cos \lambda_x \cos \lambda_y + \cos \lambda_x \cos \lambda_z + \cos \lambda_y \cos \lambda_z).$$

Para cada valor do campo magnético, a energia ε_{λ}^0 atinge seu mínimo valor nos vértices da Z.B. Os oito vértices são da forma $\vec{\lambda}_v = \frac{\pi}{a} (\pm \vec{\lambda} \pm \vec{j} \pm \vec{k})$ e nesses pontos, temos $\gamma_{\lambda_v}^0 = -1$ e $\gamma_{\lambda_v}^1 = +1$.

Determinamos o campo crítico para a transição paramagnética-"spin-flop" pela relação $\varepsilon_{\lambda_v}^0 = 0$, isto é, a fase paramagnética torna-se instável inicialmente nos vértices da Z.B..

Portanto, se $\epsilon_{\lambda_v}^+ = 0$, temos a seguinte expressão para o campo crítico em função da temperatura:

$$\mu H_c^\pm(\tau) = \mu H_{c0}^\pm + \mu \Delta H_c^\pm(0) + \mu \Delta H_c^\pm(\tau) \quad (63)$$

onde

$$\mu H_{c0}^+ = S_{\beta_1} (J_1^x + J_1^y) + S_{\beta_2} (J_2^x - J_2^y) + \frac{L}{4} + (4S - 7/4)E \quad (64a)$$

$$\mu H_{c0}^- = S_{\beta_1} (J_1^x + J_1^y) + S_{\beta_2} (J_2^x - J_2^y) - (2S - \frac{3}{4})L + (2S - 5/4)E \quad (64b)$$

$$\mu \Delta H_c^\pm(0) = \frac{1}{2NS} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left[M_{\vec{k}_1}^\pm \cdot \left(\frac{\vec{A}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} - 1 \right) - N_{\vec{k}_1}^\pm \cdot \frac{\vec{B}_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right] / \mu H_{c0}^\pm \quad (64c)$$

$$\mu \Delta H_c^\pm(\tau) = \frac{1}{NS} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \left[M_{\vec{k}_1}^\pm \cdot \vec{A}_{\vec{k}_1} - N_{\vec{k}_1}^\pm \cdot \vec{B}_{\vec{k}_1} \right] / \frac{\vec{M}_{\vec{k}_1}^\pm}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right\} \quad (64d)$$

com

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}_1}^\pm &= \frac{S_{\beta_1}}{2} \cdot (2J_1^x + J_1^y + J_1^z) \cdot (Y_{\vec{k}_1} - 1) + \frac{S_{\beta_2}}{2} (-2J_2^x \\ &\quad + J_2^y + J_2^z) \cdot (1 + Y_{\vec{k}_1}^1) + 2SL - 6SE = \\ &= \left[\frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y - J_1^z) \cdot (Y_{\vec{k}_1} - 2) + \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y - J_2^z) \cdot \right. \\ &\quad \left. (2 + Y_{\vec{k}_1}^1) - \frac{3}{2}S(L + E) \right] \end{aligned} \quad (65a)$$

$$\begin{aligned} N_{\vec{k}_1}^\pm &= \frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y - J_1^z) \cdot (2Y_{\vec{k}_1} - 1) + \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y - J_2^z) \cdot \\ &\quad (2Y_{\vec{k}_1}^1 + 1) - \frac{3}{2}S(L + E) = \left[\frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y + J_1^z) \cdot \right. \\ &\quad (Y_{\vec{k}_1}^1) + S_{\beta_2} J_1^x Y_{\vec{k}_1}^1 + \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y + J_2^z) \cdot (1 + \\ &\quad Y_{\vec{k}_1}^1) - S_{\beta_2} J_2^x Y_{\vec{k}_1}^1 + SL - 3SE \left. \right] \end{aligned} \quad (65b)$$

Devemos notar que a solução μH_c^+ é escolhida se

$$\beta_1 (J_1^{3/2} - J_1^{1/2}) - \beta_2 (J_2^{3/2} - J_2^{1/2}) + 2 \left(1 - \frac{1}{4S}\right) \cdot (L+E) > 0 .$$

Invertendo-se o sinal da desigualdade, a solução fisicamente aceitável é μH_c^- . A correção do ponto zero, dada pela equação (64c) é determinada efetuando-se a soma sobre todos os vetores permitidos na primeira Zona de Brillouin. No termo dependente da temperatura, equação (64d), as maiores contribuições à soma vem dos vetores nas vizinhanças dos vértices da Z.B.. Escrevendo-se $\vec{q} = \alpha(\vec{k}_1 - \vec{k}_0)$ onde \vec{k}_0 é vértice da Z.B., obtemos a seguinte expressão para a energia dos magnons, nas vizinhanças da Z.B. :

$$\epsilon_q^\pm \approx [s\beta_1 (J_1^{3/2} - J_1^{1/2}) - s\beta_2 (J_2^{3/2} - J_2^{1/2}) \pm (2S - \frac{1}{2})] \cdot (L+E)^{1/2} \cdot \left[\frac{s\beta_1}{6} J_1^{3/2} - \frac{s\beta_2}{3} J_2^{3/2} \right]^{1/2} \cdot q \quad (66)$$

onde devemos ter $J_1^{3/2} > 4J_2^{3/2}$, para uma rede cúbica simples.

Levando-se em conta a expressão (66) acima, e considerando apenas o termo dominante na temperatura, transformamos a soma (64d) numa integral em torno dos vértices da Z.B. e integramos em coordenadas esféricas. Obtemos desta forma,

$$\mu \Delta H_c^\pm(T) = - \frac{3\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \frac{[\beta_1 (J_1^{3/2} - J_1^{1/2}) + \beta_2 (J_2^{3/2} - J_2^{1/2}) - (L-3E \pm L+E)]}{[\beta_1 (J_1^{3/2} - J_1^{1/2}) - \beta_2 (J_2^{3/2} - J_2^{1/2}) \pm 2(L+E)]^{1/2}} \cdot \frac{\left(\frac{k_B T}{S}\right)^2}{\left(\frac{\beta_1}{6} J_1^{3/2} - \frac{\beta_2}{3} J_2^{3/2}\right)^{3/2}} \quad (67)$$

Novamente obtemos neste caso de campos transversais uma dependência quadrática na temperatura para o campo crítico da transição "spin-flop"-paramagnética, na região de baixas temperaturas.

Vamos discutir mais em detalhe esse resultado. É fácil verificar que na presença de um campo transversal (neste caso particular na direção X), as diferenças entre os parâmetros de intercâmbio nas direções γ e δ , juntamente com as anisotropias de íon único, ortorrômbica (termo E) e uniaxial (ao longo do eixo cristalino, termo L) contribuem com termos não diagonais $a_{\vec{k}}^{\gamma} a_{-\vec{k}}^{\gamma}$ e $a_{\vec{k}}^{\delta} a_{-\vec{k}}^{\delta}$ à Hamiltoniana, conforme pode ser visto na equação (57b). Desta forma, esses termos fazem com que o espectro de energia dos magnons seja linear no vetor de onda próximo dos vértices da Z.B., equação (66), o que implica numa dependência quadrática da fronteira de fase com a temperatura. Portanto, para um antiferromagneto que apresente apenas uma anisotropia uniaxial de íon único, o campo magnético crítico da transição "spin-flop"-paramagnética, numa direção ortogonal ao eixo fácil cristalino, decresce quadraticamente com a temperatura, na região de baixas temperaturas ($T \ll T_N$). Sendo $L < 0$, obtemos desta forma, a seguinte expressão para o campo crítico transversal, para um antiferromagneto que apresenta exclusivamente anisotropia uniaxial de íon único :

$$\gamma^{\mu_B} H_c^{\perp}(T) = 2S\beta_1 J_1 - (2S - 3/4)L - \frac{3\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \frac{2\beta_2 J_1}{(-2L)\beta_2} \cdot \frac{\left(\frac{K_B T}{S}\right)^2}{\left(\frac{\beta_2}{6} J_1 - \frac{\beta_2}{3} J_2\right)^{3/2}} \quad (68)$$

onde estamos desprezando a pequena correção do ponto zero $\mu_B H_c(0)$, dada pela equação (64c). Na expressão acima, particular para uma rede cúbica simples, $\beta_1 = 6$ e $\beta_2 = 12$; J_1 e J_2 são respectivamente, os parâmetros de intercâmbio isotrópicos para os primeiros e segundos vizinhos.

Para um antiferromagneto isotrópico, os termos não diagonais $a_{\vec{k}}^{\gamma} a_{-\vec{k}}^{\gamma}$ e $a_{\vec{k}}^{\delta} a_{-\vec{k}}^{\delta}$ não contribuem, e necessitamos apenas da

função de Green $\langle\langle \alpha_{\vec{\lambda}}; \alpha_{\vec{\lambda}'}^* \rangle\rangle$. A energia dos magnons neste caso é dada por,

$$\begin{aligned}\epsilon_{\vec{\lambda}} = & s_{\beta_1} J_1 (\gamma_{\vec{\lambda}}^2 - 1) + s_{\beta_2} J_2 (\gamma_{\vec{\lambda}}^2 - 1) + \mu H - \\ & \frac{1}{NS} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left[s_{\beta_1} J_1 (\gamma_{\vec{\lambda}} + \gamma_{\vec{k}_1}^2 - 1 - \gamma_{\vec{\lambda}} \cdot \gamma_{\vec{k}_1}^2) + \right. \\ & \left. s_{\beta_2} J_2 (\gamma_{\vec{\lambda}}^2 + \gamma_{\vec{k}_1}^2 - 1 - \gamma_{\vec{\lambda}}^2 \gamma_{\vec{k}_1}^2) \right] m_{\vec{k}_1} \quad (69)\end{aligned}$$

O campo crítico é determinado pela condição $\epsilon_{\vec{k}_0} = 0$, onde \vec{k}_0 é um vértice da Z.B.. Temos então :

$$\mu H_c(T) = 2s_{\beta_1} J_1 - \frac{1}{NS} \cdot \sum_{\vec{k}_1} [2s_{\beta_1} J_1 (1 - \gamma_{\vec{k}_1}^2) m_{\vec{k}_1}] \quad (70)$$

Expandindo-se a energia dos magnons nas vizinhanças dos vértices da Z.B., obtemos :

$$\epsilon_q \approx a q^2 + b (q_x^4 + q_y^4 + q_z^4) + c (q_x^2 q_y^2 + q_x^2 q_z^2 + q_y^2 q_z^2) + \dots \quad (71)$$

com

$$a = \frac{s_{\beta_1} J_1}{6} - \frac{s_{\beta_2} J_2}{3} ; \quad b = -\frac{s_{\beta_1} J_1}{72} + \frac{s_{\beta_2} J_2}{36} ; \quad c = \frac{s_{\beta_2} J_2}{12} .$$

Transformando a soma na equação (70), numa integral em torno dos vértices da Z.B. obtemos, após integração, que

$$\begin{aligned}\mu H_c(T) = & 2s_{\beta_1} J_1 - \frac{1}{\pi^2 S} \cdot \Gamma(\frac{3}{2}) \Gamma(\frac{1}{2}) s_{\beta_1} J_1 \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{\frac{3}{2}} - \\ & \frac{1}{12 \pi^2 S} \cdot \Gamma(\frac{5}{2}) \Gamma(\frac{3}{2}) s_{\beta_1} J_1 \cdot \left[\frac{1}{a} \cdot \left(\frac{s_{\beta_1} J_1}{4} - s_{\beta_2} J_2 \right) - 1 \right] \cdot \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (72)\end{aligned}$$

Obviamente, esta expressão é idêntica à obtida anteriormente, equação (25), onde o campo é tomado na direção do eixo fácil, visto que não há nenhuma direção privilegiada num modelo isotrópico.

CAPÍTULO II

FUNÇÕES DE GREEN NA FASE "SPIN-FLOP" DE UM ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO.

Consideremos a seguinte Hamiltoniana para um sistema antiferromagnético na fase "spin-flop" :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{\alpha, \beta} \left[J_1^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_1^y S_\alpha^y S_\beta^y + J_1^z S_\alpha^z S_\beta^z \right] + \\
 & \sum_{\alpha, \beta} \left[J_2^x S_\alpha^x S_\beta^x + J_2^y S_\alpha^y S_\beta^y + J_2^z S_\alpha^z S_\beta^z \right] + \\
 & \sum_{\beta, \gamma} \left[J_2^x S_\beta^x S_\gamma^x + J_2^y S_\beta^y S_\gamma^y + J_2^z S_\beta^z S_\gamma^z \right] + \\
 & L \sum_{\alpha} (S_{\alpha}^x)^2 + L \sum_{\beta} (S_{\beta}^y)^2 + E \sum_{\alpha} [(S_{\alpha}^x)^2 - \\
 & - (S_{\alpha}^y)^2] + E \sum_{\beta} [(S_{\beta}^x)^2 - (S_{\beta}^y)^2] - \mu H \sum_{\alpha} S_{\alpha}^x - \mu H \sum_{\beta} S_{\beta}^y
 \end{aligned} \tag{1}$$

Neste modelo, consideramos uma rede cúbica simples, dividida em duas subredes α e β . A análise que fazemos pode ser facilmente estendida a outras estruturas cristalinas que admitem divisão em duas subredes, tal que qualquer vizinho mais próximo de um átomo numa dada subrede sempre está na outra subrede. A primeira somatória representa a interação de intercâmbio anisotrópica entre subredes, a segunda e a terceira somatórias representam as interações de intercâmbio anisotrópicas dentro de cada subrede. Os termos dependentes de L e E estão relacionados respectivamente com as anisotropias de ion único uniaxial e ortorrômbicas.

H é o campo magnético externo, aplicado ao longo do eixo fácil do cristal, neste caso a direção γ .

A partir de um tratamento baseado na aproximação de campo médio, é possível determinar que no equilíbrio as magnetizações das subredes formam ângulos iguais com o eixo fácil e são coplanares com este. As excitações de ondas de spin na fase "spin-flop" são geradas a partir dos desvios de spin das posições de equilíbrio no estado de mínima energia. Por isso, antes de aplicarmos o formalismo de Holstein e Primakoff (1940), é necessário efetuar uma rotação nas duas subredes. Sendo θ o ângulo que as magnetizações das subredes formam com o eixo fácil no estado de mínima energia, uma rotação em torno do eixo X conduz às seguintes equações de transformação entre as componentes do spin:

Subrede α

$$S_{\alpha}^X = S_{\alpha}'^X$$

$$S_{\alpha}^Y = S_{\alpha}'^Y \cos \theta - S_{\alpha}'^Z \sin \theta$$

$$S_{\alpha}^Z = S_{\alpha}'^Y \sin \theta + S_{\alpha}'^Z \cos \theta$$

Subrede β

$$S_{\beta}^X = S_{\beta}'^X$$

$$S_{\beta}^Y = S_{\beta}'^Y \cos \theta + S_{\beta}'^Z \sin \theta$$

$$S_{\beta}^Z = -S_{\beta}'^Y \sin \theta + S_{\beta}'^Z \cos \theta$$

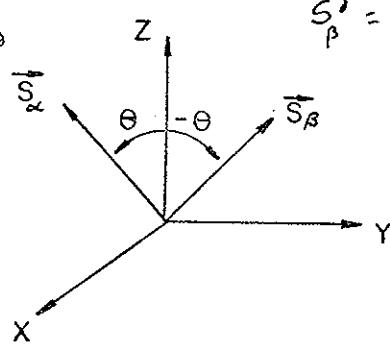


Figura 3 - Rotação dos sistemas de coordenadas das subredes α e β respectivamente de θ e $-\theta$ em torno do eixo X .

A escolha do eixo X é arbitrária, pois qualquer outro eixo perpendicular ao eixo fácil pode ser escolhido como eixo de rotação.

Para os spins S' , no novo sistema de coordenadas, é que introduzimos os operadores de desvio de spin, a partir das

transformações de Holstein e Primakoff. Operadores de desvio de spin são definidos separadamente para cada uma das subredes :

Subrede α

$$S_{\alpha}^{i+} = (2s)^{\gamma_2} f_{\alpha}(s) a_{\alpha}$$

$$S_{\alpha}^{i-} = (2s)^{\gamma_2} a_{\alpha}^+ f_{\alpha}(s)$$

$$S_{\alpha}^{i\gamma} = s - a_{\alpha}^+ a_{\alpha}$$

Subrede β

$$S_{\beta}^{i+} = (2s)^{\gamma_2} f_{\beta}(s) b_{\beta}$$

$$S_{\beta}^{i-} = (2s)^{\gamma_2} b_{\beta}^+ f_{\beta}(s)$$

$$S_{\beta}^{i\gamma} = s - b_{\beta}^+ b_{\beta}$$

Como na fase paramagnética, o operador $f_{\gamma}(s) = \left(1 - \frac{a_{\gamma}^+ a_{\gamma}}{2s}\right)^{\gamma_2}$ é expandido, obtendo-se :

$$f_{\gamma}(s) \equiv 1 - (1 - \zeta) a_{\gamma}^+ a_{\gamma} \text{ onde } \zeta^2 = 1 - \frac{1}{2s} .$$

Além disso, como estamos interessados apenas nas excitações coletivas do sistema, introduzimos as transformadas de Fourier dos operadores de desvio de spin :

$$a_{\vec{k}} = \left(\frac{2}{N}\right)^{\gamma_2} \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{-} e^{i \vec{k} \cdot \vec{\alpha}} , \quad b_{\vec{k}} = \left(\frac{2}{N}\right)^{\gamma_2} \sum_{\beta} b_{\beta}^{-} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{\beta}}$$

$$a_{\vec{k}}^+ = \left(\frac{2}{N}\right)^{\gamma_2} \sum_{\alpha} a_{\alpha}^+ e^{i \vec{k} \cdot \vec{\alpha}} , \quad b_{\vec{k}}^+ = \left(\frac{2}{N}\right)^{\gamma_2} \sum_{\beta} b_{\beta}^+ e^{i \vec{k} \cdot \vec{\beta}}$$

onde estamos considerando $N/2$ átomos em cada subrede.

Os operadores acima satisfazem as relações de comutação para bosons, dadas por :

$$[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}^+] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} ; \quad [a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}] = 0$$

$$[b_{\vec{k}}, b_{\vec{k}'}^{\dagger}] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad ; \quad [b_{\vec{k}}, b_{\vec{k}'}] = 0$$

Aplicando-se toda a sequência de operações acima à Hamiltoniana (1), esta pode ser escrita em termos dos operadores de criação e destruição de bosons no espaço recíproco, na forma seguinte :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4 \quad (2)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{Ns^2}{2} (\beta_1 d_1 + \beta_2 d_2 + \frac{4}{s} f + \omega h - \frac{2}{s} \mu H \cos \theta) \quad (3a)$$

$$\mathcal{H}_1 = i (Ns)^{Y_2} \alpha_a [(a_0^+ - a_0) - (b_0^+ - b_0)] \quad (3b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = \sum_{\vec{k}} & [\alpha_b Y_{\vec{k}} (a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+) + \alpha_c Y_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + \\ & b_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}) + (\alpha_d + Y_{\vec{k}}^I \alpha_e) \cdot (a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}) + \\ & (\alpha_f + Y_{\vec{k}}^I \alpha_g) \cdot (a_{\vec{k}-\vec{k}} + a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ + b_{\vec{k}-\vec{k}} + b_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+)] \quad (3c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_3 = i \left(\frac{4s}{N} \right)^{Y_2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} & [\alpha_h Y_{\vec{k}_1} (b_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_1+2} - a_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_1+2}) + \\ & \alpha_h Y_{\vec{k}_1-2} (b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} a_{\vec{k}_1-2} - a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_1-2}) + \alpha_i (a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2}^+ a_{\vec{k}_1+2} - \\ & a_{\vec{k}_1}^+ a_{\vec{k}_2} a_{\vec{k}_1-2} + b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2} b_{\vec{k}_1-2} - b_{\vec{k}_1}^+ b_{\vec{k}_2}^+ b_{\vec{k}_1+2}) + \] \end{aligned}$$

$$\alpha_j \cdot \left(\frac{1}{4} + \gamma_{j-2}^1 \right) \cdot \left(a_1^+ a_2^- a_{j-2}^- - b_1^+ b_2^- b_{j-2}^- \right) + \alpha_j \cdot \left(\frac{1}{4} + \gamma_1^1 \right) \cdot \\ \cdot \left[\left(- a_1^+ a_2^+ a_{j+2}^- + b_1^+ b_2^+ b_{j+2}^- \right) \right] \quad (3d)$$

$$X_4 = - \frac{1}{N} \cdot \sum_{k_1, k_2, k_3} \left\{ \alpha_k \gamma_{j+2-1} \left(a_1^+ a_2^- a_3^- b_{j-2-3}^- + b_1^+ b_2^- b_3^- a_{j-2-3}^- \right) \right. \\ + \alpha_k \gamma_1 \left(a_1^+ b_2^+ b_3^+ b_{j+2+3}^- + b_1^+ a_2^+ a_3^+ a_{j+2+3}^- \right) + \alpha_\ell \gamma_1 \left(a_1^+ b_2^+ b_3^+ b_{j+2-3}^- \right. \\ \left. + b_1^+ a_2^+ a_3^- a_{j+2-3}^- \right) + \alpha_\ell \gamma_{j+2-3} \left(a_1^+ a_2^+ a_3^- b_{j+2-3}^- + \right. \\ \left. b_1^+ b_2^+ b_3^- a_{j+2-3}^- \right) + \alpha_m \gamma_{j-3} \left(a_1^+ b_2^+ a_3^- b_{j+2-3}^- \right) + \left(\alpha_m + \alpha_0 \gamma_{j+2-1}^1 \right) \cdot \\ \left(a_1^+ a_2^- a_3^- a_{j-2-3}^- + b_1^+ b_2^- b_3^- b_{j-2-3}^- \right) + \left(\alpha_m + \alpha_0 \gamma_1^1 \right) \cdot \\ \left(a_1^+ a_2^+ a_3^+ a_{j+2+3}^- + b_1^+ b_2^+ b_3^+ b_{j+2+3}^- \right) + \left[\alpha_p + \alpha_q \gamma_{j-3}^1 \right. \\ \left. + \alpha_n \left(\gamma_1^1 + \gamma_{j-2-1}^1 \right) \right] \cdot \left(a_1^+ a_2^+ a_3^- a_{j+2-3}^- + \right. \\ \left. b_1^+ b_2^+ b_3^- b_{j+2-3}^- \right) \quad \left. \right\} \quad (3e)$$

Os coeficientes α_i são dados por :

$$\alpha_a = S \beta_2 c_1 + S \beta_2 c_2 + (2S-1) g - \frac{1}{2} \mu H \sin \theta$$

$$\alpha_b = 2S \beta_1 a_1$$

$$\alpha_c = 2S \beta_1 b_1$$

$$\alpha_d = -S \beta_1 d_1 - S \beta_2 d_2 + (2S-1) \cdot (2f - h) + \mu H \cos \theta$$

$$\alpha_e = 2S \beta_2 b_2$$

$$\alpha_f = 2S \beta_1 l$$

$$\alpha_g = S \beta_2 a_2$$

$$\alpha_h = \beta_1 c_1$$

$$\alpha_i = -\frac{1}{8} \cdot (2\beta_1 c_1 + 20g - \frac{\mu H}{S} \sin \theta) \quad (4)$$

$$\alpha_j = \beta_2 c_2$$

$$\alpha_k = \beta_1 a_1$$

$$\alpha_l = \beta_1 b_1$$

$$\alpha_m = -2\beta_1 d_1$$

$$\alpha_n = 2l$$

$$\alpha_o = \beta_2 a_2$$

$$\alpha_p = 4f - 2h$$

$$\alpha_q = -\beta_2 d_2$$

$$\alpha_r = \beta_2 b_2$$

Definimos ainda os seguintes parâmetros :

$$a_{1,2} = \frac{J_{1,2}^x}{4} - \frac{J_{1,2}^y}{4} \cos^2 \theta \pm \frac{J_{1,2}^y}{4} \sin^2 \theta$$

$$b_{1,2} = \frac{J_{1,2}^x}{4} + \frac{J_{1,2}^y}{4} \cos^2 \theta \mp \frac{J_{1,2}^y}{4} \sin^2 \theta$$

$$c_{1,2} = \frac{1}{4} \cdot (J_{1,2}^x \pm J_{1,2}^y) \sin 2\theta$$

$$d_{1,2} = J_{1,2}^y \cos^2 \theta \mp J_{1,2}^x \sin^2 \theta$$

(5)

$$l = -\frac{L}{4} \sin^2 \theta + \frac{E}{4} \cdot (1 + \cos^2 \theta)$$

$$f = \frac{1}{4} (L + E) \sin^2 \theta$$

$$g = \frac{1}{4} (L + E) \sin 2\theta$$

$$h = L \cos^2 \theta - E \sin^2 \theta$$

Temos ainda

$$Y_{\vec{k}} = \frac{1}{\delta_1} \sum_{\vec{\delta}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (6a)$$

$$\text{e} \quad Y'_{\vec{k}} = \frac{1}{\delta_2} \sum_{\vec{\delta}'} e^{i \vec{k} \cdot \vec{\delta}'} \quad (6b)$$

que são, respectivamente, os fatores de estrutura para as interações intersubredes e intrasubrede. Para uma rede cúbica simples $\beta_1 = 6$ e $\beta_2 = 12$.

Estamos considerando apenas os termos até ordem S^{-1} . Na fase "spin-flop", devido à rotação do sistema de coordenadas, aparecem termos lineares e cúbicos nos operadores de desvio de spin. Como veremos, estes termos não contribuem às equações de movimento para as funções de Green que utilizamos; eles determinam apenas as posições médias de equilíbrio dos spins em função da temperatura e do campo magnético. São os termos quadráticos e quârticos nos operadores de desvio de spin que descrevem o comportamento das ondas de spin em torno dessas posições médias de equilíbrio.

O método empregado aqui é o das equações de movimento para as funções de Green com desacoplamento através do teorema de Wick. Para se obter uma expressão para a energia dos magnons, necessitamos das seguintes quatro funções de Green:

$$g_1 = \langle\langle a_{\lambda}^- ; a_{-\lambda'}^+ \rangle\rangle, \quad g_2 = \langle\langle a_{-\lambda}^+ ; a_{\lambda'}^+ \rangle\rangle,$$

$$g_3 = \langle\langle b_{\lambda}^- ; a_{-\lambda'}^+ \rangle\rangle \quad \text{e} \quad g_4 = \langle\langle b_{-\lambda}^+ ; a_{\lambda'}^+ \rangle\rangle. \quad (7)$$

Para cada uma delas, escrevemos a equação de movimento correspondente; por exemplo, para g_1 , temos

$$\epsilon \langle\langle a_{\lambda}^- ; a_{-\lambda'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{1}{2\pi} \langle [a_{\lambda}^- ; a_{-\lambda'}^+] \rangle + \langle\langle [a_{\lambda}^- ; \chi] ; a_{-\lambda'}^+ \rangle\rangle_{\epsilon} \quad (8)$$

Levando-se em conta a expressão para λ , equação (2) e equações (3), e renormalizando os termos $[\alpha_{\lambda}, \lambda_3]$ e $[\alpha_{\lambda}, \lambda_4]$, isto é, fazendo

$$[\alpha_{\lambda}, \lambda_3] \rightarrow \langle [\alpha_{\lambda}, \lambda_3] \rangle \quad \text{e}$$

$$[\alpha_{\lambda}, \lambda_4] \rightarrow \langle [\alpha_{\lambda}, \lambda_4] \rangle ,$$

a equação (8) para $\langle \langle \alpha_{\lambda} ; \alpha_{\lambda}^T \rangle \rangle_{\epsilon}$ torna-se desacoplada. No cálculo de $\langle [\alpha_{\lambda}, \lambda_4] \rangle$ aplicamos o teorema de Wick de maneira semelhante à realizada na fase paramagnética. Se este mesmo esquema for aplicado às outras três equações de Green restantes, obtemos o seguinte sistema de equações lineares para as funções de Green:

$$(Y_a - \epsilon) g_1 + Y_b g_2 + Y_c g_3 + Y_d g_4 = -\frac{1}{2\pi} \cdot \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$Y_b g_1 + (\epsilon + Y_a) g_2 + Y_d g_3 + Y_c g_4 = 0$$

$$Y_c g_1 + Y_d g_2 + (Y_a - \epsilon) g_3 + Y_b g_4 = 0$$

$$Y_d g_1 + Y_c g_2 + Y_b g_3 + (\epsilon + Y_a) g_4 = 0$$

(9)

onde :

$$Y_a = \alpha_d + \alpha_e Y_{\lambda}^1 - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left\{ 4 \alpha_k Y_1 \langle \alpha_1 b_1 \rangle + \right.$$

$$\left. 4 \alpha_e Y_1 \langle \alpha_1 b_1 \rangle + 2 \cdot [\alpha_0 (Y_{\lambda}^1 + 2 Y_1^1) + 3 \alpha_m] \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle \right]$$

$$+ [\alpha_m + 4\alpha_n (\gamma_1^1 + \gamma_{-\lambda}^1) + 2\alpha_q (\perp + \gamma_{1-\lambda}^1) + 4\alpha_p] \langle a_1^+ a_1 \rangle \quad \{ \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} Y_b = & -2(\alpha_f + \alpha_g \gamma_{-\lambda}^1) - \frac{1}{N} \cdot \sum_{k_1} \left\{ 2\alpha_k \gamma_1 \langle a_1^+ b_1 \rangle + \right. \\ & 2\alpha_e \gamma_1 \langle a_1^- b_1 \rangle + 2[\alpha_0 (\gamma_1^1 + 2\gamma_{\lambda}^1) + 3\alpha_m] \cdot \\ & \cdot \langle a_1^+ a_1 \rangle + [2\alpha_n (\gamma_1^1 + \gamma_{\lambda}^1) + \alpha_q (\gamma_{\lambda-1}^1 + \gamma_{\lambda+1}^1) + \\ & \left. 2\alpha_p \right] \cdot \langle a_1^- a_1 \rangle \quad \{ \quad (10b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_c = & \alpha_c \gamma_{-\lambda}^1 - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left[2\alpha_k \gamma_{-\lambda}^1 \langle a_1^+ a_1 \rangle + 4\alpha_e \gamma_{-\lambda}^1 \langle a_1^+ a_1 \rangle \right. \\ & \left. + \alpha_m \gamma_{\lambda-1} \langle a_1^- b_1 \rangle \right] \quad (10c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_d = & \alpha_b \gamma_{-\lambda}^1 - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left[4\alpha_k \gamma_{-\lambda}^1 \langle a_1^+ a_1 \rangle + 2\alpha_e \gamma_{-\lambda}^1 \langle a_1^+ a_1 \rangle \right. \\ & \left. + \alpha_m \gamma_{\lambda-1} \langle a_1^- b_1 \rangle \right] \quad (10d) \end{aligned}$$

Na dedução do sistema de equações acima, os seguintes argumentos foram considerados :

$$\langle a_k^+ a_k \rangle = \langle b_k^+ b_k \rangle \quad (11a)$$

$$\langle a_k^+ a_{-k}^+ \rangle = \langle a_k a_{-k} \rangle = \langle b_k^+ b_{-k}^+ \rangle = \langle b_k b_{-k} \rangle \quad (11b)$$

$$\langle \alpha_k^+ b_k \rangle = \langle b_k^+ \alpha_k \rangle \quad (11c)$$

$$\langle \alpha_k^+ b_{-k}^+ \rangle = \langle \alpha_k b_{-k} \rangle \quad (11d)$$

Essas relações decorrem da equivalência magnética entre as subredes α e β para os desvios de spin, como também da hermiticidade desses valores médios. Obviamente, essas relações poderiam ser deduzidas consistentemente, empregando-se mais quatro equações de movimento do tipo $\langle\langle \alpha_\lambda^- ; b_\lambda^+ \rangle\rangle$,

$$\langle\langle \alpha_{-\lambda}^+ ; b_\lambda^+ \rangle\rangle, \quad \langle\langle b_\lambda^- ; b_\lambda^+ \rangle\rangle \quad \text{e} \quad \langle\langle b_{-\lambda}^+ ; b_\lambda^+ \rangle\rangle.$$

Os valores médios nas expressões de γ_a , γ_b , γ_c e γ_d devem ser calculados em relação à χ_2 , que representa um sistema de ondas de spin não interagentes. Além disso, a contribuição estática às equações de movimento, devido aos termos lineares e cúbicos da Hamiltoniana, é igualada a zero, da mesma forma que no trabalho de Feder e Pytte (1968). A equação assim obtida dá a posição média de equilíbrio dos spins nas subredes, em função do campo magnético e da temperatura, ou seja,

$$\begin{aligned} \alpha_a + \frac{z}{N} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \alpha_h \gamma_1 \left(\langle \alpha_1^+ b_1 \rangle - \langle \alpha_1 b_1 \rangle \right) - \right. \\ \left[\alpha_j (1 + \gamma_1') + z \cdot \left(\frac{1}{4} \alpha_j - \alpha_i \right) + \alpha_h \right] \langle \alpha_1^+ \alpha_1 \rangle \\ + \left. \left(\frac{1}{4} \alpha_j - \alpha_i + \alpha_j \gamma_1' \right) \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle \right\} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Utilizando as equações (4) e (5) vamos reescrever esta última expressão mais explicitamente :

$$\mu H = \cos \theta \cdot \left\{ S_{j_1} (J_1^2 + J_1^3) \cdot (1 + X_2) + S_{j_2} (J_2^3 - J_2^2) \cdot (1 - X_3) + (L + E) \cdot [(2S-1) - 8S X_1] \right\} \quad (13)$$

onde apenas termos até ordem S^{-1} estão sendo considerados, e

$$X_1 = \frac{1}{2SN} \cdot \sum_{k_1} \left(2 \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle - \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle \right) \quad (14a)$$

$$X_2 = \frac{2}{SN} \cdot \sum_{k_1} \left[Y_1 (\langle \alpha_1^\dagger b_1 \rangle - \langle \alpha_1 b_1 \rangle) - \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle \right] \quad (14b)$$

$$X_3 = \frac{2}{SN} \cdot \sum_{k_1} \left[(1 + Y_1') \langle \alpha_1^\dagger \alpha_1 \rangle - Y_1' \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle \right] \quad (14c)$$

Resolvendo-se o sistema de equações (9), obtemos as seguintes soluções :

$$g_1 = \langle \langle \alpha_1^\dagger ; \alpha_1^\dagger \rangle \rangle_\epsilon = \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi A} \cdot \left[\epsilon^3 + Y_a \epsilon^2 + \right.$$

$$(Y_b^2 + Y_d^2 - Y_a^2 - Y_c^2) \epsilon + Y_a \cdot (Y_b^2 + Y_d^2 - Y_a^2 + Y_c^2)$$

$$\left. - 2 Y_b Y_c Y_d \right] \quad (15a)$$

$$g_2 = \langle\langle \frac{a^+}{-\lambda}; \frac{a^+}{\lambda} \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi A} \cdot [-\gamma_b \epsilon^2 + \gamma_b (\gamma_a^2 - \gamma_b^2 + \gamma_c^2 + \gamma_d^2) - 2\gamma_a \gamma_c \gamma_d] \quad (15b)$$

$$g_3 = \langle\langle \frac{b^+}{\lambda}; \frac{a^+}{\lambda} \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi A} \cdot [\gamma_c \epsilon^2 + 2(\gamma_a \gamma_c - \gamma_b \gamma_d) \epsilon + \gamma_c (\gamma_a^2 + \gamma_b^2 - \gamma_c^2 + \gamma_d^2) - 2\gamma_a \gamma_b \gamma_d] \quad (15c)$$

$$g_4 = \langle\langle \frac{b^+}{-\lambda}; \frac{a^+}{\lambda} \rangle\rangle_{\epsilon} = \frac{\delta \lambda \lambda'}{2\pi A} \cdot [-\gamma_d \epsilon^2 + \gamma_d (\gamma_a^2 + \gamma_b^2 + \gamma_c^2 - \gamma_d^2) - 2\gamma_a \gamma_b \gamma_c] \quad (15d)$$

onde

$$A = (\epsilon^2 - \epsilon_1^2) \cdot (\epsilon^2 - \epsilon_2^2);$$

ϵ_1 e ϵ_2 , dados por

$$\epsilon_1^2 = (\gamma_a + \gamma_c)^2 - (\gamma_b + \gamma_d)^2 \quad (16a)$$

$$\text{e} \quad \epsilon_2^2 = (\gamma_a - \gamma_c)^2 - (\gamma_b - \gamma_d)^2 \quad (16b)$$

são os polos das funções de Green e, portanto, representam as energias dos magnons que podem ser excitados na fase "spin-flop".

Agora que as funções de Green estão determinadas, os valores médios correspondentes podem ser calculados, através dos

saltos das funções de Green respectivas. Os valores médios assim obtidos são :

$$\langle \hat{a}_{\lambda}^+ \hat{a}_{\lambda}^- \rangle = -\frac{1}{2} + \frac{\gamma_a + \gamma_c}{2\varepsilon_1} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\gamma_a - \gamma_c}{2\varepsilon_2} \cdot \left(m_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (17a)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda}^- \hat{a}_{\lambda}^- \rangle = -\frac{\gamma_b + \gamma_d}{2\varepsilon_1} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{\gamma_b - \gamma_d}{2\varepsilon_2} \cdot \left(m_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (17b)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda}^+ \hat{b}_{\lambda}^- \rangle = \frac{\gamma_a + \gamma_c}{2\varepsilon_1} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{\gamma_a - \gamma_c}{2\varepsilon_2} \cdot \left(m_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (17c)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda}^- \hat{b}_{\lambda}^- \rangle = -\frac{\gamma_b + \gamma_d}{2\varepsilon_1} \cdot \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{\gamma_d - \gamma_b}{2\varepsilon_2} \cdot \left(m_2 + \frac{1}{2} \right) \quad (17d)$$

onde

$$m_1 = \left(e^{\beta\varepsilon_1} - 1 \right)^{-1} \quad \text{e} \quad m_2 = \left(e^{\beta\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1}.$$

A - DETERMINAÇÃO DA FRONTEIRA DE FASE "SPIN-FLOP" - PARAMAGNETICA.

Inicialmente, ignoramos as anisotropias ortorrômbicas, isto é, tomamos $E = 0$ e $J_{1,z}^x = J_{1,z}^y = J_{1,z}$. À medida que o campo magnético aumenta na fase "spin-flop", o ângulo θ que as magnetizações das subredes formam com o campo diminui, e toma o valor zero quando atingimos a fronteira de fase. Colocando-se $\theta = 0$ na equação (13), temos imediatamente uma expressão para o campo crítico,

$$\mu H_c(T) = s_{j_1} (J_1 + J_1^3) \cdot (1 + X_2) + s_{j_2} (J_2^3 - J_2) \cdot (1 - X_3) + L \cdot [(2s-1) - 8sX_1] \quad (18)$$

Como já dissemos anteriormente, os valores médios dados pelas equações (17) são tomados em relação à X_2 , pois, caso contrário, cada uma daquelas equações seria na realidade uma equação integral. Nessa aproximação, j_2 e j_4 são nulos; consequentemente, $\langle \alpha_x \alpha_{-\bar{x}} \rangle = 0$ e $\langle \alpha_x \beta_{-\bar{x}} \rangle = 0$. Nesse caso $\dot{\varepsilon}_{1,z} = (\gamma_a \pm \gamma_c)$, ou ainda,

$$\dot{\varepsilon}_{1,z} = s_{j_1} J_1 (1 \pm \gamma_x) - s_{j_2} J_2 (1 - \gamma_x) \quad (19)$$

Numa rede cúbica simples temos :

$$\gamma_x = \frac{1}{3} (\cos \alpha_x + \cos \alpha_y + \cos \alpha_z) \quad (20a)$$

$$\gamma_x^1 = \frac{1}{3} (\cos \alpha_x \cos \alpha_y + \cos \alpha_x \cos \alpha_z + \cos \alpha_y \cos \alpha_z) \quad (20b)$$

Na fase "spin-flop" os limites da primeira Zona de Brillouin são
 $\alpha \lambda_x = \pm \frac{\pi}{2}$, $\alpha \lambda_y = \pm \frac{\pi}{2}$ e $\alpha \lambda_z = \pm \frac{\pi}{2}$.

Abaixo realizamos um esboço da dependência dos ramos ε_1 e ε_2 com λ , segundo a direção cristalográfica $[1, 1, 1]$ para $H = H_c$.

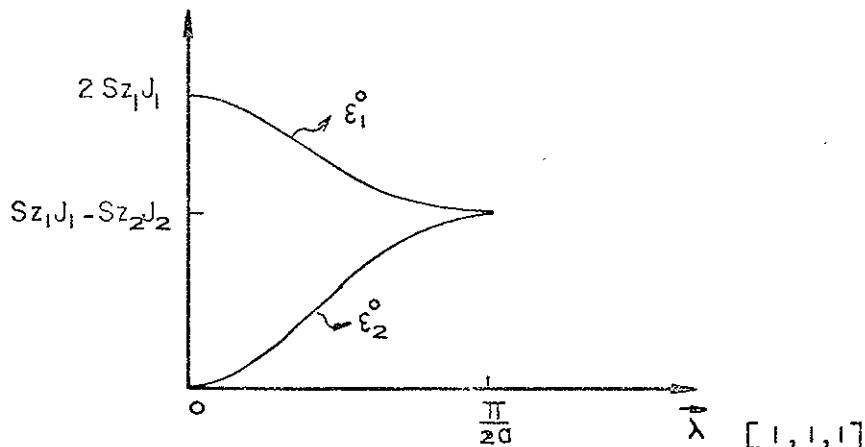


Figura 4 - Espectro de energia dos magnons para um antiferromagneto uniaxial na transição "spin-flop"-paramagnética e $T = 0K$.

A condição (18), que dá o campo crítico da transição "spin-flop" - paramagnética em função da temperatura, pode ser obtida de uma outra maneira, aliás, a mais utilizada. Quando ocorre a transição, há uma instabilidade na fase "spin-flop" que é caracterizada pelo fato de um dos modos se anular no centro da Z.B., conforme a figura anterior. É fácil verificar então que $\varepsilon_2(\lambda=0) = 0$ reduz-se à equação (18).

As maiores contribuições às somas da equação (18) vêm dos valores de λ nas vizinhanças do centro da Z.B., pois nesses pontos $\varepsilon_2 \approx 0$. Obviamente, na região de interesse $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$, logo $m_1 \ll m_2$. Por isso, consideraremos apenas as contribuições do modo ε_2 . Portanto, das equações (14) temos que :

$$X_1 = \frac{1}{2SN} \cdot \sum_{k_1} m_2 \quad (21a)$$

$$X_2 = - \frac{1}{NS} \sum_{\vec{k}_1} (1 + \gamma_1) n_2 \quad (21b)$$

$$X_3 = \frac{1}{NS} \sum_{\vec{k}_1} (1 + \gamma_1^1) n_2 \quad (21c)$$

Efetuando-se uma expansão em torno da origem da Z.B., temos

$$\gamma_k = 1 - \frac{k^2}{6} + \frac{1}{72} \cdot (k_x^4 + k_y^4 + k_z^4) - \dots \quad (22a)$$

$$\gamma_k^1 = 1 - \frac{k^2}{3} + \frac{1}{36} \cdot (k_x^4 + k_y^4 + k_z^4) + \frac{1}{12} (k_x^2 k_y^2 +$$

$$k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) - \dots \quad (22b)$$

logo

$$\begin{aligned} \epsilon_2^* (\bar{k} \approx 0) &= \alpha k^2 - \frac{\alpha}{12} \cdot (k_x^4 + k_y^4 + k_z^4) + \\ &+ c \cdot (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) + \dots \end{aligned} \quad (23)$$

com

$$\alpha = \frac{S \beta_1 J_1}{6} - \frac{S \beta_2 J_2}{3} \quad (24a)$$

$$e \quad c = \frac{S \beta_2 J_2}{12} \quad (24b)$$

Na região de baixas temperaturas, o número médio de ocupação dos magnons é muito menor que 1. Então :

$$m_2 = \left(e^{\beta \epsilon_2^\circ} - 1 \right)^{-1} \approx \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_2^\circ n} \quad (25a)$$

A fim de considerar os termos até segunda ordem na temperatura, expandimos a exponencial anterior:

$$\begin{aligned} m_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n \alpha k^2} \cdot \left[1 + \frac{\beta n \alpha}{12} \cdot (K_x^4 + K_y^4 + K_z^4) \right. \\ &\quad \left. - \beta n c (K_x^2 K_y^2 + K_x^2 K_z^2 + K_y^2 K_z^2) \dots \right] \end{aligned} \quad (25b)$$

Transformando-se as somas (21) em integrais, e levando-se em conta as expansões acima, χ_1 , χ_2 e χ_3 , são facilmente determinadas até a ordem $T^{5/2}$. Finalmente, colocando-se essas expressões em (18) obtemos a desejada dependência na temperatura do campo magnético para a transição "spin-flop" - paramagnética,

$$\begin{aligned} \mu H_c(\tau) &= S \beta_1 (J_1 + J_1^3) + S \beta_2 (J_2^3 - J_2) - (1 - 2S) L \\ &\quad - \frac{\Gamma(\beta_1) \{(\beta_1)}{2\pi^2} \cdot [\beta_1 (J_1 + J_1^3) + \beta_2 (J_2^3 - J_2) + \\ &\quad + 2L] \cdot \left(\frac{k_B T}{\alpha} \right)^{3/2} - \frac{\Gamma(\beta_2) \{(\beta_2)}{4\pi^2} \cdot \left\{ \left(\frac{1}{4} - \frac{c}{\alpha} \right) \cdot \right. \\ &\quad \left. [\beta_1 (J_1 + J_1^3) + \beta_2 (J_2^3 - J_2) + 2L] - \right. \\ &\quad \left. [\frac{\beta_1}{6} (J_1 + J_1^3) + \frac{\beta_2}{3} (J_2^3 - J_2)] \right\} \cdot \left(\frac{k_B T}{\alpha} \right)^{5/2} \end{aligned} \quad (26)$$

Essa expressão é idêntica à expressão (25) obtida a partir da fase paramagnética. Isto é, o campo crítico para a transição "spin-flop" - paramagnética é igual ao campo crítico na transição paramagnética - "spin-flop", não havendo, como era de se esperar, efeitos de histerese magnética.

Consideramos agora os efeitos das anisotropias ortorômbicas de íon único e de intercâmbio. A condição, $\mathcal{E}_2(\lambda=0) = 0$, fornece a seguinte expressão para o campo crítico da transição "spin-flop" - paramagnética :

$$\begin{aligned}
 \mu H_c^{\pm}(\tau) = & \mu H_{c0}^{\pm} - \frac{1}{N} \cdot \sum_{k_1} \left\{ \left[\pm \frac{\beta_L}{2} (J_1^x - J_1^y) Y_1 \right. \right. \\
 & \left. \left. - \beta_L (J_1^x + J_1^y + 2J_1^z) Y_1 \right] \cdot \langle a_1^+ b_1 \rangle + \right. \\
 & \left. \left[\pm 2\beta_L \left(\frac{J_1^x + J_1^y}{4} + J_1^z \right) Y_1 - \beta_L (J_1^x - J_1^y) Y_1 \right] \cdot \right. \\
 & \left. \langle a_1 b_1 \rangle + \left[\beta_L (J_1^x + J_1^y + 2J_1^z) - \beta_L (J_2^x + J_2^y) \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2J_1^z \right] \cdot (1 + Y_1^{-1}) + \beta_L \pm \beta_L (J_2^x - J_2^y) \cdot (1 + \frac{Y_1^{-1}}{2}) \right. \\
 & \left. \mp \beta_L (J_1^x - J_1^y) \pm 6E \right] \langle a_2^+ a_1 \rangle + \left[\frac{\beta_L}{2} (J_1^x - J_1^y) \right. \\
 & \left. - \frac{\beta_L}{2} (J_2^x - J_2^y) \cdot (1 + 2Y_1^{-1}) - 6E \pm \frac{\beta_L}{2} (J_2^x + J_2^y) \right] \cdot \\
 & \cdot (1 + Y_1^{-1}) \mp 2\beta_L J_2^z Y_1^{-1} \mp 4L \mp \frac{\beta_L}{2} (J_1^x + J_1^y) \Big] \cdot \langle a_1 g_1 \rangle \quad (27)
 \end{aligned}$$

onde

$$\mu H_{c0}^{\pm} = s_{j_1} (J_1^{yx} + J_1^{xy}) + s_{j_2} (J_2^{yx} - J_2^{xy}) + (2s-1) L \pm 2sE \quad (28)$$

A solução escolhida depende da relação entre as anisotropias ortorrômbicas. Se $s_{j_1} (J_1^{yx} - J_1^{xy}) + s_{j_2} (J_2^{yx} - J_2^{xy}) < 4sE$ escolhemos μH_{c0}^+ . Se a desigualdade for invertida, a solução válida é μH_{c0}^- .

O cálculo da soma na equação (27) torna-se bastante complexo devido à presença dos dois ramos ϵ_1 e ϵ_2 . Além disso, a correção do ponto zero deve ser ligeiramente diferente da calculada na fase paramagnética, quando realizamos a soma acima sobre toda a primeira Z.B. Isto de certa forma já era esperado, pois essa correção é devido às incertezas nas escolhas dos estados de mínimo em ambas as fases. Obviamente, em vista das dificuldades até hoje presentes na determinação do estado de mínima energia de um antiferromagneto, não temos possibilidade de controlar rigorosamente essas incertezas.

As maiores contribuições à soma anterior, vêm dos pontos onde o ramo ϵ_2 apresenta um valor mínimo. Na fase "spin-flop" esses pontos estão nas vizinhanças do centro da Z.B.. Realizando-se uma expansão em torno do ponto $\vec{\lambda} = 0$, temos as seguintes expressões para os ramos ϵ_1 e ϵ_2 :

$$\epsilon_1^{\pm} \approx [s_{j_1} (J_1^{yx} + J_1^{xy}) + s_{j_2} (J_2^{x,y} - J_2^{y,x}) \pm 4sE]^{Y_2} \cdot (2s_{j_1} J_1^{y,x})^{Y_2} \quad (29a)$$

$$\text{e} \quad \varepsilon_2^{\pm}(\lambda) \approx [s_{31}(J_1^{yx} - J_1^{xy}) + s_{32}(J_2^{xy} - J_2^{yx})]$$

$$+ 4sE] \cdot \left(\frac{s_{31}J_1^{yx}}{6} - \frac{s_{32}J_2^{xy}}{3} \right) \cdot \lambda \quad (29b)$$

Na figura abaixo apresentamos o gráfico de ε_1 e ε_2 em função de λ , para $H = H_c$, segundo a direção cristalográfica $[1,1,1]$.

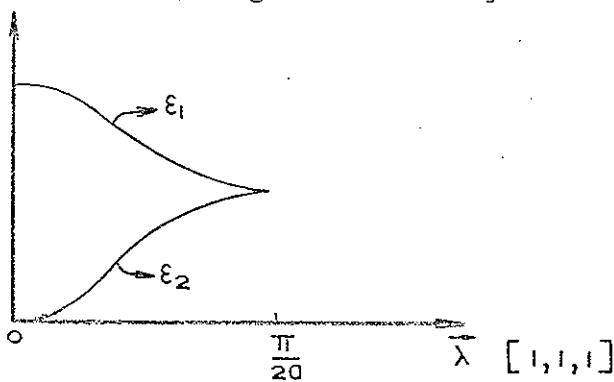


Figura 5 - Espectro de energia dos magnons para um antiferromagneto com anisotropias ortorrômbicas na transição "spin-flop"-paramagnética e $T = 0K$.

Se $\lambda \approx 0$, $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$ e, em consequência, $m_2 \gg m_1$.

Podemos então escrever, na região de baixas temperaturas,

$$m_2 = \left(e^{\beta \varepsilon_2 - 1} \right)^{-1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_2 n} \quad (30)$$

Se na soma da equação (27), considerarmos então apenas as contribuições em torno de $\lambda = 0$ e levarmos em conta a equação (29b) para ε_2 , e os valores médios dados pelas equações (17), obtemos, após uma integração em coordenadas esféricas no termo dependente da temperatura, a seguinte expressão para o campo magnético da transição "spin-flop" - paramagnética :

$$\mu H_c^{\pm}(\tau) = \mu H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_{c0}^{\pm} - \mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) \quad (31)$$

onde μH_c^{\pm} é dado pela equação (28) ,

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_{c0}^{\pm} = & \frac{1}{8NS} \cdot \sum_{\lambda} \left\{ \left[6j_{15}(J_1^{\delta} + J_1^{\delta'x}) + 6j_{25}(J_2^{\delta} - J_2^{\delta'x}) \right. \right. \\ & \left. \left. + 12SL \pm 12SE \right] \cdot [s_{j2}(J_2^{\delta'x} - J_2^{x,\delta}) + \right. \right. \\ & \left. \left. s_{j2}(J_2^{x,\delta} - J_2^{\delta'x}) \pm 4sE \right] \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\pm}^{\pm}(\lambda)} \right\} \quad (32a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_c^{\pm}(\tau) = & \frac{3\sqrt{2}\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \frac{[3(J_1^{\delta} + J_1^{\delta'x}) + 6(J_2^{\delta} - J_2^{\delta'x}) + L \pm E]}{[3(J_1^{\delta'x} - J_1^{x,\delta}) + 6(J_2^{x,\delta} - J_2^{\delta'x}) \pm 2E]Y_2} \cdot \\ & \cdot \frac{\left(\frac{k_B\tau}{\xi}\right)^2}{(J_1^{\delta'x} - 4J_2^{\delta'x})^{3/2}} \quad (32b) \end{aligned}$$

Notamos então que o termo dependente da temperatura é idêntico ao determinado anteriormente (veja equação (19) do capítulo I). Considerando-se apenas as contribuições importantes em torno da origem da Z.B. , é fácil verificar que a expressão (13c) do capítulo anterior, que dá a correção do ponto zero na fase paramagnética, reduz-se à equação (32a) dada acima. Obviamente, como as contribuições longe da origem são desprezíveis, obtemos ótima concordância para o ponto zero em ambas as fases, em vista dos argumentos anteriormente expostos. Portanto, os cálculos acima confirmam que a natureza da transição de fase "spin-flop" - paramagnética é de segunda ordem, fato esse sempre verificado experimentalmente.

B - DETERMINAÇÃO DA FRONTEIRA DE FASE "SPIN-FLOP" - ANTIFERROMAGNÉTICA.

No cálculo da fronteira de fase "spin-flop" - antiferromagnética, é importante verificar o comportamento dos espectros ε_1 e ε_2 . Para isso, vamos considerar um antiferromagneto com anisotropias uniaxiais apenas. Tomando-se $J_x^x = J_x^y = J_{\perp}$, $J_z^x = J_z^y = J_z$ e $E = 0$, a expressão (13), do campo magnético em função do ângulo θ , para $T = 0K$, torna-se :

$$\mu H = \cos \theta [s_{\beta \perp} (J_{\perp} + J_x^y) + s_{\beta z} (J_x^y - J_z) + (2s-1)L] \quad (33)$$

Colocando-se essa expressão nas equações que definem ε_1 e ε_2 , obtemos :

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\varepsilon}_{1,2}(\vec{\lambda}) &= [s_{\beta \perp} J_{\perp} (\perp \pm \gamma_{\vec{\lambda}}) - s_{\beta z} J_z (\perp - \gamma_{\vec{\lambda}}^1) \\ &\quad + s_{\beta z} ((\perp \pm 1)L \sin^2 \theta]^{1/2} \cdot [s_{\beta \perp} J_{\perp} (\perp \pm \gamma_{\vec{\lambda}}) \\ &\quad + s_{\beta z} (J_x^y - J_z) \sin^2 \theta \gamma_{\vec{\lambda}}^1 - s_{\beta z} J_z (\perp - \gamma_{\vec{\lambda}}^1) \\ &\quad + s_{\beta z} (J_x^y - J_z) \sin^2 \theta \gamma_{\vec{\lambda}}^1 + s_{\beta z} ((\perp \pm 1)L \sin^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

onde o símbolo "o" sobre $\varepsilon_{1,2}$ significa temperatura nula.

No centro da Z.B., $\vec{\lambda} = 0$, logo $\gamma_0 = \perp$ e $\gamma_0^1 = 1$.

Neste caso temos :

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\epsilon}_1(\theta) = & [2\beta_1 J_1 + \zeta \{ (\zeta-1)L \sin^2 \theta]^{1/2} \cdot [2\beta_1 J_1 - \\ & - \beta_2 (J_1 + J_1^2) \sin^2 \theta + \beta_2 (J_2^2 - J_2) \sin^2 \theta + \\ & + \zeta \{ (1+\zeta)L \sin^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\epsilon}_2(\theta) = & [\zeta \{ (1-\zeta)L \sin^2 \theta]^{1/2} \cdot [\beta_1 (J_1 + J_1^2) \sin^2 \theta \\ & + \beta_2 (J_2^2 - J_2) \sin^2 \theta + \zeta \{ (1+\zeta)L \sin^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (36)$$

Quando aumentamos λ , a partir do centro da Z.B., ambos os ramos aumentam de valor e encontram-se nos vértices da Z.B.. Nestes pontos, $\dot{\gamma}_{\lambda_v} = 0$, $\ddot{\gamma}_{\lambda_v}^1 = 0$ e,

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\epsilon}_{1,2}(\vec{\lambda}_v) = & [\beta_1 J_1 - \beta_2 J_2 + \zeta \{ (\zeta-1)L \sin^2 \theta]^{1/2} \cdot [\beta_1 J_1 \\ & - \beta_2 J_2 + \zeta \{ (1+\zeta)L \sin^2 \theta]^{1/2} \end{aligned} \quad (37)$$

Se $L \neq 0$, o ramo $\overset{\circ}{\epsilon}_2(\vec{\lambda})$ é sempre positivo em toda a primeira Z.B.; entretanto, para certo valor $\Theta = \Theta_c$ o ramo $\overset{\circ}{\epsilon}_1(\vec{\lambda})$, para $\vec{\lambda} = 0$, anula-se, ocorrendo então uma instabilidade na fase "spin-flop". Adiante consideraremos certos casos particulares, inclusive $L = 0$. O ângulo que torna nulo o espetro $\overset{\circ}{\epsilon}_1(\theta)$ satisfaz a seguinte equação:

$$\sin^2 \theta_c = \frac{2\beta_1 J_1}{\beta_1 (J_1 + J_1^2) + \beta_2 (J_2 - J_2^2) - \zeta \{ (1+\zeta)L} \quad (38)$$

No ângulo crítico θ_c temos a seguinte representação para os espectros ϵ_1^o e ϵ_2^o em função de $\vec{\lambda}$:

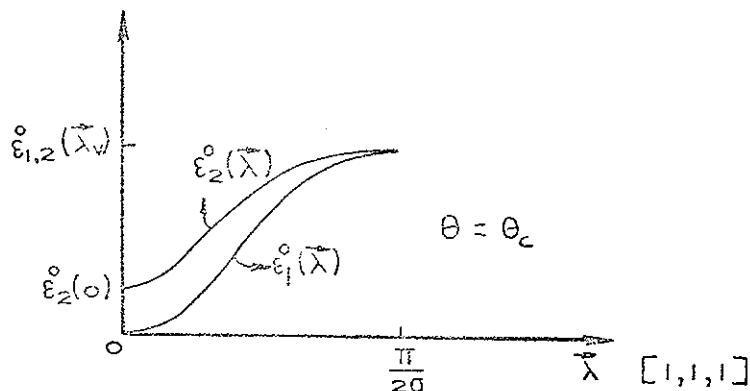


Figura 6 - Espectro de energia dos magnons para um antiferromagneto uniaxial na transição "spin-flop"-antiferromagnética e $T = 0K$.

Para um antiferromagneto com pequena anisotropia uniaxial, o ângulo θ_c é ligeiramente menor que 90° . Obviamente, se o antiferromagneto fosse isotrópico teríamos $\theta_c = 90^\circ$, e um campo magnético, dado por (33), que se anularia, isto é, um antiferromagneto isotrópico não tem fase antiferromagnética.

A forma dos espectros acima praticamente não se modifica, mesmo quando consideramos anisotropias ortorrômbicas. Portanto, a condição para se obter a transição "spin-flop" - antiferromagnética é que $\epsilon_1(\vec{\lambda} = 0) = 0$.

Considerando agora todas as anisotropias presentes na Hamiltoniana de partida, equação (1), e levando-se em conta também a dependência na temperatura, a condição $\epsilon_1(\vec{\lambda} = 0) = 0$ fornece a seguinte expressão para o ângulo crítico θ_c :

$$\sin^2 \theta_c = \frac{2S\beta_1 J_1^2 + 2S\zeta(\zeta-1)E + \Delta}{S\beta_1(J_1^2 + J_2^2) - S\beta_2(J_2^2 - J_1^2) - S\zeta(1+\zeta)(L+E)} \quad (39)$$

onde

$$\begin{aligned}
 \Delta = & - \frac{1}{N} \cdot \sum_{k_1} \left\{ j_1 \beta_2 \left[\frac{1}{2} (J_1^x + J_1^y) + 4 J_1^z \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{5}{2} (J_1^y + J_1^z) \sin^2 \theta_c \right] \langle a_1 b_1 \rangle + j_2 \beta_1 \left[\frac{1}{2} (J_2^x - J_2^y) \right. \right. \\
 & \left. \left. - 4 J_2^z + \frac{5}{2} (J_2^y + J_2^z) \sin^2 \theta_c \right] \langle a_2^+ b_2 \rangle + [j_2 (-J_2^y + \right. \\
 & \left. \left. J_2^y \sin^2 \theta_c + J_2^z \sin^2 \theta_c \right) + \frac{1}{2} j_2 \gamma_1^1 (J_2^x + J_2^y) + \right. \\
 & \left. \left. - \frac{3}{2} j_2 \gamma_1^1 (J_2^y - J_2^z) \sin^2 \theta_c - j_2 J_2^y + j_2 (J_2^y - J_2^z) \sin^2 \theta_c \right. \right. \\
 & \left. \left. - 5 (L+E) \sin^2 \theta_c + 2E \right] \langle a_1 c_1 \rangle + [4 j_1 J_1^y - \right. \\
 & \left. \left. 2 j_1 (J_1^y + J_1^z) \sin^2 \theta_c + 2 j_2 (J_2^y - J_2^z) \sin^2 \theta_c + \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{1}{2} j_2 \gamma_1^1 (J_2^x - J_2^y) + \frac{3}{2} j_2 \gamma_1^1 (J_2^y - J_2^z) \sin^2 \theta_c + \right. \right. \\
 & \left. \left. 7 (L+E) \sin^2 \theta_c + 2E \right] \langle a_1^+ a_2 \rangle \right\} \quad (40)
 \end{aligned}$$

Inserindo-se a expressão de $\sin^2 \theta_c$, dada por (39), na equação (13), obtemos finalmente a seguinte expressão para o campo crítico da transição "spin-flop" - antiferromagnética :

$$\begin{aligned}
 mH_c(\tau) = & \left[s j_1 (J_1^y + J_1^z) \cdot (1 + X_2) + s j_2 (J_2^y - J_2^z) \cdot \right. \\
 & \left. (1 - X_3) + (2s-1) \cdot (L+E) - 8s(L+E)X_1 \right].
 \end{aligned}$$

$$\left[\frac{s_{j_1}(J_1^3 - J_1^2) - s_{j_2}(J_2^3 - J_2^2) - s\{(1+\zeta)L + s\{(\beta\zeta - 1)E - \Delta\}\}}{s_{j_1}(J_1^2 + J_1^3) - s_{j_2}(J_2^2 - J_2^3) - s\{(\zeta + 1)(L + E)\}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

onde x_1 , x_2 e x_3 são dados pelas equações (14).

Com o auxílio dos valores médios dados pelas equações (17) podemos obter uma forma explícita para $\mu H_c(\tau)$ em função da temperatura. Os espectros das excitações, para $T = 0K$, tomam a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,2}^{\pm}(\vec{\lambda}) = & [s_{j_1}(J_1^2 \pm J_1^x \gamma_{\vec{\lambda}}) - s_{j_2}(J_2^2 - J_2^x \gamma_{\vec{\lambda}}^1) + \\ & 4SE]^{1/2} \cdot [s_{j_1} J_1^2 (\pm \gamma_{\vec{\lambda}}) - s_{j_2} J_2^2 (\pm \gamma_{\vec{\lambda}}^1) \\ & + 2s(L+E) \sin^2 \theta_c - s_{j_1}(J_1^2 + J_1^3) \sin^2 \theta_c \gamma_{\vec{\lambda}} \\ & + s_{j_2}(J_2^2 - J_2^3) \sin^2 \theta_c \gamma_{\vec{\lambda}}^1]^{1/2} \end{aligned} \quad (42)$$

onde agora $\sin^2 \theta_c$ é dado por (39) com $\Delta = 0$.

Vamos considerar aqui quatro casos particulares, a fim de podermos comparar com alguns resultados encontrados na literatura.

BI - ANISOTROPIAS UNIAXIAIS E ORTORRÔMBICAS.

Para $\vec{\lambda} \approx 0$, temos que $\gamma_{\lambda} = 1 - \frac{\lambda^2}{6}$ e $\delta_{\lambda} = 1 - \frac{\lambda^2}{3}$.

Neste caso,

$$\epsilon_1^*(\vec{\lambda}) = [s_{\beta_1}(J_1^x + J_1^y) - s_{\beta_2}(J_2^y - J_2^x) + 4sE]^{1/2}.$$

$$[\frac{s_{\beta_1}}{6}(J_1^y + J_1^z) \sin^2 \theta_c - \frac{s_{\beta_2}}{3}(J_2^y - J_2^z) \sin^2 \theta_c]$$

$$- \left(\frac{s_{\beta_1} J_1^y}{6} + \frac{s_{\beta_2} J_2^y}{3} \right)^{1/2} \cdot \lambda \quad (43)$$

$$\epsilon_2^*(\vec{\lambda}) = [s_{\beta_1}(J_1^y - J_1^x) - s_{\beta_2}(J_2^y - J_2^x) + 4sE]^{1/2}.$$

$$[2s(L+E) + s_{\beta_1}(J_1^y + J_1^z) + s_{\beta_2}(J_2^y - J_2^z)]^{1/2} \cdot \sin \theta_c$$

(44)

Quando as anisotropias ortorrômbicas não são desprezíveis, $\epsilon_1^*(\vec{\lambda}) \ll \epsilon_2^*(\vec{\lambda})$ para $\vec{\lambda} \approx 0$; podemos então desprezar a contribuição do ramo ϵ_2^* na região de baixas temperaturas. A expressão final que obtemos para o campo crítico da transição "spin-flop" - antiferromagnética adquire então a seguinte forma :

$$\mu H_c(\tau) = [s_{\beta_1}(J_1^y + J_1^z) + s_{\beta_2}(J_2^y - J_2^z) + 2s\zeta^2(L+E)].$$

$$\left[\frac{s_{\beta_1} (J_1^3 - J_1^2) - s_{\beta_2} (J_2^3 - J_2^2) - s_1 (1 + \zeta) L - s_2 (3\zeta - 1) E}{s_{\beta_1} (J_1^3 + J_1^2) - s_{\beta_2} (J_2^3 - J_2^2) - s_2 (\zeta + 1) (L + E)} \right] \gamma_2 .$$

$$\left[1 + \frac{m}{s} \Delta H_c(0) + \frac{m}{s} \Delta H_c(T) \right] \quad (45)$$

onde apenas termos até ordem $1/s$ estão sendo levados em conta na correção do ponto zero $\Delta H_c(0)$ e no termo dependente da temperatura $\Delta H_c(T)$. A expressão para $m \Delta H_c(0)$ é muito complicada e pode ser avaliada apenas numericamente através de uma soma sobre todos os vetores permitidos da primeira Z.B.. A forma explícita de $\Delta H_c(0)$ é neste caso,

$$m \Delta H_c(0) = \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \left\{ -\frac{1}{2} P_a + \frac{1}{4\varepsilon_a^0} \cdot [q_a (P_a - P_c) \right. \\ \left. - q_c (P_b - P_d)] + \frac{1}{4\varepsilon_a^0} \cdot [q_b (P_a + P_c) \right. \\ \left. - q_d (P_b + P_d)] \right\} \quad (46)$$

onde

$$P_a = -\frac{2}{c} \cdot [s_{\beta_1} (J_1^3 + J_1^2) + s_{\beta_2} (J_2^3 - J_2^2) \cdot (1 + \gamma \frac{1}{\lambda}) + 4s(L + E)] + \\ \frac{3s}{a} \left[2J_1^2 - (J_1^3 + J_1^2) \sin^2 \theta_c \right] + \frac{3s}{a} \left[(J_2^3 - J_2^2) \sin^2 \theta_c \right. \\ \left. \frac{1}{4} (J_2^3 - J_2^2) \gamma \frac{1}{\lambda} + \frac{3}{4} (J_2^3 - J_2^2) \sin^2 \theta_c \gamma \frac{1}{\lambda} \right] + \frac{s}{a} \left[\frac{\gamma}{2} (L + E) \cdot \right. \\ \left. \sin^2 \theta_c + E \right] \quad (47a)$$

$$\begin{aligned}
 a &= S_{J_1} (J_1^3 - J_1^2) - S_{J_2} (J_2^3 - J_2^2) - 2S(L+E) \\
 b &= S_{J_1} (J_1^3 + J_1^2) - S_{J_2} (J_2^3 - J_2^2) - 2S(L+E) \\
 c &= S_{J_1} (J_1^2 + J_1^3) + S_{J_2} (J_2^2 - J_2^3) + 2S(L+E)
 \end{aligned} \tag{47b}$$

$$\sin^2 \theta_c = \frac{2S_{J_2} J_1^2}{b}$$

com

$$\begin{aligned}
 P_a \pm P_c &= -\frac{1}{c} \cdot [2S_{J_1} (J_1^3 + J_1^2) \cdot (1 \mp \vec{\gamma}_\lambda^1) + 2S_{J_2} (J_2^3 - J_2^2) \cdot (1 \pm \vec{\gamma}_\lambda^1) \\
 &\quad + 8S(L+E)] + \frac{1}{a} \cdot \left\{ \frac{3S}{4} \cdot [\pm (J_1^3 - J_1^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 + \right. \\
 &\quad \left. 8(J_1^2 \mp J_1^3) \vec{\gamma}_\lambda^1] - (4 \mp 5\vec{\gamma}_\lambda^1) \cdot (J_1^2 + J_1^3) \sin^2 \theta_c \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3S}{4} [(J_2^3 - J_2^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 + (4 + 3\vec{\gamma}_\lambda^1) \cdot (J_2^2 - J_2^3) \sin^2 \theta_c] \right. \\
 &\quad \left. + \frac{7}{2} S(L+E) \sin^2 \theta_c + SE \right\}
 \end{aligned} \tag{47c}$$

$$\begin{aligned}
 P_b \pm P_d &= \frac{1}{c} \left[\mp 2S_{J_1} (J_1^3 + J_1^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 + 2S_{J_2} (J_2^3 - J_2^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 + 4S(L+E) \right] \\
 &\quad + \frac{1}{a} \left\{ \frac{3S}{4} \cdot [\mp (J_1^3 + J_1^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 - 2(J_2^3 \mp 4J_2^2) \vec{\gamma}_\lambda^1] + (J_1^2 + J_1^3) \cdot \right. \\
 &\quad \left. (2 \mp 5\vec{\gamma}_\lambda^1) \sin^2 \theta_c \right] + \frac{3S}{4} \cdot [-2J_2^2 + (J_2^3 + J_2^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 \\
 &\quad + (J_2^2 - J_2^3) \cdot (2 + 3\vec{\gamma}_\lambda^1) \sin^2 \theta_c] - \frac{5}{2} S(L+E) \sin^2 \theta_c + SE \left. \right\}
 \end{aligned} \tag{47c}$$

$$q_{b,a} = \pm \frac{S_{J_1}}{2} J_1^x \vec{\gamma}_\lambda^1 + S_{J_1} J_1^y \left(1 \pm \frac{1}{2} \vec{\gamma}_\lambda^1 \mp \frac{\sin^2 \theta_c}{2} \vec{\gamma}_\lambda^1 \right) \tag{47d}$$

$$\begin{aligned}
 &\mp \frac{S_{J_1}}{2} J_1^3 \sin^2 \theta_c \vec{\gamma}_\lambda^1 + \frac{S_{J_2}}{2} J_2^x \vec{\gamma}_\lambda^1 - S_{J_2} J_2^y \left(1 - \frac{1}{2} \vec{\gamma}_\lambda^1 \pm \frac{\sin^2 \theta_c}{2} \vec{\gamma}_\lambda^1 \right) \\
 &+ \frac{S_{J_2}}{2} J_2^3 \sin^2 \theta_c \vec{\gamma}_\lambda^1 + S(L+E) \sin^2 \theta_c + 2SE
 \end{aligned} \tag{47e}$$

$$q_{c,d} = \mp \frac{S_{J_1}}{2} (J_1^x - J_1^y) \vec{\gamma}_\lambda^1 + \frac{S_{J_2}}{2} (J_2^x - J_2^y) \vec{\gamma}_\lambda^1 + 2SE +$$

$$[\mp \frac{S_{J_1}}{2} (J_1^3 + J_1^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 + \frac{S_{J_2}}{2} (J_2^3 - J_2^2) \vec{\gamma}_\lambda^1 - S(L+E)] \sin^2 \theta_c \tag{47f}$$

O termo dependente da temperatura torna-se

$$\mu \Delta H_c(T) = \frac{1}{2N} \cdot \sum_{\lambda} \left\{ [q_b(P_a + P_c) - q_d(P_b + P_a)] \cdot \frac{m_1}{\epsilon_j^0} \right\} . \quad (48)$$

Determinamos o termo dominante na temperatura, tomando a expressão entre colchetes para $\vec{\lambda} = 0$, transformando a soma numa integral em torno da origem, e integrando a expressão resultante em coordenadas esféricas. Obtemos então,

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_c(T) &= \frac{\xi(2)}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{\alpha^3} \cdot [q_b(P_a + P_c) \\ &\quad - q_d(P_b + P_a)] / \underset{\lambda=0}{\cancel{\int}} \cdot (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (49)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha &= [s_{j_1}(J_1^x + J_1^y) - s_{j_2}(J_2^x - J_2^y) + 4SE]^{j_2} \\ &\quad [(\frac{s_{j_1}}{6} J_1^y + \frac{s_{j_2}}{3} J_2^y) \cdot (sm^2 \theta_c - 1) + \\ &\quad (\frac{s_{j_1}}{2} J_1^y - \frac{s_{j_2}}{3} J_2^y) sm^2 \theta_c]^{j_2} \end{aligned} \quad (50)$$

O colchete é avaliado colocando-se $\vec{\lambda} = 0$ nas equações (47) que definem aqueles termos.

B2 - ANISOTROPIAS UNIAXIAIS.

Definindo-se $J_1^x = J_1^y = J_1$ e $J_2^x = J_2^y = J_2$, obtemos a seguinte expressão para o campo crítico da transição "spin-flop" - antiferromagnética :

$$\begin{aligned} \mu H_c(\tau) &= [s\beta_1(J_1^z + J_1) + s\beta_2(J_2^z - J_2) + 2s\zeta^2 L] \cdot \\ &\quad \left[\frac{s\beta_1(J_1^z - J_1) - s\beta_2(J_2^z - J_2) - s\zeta(1+\zeta)L}{s\beta_1(J_1^z + J_1) - s\beta_2(J_2^z - J_2) - s\zeta(1+\zeta)L} \right] \gamma_2 \\ &\quad [L + \frac{\infty}{s} \Delta H_c(0) + \frac{\infty}{s} \Delta H_c(\tau)] \end{aligned} \quad (51)$$

Aqui também a correção do ponto zero $\Delta H_c(0)$ é uma soma muito complicada em λ , dada por,

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_c(0) &= \frac{1}{N} \sum_{\lambda} \left\{ -\frac{P_a}{2} + \frac{1}{4\varepsilon_2^0} \cdot [q_a(P_a - P_c) - \right. \\ &\quad \left. q_c(P_b - P_d)] + \frac{1}{4\varepsilon_1^0} \cdot [q_b(P_a + P_c) - q_d(P_b + P_d)] \right\} \end{aligned}$$

onde (52)

$$\begin{aligned} P_a &= -\frac{c}{\alpha} \cdot [s\beta_1(J_1 + J_1^z) + s\beta_2(J_2^z - J_2) \cdot (1 + \frac{1}{\lambda}) + 4sL] + \\ &\quad \frac{3is}{\alpha} \cdot [2J_1 - (J_1 + J_1^z)s\gamma^2 \theta_c] + \frac{3is}{\alpha} \cdot [(J_2^z - J_2) + \frac{3}{4}(J_2^z - \\ &\quad J_2) \frac{1}{\lambda}] s\gamma^2 \theta_c + \frac{7}{2\alpha} sL s\gamma^2 \theta_c \end{aligned} \quad (53a)$$

$$a = s\beta_1(J_1^z - J_1) - s\beta_2(J_2^z - J_2) - 2sL$$

$$b = s\beta_1(J_1 + J_1^z) - s\beta_2(J_2^z - J_2) - 2sL$$

$$C = S_{J_1} (J_1 + J_1^3) + S_{J_2} (J_2^3 - J_2) + 2S_L \quad (53b)$$

$$S_{J_1}^2 \theta_c = \frac{2S_{J_1} J_1}{5}$$

com

$$\begin{aligned} P_a \pm P_c &= \frac{1}{c} \cdot [2S_{J_1} (J_1 + J_1^3) \cdot (1 \mp \gamma_\lambda) + 2S_{J_2} (J_2^3 - J_2) \cdot (1 \mp \gamma_\lambda^1) \\ &\quad + 8SL] + \frac{3LS}{4a} \cdot [8(J_1 \mp J_1^3 \gamma_\lambda) - (J_1 + J_1^3) \cdot (4 \mp 5\gamma_\lambda) \\ &\quad \mp S_{J_1}^2 \theta_c] + \frac{3LS}{4a} (J_2^3 - J_2) \cdot (4 + 3\gamma_\lambda^1) S_{J_1}^2 \theta_c + \frac{7}{2a} SL S_{J_1}^2 \theta_c \end{aligned} \quad (53c)$$

$$\begin{aligned} P_b \pm P_d &= \frac{1}{c} \cdot [\mp 2S_{J_1} (J_1 + J_1^3) \gamma_\lambda + 2S_{J_2} (J_2^3 - J_2) \gamma_\lambda^1 + 4SL] \\ &\quad + \frac{3LS}{4a} \cdot [\pm 2J_1 \gamma_\lambda - 2(J_1 \mp 4J_1^3 \gamma_\lambda) + (J_1 + J_1^3) \cdot (1 \mp \\ &\quad \mp 5\gamma_\lambda) S_{J_1}^2 \theta_c] + \frac{3LS}{4a} \cdot [2J_2 (\gamma_\lambda^1 - 1) + (J_2 - J_2^3) \\ &\quad \cdot (2 + 3\gamma_\lambda^1) S_{J_1}^2 \theta_c] - \frac{5}{2a} SL S_{J_1}^2 \theta_c \end{aligned} \quad (53d)$$

$$\begin{aligned} q_{b,a} &= S_{J_1} J_1 (1 \pm \gamma_\lambda) \mp \frac{S_{J_1}}{2} (J_1 + J_1^3) S_{J_1}^2 \theta_c \gamma_\lambda \mp \\ &\quad S_{J_2} J_2 (\gamma_\lambda^1 - 1) \pm \frac{S_{J_2}}{2} (J_2^3 - J_2) S_{J_1}^2 \theta_c \gamma_\lambda^1 \mp SL S_{J_1}^2 \theta_c \end{aligned} \quad (53e)$$

$$q_{c,d} = \left[\mp \frac{S_{J_1}}{2} (J_1 + J_1^3) \gamma_\lambda \pm \frac{S_{J_2}}{2} (J_2 - J_2^3) \gamma_\lambda^1 - SL \right] S_{J_1}^2 \theta_c \quad (53f)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,2}^\circ (\lambda) &= [S_{J_1} J_1 (1 \pm \gamma_\lambda) \mp S_{J_2} J_2 (\gamma_\lambda^1 - 1)]^{y_2} \cdot [S_{J_1} J_1 (1 \pm \gamma_\lambda) \\ &\quad \pm S_{J_2} J_2 (\gamma_\lambda^1 - 1) \mp S_{J_1} (J_1 + J_1^3) S_{J_1}^2 \theta_c \gamma_\lambda \pm \\ &\quad S_{J_2} (J_2^3 - J_2) S_{J_1}^2 \theta_c \gamma_\lambda^1 \pm 2SL S_{J_1}^2 \theta_c]^{y_1} \end{aligned} \quad (53g)$$

A dependência na temperatura é dada por

$$\begin{aligned} m \Delta H_c(T) &= \frac{1}{2N} \cdot \sum_{\lambda} \left\{ [(P_a + P_c) q_b - (P_b + P_d) q_d] \cdot \frac{m_1}{\epsilon_1^\circ} + \right. \\ &\quad \left. [(P_a - P_c) q_a - (P_b - P_d) q_c] \cdot \frac{m_2}{\epsilon_2^\circ} \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

Agora estamos considerando as contribuições dos ramos ε_1° e ε_2° , pois ambos variam linearmente com λ nas vizinhanças de $\lambda = 0$. Da mesma forma que no caso anterior, transformamos a soma numa integral e integramos em coordenadas esféricas. Obtemos, portanto, a desejada dependência na temperatura, ou seja,

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_c(T) = & \frac{\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \left\{ \frac{1}{\alpha_1^3} \left[(P_a + P_c) q_b - \right. \right. \\ & \left. \left. (P_b + P_d) q_a \right] / \Big|_{\lambda=0} + \frac{1}{\alpha_2^3} \left[(P_a - P_c) q_a - \right. \right. \\ & \left. \left. (P_b - P_d) q_c \right] / \Big|_{\lambda=0} \left\{ \cdot (\kappa_B T)^2 \right\} \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha_1 = & (25 \beta_1 J_1)^{1/2} \cdot \left[\left(\frac{s_{\beta_1 J_1}}{6} + \frac{s_{\beta_2 J_2}}{3} \right) \cdot (5m^2 \Theta_c - 1) \right. \\ & \left. + \left(\frac{s_{\beta_1 J_1}}{6} - \frac{s_{\beta_2 J_2}}{3} \right) s_{m^2 \Theta_c} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

$$e \quad \alpha_2 = (25 \beta_1 J_1)^{1/2} \cdot \left(\frac{s_{\beta_1 J_1}}{6} - \frac{s_{\beta_2 J_2}}{3} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{c}{5} \right)^{1/2}$$

Os termos entre colchetes são obtidos das respectivas equações (53), colocando-se naquelas expressões $\lambda = 0$.

B3 - ANISOTROPIA UNIAXIAL DE ION ÚNICO.

Desprezando-se também as interações intrasubredes J_2 , as expressões para $\mu \Delta H_c(0)$ e $\mu \Delta H_c(\tau)$ são mais facilmente manejáveis, e podemos comparar nossos resultados com aqueles obtidos por Feder e Pytte (1968). Definindo-se o parâmetro $\tilde{L} = \frac{L}{3J}$, obtemos a seguinte expressão para o campo crítico da transição "spin-flop" - antiferromagnética :

$$\mu H_c(\tau) = 25\beta J (1 + \xi^2 \tilde{L}) \cdot \left[\frac{-\xi(1+\xi)\tilde{L}}{2-\xi(1+\xi)\tilde{L}} \right]^{\gamma_2} \cdot [1 + \frac{\mu}{S} \Delta H_c(0) + \frac{\mu}{S} \Delta H_c(\tau)] \quad (56)$$

onde $\mu \Delta H_c(0)$ e $\mu \Delta H_c(\tau)$ são dadas respectivamente pelas equações (52) e (54). Neste caso particular, entretanto, as expressões são mais simples. Temos então as seguintes novas expressões :

$$p_a = -\frac{1}{4} \cdot \frac{11+11\tilde{L}-16\tilde{L}^2}{(1-\tilde{L}^2)} \quad (57a)$$

$$p_a \pm p_c = -\frac{11+11\tilde{L}-16\tilde{L}^2}{4(1-\tilde{L}^2)} \pm \frac{-1+3\tilde{L}+12\tilde{L}^2}{4\tilde{L}(1-\tilde{L}^2)} \gamma_{\lambda} \quad (57b)$$

$$p_b \pm p_d = \frac{-1+3\tilde{L}+12\tilde{L}^2-8\tilde{L}^3}{4\tilde{L}(1-\tilde{L}^2)} \pm \frac{3-13\tilde{L}}{4(1-\tilde{L}^2)} \gamma_{\lambda} \quad (57c)$$

$$g_{s,a} = \frac{S\delta J}{1-\tilde{L}} \cdot (1 + \tilde{L} \vec{v}_\lambda) \quad (57d)$$

$$g_{c,d} = \frac{S\delta J}{1-\tilde{L}} (-\tilde{L} + \vec{v}_\lambda) \quad (57e)$$

$$\epsilon_{1,2}^* (\vec{\lambda}) = S\delta J \left(\frac{1+\tilde{L}}{1-\tilde{L}} \right)^{\gamma_2} (1 - \vec{v}_\lambda^2)^{\gamma_2} \quad (57f)$$

Inserindo-se as expressões acima nas equações (52) e (54), obtemos,

$$\begin{aligned} \mu \Delta H_c(0) &= \frac{1}{2} \left(\frac{1+2\tilde{L}}{1+\tilde{L}} + \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{1-\tilde{L}} \right) - \frac{1}{2(1-\tilde{L}^2)} \\ &\quad \left(\frac{1-\tilde{L}}{1+\tilde{L}} \right)^{\gamma_2} [1,156 (1 + 4\tilde{L} - \tilde{L}^2) + 0,903 \right. \\ &\quad \left. \frac{1-3\tilde{L}}{2}] \quad (58) \right. \end{aligned}$$

$$\mu \Delta H_c(\tau) = - \frac{3\gamma_2}{4\pi^2} \left(\frac{1-\tilde{L}}{1+\tilde{L}} \right)^{\gamma_2} \left(1 + \frac{4\tilde{L}}{1-\tilde{L}^2} \right) \quad .$$

$$\cdot \left(\frac{2k_B T}{S\delta J} \right)^2 \quad (59)$$

No cálculo acima utilizamos as expressões numéricas do trabalho de Anderson (1952),

$$\frac{2}{N} \cdot \sum_{\lambda} \left(1 - \gamma_{\lambda}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = 0,903$$

$$e \quad \frac{2}{N} \cdot \sum_{\lambda} \left(1 - \gamma_{\lambda}^2 \right)^{-\frac{1}{2}} = 1,156$$

Portanto, neste caso particular de anisotropia uniaxial de íon único, reproduzimos os resultados de Feder e Pytte (1968), obtidos através do método das equações de movimento para os operadores de desvio de spin.

B4 - ANISOTROPIA UNIAXIAL DE INTERCÂMBIO.

Levando-se em conta apenas a interação intersubredes, e definindo-se $\tilde{k} = \frac{J^3 - J}{J^3 + J}$, obtemos o campo crítico para a transição "spin-flop" - antiferromagnética, dado por

$$\mu H_c(\tau) = s \gamma (J + J^3) \cdot \left(\frac{J^3 - J}{J^3 + J} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left[1 + \frac{\mu}{s} \Delta H_c(0) + \frac{\mu}{s} \Delta H_c(\tau) \right] \quad (60)$$

onde $\mu \Delta H_c(0)$ e $\mu \Delta H_c(\tau)$ são dadas respectivamente pelas equações (52) e (54). Agora as expressões são muito simples e obtemos:

$$P_a = -2$$

$$P_a \pm P_c = -2 \pm \frac{1}{2K} \vec{F}_\lambda$$

$$P_b \pm P_d = \frac{1}{2K}$$

(61)

$$q_{b,a} = 35J$$

$$q_{c,d} = \mp 53J \vec{F}_\lambda$$

$$\epsilon_{1,2}^o(\vec{\lambda}) = 53J (1 - \vec{F}_\lambda^2)^{\gamma_2}$$

Ficamos então com,

$$\mu \Delta H_c(0) = \frac{1}{2} - \frac{1}{N} \sum_{\vec{\lambda}} (1 - \vec{F}_\lambda^2)^{\gamma_2} = -\frac{0,156}{2} \quad (62)$$

$$\mu \Delta H_c(T) = -\frac{3\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2k_B T}{35J} \right)^2 \quad (63)$$

Também neste caso particular, nossas expressões reduzem-se às de Feder e Pytte.

Deixaremos para o capítulo seguinte a discussão relativa à natureza da transição "spin-flop" - antiferromagnética, pois também obtemos essa fronteira a partir da análise na fase antiferromagnética.

Entretanto, é bom salientar que a presença das anisotropias ortorrômbicas não altera a dependência na temperatura, pois o espetro obtido é sempre linear nas vizinhanças do centro da Z.B.; em consequência, obtemos uma lei quadrática na temperatura. Embora a análise da fase "spin-flop" empregando funções de Green para os operadores de desvio de spin no espaço recíproco seja muito trabalhosa, obtemos facilmente expansões assintóticas para as fronteiras de fase, na região de baixas temperaturas.

CAPÍTULO III

ANTIFERROMAGNETO ANISOTRÓPICO NA FASE ANTIFERROMAGNÉTICA

Consideramos aqui a mesma Hamiltoniana do capítulo anterior, dada pela equação (1). Introduzimos também operadores de desvio de spin para cada uma das subredes, ou seja,

$$S_{\alpha}^+ = (\omega s)^{\frac{1}{2}} f_{\alpha}(s) \alpha_{\alpha}$$

$$S_{\alpha}^- = (\omega s)^{\frac{1}{2}} \alpha_{\alpha}^+ f_{\alpha}(s)$$

$$S_{\alpha}^z = S - \alpha_{\alpha}^+ \alpha_{\alpha}$$

para a subrede α e,

$$S_{\beta}^+ = (\omega s)^{\frac{1}{2}} b_{\beta}^+ f_{\beta}(s)$$

$$S_{\beta}^- = (\omega s)^{\frac{1}{2}} f_{\beta}(s) b_{\beta}$$

$$S_{\beta}^z = -S + b_{\beta}^+ b_{\beta}$$

para a subrede β , onde

$$f_{\alpha, \beta}(s) = \left(1 - \frac{m_{\alpha, \beta}}{\omega s} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ com } m_{\alpha} = \alpha_{\alpha}^+ \alpha_{\alpha} \text{ e } m_{\beta} = b_{\beta}^+ b_{\beta}.$$

Expandindo-se $f_{\alpha, \beta}(s)$ em série de potências,

$$f_{\alpha, \beta}(s) \approx 1 - (1 - \frac{1}{s}) m_{\alpha, \beta} \quad \text{e}$$

escrevendo as transformadas de Fourier desses operadores,

$$\vec{\alpha}_K = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha} \bar{e}^{i\vec{K} \cdot \vec{\alpha}}, \quad \vec{\alpha}_K^+ = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\alpha} \alpha_{\alpha}^+ \bar{e}^{i\vec{K} \cdot \vec{\alpha}},$$

$$\vec{b}_K = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\beta} b_{\beta} \bar{e}^{i\vec{K} \cdot \vec{\beta}}, \quad \vec{b}_K^+ = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\beta} b_{\beta}^+ \bar{e}^{i\vec{K} \cdot \vec{\beta}},$$

e observando ainda as relações de comutação,

$$[\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}'}^+] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} , \quad [\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{-\vec{k}'}] = 0 , \quad [\alpha_{\vec{k}}^+, \alpha_{-\vec{k}'}^+] = 0 ,$$

e relações idênticas para os operadores $b_{\vec{k}}$ e $b_{\vec{k}}^+$, obtemos a seguinte expressão para a Hamiltoniana :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4 \quad (1)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = - \frac{N}{2} S_{j_1}^2 J_1^2 + N S_{j_2}^2 J_2^2 + N S^2 L \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = & \sum_{\vec{k}} \left[2S_{j_2} J_2^2 Y_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + b_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}) + 2S_{j_1} J_1^2 Y_{\vec{k}} \right. \\ & \left(\alpha_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + \alpha_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+ \right) + \alpha_a \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \alpha_b b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} + \\ & \left. \alpha_c \left(\alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} + \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ + b_{\vec{k}} b_{-\vec{k}} + b_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+ \right) \right] \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_4 = & - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left[\beta_1 J_1^2 \left(Y_{1+2-3} b_1^+ b_2^+ b_3 \alpha_{1+2-3} + Y_{1+2-3} \alpha_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3 b_{1+2-3} \right. \right. \\ & \left. \left. + Y_1 b_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3 \alpha_{1+2-3} + Y_1 \alpha_1^+ b_2^+ b_3 b_{1+2-3} \right) + \beta_2 J_2^2 \left(\right. \right. \\ & \left. \left. Y_{1-2-3} b_1^+ b_2 b_3 \alpha_{1-2-3} + Y_{1-2-3} \alpha_1^+ \alpha_2 \alpha_3 b_{1-2-3} + \right. \right. \\ & \left. \left. Y_1 \alpha_1^+ b_2^+ b_3^+ b_{1+2+3} + Y_1 b_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3^+ \alpha_{1+2+3} \right) + \right. \\ & \left. 2 \beta_1 J_1^2 Y_{1-3} \alpha_1^+ b_2^+ \alpha_3 b_{1+2-3} + \alpha_d \left(\alpha_1^+ \alpha_2 \alpha_3 \alpha_{1-2-3} + \right. \right. \\ & \left. \left. b_1^+ b_2 b_3 b_{1-2-3} \right) + \alpha_e \left(\alpha_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3^+ \alpha_{1+2+3} + b_1^+ b_2^+ b_3^+ b_{1+2+3} \right) \right. \\ & \left. + \alpha_f \left(\alpha_1^+ \alpha_2^+ \alpha_3 \alpha_{1+2-3} + b_1^+ b_2^+ b_3 b_{1+2-3} \right) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

com

$$\begin{aligned}
 \alpha_a &= 5\beta_2 J_1^3 - 2\beta_2 J_2^3 - 2\beta_1^2 L + 4\beta_2 J_2^5 Y_K^1 + \mu H \\
 \alpha_b &= 5\beta_1 J_1^3 - 2\beta_2 J_2^3 - 2\beta_1^2 L + 4\beta_2 J_2^5 Y_K^1 - \mu H \\
 \alpha_c &= 2\beta_2 J_2^5 Y_K^1 + \beta_1 E \\
 \alpha_d &= 2\beta_2 J_2^5 Y_{1+2-3}^1 + E \\
 \alpha_e &= 2\beta_2 J_2^5 Y_1^1 + E \\
 \alpha_f &= 2\beta_2 J_2^5 (Y_1^1 + Y_{1+2-3}^1) - 2\beta_2 J_2^3 Y_{1-3}^1 - 2L
 \end{aligned} \tag{5}$$

A fim de obter uma expressão para o espectro de energia dos magnons, precisamos escrever as equações de movimento para as seguintes quatro funções de Green:

$$\begin{aligned}
 g_1 &= \langle\langle a_\lambda^\dagger; a_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle, & g_2 &= \langle\langle a_\lambda^\dagger; a_{-\lambda}^\dagger \rangle\rangle, \\
 g_3 &= \langle\langle b_\lambda^\dagger; a_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle & \text{e} & g_4 = \langle\langle b_\lambda^\dagger; a_{-\lambda}^\dagger \rangle\rangle.
 \end{aligned}$$

A forma das equações é idêntica às do capítulo anterior; por exemplo, para g_1 , temos :

$$\begin{aligned}
 \epsilon \langle\langle a_\lambda^\dagger; a_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_\epsilon &= \frac{1}{2\pi} \langle [a_\lambda^\dagger, a_{\lambda'}^\dagger] \rangle + \\
 &\quad \langle\langle [a_\lambda^\dagger, \chi]; a_{\lambda'}^\dagger \rangle\rangle_\epsilon
 \end{aligned} \tag{6}$$

Levando-se em conta a Hamiltoniana (1) acima e linearizando-se os termos que envolvem três operadores, através da aplicação sistemática do teorema de Wick, conforme realizado no capítulo anterior,

obtemos o seguinte sistema de equações lineares para as funções de Green :

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \omega_1^+) g_1 - \omega_2^+ g_2 - \omega_3 g_3 - \omega_4 g_4 &= \frac{\delta \vec{\lambda} \vec{\lambda}'}{2\pi} \\ \omega_2^+ g_1 + (\varepsilon + \omega_1^+) g_2 + \omega_4 g_3 + \omega_3 g_4 &= 0 \\ -\omega_3 g_1 - \omega_4 g_2 + (\varepsilon - \omega_1^-) g_3 - \omega_2^- g_4 &= 0 \\ \omega_4 g_1 + \omega_3 g_2 + \omega_2^- g_3 + (\varepsilon + \omega_1^-) g_4 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

onde

$$\begin{aligned} \omega_1^+(\vec{\lambda}) &= 5j_1 J_1 \vec{\gamma} - 2sj_2 J_2 \vec{\gamma} - 2s\zeta^2 L + 4sj_2 J_2^b \vec{\gamma}_\lambda^1 + \mu H \\ &- \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left\{ 4j_1 J_1^a \vec{\gamma}_1 \langle a_1^+ b_1 \rangle + 4j_1 J_1^b \vec{\gamma}_1 \langle a_1^- b_1 \rangle + \right. \\ &\quad \left. 2j_1 J_1 \vec{\gamma} \langle b_1^+ b_1 \rangle + [4j_2 J_2^a (\vec{\gamma}_\lambda^1 + 2\vec{\gamma}_1^1) + 6\varepsilon] \cdot \right. \\ &\quad \left. \langle a_1^- a_1^- \rangle + [8j_2 J_2^b (\vec{\gamma}_\lambda^1 + \vec{\gamma}_1^1) - 4j_2 J_2 \vec{\gamma} (\perp + \vec{\gamma}_{\lambda-1}^1) \right. \\ &\quad \left. - 8L] \langle a_1^+ a_1^- \rangle \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \omega_1^-(\vec{\lambda}) &= 5j_1 J_1 \vec{\gamma} - 2sj_2 J_2 \vec{\gamma} - 2s\zeta^2 L + 4sj_2 J_2^b \vec{\gamma}_\lambda^1 - \mu H \\ &- \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left\{ 4j_1 J_1^a \vec{\gamma}_1 \langle a_1^+ b_1 \rangle + 4j_1 J_1^b \vec{\gamma}_1 \langle a_1^- b_1 \rangle + \right. \\ &\quad \left. 2j_1 J_1 \vec{\gamma} \langle a_1^+ a_1^- \rangle + [4j_2 J_2^a (\vec{\gamma}_\lambda^1 + 2\vec{\gamma}_1^1) + 6\varepsilon] \cdot \right. \\ &\quad \left. \langle b_1^- b_1^- \rangle + [8j_2 J_2^b (\vec{\gamma}_1^1 + \vec{\gamma}_\lambda^1) - 4j_2 J_2 \vec{\gamma} (\perp + \vec{\gamma}_{\lambda-1}^1) \right. \\ &\quad \left. - 8L] \langle b_1^+ b_1^- \rangle \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \omega_2^+ (\vec{\lambda}) = & 4\gamma_2 J_2^\alpha \vec{\gamma}_\lambda^1 + 2\gamma_1 E - \frac{1}{N} \cdot \sum_{k_1} \left\{ 2\gamma_1 J_1^\alpha \vec{\gamma}_1 \langle a_1 b_1 \rangle \right. \\ & + 2\gamma_1 J_1^\beta \vec{\gamma}_1 \langle a_1^+ b_1 \rangle + [4\gamma_2 J_2^\alpha (\vec{\gamma}_1^1 + 2\vec{\gamma}_\lambda^1) + 6E] \cdot \\ & \left. \langle a_1^+ a_1 \rangle + [4\gamma_2 J_2^\beta (\vec{\gamma}_1^1 + \vec{\gamma}_\lambda^1) - 2\gamma_2 J_2^\delta (\vec{\gamma}_{\lambda-1}^1 + \right. \right. \\ & \left. \left. \vec{\gamma}_{\lambda+1}^1) - 4L \right] \langle a_1 a_1 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \omega_2^- (\vec{\lambda}) = & 4\gamma_2 J_2^\alpha \vec{\gamma}_\lambda^1 + 2\gamma_1 E - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left\{ 2\gamma_1 J_1^\alpha \vec{\gamma}_1 \langle a_1 b_1 \rangle \right. \\ & + 2\gamma_1 J_1^\beta \vec{\gamma}_1 \langle a_1^+ b_1 \rangle + [4\gamma_2 J_2^\alpha (\vec{\gamma}_1^1 + 2\vec{\gamma}_\lambda^1) + 6E] \cdot \\ & \left. \langle b_1^+ b_1 \rangle + [4\gamma_2 J_2^\beta (\vec{\gamma}_1^1 + \vec{\gamma}_\lambda^1) - 2\gamma_2 J_2^\delta (\vec{\gamma}_{\lambda-1}^1 + \vec{\gamma}_{\lambda+1}^1) \right. \\ & \left. - 4L \right] \langle b_1 b_1 \rangle \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \omega_3 (\vec{\lambda}) = & 2\gamma_1 J_1^\alpha \vec{\gamma}_\lambda^1 - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left[2\gamma_1 J_1^\alpha \vec{\gamma}_\lambda^1 \left(\langle a_1^+ a_1 \rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. \langle b_1^+ b_1 \rangle \right) + \gamma_1 J_1^\beta \vec{\gamma}_\lambda^1 \left(\langle a_1 a_1 \rangle + \langle b_1 b_1 \rangle \right) + \right. \\ & \left. 2\gamma_1 J_1^\delta \vec{\gamma}_{\lambda-1} \langle a_1^+ b_1 \rangle \right] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \omega_4 (\vec{\lambda}) = & 2\gamma_1 J_1^\beta \vec{\gamma}_\lambda^1 - \frac{1}{N} \sum_{k_1} \left[\gamma_1 J_1^\alpha \vec{\gamma}_\lambda^1 \left(\langle a_1 a_1 \rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. \langle b_1 b_1 \rangle \right) + 2\gamma_1 J_1^\beta \vec{\gamma}_\lambda^1 \left(\langle a_1^+ a_1 \rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. \langle b_1^+ b_1 \rangle \right) + 2\gamma_1 J_1^\delta \vec{\gamma}_{\lambda-1} \langle a_1 b_1 \rangle \right] \end{aligned} \quad (13)$$



Na determinação do sistema de equações acima empregamos os seguintes argumentos de simetria :

a) Todos os valores médios são pares em \vec{k} .

$$b) \quad \langle a_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^- \rangle = \langle b_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^+ \rangle = \langle a_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+ \rangle$$

$$\langle b_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^- \rangle = \langle a_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^- \rangle$$

$$\langle a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ \rangle = \langle a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^- \rangle$$

$$\langle b_{\vec{k}}^+ b_{-\vec{k}}^+ \rangle = \langle b_{\vec{k}}^- b_{-\vec{k}}^- \rangle$$

c) $\sum_{\vec{k}} Y_{\vec{k} \pm \vec{\lambda}} f(\vec{k}) = Y_{\vec{\lambda}} \sum_{\vec{k}} Y_{\vec{k}} f(\vec{k})$ onde $f(\vec{k})$ pode representar $\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \rangle$, $\langle a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^+ \rangle$, $\langle b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}^- \rangle$ ou $\langle b_{\vec{k}}^- b_{-\vec{k}}^+ \rangle$.

Como o campo magnético externo H atua diferentemente em cada uma das subredes, $\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \rangle \neq \langle b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}^- \rangle$ e $\langle a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^+ \rangle \neq \langle b_{\vec{k}}^- b_{-\vec{k}}^+ \rangle$. Anteriormente, na fase "spin-flop", esses valores médios foram considerados iguais, pois lá as duas subredes são tratadas no mesmo pé de igualdade relativamente ao campo magnético. Entretanto, determinados os valores médios $\langle a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \rangle$ e $\langle a_{\vec{k}}^- a_{-\vec{k}}^+ \rangle$, obtemos por simetria, através da substituição de H por $-H$, os valores médios $\langle b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}^- \rangle$ e $\langle b_{\vec{k}}^- b_{-\vec{k}}^+ \rangle$.

As soluções do sistema de equações (7), obtidas mais facilmente com o emprego do esquema matricial, são as seguintes :

$$g_1 = \langle \langle a_{\vec{\lambda}}^+ ; a_{\vec{\lambda}'}^+ \rangle \rangle = \frac{8\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi A} \cdot [\varepsilon^3 + \omega_1^+ \varepsilon^2 -$$

$$(w_3^2 - w_4^2 + w_1^2 - w_2^2) \varepsilon + \omega_1^- (w_3^2 + w_4^2)$$

$$- \omega_1^+ (w_1^2 - w_2^2) - 2\omega_1^- w_3 w_4] \quad (14a)$$

$$g_2 = \langle\langle \alpha_{-\lambda}^+; \alpha_{\lambda}^+ \rangle\rangle = \frac{\delta\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi A} \cdot \left[-\omega_2^+ \varepsilon^2 + \omega_2^+ (\bar{\omega}_1^2 - \bar{\omega}_2^2) + \omega_2^- (\omega_3^2 + \omega_4^2) - \omega_2^- \omega_3 \omega_4 \right] \quad (14b)$$

$$\begin{aligned} g_3 = \langle\langle b_{-\lambda}^+; \alpha_{\lambda}^+ \rangle\rangle &= \frac{\delta\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi A} \cdot \left\{ \omega_3 \varepsilon^2 + [\omega_3 (\bar{\omega}_1^+ + \bar{\omega}_2^+) \right. \\ &\quad \left. - \omega_4 (\omega_2^- + \omega_2^+)] \varepsilon - (\omega_4 \bar{\omega}_1^+ - \omega_3 \bar{\omega}_2^-) \omega_2^+ + \right. \\ &\quad \left. (\omega_3 \bar{\omega}_1^+ - \omega_4 \bar{\omega}_2^-) \omega_1^+ + (\omega_4^2 - \omega_3^2) \omega_3 \right\} \end{aligned} \quad (14c)$$

$$\begin{aligned} g_4 = \langle\langle b_{-\lambda}^+; \alpha_{\lambda}^+ \rangle\rangle &= \frac{\delta\bar{\lambda}\bar{\lambda}'}{2\pi A} \cdot \left\{ -\omega_4 \varepsilon^2 + [(\omega_2^+ - \bar{\omega}_2^-) \omega_3 \right. \\ &\quad \left. + (\bar{\omega}_1^+ - \omega_1^+) \omega_4] \varepsilon + (\bar{\omega}_2^+ \omega_4 - \bar{\omega}_1^- \omega_3) \omega_2^+ + \right. \\ &\quad \left. (\bar{\omega}_1^- \omega_4 - \bar{\omega}_2^- \omega_3) \omega_1^+ + \omega_4 (\omega_3^2 - \omega_4^2) \right\} \end{aligned} \quad (14d)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= (\varepsilon^2 - \varepsilon_1^2) \cdot (\varepsilon^2 - \varepsilon_2^2) \quad \text{e} \\ \varepsilon_{1,2}^2 &= \frac{b}{2} \pm \left[\left(\frac{b}{2} \right)^2 - c \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (15)$$

com

$$b = (\omega_1^2 - \bar{\omega}_2^2) + (\bar{\omega}_1^2 - \bar{\omega}_2^2) + 2(\omega_3^2 - \omega_4^2) \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} c = & \left[(\omega_3 + \omega_4)^2 - (\omega_1^+ + \bar{\omega}_2^+) \cdot (\bar{\omega}_1^- + \bar{\omega}_2^-) \right] \cdot \left[(\omega_3 - \omega_4)^2 \right. \\ & \quad \left. - (\omega_1^+ - \bar{\omega}_2^+) \cdot (\bar{\omega}_1^- - \bar{\omega}_2^-) \right] \end{aligned} \quad (16b)$$

Os polos das funções de Green, ϵ_1 e ϵ_2 , são as energias das excitações elementares do sistema na fase antiferromagnética. É fácil verificar que nossos espectros ϵ_1 e ϵ_2 reduzem-se aos obtidos por Iwashita e Uryū (1975). Esses autores levam em conta anisotropias de íon único, uniaxiais e ortorrômbicas, e os espectros são calculados considerando-se apenas os termos quadráticos nos operadores de desvio de spin da Hamiltoniana. Obviamente, no caso particular de anisotropias uniaxiais de íon único e de exchange, obtemos os espectros de Feder e Pytte (1968).

A determinação dos valores médios não é uma tarefa muito simples na presença de anisotropias ortorrômbicas, embora já tenhamos encontrado as funções de Green respectivas, dadas pelas equações (14). Os valores médios, como nos casos anteriores, são tomados em relação à \mathcal{H}_2 . Vamos desprezar inicialmente a contribuição das anisotropias ortorrômbicas. As equações (8) a (13), para $T = 0 K$, tornam-se :

$$\omega_{\perp}^{\pm} = \omega_0(\vec{\lambda}) \pm \mu H , \quad \text{onde}$$

$$\omega_0(\vec{\lambda}) = S \beta_1 J_1 \gamma - 2S \beta_2 J_2 \gamma - 2S \gamma^2 L + 2S \beta_2 J_2 \gamma \frac{1}{\lambda} ,$$

$$\omega_2^{\pm} = \omega_3 = 0 \quad \text{e} ,$$

$$\omega_4(\vec{\lambda}) = S \beta_2 J_2 \gamma \frac{1}{\lambda} .$$

Podemos então escrever neste caso que

$$\overset{\circ}{\epsilon}_{1,2}(\vec{\lambda}) = \epsilon_{\vec{\lambda}} \pm \mu H , \quad (17)$$

onde $\epsilon_{\vec{\lambda}} = [\omega_0^2(\vec{\lambda}) - \omega_4^2(\vec{\lambda})]^{1/2}$.

As funções de Green, dadas pelas equações (14), também se simplificam na ausência de anisotropias ortorrômbicas. Con-

siderando-se apenas as contribuições relativas à λ_2 , obtemos :

$$\langle\langle \alpha_{\lambda}^+ ; \alpha_{\lambda'}^+ \rangle\rangle = \frac{\delta_{\lambda\lambda'}}{2\pi} \cdot \frac{\epsilon + \omega_0 - \mu H}{(\epsilon - \epsilon_1^o) \cdot (\epsilon + \epsilon_2^o)} \quad (18a)$$

$$\langle\langle \alpha_{-\lambda}^+ ; \alpha_{\lambda'}^+ \rangle\rangle = \langle\langle b_{\lambda}^- ; \alpha_{\lambda'}^+ \rangle\rangle = 0 \quad (18b)$$

$$\langle\langle b_{-\lambda}^+ ; \alpha_{\lambda'}^+ \rangle\rangle = - \frac{\delta_{\lambda\lambda'}}{2\pi} \cdot \frac{\omega_4}{(\epsilon - \epsilon_1^o) \cdot (\epsilon + \epsilon_2^o)} \quad (18c)$$

Decompondo-se essas funções de Green em frações parciais, e calculando-se os valores médios respectivos, através dos saltos das funções de Green ao cruzarem o eixo real, obtemos os seguintes valores médios em relação à λ_2 :

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda'}^- \rangle = \frac{1}{2\epsilon_{\lambda}^o} \cdot [(\epsilon_{\lambda}^o + \omega_0) m_1 - (\epsilon_{\lambda}^o - \omega_0) \cdot (1 + m_2)] \quad (19a)$$

$$\langle \alpha_{\lambda}^+ b_{\lambda'}^- \rangle = - \frac{\omega_4}{2\epsilon_{\lambda}^o} \cdot (1 + m_1 + m_2) \quad (19b)$$

$$\langle \alpha_{\lambda}^- \alpha_{\lambda'}^- \rangle = \langle \alpha_{\lambda}^+ b_{\lambda'}^- \rangle = 0 \quad (19c)$$

onde

$$m_1 = \left(e^{\beta \epsilon_1^o} - 1 \right)^{-1} \quad \text{e} \quad m_2 = \left(e^{\beta \epsilon_2^o} - 1 \right)^{-1} \quad (20)$$

Conforme havíamos discutido anteriormente, determinado o valor médio $\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda'}^- \rangle$, obtemos imediatamente $\langle b_{\lambda}^+ b_{\lambda'}^- \rangle$, substituindo-se, na expressão de $\langle \alpha_{\lambda}^+ \alpha_{\lambda'}^- \rangle$, H por $-H$. Notando que $\epsilon_{1,2}^o = \epsilon_{\lambda}^o \pm \mu H$, trocar H por $-H$ significa simplesmente permutar m_1 com m_2 ; logo

$$\langle b_{\lambda}^+ b_{\lambda'}^- \rangle = \frac{1}{2\epsilon_{\lambda}^o} \cdot [(\epsilon_{\lambda}^o + \omega_0) m_2 - (\epsilon_{\lambda}^o - \omega_0) \cdot (1 + m_1)] \quad (21)$$

Abaixo, apresentamos o comportamento, para $T = 0\text{ K}$, dos ramos ϵ_1 e ϵ_2 , segundo a direção $[1,1,1]$.

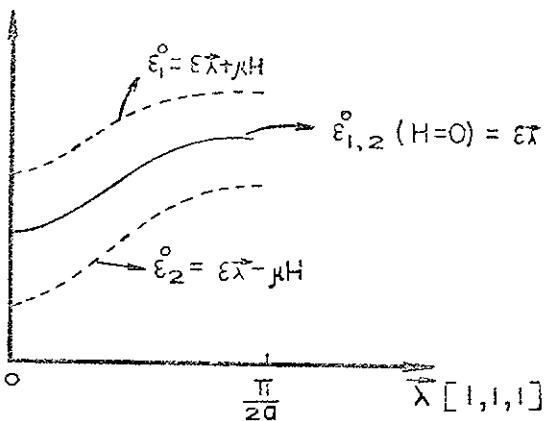


Figura 7 - Espectro de energia dos magnons na fase antiferromagnética, para $T = 0\text{ K}$.

É fácil verificar que na fase antiferromagnética, quando aumentamos o valor do campo magnético, a partir de zero, os dois ramos, inicialmente degenerados a campo nulo, afastam-se cada vez mais um do outro. Enquanto $\epsilon_1(\lambda)$ torna-se mais energético, $\epsilon_2(\lambda)$, ao contrário, tem diminuída sua energia e, dependendo do valor do campo magnético, pode anular-se inicialmente para o modo $\lambda = 0$. Quando isso acontece, a fase antiferromagnética torna-se instável, e ocorre a transição entre as fases antiferromagnética e "spin-flop". Portanto, o campo crítico para a transição antiferromagnética - "spin-flop" é determinado pela condição $\epsilon_2(\lambda=0)=0$. Neste caso particular, onde desprezamos as anisotropias ortorrômbicas, essa condição fornece a seguinte expressão para o campo crítico da transição antiferromagnética - "spin-flop":

$$\mu H_c(\tau) = \mu H_{c0} \left[1 + \frac{1}{S} \cdot \Delta H_c(0) + \frac{1}{S} \Delta H_c(\tau) \right] \quad (22)$$

onde

$$\mu H_{c_0} = S \beta_1 J_1 (\alpha_1^2 - 1)^{\gamma_2} \quad (23)$$

$$\Delta H_c(0) = - \frac{N^{-1}}{(\alpha_2^2 - 1)} \cdot \sum_k \left\{ (\alpha_2 m_k - 1) \cdot \left[\frac{t_k}{(t_k^2 - \gamma_k^2)^{\gamma_2}} \right. \right. \\ \left. \left. - 1 \right] + (\tilde{J}_1 - \alpha_2) \cdot \frac{\gamma_k^2}{(t_k^2 - \gamma_k^2)^{\gamma_2}} \right\} \quad (24)$$

$$\Delta H_c(T) = - \frac{N^{-1}}{(\alpha_2^2 - 1)} \cdot \sum_k \left\{ \frac{1}{(t_k^2 - \gamma_k^2)^{\gamma_2}} \cdot \left[(\alpha_2 m_k - 1) \cdot t_k \right. \right. \\ \left. \left. + (\tilde{J}_1 - \alpha_2) \gamma_k^2 \right] \cdot (m_1 + m_2) + (\alpha_2^2 - 1)^{\gamma_2} \cdot \right. \\ \left. v_k \cdot (m_1 - m_2) \right\} \quad (25)$$

com

$$\alpha_1 = \frac{1}{S \beta_1 J_1} \cdot [S \beta_1 J_1^3 - 2S \beta_2 (J_2^3 - J_2) - 2S \xi^2 L] \quad ,$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 \{ \xi = 1 \} \quad ,$$

$$m_k = \frac{1}{S \beta_1 J_1} \cdot [S \beta_1 J_1^3 - 2S \beta_2 (J_2^3 - J_2) \cdot (1 + \gamma_k^1) - 4SL] \quad ,$$

$$t_k = \frac{1}{S \beta_1 J_1} \cdot [S \beta_1 J_1^3 - 2S \beta_2 (J_2^3 - J_2) \cdot (1 + \gamma_k^1) - 2SL] \quad ,$$

$$v_k = \frac{1}{S \beta_1 J_1} \cdot [S \beta_1 J_1^3 + 2S \beta_2 (J_2^3 - J_2) \cdot (1 + \gamma_k^1) + 4SL]$$

$$\tilde{J}_1 = \frac{J_1^3}{J_1}$$

O termo $\Delta H_c(0)$ é a correção devido ao movimento no ponto zero, e está relacionado com a incerteza na determinação do estado de mínima energia do antiferromagneto. Podemos também afirmar que a Hamiltoniana H_2 , correspondente a ondas de spin não interagentes, não representa idealmente o antiferromagneto para $T=0K$. O cálculo da soma que define $\Delta H_c(0)$ é muito complicado e só pode ser realizado numericamente considerando-se todos os pontos da pri meira Z.B. .

Podemos obter explicitamente a dependência na tempe ratura $\Delta H_c(T)$, substituindo-se a soma na equação (25) por uma integral em torno do centro da Z.B., pois nestes pontos ocorrem as maiores contribuições. Notamos que, para $\vec{k} \approx 0$,

$$\epsilon_2^*(\vec{k}) \approx \frac{(S\beta_1 J_1)^2}{6\mu H_{c_0}^{\alpha}} \cdot [\perp - \frac{4\beta_2 J_2}{\beta_1 J_1} \alpha_2] \cdot (\alpha_k)^2 \quad (26)$$

Expandindo-se igualmente as funções que aparecem em (25) e notando que para $\vec{k} \approx 0$, $\alpha_2 \gg \alpha_1$, na região de baixas temperaturas, obtemos, após integrarmos em coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} \Delta H_c(T) = & - \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot \frac{1}{(\alpha_2^2 - 1)} \cdot [A \Gamma(3/2) \{ (3/2) \left(\frac{k_B T}{\alpha_0} \right)^{3/2} \\ & + B \Gamma(5/2) \{ (5/2) \left(\frac{k_B T}{\alpha_0} \right)^{5/2}] \end{aligned} \quad (27)$$

onde

$$A = \frac{S\beta_1 J_1}{\mu H_{c_0}^{\alpha}} \cdot [\alpha_2 (\alpha_2 \alpha_0 - 2) + \tilde{J}_1] - v_0 (\alpha_2^2 - 1)^{1/2} \quad (28a)$$

$$\begin{aligned} B = & \frac{S\beta_1 J_1}{\mu H_{c_0}^{\alpha}} \cdot [\alpha_2 \left(\frac{1}{3} - \alpha_0 \tilde{J}_2 + \alpha_2 \tilde{J}_2^2 \right) + \tilde{J}_2 - \frac{1}{3} \tilde{J}_1 \\ & + \alpha_2 (\alpha_2 - \alpha_0 \alpha_2) - \alpha_1 \tilde{J}_1] + \tilde{J}_2^2 (\alpha_2^2 - 1)^{1/2} \end{aligned} \quad (28b)$$

$$\alpha_0 = \frac{(s\beta_1 J_1)^2}{6 \mu H_{c0}^2} \left(1 - 6 \tilde{J}_2 \alpha_2 \right) \quad (28c)$$

$$\alpha_1 = \frac{(s\beta_1 J_1)^2}{6 \mu H_{c0}^2} \left(1 - 6 \tilde{J}_2 \alpha_2 \right) \quad (28d)$$

$$\mu H_{c0} = s\beta_1 J_1 \left(\alpha_2^2 - 1 \right)^{\gamma_2} \quad (28e)$$

com

$$\alpha_2 = \frac{1}{s\beta_1 J_1} \cdot [s\beta_1 J_1^3 - 2s\beta_2 (J_2^3 - J_2) - 2sL] ,$$

$$\mu_0 = \frac{1}{s\beta_1 J_1} \cdot [s\beta_1 J_1^3 - 4s\beta_2 (J_2^3 - J_2) - 4sL] ,$$

$$V_0 = \frac{1}{s\beta_1 J_1} \cdot [s\beta_1 J_1^3 + 4s\beta_2 (J_2^3 - J_2) + 4sL] ,$$

$$\tilde{J}_1 = \frac{J_1^3}{J_1} , \quad \tilde{J}_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{\beta_2 J_2}{\beta_1 J_1} \quad \text{e} \quad \tilde{J}_2^d = \frac{2}{3} \cdot \frac{\beta_2 (J_2^3 - J_2)}{\beta_1 J_1} .$$

Consideremos dois casos particulares para o campo crítico obtido:

a) Caso particular - anisotropia de intercâmbio; interações entre primeiros vizinhos.

$\tilde{J} = \frac{J^3}{J}$. É fácil verificar que $A = 0$, $B = -\frac{\tilde{J}}{6(\tilde{J}^2 - 1)^{\gamma_2}}$ onde . Obtemos também para a correção do ponto zero,

$$\Delta H_c(0) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{N} \sum_k \frac{\tilde{J}}{(\tilde{J}^2 - r_k^2)^{\gamma_2}} \right] .$$

Finalmente podemos escrever a seguinte expressão para o campo crítico da transição antiferromagnética - "spin-flop" :

$$\begin{aligned} \mu H_c(\tau) = \mu H_{c0} & \left\{ 1 + \frac{1}{2S} \cdot \left[1 - \frac{2}{N} \sum_k \frac{\tilde{\tau}}{(\tilde{\tau}^2 - \gamma_k^2)^{1/2}} \right] \right. \\ & \left. + \frac{3^{1/2}}{4\pi^2 S} \tilde{\tau} (\tilde{\tau}^2 - 1)^{1/2} \Gamma(5/2) \left\{ (5/2) \left(\frac{k_B T}{\mu H_{c0}} \right)^{5/2} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

onde

$$\mu H_{c0} = S \beta \tilde{\tau} \cdot (\tilde{\tau}^2 - 1)^{1/2}$$

O resultado acima é idêntico ao obtido por Feder e Pytte (1968).

Sendo $\tilde{\tau} > 1$, a dependência na temperatura é crescente com $T^{5/2}$. É importante notar a diferença que existe entre esse campo e o obtido a partir da fase "spin-flop", dado pela equação (60). Neste último, a dependência com a temperatura é do tipo T^2 , e a fronteira inicialmente decresce com a temperatura; obviamente, o próximo termo da série, T^4 , deve ter sinal positivo, pois a fronteira de fase deve crescer com a temperatura a partir de um certo valor da temperatura. Se desprezarmos a pequena correção do ponto zero, para $T=0K$, os dois campos obtidos são idênticos, como é previsto pela teoria de campo molecular (ver, por exemplo, o cálculo de campo molecular de Feder e Pytte). A correção do ponto zero, obtida a partir da fase antiferromagnética é ligeiramente maior que a determinada a partir da fase "spin-flop". Levando-se em conta este fato, temos que $\overset{AF \rightarrow SF}{\mu H_c(0)} > \overset{SF \rightarrow AF}{\mu H_c(0)}$ e podemos pensar então em histerese magnética ao cruzarmos a fronteira que separa as fases antiferromagnética e "spin-flop". Também, à medida que a temperatura cresce, na região de temperaturas extremamente baixas, a separação entre esses campos aumenta, pois enquanto $\overset{AF \rightarrow SF}{\mu H_c(\tau)} \underset{T^2}{\text{cresce com}} T^{5/2}$, $\overset{SF \rightarrow AF}{\mu H_c(\tau)} \underset{T^2}{\text{decresce com}}$.

b) Caso particular - anisotropia de íon único; interações entre primeiros vizinhos.

Neste caso particular temos $A = -16 \tilde{L} (\tilde{L}^2 - \tilde{L})^{1/2}$,

$$B = -\frac{1}{12(\tilde{L}^2 - \tilde{L})^{1/2}} \quad \text{com}$$

$$\tilde{L} = L/3\pi$$

As expressões para $\Delta H_c(0)$ e $\Delta H_c(T)$ tornam-se então :

$$\begin{aligned} \Delta H_c(0) &= -\frac{1}{2} \left\{ \frac{4\tilde{L}^3}{2(1-\tilde{L})} + \frac{1}{N(1-\tilde{L})} \cdot \sum_K \left[(1-2\tilde{L})^2 - \gamma_K^2 \right]^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{N} \cdot \sum_K \frac{1-2\tilde{L}}{\left[(1-2\tilde{L})^2 - \gamma_K^2 \right]^{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_c(T) &= -\frac{3^{3/2}}{\pi^2} \cdot (1-\tilde{L}) \cdot \left[8\tilde{L}^2 \Gamma(5/4)\{\{5/4\} \cdot \left(\frac{k_B T}{\mu H_{c0}^\alpha} \right)^{3/2} \right. \\ &\quad \left. + \tilde{L} \Gamma(5/4)\{\{5/4\} \left(\frac{k_B T}{\mu H_{c0}^\alpha} \right)^{5/2} \right] \end{aligned} \quad (31)$$

onde

$$\mu H_{c0}^\alpha = 2\pi\sigma J (\tilde{L}^2 - \tilde{L})^{1/2}.$$

Nosso resultado é ligeiramente diferente do obtido por Feder e Pytte. Entretanto, a equação (32) desses autores apresenta um erro; o fator $-\frac{4\tilde{L}^3}{NS}$ deve ser substituído por $\frac{4\tilde{L}}{NS}$. Acreditamos que devido a este erro é que os prefatores dos termos $T^{3/2}$ e $T^{5/2}$ calculados por Feder e Pytte não coincidem com os nossos. Na expressão (31) acima, sendo $\tilde{L} < 0$, notamos que o termo dominante $T^{3/2}$ tem um sinal negativo, enquanto que o termo seguinte $T^{5/2}$ é positivo, ou seja, a fronteira de fase neste caso apresenta um mínimo, fato esse que parece ser verificado experimentalmente nos materiais antiferromagnéticos. A expressão de μH_{c0}^α também

foi obtida por Wang e Callen (1964) e coincide com nosso resultado.

Neste caso particular de anisotropia uniaxial de íon único, notamos que, para $T=0\text{ K}$, o campo da transição antiferromagnética - "spin-flop", $\mu H_c(0)^{\text{AF} \rightarrow \text{SF}}$ é maior que o campo da transição "spin-flop" antiferromagnética, $\mu H_c(0)^{\text{SF} \rightarrow \text{AF}}$, mesmo quando desprezamos as pequenas contribuições das correções do ponto zero. Estamos, portanto, diante do fenômeno de histerese, característico das transições de fase de primeira ordem.

Os cálculos baseados em teorias de ondas de spin dão apenas os limites de estabilidade das fases antiferromagnética e e "spin-flop". Em teoria de campo molecular obtemos um campo termodinâmico, situado entre os dois limites de estabilidade anteriores. O valor do campo crítico nessa teoria é dado por $\mu H_c = 25(-\beta JL - L^2)^{1/2}$ (Anderson e Callen, 1964). Temos portanto $\mu H_c(0)^{\text{AF} \rightarrow \text{SF}} > \mu H_c > \mu H_c(0)^{\text{SF} \rightarrow \text{AF}}$. No trabalho de Anderson e Callen é discutida a semelhança existente entre essas transições e os fenômenos de superaquecimento e super resfriamento que ocorrem nos líquidos. A existência destes limites de estabilidade ainda é uma questão aberta. Rives e Benedict (1975), baseados em seus parâmetros de intercâmbio e anisotropia para o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, determinam uma diferença de 17% entre os dois limites de estabilidade, e argumentam que o "verdadeiro" campo termodinâmico, determinado experimentalmente, difere apenas de 0,1% do campo $H_c(0)^{\text{AF} \rightarrow \text{SF}}$. Becerra (1974), utilizando seus parâmetros de intercâmbio e de anisotropia para o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, verifica que a separação entre os campos $H_c(0)^{\text{AF} \rightarrow \text{SF}}$ e $H_c(0)^{\text{SF} \rightarrow \text{AF}}$ é, respectivamente, de 1,6 kG e de 4,8 kG. Muito embora a separação entre esses campos seja em princípio de fácil determinação experimental, nunca foi observado nenhum efeito nestes cristais, pois deve haver um número suficiente de centros de nucleação para que o cristal

passe de uma fase à outra sem histerese.

Vale a pena lembrar que as expansões acima efetuadas para o campo crítico em função da temperatura têm algumas vezes um alcance limitado. Nos cálculos que realizamos desprezamos sempre a contribuição do ramo superior ϵ_1 . Obviamente, as aproximações são razoáveis se $\epsilon_1/k_B T \gg 1$. Eiselle e Keffer (1954) investigaram o efeito da anisotropia nas propriedades termodinâmicas dos antiferromagnetos em baixas temperaturas, através de uma análise basada em ondas de spin. Encontraram uma temperatura efetiva T_{AE} , abaixo da qual a anisotropia desempenha um papel importante nessas propriedades. A temperatura T_{AE} é uma medida da diferença de energia entre os ramos ϵ_1 e ϵ_2 , para o modo $\vec{k}=0$ e $T=0K$. Temos então que $k_B T_{AE} = \epsilon_1 = 2\mu H_{c0}^{\infty}$. Desta forma, as expansões em série de potências da temperatura são razoáveis apenas se $T \ll T_{AE}$ ou $T \ll 2\frac{\mu H_{c0}^{\infty}}{k_B T}$. Para os antiferromagnetos tratados no capítulo IV essa condição não causa problemas, visto que $T_{AE} > T_N$. Por exemplo, para o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $T_{AE} \approx 11,8\text{K}$ enquanto $T_N \approx 5,34\text{K}$. Entretanto para o antiferromagneto Cr_2O_3 , $T_{AE} \approx 10\text{K}$ para uma temperatura de Néel da ordem de 308K (Foner, 1963).

Vamos agora completar nossos cálculos, considerando as contribuições das anisotropias ortorrômbicas na determinação da fronteira de fase antiferromagnética - "spin-flop".

Inicialmente, para $T=0\text{K}$, a condição $\epsilon_2(\vec{\lambda}=0)=0$, onde $\epsilon_2(\vec{\lambda})$ é dado por (15), fornece a seguinte expressão para o campo crítico :

$$\mu H_{c0} = \left[(v_0 \pm v_2)^2 - (v_3 \pm v_4)^2 \right]^{1/2} \quad (32)$$

onde o sinal superior é escolhido se

$$[\beta_1 J_1^y - \beta_2 (\gamma_2^y - J_1^x - J_2^y) - \gamma_1^2 L] \cdot [\beta_2 (J_2^x - J_2^y) +$$

$$2\{\epsilon\} - \left(\frac{\beta_1}{2}\right)^2 \left(J_1^x - J_1^y \right) > 0 \quad (33)$$

e o sinal inferior se o sentido da desigualdade for invertido.

Os valores de v_0, v_2, v_3 e v_4 são obtidos, respectivamente, a partir das expressões de $\omega_0, \omega_2, \omega_3$ e ω_4 , dados pelas equações (8) a (13), para $T=0K$ e $\vec{\lambda} = 0$; lembre-se que,

$$\omega_1^{\pm} = \omega_0 \pm \mu H$$

Antes de obter a dependência do campo crítico na temperatura, vamos determinar as expressões dos valores médios que podem ser obtidos das funções de Green, equações (14). Também aqui, esses valores médios são tomados em relação à Hamiltoniana \mathcal{H}_2 . Fazendo-se uma expansão em torno da origem da Z.B. para os espectros $\epsilon_1^*(\vec{\lambda})$ e $\epsilon_2^*(\vec{\lambda})$, com $H = H_{co}$, obtemos:

$$\epsilon_1^* \approx 2 \left[(v_0^2 - v_4^2) \pm (v_0 v_2 - v_3 v_4) \right]^{Y_2} \quad (34)$$

$$\epsilon_2^*(\vec{\lambda}) = Y(\alpha \lambda) \quad (35)$$

onde

$$Y^2 = \frac{1}{3} \cdot \left[(5\beta_1)^2 J_1^x J_1^y + 25\beta_2 (J_2^x - J_2^y) v_2 - 25\beta_2 \right]$$

$$(J_2^x + J_2^y) \cdot v_0 - \frac{3Y_b}{Y_a^{Y_2}} \quad] \quad (36)$$

com

$$Y_a = (v_0 v_3 - v_2 v_4)^2 + (v_0^2 - v_4^2) \mu H_{co}^2 \quad (37a)$$

$$Y_b = \gamma_1 - 2(v_0 v_3 - v_2 v_4) \gamma_2 \quad (37b)$$

e

$$\gamma_1 = \frac{1}{3} \cdot \left[\left(5\beta_1 \frac{J_1^x + J_1^y}{2} \right)^2 - 25\beta_2 (J_2^x + J_2^y) \cdot v_0 \right] \mu H_{co}^2 ,$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{6} \left(\sin^2 \frac{J_1^X - J_2^Y}{2} \right)^2 \cdot \frac{v_0}{v_3} - \frac{1}{6} \left(\sin^2 \frac{J_1^X + J_2^Y}{2} \right)^2 \cdot \frac{v_0}{v_4} +$$

$$\frac{1}{3} \sin^2 (J_2^X + J_2^Y) v_3 - \frac{1}{3} \sin^2 (J_2^X - J_2^Y) v_4 .$$

Portanto, quando $\vec{\lambda} \approx 0$, é fácil verificar que $\epsilon_1^\circ > \epsilon_2^\circ$.

Na presença das anisotropias ortorrômbicas, não é muito trivial simplificar as funções de Green como fizemos anteriormente nas equações (18). Neste caso, obtemos apenas formas assintóticas para os valores médios, onde explicitamente levamos em conta que $\epsilon_1^\circ > \epsilon_2^\circ$. Isso é razoável, pois as maiores contribuições, na região de baixíssimas temperaturas, vêm dos valores de $\vec{\lambda}$ nas vizinhanças do centro da Z.B.. Nessa aproximação, obtemos os seguintes valores médios :

$$\begin{aligned} \langle a_\lambda^+ a_\lambda \rangle &\approx -P_1 + \frac{Y_1}{\epsilon_2 \epsilon_1^2} m_2 \\ \langle a_\lambda^- a_{-\lambda} \rangle &\approx -P_2 + \frac{Y_2}{\epsilon_2 \epsilon_1^2} m_2 \\ \langle a_\lambda^+ b_\lambda \rangle &\approx -P_3 + \frac{Y_3}{\epsilon_2 \epsilon_1^2} m_2 \\ \langle a_\lambda^- b_\lambda \rangle &\approx -P_4 + \frac{Y_4}{\epsilon_2 \epsilon_1^2} m_2 \\ \langle b_\lambda^+ b_\lambda \rangle &\approx \langle a_\lambda^+ a_\lambda \rangle_{H \rightarrow -H} \\ \langle b_\lambda^- b_\lambda \rangle &\approx \langle a_\lambda^- a_{-\lambda} \rangle_{H \rightarrow -H} \end{aligned} \quad (38)$$

Como já dissemos anteriormente, $\langle b_\lambda^+ b_\lambda \rangle$ e $\langle b_\lambda^- b_\lambda \rangle$ são obtidos respectivamente a partir das expressões de $\langle a_\lambda^+ a_\lambda \rangle$ e $\langle a_\lambda^- a_{-\lambda} \rangle$, fazendo-se a substituição de H por $-H$. Explicitando-se cada uma das expressões de (38) temos :

$$P_i = \frac{\alpha_i}{\omega} - \frac{\beta_i}{2(\epsilon_1 + \epsilon_2)} - \frac{\gamma_i}{2\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (39)$$

onde

$$\alpha_1 = 1, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0,$$

$$\beta_1 = \omega_0 + \mu H_{Co}, \quad \beta_2 = -\omega_2, \quad \beta_3 = \omega_3, \quad \beta_4 = -\omega_4,$$

$$\gamma_1 = (\omega_0 - \mu H_{Co}) \cdot (\omega_0^2 - \omega_3^2 - \omega_4^2 - \mu H_{Co}^2) + 2\omega_2 \omega_3 \omega_4 - (\omega_0 + \mu H_{Co}) \omega_2^2,$$

$$\gamma_2 = [\omega_2^2 - \omega_3^2 - \omega_4^2 - (\omega_0 - \mu H_{Co})^2] \omega_2 + 2(\omega_0 - \mu H_{Co}) \omega_3 \omega_4,$$

$$\gamma_3 = (2\omega_0 \omega_4 - \omega_2 \omega_3) \omega_2 - (\omega_0^2 + \omega_4^2 - \omega_3^2 - \mu H_{Co}^2) \omega_3,$$

$$\gamma_4 = (2\omega_0 \omega_3 - \omega_2 \omega_4) \omega_2 - (\omega_0^2 + \omega_3^2 - \omega_4^2 - \mu H_{Co}^2) \omega_4,$$

$$\text{com } \epsilon_{1,2}^2 = \omega_0^2 + \omega_3^2 - \omega_2^2 - \omega_4^2 + \mu H_{Co}^2 \pm 2[(\omega_0 \omega_3 - \omega_2 \omega_4)^2 + (\omega_0^2 - \omega_4^2) \mu H_{Co}^2]^{1/2} \quad (40)$$

As expressões para ω_0 , ω_2 , ω_3 e ω_4 são obtidas das equações (8) a (13), não se levando em conta as respectivas dependências na temperatura.

A condição $E_z(\vec{\lambda} = 0) = 0$, incluindo-se agora a dependência na temperatura, fornece a seguinte expressão para a transição antiferromagnética - "spin-flop" :

$$\mu H_c(T) = \mu H_{Co} + \mu \Delta H_c(0) + \mu \Delta H_c(T) \quad (41)$$

onde

$$\mu \Delta H_c(0) = \frac{1}{2N\mu H_{Co}} \sum_k [q_1^\pm P_3 + q_2^\pm P_4 + q_3^\pm P_1 + q_4^\pm P_1 /_{H \rightarrow -H} + q_5^\pm P_2 + q_6^\pm P_2 /_{H \rightarrow -H}] \quad (42)$$

$$\mu \Delta H_c(\tau) = - \frac{1}{2N_{\mu H_{co}}} \cdot \sum_K \left\{ [q_1^\pm \gamma_3 + q_2^\pm \gamma_4 + q_3^\pm \gamma_1 + q_4^\pm \gamma_1]_{H \rightarrow -H} + q_5^\pm \gamma_2 + q_6^\pm \gamma_2]_{H \rightarrow -H} \right\} \frac{m_2}{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2} \quad (43)$$

onde

$$\begin{aligned}
 q_1^\pm &= j_1 \left[(3J_1^{x,y} - J_1^{y,x}) \cdot (v_2 \pm v_0) - 4(v_3 \pm v_4) J_1^z \right] \cdot \gamma_K^\pm, \\
 q_2^\pm &= j_1 \left[(3J_1^{x,y} + J_1^{y,x}) \cdot (v_0 \pm v_2) - 4(v_4 \pm v_3) J_1^z \right] \cdot \gamma_K^\pm, \\
 q_3^\pm &= [2j_2 (J_2^x + J_2^y - 2J_2^z) \cdot (1 + \gamma_K^1) - 8L \pm j_2 (J_2^x - J_2^y) \\
 &\quad (2 + \gamma_K^1) \pm 6E] \cdot [(v_0 \pm v_2) - \mu H_{co}] + 2j_2 J_2^z [(v_0 \pm v_2) \\
 &\quad + \mu H_{co}] - 2j_2 J_2^{x,y} (v_4 \pm v_3), \\
 q_4^\pm &= [2j_2 (J_2^x + J_2^y - 2J_2^z) \cdot (1 + \gamma_K^1) - 8L \pm j_2 (J_2^x - J_2^y) \\
 &\quad (2 + \gamma_K^1) \pm 6E] \cdot [(v_0 \pm v_2) + \mu H_{co}] + 2j_2 J_2^z [(v_0 \pm v_2) \\
 &\quad - \mu H_{co}] - 2j_2 J_2^{x,y} (v_4 \pm v_3), \\
 q_5^\pm &= [j_2 (J_2^x - J_2^y) \cdot (1 + 2\gamma_K^1) + 6E \pm j_2 (J_2^x + J_2^y) \cdot (1 + \gamma_K^1) \\
 &\quad \mp 4j_2 J_2^z \gamma_K^1 \mp 2L] \cdot [(v_0 \pm v_2) - \mu H_{co}] - j_2 J_2^{x,y} (v_3 \pm v_4), \\
 q_6^\pm &= [j_2 (J_2^x - J_2^y) \cdot (1 + 2\gamma_K^1) + 6E \pm j_2 (J_2^x + J_2^y) \cdot (1 + \gamma_K^1) \\
 &\quad \mp 4j_2 J_2^z \gamma_K^1 \mp 2L] \cdot [(v_0 \pm v_2) + \mu H_{co}] - j_2 J_2^{x,y} \\
 &\quad \cdot (v_3 \pm v_4).
 \end{aligned}$$

Sendo as expressões acima muito complicadas, a correção do ponto zero, $\mu \Delta H_c(0)$, só pode ser avaliada numericamente, através de uma soma sobre todos os vetores permitidos da primeira Z.B.. O termo $\mu \Delta H_c(\tau)$ é facilmente determinado em primeira ordem na temperatura, integrando-se a expressão (43) em coordenadas esféricas. O resultado que obtemos é :

$$\mu \Delta H_c(\tau) = - \frac{\zeta(2)}{4\pi^2} \cdot \frac{\Lambda}{\gamma^3} (k_B T)^2 \quad (44)$$

onde

$$\begin{aligned} \Lambda = \frac{1}{\mu H_{c0}} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_1^2} \cdot [q_1^\pm Y_3 + q_2^\pm Y_4 + q_3^\pm Y_1 + q_4^\pm Y_1 / \right. \\ \left. H \rightarrow -H \right. \\ \left. + q_5^\pm Y_2 + q_6^\pm Y_2 / H \rightarrow -H \right] \right\}_{\vec{k}=0} \quad (45) \end{aligned}$$

e a expressão entre chaves é tomada para $\vec{k} = 0$. Além disso, nas expressões que definem $\mu \Delta H_c(0)$ e $\mu \Delta H_c(\tau)$ colocamos $\zeta = 1$, pois apenas termos até ordem $1/5$ estão sendo considerados na expansão.

Desta forma, a transição antiferromagnética - "spin-flop", na presença de anisotropias ortorrômbicas, segue uma lei quadrática na região de baixíssimas temperaturas. Isso decorre do fato do espectro ser linear em λ nas vizinhanças do centro da Z.B.. Da mesma forma que na transição "spin-flop" - paramagnética, as anisotropias ortorrômbicas alteram novamente a dependência da fronteira de fase com a temperatura.

A combinação de funções de Green para os operadores de desvio de spin no espaço recíproco com as transformações de Holstein e Primakoff mostra-se mais uma vez uma ferramenta poderosa para tratar os sistemas antiferromagnéticos na região de baixas temperaturas.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO NUMÉRICA DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNÉTICA - "SPIN-FLOP"

Anteriormente, no capítulo I, determinamos expressões assintóticas para o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop" apenas para temperaturas $T \ll T_N$, onde T_N é a temperatura de Néel. Nesta secção, obtemos expressões para o campo crítico que devem ser válidas em temperaturas um pouco mais elevadas, pois efetuamos um cálculo numérico sobre toda a primeira Zona de Brillouin do antiferromagneto, conforme vai ser descrito abaixo.

Bloch (1962, 1963) foi pioneira em tentar estender as teorias de ondas de spin até temperaturas próximas do ponto de Curie dos ferromagnetos. Diga-se de passagem que os valores por ela obtidos da temperatura de Curie para ferromagnetos isotrópicos são muito próximos daqueles determinados por expansões em série. O seu método consiste em obter uma expressão para a energia dos magnons em função da temperatura, que deve ser determinada auto-consistentemente levando-se em conta todos os vetores permitidos da Z.B.. Este método de energias renormalizadas foi aplicado por Low (1963) na determinação das propriedades termodinâmicas de sais ferro e antiferromagnéticos, tendo sido obtida boa concordância até as proximidades das respectivas temperaturas de transição. Recentemente, Rezende e colaboradores (1977) determinaram a fronteira de fase antiferromagnética - "spin-flop" do MnF_2 empregando o método das energias renormalizadas. Embora a Hamiltoniana desses autores seja um tanto complexa, pois envolve somas dipola-

res, eles obtiveram um bom ajuste com suas medidas de ressonância antiferromagnética. O método das energias renormalizadas ainda foi utilizado por Rezende (1978), no estudo da fronteira de fase anti-ferro - "spin-flop" do FeF_2 , e por Rezende e White (1976) no cálculo dos tempos de relaxação das ondas de spin no RbMnF_3 .

Inicialmente, vamos considerar a aplicação do método das energias renormalizadas a um antiferromagneto isotrópico, e comparar os resultados com as expansões usuais em baixas temperaturas. No capítulo seguinte, o método é aplicado a alguns materiais e os resultados são comparados com os valores experimentais.

Seja a seguinte Hamiltoniana de um antiferromagneto isotrópico, numa rede cúbica simples, na fase paramagnética :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \mu H \sum_i s_i^z \quad (1)$$

Com o auxílio das representações de Holstein-Primakoff, para os operadores s_i^+ , s_i^- e s_i^z em função dos operadores de desvio de spin, e tomando as transformadas de Fourier desses últimos, obtemos :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4 \quad (2)$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} N \beta S^2 J - \mu H N S \quad (3a)$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\vec{k}} [\beta S J (\gamma_{\vec{k}-1}) + \mu H] a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- \quad (3b)$$

$$\mathcal{H}_4 = -\frac{1}{4 S N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} [\beta S J (\gamma_3 + \gamma_{3+2-1} - 2\gamma_{1-2})] a_{3+2-1}^+ a_1^+ a_2 a_3 \quad (3c)$$

Escrevendo-se a equação de movimento para $a_{\vec{k}}$, e linearizando os termos que envolvem produtos de três operadores pela aplicação do desacoplamento RPA, obtemos :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \alpha_{\vec{k}} = [\mu H + \beta S J (\gamma_{\vec{k}} - 1) + \Delta_{\vec{k}}] \alpha_{\vec{k}} \quad (4)$$

onde

$$\Delta_{\vec{k}} = - \frac{1}{NS} \cdot \sum_{\vec{k}'} [\beta S J (\gamma_{\vec{k}} + \gamma_{\vec{k}'} - \gamma_{\vec{k}-\vec{k}'} - 1)] m_{\vec{k}'} \quad (5)$$

com

$$m_{\vec{k}} = \langle \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}} \rangle .$$

A solução de (4) fornece o seguinte espetro de energia dos magnons:

$$\varepsilon_{\vec{k}}(\tau) = \varepsilon_{\vec{k}}(0) + \Delta_{\vec{k}}(\tau) \quad (6)$$

onde

$$\varepsilon_{\vec{k}}(0) = \mu H + \beta S J (\gamma_{\vec{k}} - 1) \quad (7)$$

e $\Delta_{\vec{k}}$ é dado pela equação (5). Podemos ainda reescrever a expressão para $\Delta_{\vec{k}}$ na forma, $\Delta_{\vec{k}} = \frac{\beta J}{N} \cdot (1 - \gamma_{\vec{k}}) \cdot \sum_{\vec{k}'} (1 - \gamma_{\vec{k}'}) m_{\vec{k}'} \quad (8)$

onde o número médio de ocupação dos bosons é dado por

$$m_{\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}(\tau)} - 1} \quad (9)$$

e

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{3} (\cos \alpha_{k_x} + \cos \alpha_{k_y} + \cos \alpha_{k_z}) \quad (10)$$

Já vimos, no capítulo I, que o campo crítico em baixas temperaturas é determinado pela condição $\varepsilon_{\vec{k}_c}(0) = 0$, onde \vec{k}_c é o vértice da primeira Z.B.. Temos então

$$\mu H_c(\tau) = 2 \beta S J - \frac{2 \beta J}{N} \cdot \sum_{\vec{k}} (1 - \gamma_{\vec{k}}) m_{\vec{k}} \quad (11)$$

onde $m_{\vec{k}}$ é calculado com as energias não renormalizadas, $\varepsilon_{\vec{k}}(0)$. Transformando-se a soma numa integral em torno dos vértices da Z.B., obtemos a seguinte expansão assintótica para o campo crítico :

$$\mu H_c(\tau) = 2JS\tau - \frac{3^{3/2} \Gamma(3/2) \zeta(3/2)}{\pi^2} JS \Theta^{3/2} - \frac{3^{5/2} \Gamma(5/2) \zeta(5/2)}{24\pi^2} JS \Theta^{5/2} \quad (12)$$

onde

$$\Theta = \frac{e k_B T}{JS\tau}$$

Na determinação da expressão acima, salientamos que os números de ocupação dos bosons são calculados com energias não renormalizadas, e apenas as contribuições em torno dos vértices da Z.B. estão sendo consideradas. A idéia do método numérico é calcular os valores de \tilde{m}_k com energias renormalizadas e considerar a contribuição de todos os vetores da primeira Z.B.. Tendo em vista que o fator de estrutura \tilde{V}_k é par em k_x , k_y e k_z , a soma dada pela equação (8) precisa ser avaliada apenas em $\frac{1}{8}$ da primeira Z.B. (primeiro octante). Neste método as equações (6) a (10) precisam ser resolvidas auto-consistentemente para cada valor de T e H . Inicialmente os valores de \tilde{m}_k são calculados com as energias não renormalizadas dadas por (7). Em seguida, calculamos os valores de Δ_k , efetuando a soma sobre 8000 pontos no primeiro octante da Z.B.; desta forma novos valores de \tilde{m}_k são determinados e repetimos o processo até que $\tilde{E}_{k_0}(\tau)$ (onde \vec{k}_0 é vértice da Z.B.) converja. A convergência é obtida em nossos cálculos quando $\frac{\tilde{E}_{k_0}^{(n)} - \tilde{E}_{k_0}^{(n-1)}}{\tilde{E}_{k_0}^{(n)}} < 10^{-3}$

onde n é o número de iterações. Na região de baixas temperaturas a convergência é obtida com menos de 10 iterações; entretanto, quando nos aproximamos da temperatura de Néel, o número de iterações é muito grande e pode não ocorrer a convergência.

Para cada temperatura T , o valor do campo H , que entra na expressão de $\tilde{E}_k(0)$, deve ser escolhido tão próximo quanto possível do verdadeiro valor do campo da transição, para que o processo de convergência seja rápido. Entretanto, lembramos que,

como o campo crítico diminui com a temperatura, o valor do campo deve ser sempre maior que o campo crítico para $T=0K$; caso contrário, quando fazemos a primeira iteração com energias não renormalizadas, poderíamos ter energias negativas na equação (7). Por isso, dada uma temperatura T , determinamos o valor de convergência $\varepsilon_{k_0}^*(\tau)$ para vários valores de H . O campo crítico que procuramos, $h_c(\tau)$ é determinado quando $\varepsilon_{k_0}^*(\tau)$ vai para zero. Isso é facilmente realizável, pois como temos vários pares de valores de $\varepsilon_{k_0}^*(\tau)$ e H , um ajuste do tipo mínimos quadrados (Bevington, 1969) dá o valor do campo crítico para o qual $\varepsilon_{k_0}^*(\tau) \rightarrow 0$. Por exemplo, para a temperatura reduzida $t = \frac{k_B T}{\beta s J} = 0.10$ determinamos os seguintes valores de convergência de $\varepsilon_{k_0}^*(t)$ em função de $h = \frac{mH}{\beta s J}$:

h	$\varepsilon_{k_0}^*(t)$
2,0025	0,053056
2,0050	0,054485
2,0075	0,055950
2,0100	0,057409
2,0125	0,058882
2,0150	0,060398

Um ajuste de mínimos quadrados para os valores acima, dá $h_c(t) = 1.920$ quando $\varepsilon_{k_0}^*(t) \rightarrow 0$.

Notamos também que se aumentamos o número de pontos no primeiro octante da Z.B. os resultados são apenas ligeiramente diferentes. Por exemplo, numa tentativa com 27000 pontos, a variação no valor do campo crítico foi de apenas 0,04 % em relação ao cálculo empregando apenas 8000 pontos.

Lembramos também que, embora o programa seja relativamente simples, o tempo gasto para processar apenas uma determinada temperatura num computador Burroughs 6700 é da ordem de 10 minutos de processamento.

Na figura abaixo apresentamos os resultados obtidos para a fronteira de fase paramagnética-“spin-flop” de um antiferromagneto isotrópico com spin $S=1$ e simetria cúbica simples. A linha cheia corresponde à expansão assintótica, dada pela equação (13) abaixo, e a linha tracejada representa o resultado do método iterativo acima descrito. Note que o gráfico foi construído em termos das variáveis $h = \frac{\mu H}{zSJ}$ e $t = \frac{K_B T}{zSJ}$. Apresentamos também o gráfico do campo crítico em termos da variável $t^{3/2}$. Nessas variáveis a expansão assintótica (12) toma a seguinte forma :

$$h_c(t) \approx 2,0 - 3,45 t^{3/2} - 0,66 t^{5/2} \quad (13)$$

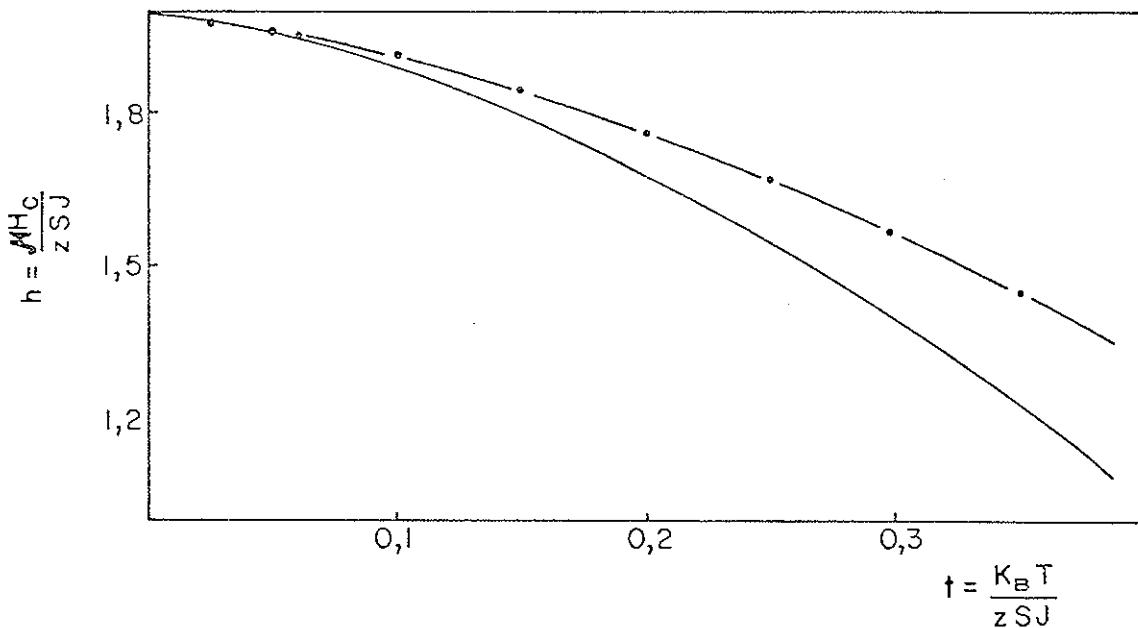


Figura 8 - Campo crítico $h_c = \frac{\mu H_c}{zSJ}$ versus temperatura $t = \frac{K_B T}{zSJ}$ na transição “spin-flop”-paramagnética de um antiferromagneto isotrópico. A linha tracejada corresponde ao método das energias renormalizadas e a linha contínua representa a expansão assintótica, equação (13).

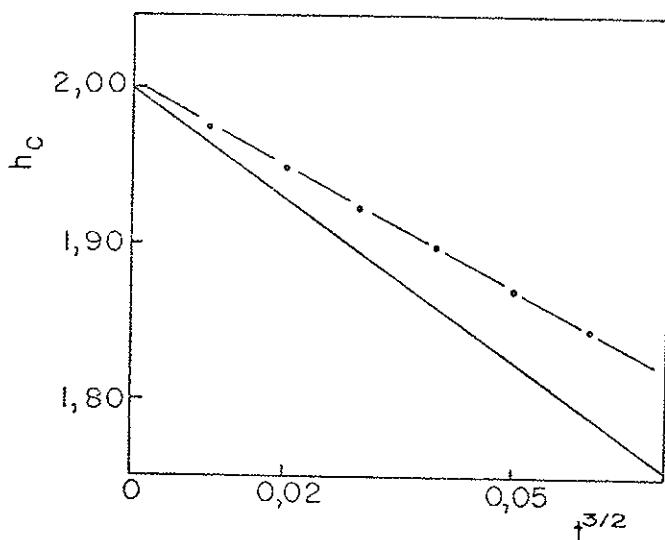


Figura 9 - Representa a mesma figura anterior, agora com o campo crítico em função da variável $t^{3/2}$.

Notamos então que para $t \leq 0.17$ ($\tau \leq 0.25T_N$) o cálculo baseado em frequências renormalizadas segue uma lei $t^{3/2}$, com um coeficiente angular ligeiramente diferente do obtido com a expansão (13). Isso é devido a considerarmos todos os vetores permitidos da primeira Z.B. no cálculo numérico. Entretanto, em temperaturas maiores os resultados são bastante diferentes. No capítulo seguinte determinaremos a fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética de alguns antiferromagnetos, e verificaremos que os resultados obtidos com o método das frequências renormalizadas estão mais próximos da realidade experimental que os obtidos com expansões do tipo da equação (12).

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNÉTICA - "SPIN-FLOP" DE ALGUNS ANTIFERROMAGNETOS

Neste capítulo estudamos a fronteira de fase paramagnética - "spin-flop" dos seguintes sais antiferromagnéticos : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Escolhemos esses sais para análise tendo em vista que podem ser representados pelas Hamiltonianas tratadas no capítulo I; assim sendo, os cálculos ali desenvolvidos podem ser imediatamente aqui aplicados, levando-se em conta as características de cada material.

Pretendemos abordar neste trabalho uma série de controvérsias relativas à dependência do campo crítico com a temperatura. No capítulo seguinte estudamos o antiferromagneto EuTe , cuja anisotropia é predominantemente de natureza dipolar e, por isso, os cálculos estão ali mais detalhados. Nosso objetivo em estudar este material deve-se ao fato de sua fronteira de fase não seguir uma lei $T^{\frac{3}{2}}$ na região de baixas temperaturas, o que, de certa forma, parece contrariar as expansões usuais da teoria de ondas de spin.

Lembramos que os parâmetros de intercâmbio do capítulo I representam agora os acoplamentos spin-spin através do mecanismo de "superexchange" (Anderson, 1959; Coutinho, 1979). O mecanismo de "superexchange" ocorre em sistemas magnéticos isolantes, onde a interação efetiva de intercâmbio entre os íons magnéticos se dá por intermédio de íons diamagnéticos. Devido à transferência de um elétron do íon diamagnético para o magnético'

ocorre uma superposição entre os orbitais desses íons, o que dá origem ao acoplamento magnético efetivo.

Entretanto, a Hamiltoniana efetiva de interação entre os spins, derivada por Anderson, é semelhante à Hamiltoniana de Heisenberg, pois os efeitos dos íons diamagnéticos são considerados nos parâmetros de "superexchange" e, desta forma, a rede diamagnética pode então ser eliminada, restando apenas a rede dos íons magnéticos.

NiCl₂.6H₂O

As estruturas cristalográfica e magnética do anti-ferromagneto NiCl₂.6H₂O foram determinadas respectivamente por Mizuno (1961) e Kleinberg (1967). Este material apresenta uma estrutura monoclinica de face centrada, com parâmetros de rede $a = 10,23 \text{ \AA}$, $b = 7,05 \text{ \AA}$, $c = 6,57 \text{ \AA}$ e $\beta = 122^\circ \pm 0'$. Na figura abaixo apresentamos um modelo ilustrativo deste material.

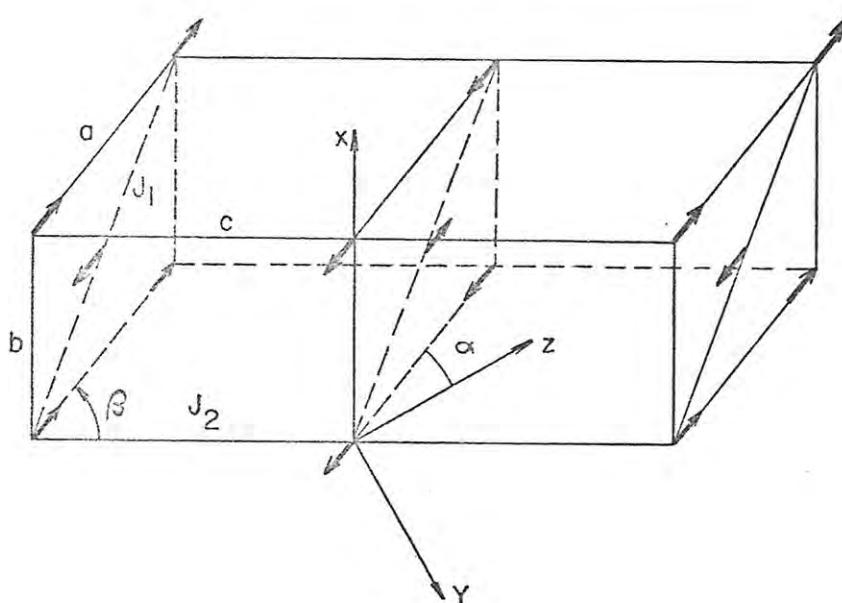


Figura 10 - Disposição dos spins do NiCl₂.6H₂O na fase antiferromagnética. J₁ e J₂ são as interações de intercâmbio entre primeiros e segundos vizinhos.

A estrutura magnética consiste de planos ($\alpha\beta$) antiferromagnéticos, sendo J_1 a interação do intercâmbio entre um dado íon e os seus quatro vizinhos mais próximos. A interação entre os planos também é do tipo antiferromagnético, sendo J_2 a interação de intercâmbio entre um íon e os dois outros vizinhos nos planos adjacentes. Além disso, o eixo fácil de magnetização não é o eixo cristalográfico α . O eixo fácil está no plano ($\alpha\gamma$), desviado de aproximadamente $\alpha \approx 10,5^\circ$ do eixo α .

Com o sistema de coordenadas da figura anterior temos os seguintes fatores de estrutura:

$$Y_x^z = \cos\left(\frac{b}{2}\lambda_x\right) \cdot \cos\left[\frac{\alpha}{2}(\cos\alpha)\lambda_y - \frac{\alpha}{2}(\sin\alpha)\lambda_z\right] \quad (1a)$$

para os quatro primeiros vizinhos de um dado íon e,

$$Y_x^{z'} = \cos\left[\cos\beta(\beta-\alpha)\lambda_y + \cos\beta(\beta-\alpha)\lambda_z\right] \quad (1b)$$

para os dois segundos vizinhos.

A anisotropia no $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é predominantemente uniaxial de íon único, muito embora encontramos na literatura (Hamburger e Friedberg, 1973; Kimura, 1974; Iwashita e Uryū, 1975) uma pequena componente ortorrômbica de íon único E . Entretanto, para todos esses autores, o termo E é pequeno relativamente à anisotropia uniaxial de íon único, L .

Vamos considerar como Hamiltoniana modelo apenas as interações de intercâmbio isotrópicas entre primeiros e segundos vizinhos, dadas respectivamente por J_1 e J_2 , e a anisotropia uniaxial de íon único L . O espectro de energia dos magnons para o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na fase paramagnética é dado pela equação (20) do capítulo I, ou seja,

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_\lambda &= \beta_{1S} J_1 (\vec{Y}_{\lambda}^1 - \vec{1}) + \beta_{2S} J_2 (\vec{Y}_{\lambda}^1 - \vec{1}) + (1 - \epsilon S) \vec{L} + \mu \vec{H} \\
 &\quad - \frac{1}{4SN} \cdot \sum_{K_1} \left[4 \beta_{1S} J_1 (\vec{Y}_{K_1}^1 + \vec{Y}_\lambda^1 - \vec{Y}_{K_1-\lambda}^1 - \vec{1}) + \right. \\
 &\quad \left. 4 \beta_{2S} J_2 (\vec{Y}_{K_1}^1 + \vec{Y}_\lambda^1 - \vec{Y}_{K_1-\lambda}^1 - \vec{1}) - 16SL \right] \langle \vec{a}_{K_1}^\dagger \vec{a}_{K_1} \rangle \\
 &\quad (2)
 \end{aligned}$$

É fácil verificar que os mínimos do espectro de energia acima ocorrem nos pontos $\vec{\lambda}_v$, tais que $\vec{Y}_{\lambda_v}^1 = -\vec{1}$ e $\vec{Y}_{\lambda_v}^1 = -\vec{1}$. Temos então os seguintes vetores $\vec{\lambda}_v$:

$$\begin{aligned}
 \pm \vec{\lambda}_v^{(1)} &= \frac{2\pi}{b} \vec{\lambda} + \frac{\pi}{c} \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{j} + \\
 &\quad \frac{\pi}{c} \cdot \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{k} \\
 \pm \vec{\lambda}_v^{(2)} &= \frac{2\pi}{b} \vec{\lambda} - \frac{\pi}{c} \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{j} - \\
 &\quad \frac{\pi}{c} \cdot \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{k} \\
 \pm \vec{\lambda}_v^{(3)} &= \left[\frac{\pi}{c} - \frac{2\pi \cos(\beta-\alpha)}{a \cos \alpha} \right] \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{j} \\
 &\quad + \left[\frac{\pi}{c} + \operatorname{tg}\alpha + \frac{2\pi}{a \cos \alpha} \cdot \operatorname{sgn}(\beta-\alpha) \right] \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{k} \\
 \pm \vec{\lambda}_v^{(4)} &= \left[\frac{\pi}{c} + \frac{2\pi \cos(\beta-\alpha)}{a \cos \alpha} \right] \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{j} \\
 &\quad + \left[\frac{\pi}{c} + \operatorname{tg}\alpha - \frac{2\pi}{a \cos \alpha} \cdot \operatorname{sgn}(\beta-\alpha) \right] \cdot \frac{1}{\operatorname{sgn}(\beta-\alpha) + \operatorname{tg}\alpha \cdot \cos(\beta-\alpha)} \vec{k} \\
 \text{Sendo} &
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\vec{a}_1 = -\frac{b}{2} \vec{\lambda} - \frac{a}{2} \operatorname{sgn} \alpha \vec{j} + \frac{a}{2} \cos \alpha \vec{k},$$

$$\vec{a}_2 = \frac{b}{2} \vec{\lambda} - \frac{a}{2} \operatorname{sgn} \alpha \vec{j} + \frac{a}{2} \cos \alpha \vec{k},$$

$$\vec{a}_3 = c \operatorname{sgn}(\beta-\alpha) \vec{j} + c \cos(\beta-\alpha) \vec{k},$$

os vetores primitivos da rede cristalográfica do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, podemos construir os vetores geradores da rede recíproca, dados por ,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}$$

e

$$\vec{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}.$$

As seguintes combinações dos vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são vértices da Z.B. :

$$\pm \frac{1}{2} (-\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3) = \pm \vec{\lambda}_v^{(1)}$$

$$\pm \frac{1}{2} (-\vec{b}_1 + \vec{b}_2 - \vec{b}_3) = \pm \vec{\lambda}_v^{(2)}$$

$$\pm \frac{1}{2} (-\vec{b}_1 - \vec{b}_2 - \vec{b}_3) = \pm \vec{\lambda}_v^{(3)}$$

$$\pm \frac{1}{2} (-\vec{b}_1 - \vec{b}_2 + \vec{b}_3) = \pm \vec{\lambda}_v^{(4)}$$

(4)

Devemos notar que, embora a estrutura do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seja mais complexa que a estrutura cúbica simples considerada no capítulo I , ainda assim, os mínimos no espectro de energia ocorrem nos vértices da primeira Z.B. .

A determinação da fronteira de fase, levando-se em conta todas essas particularidades, torna-se muito complexa, e os tempos de computação exageradamente grandes. Isto ocorre, pois os fatores de estrutura χ_{λ} e χ'_{λ} não são pares em λ_x , λ_y e λ_z . Por isso, simplificamos nosso modelo, tornando a rede ortorrômbica ($\rho \rightarrow 90^\circ$) e tomado o eixo fácil coincidente com o eixo cristalográfico α . Obviamente, essas aproximações não causam sérios problemas na fase paramagnética; entretanto, a determinação da fronteira de fase antiferromagnética - "spin-flop", não considera-

da por nós aqui, depende crucialmente do ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético (Blazey e colaboradores, 1971 ; Rives e Benedict, 1975) .

Com essas simplificações os fatores de estrutura tornam-se :

$$\gamma_{\lambda} = \cos\left(\frac{1}{2}\lambda_x\right) \cdot \cos\left(\frac{c}{2}\lambda_y\right) \quad (5a)$$

$$e \quad \gamma_{\lambda}^{\perp} = \cos(c\lambda_y) \quad (5b)$$

onde agora γ_{λ} e γ_{λ}^{\perp} são pares em λ_x , λ_y e λ_z . Os vetores onde $\epsilon_{\lambda}^{\perp}$ é mínima são dados agora por

$$\begin{aligned} \pm \vec{\lambda}_v^{(1)} &= \frac{2\pi}{b} \vec{\lambda} + \frac{\pi}{c} \vec{j} \\ \pm \vec{\lambda}_v^{(2)} &= \frac{2\pi}{b} \vec{\lambda} - \frac{\pi}{c} \vec{j} \\ \pm \vec{\lambda}_v^{(3)} &= \frac{\pi}{c} \vec{j} + \frac{2\pi}{a} \vec{k} \\ \pm \vec{\lambda}_v^{(4)} &= \frac{\pi}{c} \vec{j} - \frac{2\pi}{a} \vec{k} \end{aligned} \quad (6)$$

O campo crítico para a transição paramagnética "spin-flop" é determinado pela condição $\epsilon_{\lambda_v}^{\perp} = 0$, onde $\epsilon_{\lambda}^{\perp}$ é dada pela equação (2). Lembrando que nos vértices $\vec{\lambda}_v$ da Z.B., $\gamma_{\lambda_v} = \gamma_{\lambda_v}^{\perp} = -1$, obtemos

$$\mu H_c(t) = 2\beta_1 s J_1 + 2\beta_2 s J_2 - (1-2s)L + \frac{1}{s_N} \sum_{\vec{k}} \left[2\beta_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}}^{\perp} - 1) + 2\beta_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}}^{\perp} - 1) - 4sL \right] \langle a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \rangle$$

onde

$$\langle a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \rangle = \left(\ell^{\beta} \epsilon_{\vec{k}}^{\circ} - 1 \right)^{-1} \quad (7)$$

com

$$\epsilon_{\vec{k}}^{\circ} = \beta_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}}^{\perp} + 1) + \beta_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}}^{\perp} + 1) \quad (8)$$

As maiores contribuições à soma em (7) vêm dos valores de \vec{K} nas vizinhanças dos vértices $\vec{\lambda}_v$ da Z.B.. Transformando-se a soma anterior numa integral, e notando que há dois íons por célula unitária, obtemos a seguinte expressão para o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop", na região de baixas temperaturas :

$$h_c(t) = 2 + 2\tilde{J} + \left(2 - \frac{1}{S}\right)\tilde{\ell} - \frac{2^{5/2}\Gamma(3/2)\zeta(3/2)}{S\pi^2} \cdot \frac{1 + \tilde{J} + \tilde{\ell}}{\tilde{J}^{3/2}} \cdot t^{3/2} - \frac{2^{5/2}\Gamma(5/2)\zeta(5/2)}{12S\pi^2} \cdot \frac{1 + 4\tilde{J}^2 - \tilde{J} + (1+4\tilde{J})\cdot\tilde{\ell}}{\tilde{J}^{3/2}} t^{5/2} \quad (9)$$

onde

$$h_c = \frac{mH_c}{\beta_1 S J_1}, \quad \tilde{\ell} = \frac{L}{\beta_1 J_1}, \quad \tilde{J} = \frac{\beta_2 J_2}{\beta_1 J_1}$$

$$\text{e} \quad t = \frac{k_B T}{\beta_1 S J_1}.$$

A fim de comparar nossa expressão para o campo crítico com os dados experimentais, precisamos inicialmente estabelecer os valores dos parâmetros da equação (9). Na literatura (Oliveira e colaboradores, 1978 ; Date e Motokawa, 1967 ; Hamburger e Friedberg, 1973) nós encontramos para o parâmetro L valores não muito discrepantes. Como vamos comparar nossos cálculos com as medidas de Oliveira e colaboradores, vamos tomar o valor determinado por esses autores, isto é, $L = -1,61 k_B$. Determinamos cada um dos parâmetros J_1 e J_2 a partir dos campos críticos, antiferro - "spin-flop" e para - "spin-flop", extrapolados para $T = 0K$. As equações (9) acima e (23) do capítulo III dão as seguintes relações :

$$\gamma_{MB}^{AF \rightarrow SF} H_c(0) = S \beta_1 J_1 \left[\left(1 - \frac{2 \beta_1^2 L}{\beta_1 J_1} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}$$

$$\text{e} \quad \gamma_{MB}^{P \rightarrow SF} H_c(0) = 2S \beta_1 J_1 + 2S \beta_2 J_2 + (2S-1)L.$$

Observe que a primeira equação acima ainda continua válida para a estrutura do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, visto que ela foi determinada supondo-se apenas que $\gamma_{k=0} = \gamma'_{k=0} = 1$.

Sabendo-se que para o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\beta = 2.22$, $s = 1$ e que os valores experimentais de Oliveira e colaboradores dão

$$H_c(0) \stackrel{\text{AF} \rightarrow \text{SF}}{=} 39,45 \text{ kJ}, \text{ e } H_c(0) \stackrel{\rho \rightarrow \text{SF}}{=} 143,9 \text{ kJ}, \text{ obtemos:}$$

$$\beta_1 J_1 = 9,93 \text{ kJ} \quad \text{e} \quad \beta_2 J_2 = 1,60 \text{ kJ}.$$

Notamos que $\beta_1 J_1 + \beta_2 J_2 = 11,53 \text{ kJ}$ coincide com o parâmetro efetivo de intercâmbio utilizado por Oliveira e colaboradores. Sabendo-se que $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{G}}$ e $K_B = 1,38 \cdot 10^{16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$ podemos

escrever a expressão (9) na seguinte forma:

$$H_c(T) = 143,9 - 7,06 T^{3/2} - 0,19 T^{5/2} \quad (10)$$

onde H_c é dado em kJ e T em K .

Reescrevendo a equação (2) na forma,

$$\epsilon_{\lambda}(T) = \epsilon_{\lambda}(0) + \Delta_{\lambda}(T) \quad (11)$$

onde

$$\epsilon_{\lambda}(0) = \beta_1 s J_1 (\gamma_{\lambda}^{\dagger} - 1) + \beta_2 s J_2 (\gamma_{\lambda}^{\dagger} - 1) + (1 - 2s)L + \mu H \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\lambda}(T) = & - \frac{1}{N} \sum_k [\beta_1 J_1 (\gamma_k^{\dagger} + \gamma_{\lambda}^{\dagger} - \gamma_{k-\lambda}^{\dagger} - 1) + \\ & \beta_2 J_2 (\gamma_k^{\dagger} + \gamma_{\lambda}^{\dagger} - \gamma_{k-\lambda}^{\dagger} - 1) - 4L] \langle \alpha_k^{\dagger} \alpha_{\lambda}^{\dagger} \rangle \end{aligned} \quad (12b)$$

com

$$\langle \alpha_k^{\dagger} \alpha_{\lambda}^{\dagger} \rangle = \left[e^{\beta \epsilon_{\lambda}(T)} - 1 \right]^{-1} \quad (12c)$$

e utilizando os parâmetros anteriormente determinados, podemos obter a fronteira de fase numericamente, através do método das ener-

gias renormalizadas, discutido no capítulo anterior. Na aproximação ortorrômbica para a rede do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a soma foi realizada sobre 8000 pontos no primeiro octante da Z.B. .

Na figura abaixo, apresentamos o gráfico do campo crítico para a transição paramagnética - "spin-flop" em função da temperatura. A linha cheia corresponde à expansão assintótica, dada pela equação (10), a linha tracejada representa o cálculo computacional da fronteira e os pequenos círculos representam as medidas de Oliveira e colaboradores. Note também o gráfico correspondente do campo crítico em função da variável $T^{\frac{3}{2}}$.

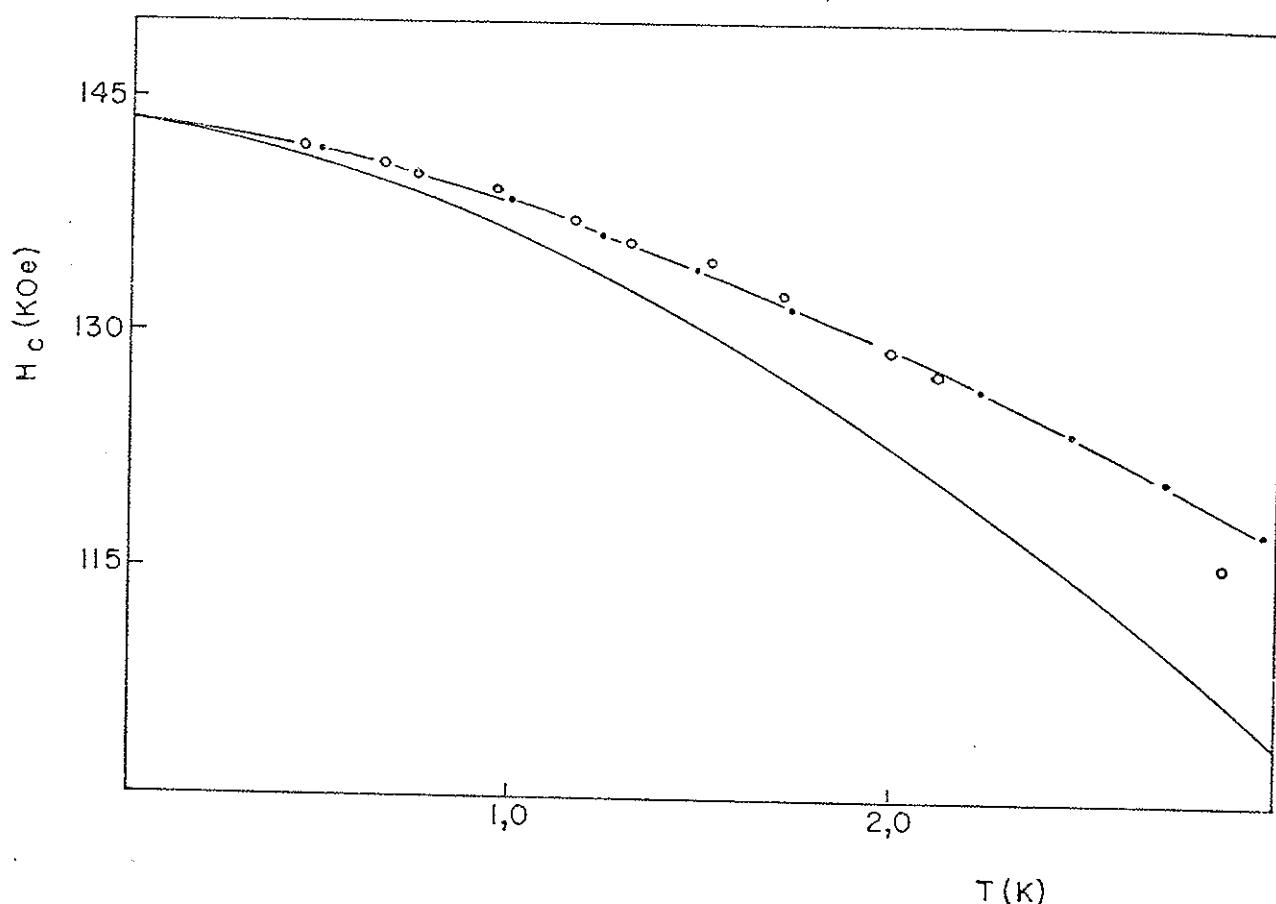


Figura 11 - Campo crítico versus temperatura na transição "spin-flop" paramagnética do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A linha contínua representa a expansão assintótica dada pela equação (10) deste capítulo, a linha tracejada representa o cálculo baseado em energias renormalizadas e os pequenos círculos representam as medidas de Oliveira e colaboradores (1978).

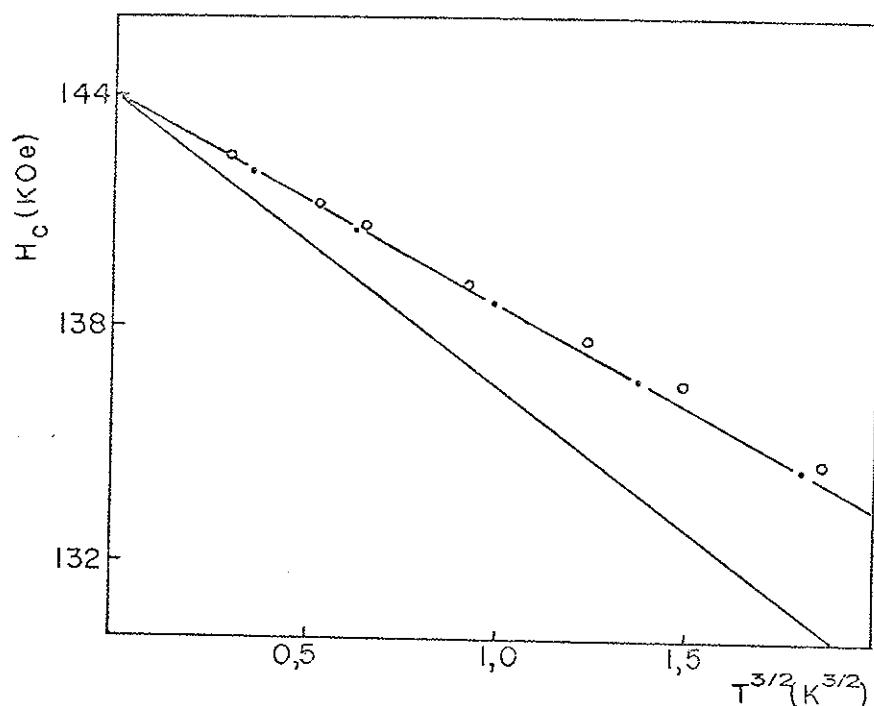


Figura 12 - Representação da figura anterior em termos de variável $T^{3/2}$.

Para o $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, as temperaturas do ponto de Néel e do ponto bícrítico são respectivamente 5,34 K e 3,94 K. Então notamos que o cálculo computacional concorda com os dados experimentais até aproximadamente 2,2 K, ou seja, 56 % do ponto bícrítico. Do gráfico de H_c versus $T^{3/2}$ observamos que, devido às aproximações envolvidas no cálculo da expansão (10), a curva correspondente apresenta uma inclinação maior que aquela dos pontos experimentais. Entretanto, conforme já havia sido observado por Oliveira e colaboradores, os pontos experimentais seguem aproximadamente uma lei $T^{3/2}$ até $T \approx 1,5$ K.

CoCl₂.6H₂O

O antiferromagneto CoCl₂.6H₂O é cristograficamente isomorfo ao NiCl₂.6H₂O (Mizuno, 1960) com parâmetros de rede $a = 10,34 \text{ \AA}$, $b = 7,06 \text{ \AA}$, $c = 6,67 \text{ \AA}$ e $\beta = 122^\circ 20'$.

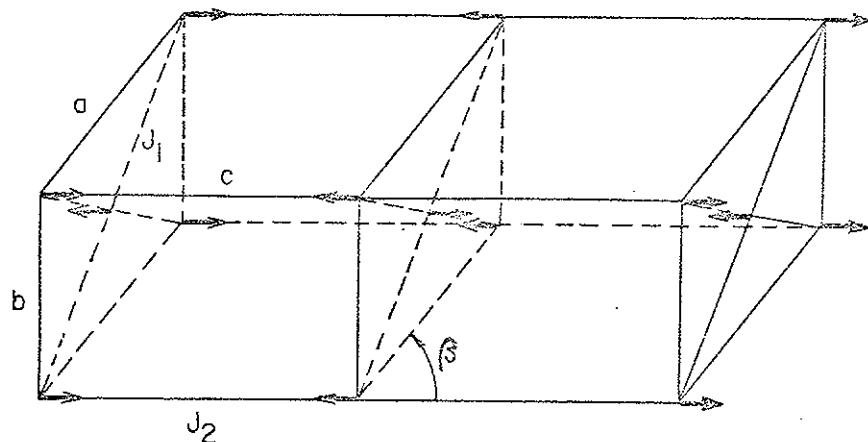


Figura 13 - Disposição dos spins do CoCl₂.6H₂O na fase antiferromagnética. J_1 e J_2 são as interações de intercâmbio entre primeiros e segundos vizinhos.

O ordenamento antiferromagnético na fase antiferro' foi determinado por Kleinberg (1970), através de técnicas de difração de neutrons. A direção preferida para o alinhamento magnético dos spins coincide com o eixo cristalográfico c . A vizinhança de um dado íon Co⁺⁺ é octaédrica, com quatro moléculas de H₂O na base e dois íons de Cl⁻ nos vértices opostos do octaedro. Embora as duas outras moléculas de H₂O estejam relativamente livres, elas fazem parte das ligações de hidrogênio entre esses octaedros. De acordo com Uryū e colaboradores (1966) estas duas moléculas de H₂O, juntamente com as outras quatro moléculas da base, formam um segundo octaedro distorcido em torno dos íons Co⁺⁺ e, contribuem com uma pequena parte ortorrômbica às componentes cúbica e tetragonal do forte campo cristalino que atua sobre cada íon Co⁺⁺. A componente cúbica deste campo quebra a degenerescência do estado 4E do íon livre de Co⁺⁺, separando-o em três

níveis. O orbital tripleto de menor energia Γ_4 , sob a ação combinada dos campos tetragonal e ortorrômbico, e mais o acoplamento spin-órbita, desdobra-se em seis dubletos. A distância entre os dois dubletos de menor energia vale aproximadamente 10K. Sendo a temperatura de Néel do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,29K, apenas o primeiro dubleto deve ser considerado na região de baixas temperaturas e, portanto, o spin efetivo do Co^{++} vale $\frac{1}{2}$. Segundo Kimura (1971), o efeito da anisotropia de campo cristalino pode ser considerado na forma de parâmetros de intercâmbio anisotrópicos.

Embora a estrutura cristalográfica do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seja monoclinica, vamos adotar uma aproximação ortorrômbica ($\beta=90^\circ$) pois isso facilita nossos cálculos. Nessa aproximação, os fatores de estrutura para os primeiros vizinhos de um dado íon (interação intraplanar) e segundos vizinhos (interação interplanar) são, respectivamente,

$$\gamma_{\lambda}^{\rightarrow} = \cos\left(\frac{\alpha}{2}\lambda_x\right) \cdot \cos\left(\frac{\beta}{2}\lambda_y\right) \quad (13a)$$

$$e \quad \gamma_{\lambda}^{\rightarrow} = \cos\left(c\lambda_z\right) \quad (13b)$$

Consideramos como Hamiltoniana modelo para este material, a Hamiltoniana dada pela equação (1) do capítulo I com exceção dos termos que contém L e E , pois, conforme Kimura (1971), toda a anisotropia de campo cristalino está contida nos parâmetros de intercâmbio J_1 (primeiros vizinhos) e J_2 (segundos vizinhos) considerados anisotrópicos.

O espectro de energia que obtemos para os magnons neste caso, é dado pelas equações (7c) e (8) do capítulo I, ou seja,

$$\varepsilon_{\lambda}^{\rightarrow} = \omega_{\lambda}^{\rightarrow} - \Gamma_{\lambda}^{\rightarrow} \quad (14)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{\omega}_\lambda &= 2j_1 s J_1^b \vec{\gamma}_\lambda - j_1 s J_1^y + 2j_2 s J_2^b \vec{\gamma}_\lambda^1 - j_2 s J_2^y + \mu H - \\ &\quad \frac{1}{4SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \left[4j_1 s J_1^a (\vec{\gamma}_\lambda + 2\vec{\gamma}_{\vec{k}_1}) + 4j_2 s J_2^a (\vec{\gamma}_\lambda^1 + 2\vec{\gamma}_{\vec{k}_1}^1) \right] \right. \\ &\quad \left. <\alpha_{\vec{k}_1} \alpha_{-\vec{k}_1}> + [8j_1 s J_1^b (\vec{\gamma}_\lambda + \vec{\gamma}_{\vec{k}_1}) - 4j_1 s J_1^y (1 + \vec{\gamma}_{\vec{k}_1-\lambda}^1) \right. \\ &\quad \left. + 8j_2 s J_2^b (\vec{\gamma}_\lambda^1 + \vec{\gamma}_{\vec{k}_1}^1) - 4j_2 s J_2^y (1 + \vec{\gamma}_{\vec{k}_1-\lambda}^1)] <\alpha_{\vec{k}_1}^+ \alpha_{-\vec{k}_1}> \right\} \end{aligned} \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}_\lambda &= 2j_1 s J_1^a \vec{\gamma}_\lambda + 2j_2 s J_2^a \vec{\gamma}_\lambda^1 - \frac{1}{4SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \left[4j_1 s J_1^a (\vec{\gamma}_{\vec{k}_1} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. 2\vec{\gamma}_\lambda) + 4j_2 s J_2^a (\vec{\gamma}_{\vec{k}_1}^1 + 2\vec{\gamma}_\lambda^1) \right] <\alpha_{\vec{k}_1}^+ \alpha_{-\vec{k}_1}> + \right. \\ &\quad \left. [4j_1 s J_1^b (\vec{\gamma}_{\vec{k}_1} + \vec{\gamma}_\lambda) - 4j_1 s J_1^y \vec{\gamma}_{\vec{k}_1+\lambda} + 4j_2 s J_2^b (\vec{\gamma}_{\vec{k}_1}^1 + \right. \\ &\quad \left. \left. \vec{\gamma}_\lambda^1) - 4j_2 s J_2^y \vec{\gamma}_{\vec{k}_1+\lambda}^1 \right] <\alpha_{\vec{k}_1}^+ \alpha_{-\vec{k}_1}> \right\} \end{aligned} \quad (15b)$$

com

$$J_{1,2}^{a,b} = \frac{1}{4} \cdot (J_{1,2}^x \mp J_{1,2}^y)$$

Para $T = 0K$, o espectro de energia acima é mínimo quando $\vec{\gamma}_{\lambda_v} = -1$ e $\vec{\gamma}_{\lambda_v}^1 = -1$, onde $\vec{\lambda}_v$ é qualquer um dos vetores seguintes:

$$\begin{aligned} \vec{\lambda}_v^{(1)} &= \frac{2\pi}{a} \vec{\lambda} + \frac{\pi}{c} \vec{k} \\ \vec{\lambda}_v^{(2)} &= \frac{2\pi}{a} \vec{\lambda} - \frac{\pi}{c} \vec{k} \\ \vec{\lambda}_v^{(3)} &= \frac{2\pi}{b} \vec{j} + \frac{\pi}{c} \vec{k} \\ \vec{\lambda}_v^{(4)} &= -\frac{2\pi}{b} \vec{j} + \frac{\pi}{c} \vec{k} \end{aligned} \quad (16)$$

e mais os respectivos vetores opostos $-\vec{\lambda}_v^{(i)}$. Devemos notar que a direção \vec{j} coincide com o eixo cristalográfico c . Analogamen-

te, como no $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, esses vetores são também vértices da primeira Z.B. do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na aproximação ortorrômbica ($\beta = 90^\circ$) ora considerada.

Determinamos o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop", impondo que $\epsilon_{\lambda_v}^{\pm} = 0$. Como $\gamma_{\lambda_v}^0 = -1$ e $\gamma_{\lambda_v}^1 = 1$ temos para $T = 0\text{ K}$

$$\mu H_{c0}^{\pm} = \beta_1 s (\mathcal{J}_1^{\gamma^*} + \mathcal{J}_1^{\delta}) + \beta_2 s (\mathcal{J}_2^{\gamma^*} + \mathcal{J}_2^{\delta}) \quad (17)$$

Para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\mathcal{J}_1^{\gamma} > \mathcal{J}_1^*$ e $\mathcal{J}_2^{\gamma} > \mathcal{J}_2^*$ (Kimura 1971), logo apenas o sinal superior deve ser considerado. Temos portanto

$$\mu H_{c0} = \beta_1 s (\mathcal{J}_1^{\gamma} + \mathcal{J}_1^{\delta}) + \beta_2 s (\mathcal{J}_2^{\gamma} + \mathcal{J}_2^{\delta}) \quad (18)$$

Levando-se em conta que

$$\langle \alpha_K^+ \alpha_K^- \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_K^0}{\epsilon_K^0} - 1 \right) + \frac{\omega_K^0}{\epsilon_K^0} m_K^- \quad (19a)$$

$$\text{e} \quad \langle \alpha_K^+ \alpha_K^+ \rangle = - \frac{\Gamma_K^0}{2\epsilon_K^0} - \frac{\Gamma_K^0}{\epsilon_K^0} m_K^+ \quad (19b)$$

onde

$$\omega_K^0 = 2\beta_1 s \mathcal{J}_1^{\delta} (1 + \gamma_K^0) + 2\beta_2 s \mathcal{J}_2^{\delta} (1 + \gamma_K^1) - 2\beta_1 s \mathcal{J}_1^{\gamma} - 2\beta_2 s \mathcal{J}_2^{\gamma} \quad (20a)$$

$$\Gamma_K^0 = 2\beta_1 s \mathcal{J}_1^{\gamma} \gamma_K^0 + 2\beta_2 s \mathcal{J}_2^{\gamma} \gamma_K^1 \quad (20b)$$

com

$$\epsilon_K^0 = (\omega_K^0 - \Gamma_K^0)^2 \quad (20c)$$

$$\text{e} \quad m_K^{\pm} = (\lambda^{\beta \epsilon_K^0} - 1)^{-\frac{1}{2}} \quad (20d)$$

obtemos a seguinte expressão para o campo crítico dependente da temperatura :

$$\mu H_c(\tau) = \mu H_{c0} - \mu \Delta H_c(0) - \mu \Delta H_c(\tau) \quad (21)$$

onde

$$\mu \Delta H_c(0) = \frac{1}{8SN} \sum_K \left\{ [4\beta_1 s \mathcal{J}_1^{\gamma} (1 - 2\gamma_K^0)] + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & 4\beta_1 s J_1^b (\gamma_K^2 - 1) + 4\beta_1 s J_1^b \gamma_K^2 + \\
 & 4\beta_2 s J_2^a (1 - 2\gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^b (-1 + \gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^b \gamma_K^1] \cdot \\
 & \left(-\frac{\vec{\epsilon}_K^0}{\epsilon_K^0} \right) + [8\beta_1 s J_1^b (1 - \gamma_K^2) + 4\beta_1 s J_1^b (1 - \gamma_K^2) + \\
 & 4\beta_1 s J_1^a (\gamma_K^2 - 2) + 8\beta_2 s J_2^b (1 - \gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^b (1 - \\
 & \gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^a (-2 + \gamma_K^1)] \cdot \left(\frac{\dot{\omega}_K^0}{\epsilon_K^0} - 1 \right) \quad (22a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu \Delta H_c(T) = & \frac{1}{4SN} \cdot \sum_K \left\{ [4\beta_1 s J_1^a (1 - 2\gamma_K^2) + 4\beta_1 s J_1^b \cdot \right. \\
 & (\gamma_K^2 - 1) + 4\beta_1 s J_1^b \gamma_K^2 + 4\beta_2 s J_2^a (1 - 2\gamma_K^1) + \\
 & 4\beta_2 s J_2^b (-1 + \gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^b \gamma_K^1] \cdot \left(-\frac{\vec{\epsilon}_K^0}{\epsilon_K^0} \right) m_K \\
 & + [8\beta_1 s J_1^b (1 - \gamma_K^2) + 4\beta_1 s J_1^b (1 - \gamma_K^2) + 4\beta_1 s J_1^a \cdot \\
 & (\gamma_K^2 - 2) + 8\beta_2 s J_2^b (1 - \gamma_K^1) + 4\beta_2 s J_2^b (1 - \gamma_K^1) \\
 & + 4\beta_2 s J_2^a (-2 + \gamma_K^1)] \cdot \left(\frac{\dot{\omega}_K^0}{\epsilon_K^0} \right) m_K \quad (22b)
 \end{aligned}$$

As maiores contribuições nas somatórias acima, vêm dos pontos nas vizinhanças dos vértices da Z.B.. Efetuando-se a seguinte mudança de variáveis :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

onde \vec{k}_0 é um dos vértices da Z.B., dados pelas equações (16), e notando que há dois íons por célula unitária no $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, podemos determinar facilmente o termo dominante na temperatura em $\Delta H_c(T)$. Após alguma manipulação algébrica obtemos

$$\mu \Delta H_c(T) = \frac{3\sqrt{2}}{8\pi^2} \cdot \frac{[2(J_1^x + J_1^y) + (J_2^x + J_2^y)]}{J_1^y (J_2^y)^{1/2} \cdot [2(J_1^y - J_1^x) + (J_2^y - J_2^x)]^{1/2}} \cdot \left(\frac{k_B T}{s}\right)^2 \quad (23)$$

A correção do ponto zero deve ser avaliada numericamente considerando-se todos os vetores permitidos na primeira Z.B. .

A expressão (23) acima é idêntica à expressão (30) do trabalho de Cieplak (1977). Entretanto este autor, utilizando as constantes de intercâmbio de Kimura (1971), determina, para $T = 1K$, o valor $2,35\text{KOe}$ para $\Delta H_c(T)$, enquanto que o valor experimental (Rives e Bathia, 1975) é $1,93\text{KOe}$. O erro, portanto, é de cerca de 20 %. Isso já era esperado, visto que nossa expressão de μH_{co} , equação (18), dá $37,8\text{KOe}$, quando usamos o valor $g_z = 4,9$, o mesmo utilizado por Cieplak. O valor experimental de Rives e Bathia (1975), extrapolado por $T = 0K$, vale $41,15\text{KOe}$. Acreditamos que a discrepância entre o valor teórico, dada pela equação (18), e o valor experimental acima, seja devido ao valor g_y utilizado. Entretanto, os valores encontrados na literatura para os fatores de Landé do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diferem ligeiramente entre os vários autores. Por exemplo, Haseda (1960) determina $g_x = 2,9$, $g_y = g_z = 4,9$; Date (1961) $g_x = 2,9$, $g_y = 5,0$ e $g_z = 4,0$. Os valores dos parâmetros de intercâmbio para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, determinados por Kimura (1971) são dados abaixo :

$$J_1^{x,y,z} = 0,61 \times (1,19; 3,59; 3,81) k_B$$

$$\text{e} \quad J_2^{x,y,z} = 0,46 \times (1,19; 3,59; 3,81) k_B$$

Tomando-se $\beta = 4,5$ e os valores dos parâmetros de intercâmbio anteriores, obtemos a seguinte expressão para o campo crítico da transição paramagnética- "spin-flop" do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$H_c(\tau) = 41,15 - 2,55 \tau^2 \quad (24)$$

onde H_c é dado em KOe e τ em K.

Computamos também a correção do ponto zero $\Delta H_c(0)$ para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando os parâmetros de intercâmbio dados acima na equação (22a). Obtivemos $\Delta H_c(0) = 1,89$ KOe que representa cerca de 5% do campo a $T = 0$ K.

Na figura abaixo apresentamos o gráfico do campo crítico em função de temperatura para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A linha cheia representa a equação (24) dada acima, e os pequenos círculos representam as medidas de Rives e Bathia. Veja também o gráfico H_c versus τ^2 .

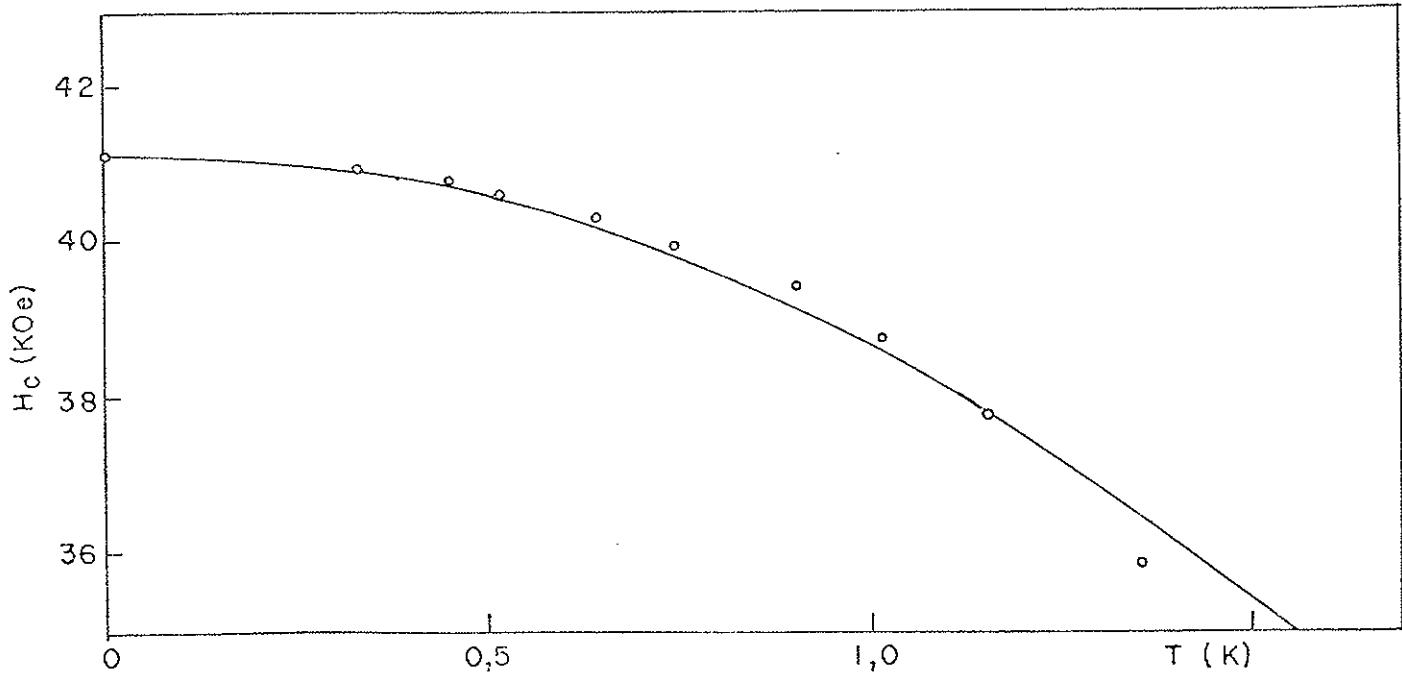


Figura 14 - Campo crítico versus temperatura na transição "spin-flop"-paramagnética do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A linha contínua representa a equação (24) deste capítulo e os pequenos círculos representam as medidas de Rives e Bathia (1975).

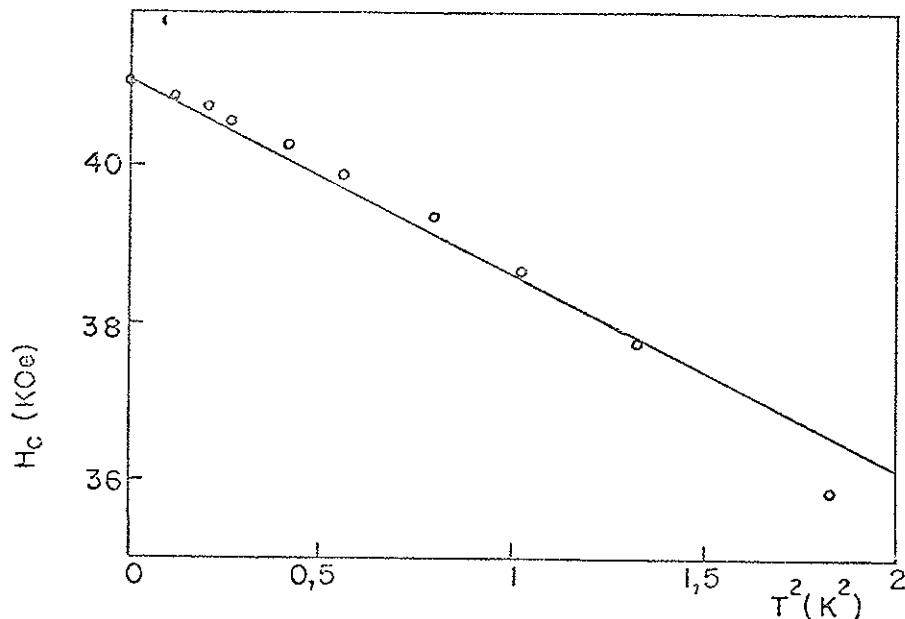


Figura 15 - Representação da figura anterior em termos da variável T^2 .

Obtemos boa concordância com os dados experimentais até aproximadamente 45 % de T_N ($T_N = 2,29\text{K}$). Isso é razoável, em vista da relativamente alta anisotropia ortorrômbica nos parâmetros de intercâmbio. A análise realizada por Rives e Bathia, dá uma dependência $T^{5/2}$ para esta fronteira de fase. Entretanto, esses autores ajustam seus dados experimentais a partir da expansão usual $T^{3/2}$, $T^{5/2}$, etc. que não é consistente na presença de anisotropias ortorrômbicas. Além disso, apenas a anisotropia uniaxial de íon único é determinada por esses autores; isso não parece razoável, visto que sendo $\frac{1}{2}$ o spin efetivo do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a contribuição deste termo deve ser nula. Nas teorias de ondas de spin, mesmo para $T=0\text{K}$, a contribuição desse termo é da forma $(1-2s)L$,

evidentemente nulo para $S = \frac{1}{2}$.

Não é difícil derivar expressões semelhantes às anteriores no caso do campo magnético perpendicular ao eixo fácil de magnetização. Neste caso obtemos :

$$\mu H_c(T) = \mu H_{c0} + \mu \Delta H_c(0) + \mu \Delta H_c(T) \quad (25)$$

onde

$$\mu H_{c0} = S_{\beta_1} (J_1^x + J_1^y) + S_{\beta_2} (J_2^x + J_2^y) \quad (26a)$$

$$\mu \Delta H_c(0) = \frac{1}{2NS} \cdot \sum_{K_1} \left[M_{K_1} \cdot \left(\frac{A_{K_1}}{\epsilon_{K_1}^0} - 1 \right) - N_{K_1} \cdot \frac{B_{K_1}}{\epsilon_{K_1}^0} \right] / \mu H_{c0} \quad (26b)$$

com

$$M_{K_1} = \frac{S_{\beta_1}}{2} \cdot (2J_1^x + J_1^y + J_1^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 1) + \frac{S_{\beta_2}}{2} \cdot (2J_2^x + J_2^y + J_2^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 1) - \frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y - J_1^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 2) - \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y - J_2^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 2)$$

$$N_{K_1} = \frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y - J_1^z) \cdot (2\gamma_{K_1}^1 - 1) - \frac{S_{\beta_1}}{4} \cdot (J_1^y + J_1^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 1) - S_{\beta_1} J_1^x \gamma_{K_1}^1 + \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y - J_2^z) \cdot (2\gamma_{K_1}^1 - 1) - \frac{S_{\beta_2}}{4} \cdot (J_2^y + J_2^z) \cdot (\gamma_{K_1}^1 - 1) - S_{\beta_2} J_2^x \gamma_{K_1}^1 ,$$

$$A_{K_1} = 2S_{\beta_1} J_1^b \gamma_{K_1}^2 - S_{\beta_1} J_1^x + 2S_{\beta_2} J_2^b \gamma_{K_1}^1 - S_{\beta_2} J_2^x + \mu H_{c0} ,$$

$$B_{K_1} = 2S_{\beta_1} J_1^a \gamma_{K_1}^2 + 2S_{\beta_2} J_2^a \gamma_{K_1}^1 ,$$

$$\epsilon_{K_1}^0 = A_{K_1}^2 - B_{K_1}^2 ,$$

$$J_{1,2}^{a,b} = \frac{1}{4} \cdot (J_{1,2}^y \mp J_{1,2}^z) . \quad (26c)$$

$$\mu \Delta H_c(T) = - \frac{3\sqrt{2}\pi^2}{\pi^2} \cdot \left[S_{\beta_1} (J_1^x + J_1^y) + S_{\beta_2} (J_2^x + J_2^y) \right] \cdot \frac{(k_B T)^2}{(S_{\beta_1} J_1^y) \cdot (S_{\beta_2} J_2^y) \gamma_{K_1}^2 \cdot [S_{\beta_1} (J_1^y - J_1^z) + S_{\beta_2} (J_2^y - J_2^z)] \gamma_{K_1}^2} . \quad (26d)$$

Desprezando-se a pequena correção do ponto zero $\mu_B H_c(0)$, e levando-se em conta que $S = \frac{1}{2}$, $\beta_1 = 4$ e $\beta_2 = 2$ temos que :

$$g_X \mu_B H_c(T) = 2 \left(J_1^X + J_1^Y \right) + \left(J_2^X + J_2^Y \right) - \frac{3\sqrt{2} \xi(z)}{8\pi^2} \cdot \left[2 \left(J_1^X + J_1^Y \right) + \left(J_2^X + J_2^Y \right) \right] \cdot \frac{\left(\frac{k_B T}{S} \right)^2}{\left[2 \left(J_1^X - J_1^Y \right) + \left(J_2^X - J_2^Y \right) \right]^{\gamma_2}} \quad (27)$$

Tomando para g_X o valor 2,9 (Haseda, 1960) e os parâmetros de intercâmbio de Kimura (1971) dados anteriormente obtemos :

$$H_c(T) = 43,12 - 8,09 T^2 \quad (28)$$

onde

H_c é dado em KOe e T em (K)

Uma análise dos dados experimentais de Rives e Bathia (1975) para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a campo transverso mostra que a dependência do campo crítico da transição "spin-flop"-paramagnética com a temperatura é da forma $T^{2,15}$, até 45% da temperatura de Néel. Apesar de nossa expressão (28) não se ajustar tão bem aos seus dados experimentais como no caso de campo paralelo ao eixo fácil, obviamente eles são mais consistentes com uma lei do tipo T^2 do que com uma lei $T^{5/2}$ proposta por esses autores. Lembramos que o valor experimental extrapolado para $T = 0\text{K}$ vale 43,20KOe; portanto, concorda com o nosso valor 43,12KOe da expressão (28). A análise que fazemos para esse material é consistente com a teoria de ondas de spin, e nossos resultados reproduzem razoavelmente bem os dados experimentais.

NiCl₂·4H₂O

A estrutura cristalográfica do antiferromagneto NiCl₂·4H₂O é monoclinica com parâmetros de rede $a = 10,90 \text{ \AA}$, $b = 9,35 \text{ \AA}$, $c = 6,00 \text{ \AA}$ e $\beta = 100,5^\circ$ (McElearney e colaboradores, 1973). As medidas de susceptibilidade magnética desses autores indicam que o eixo fácil de magnetização coincide com a direção cristalográfica c .

O estado fundamental do íon Ni⁺⁺ é triplamente degenerado. Levando-se em conta a vizinhança octaédrica desse íon no NiCl₂·4H₂O, o estado fundamental se desdobra num singlet e num doubleto, sob a ação da componente axial do campo cristalino. Devido à ligeira distorção da vizinhança octaédrica do íon, temos uma pequena componente ortorrômbica no campo cristalino que separa o doubleto em dois níveis. Entretanto, a separação energética no doubleto é desprezível em relação à separação entre o singlet e o doubleto e além disso o doubleto é menos energético (McElearney e colaboradores, 1973). Por isso, consideramos apenas anisotropias uniaxiais na Hamiltoniana deste sal.

O NiCl₂·4H₂O é isomorfo ao MnCl₂·4H₂O de tal forma que é razoável adotarmos uma rede cúbica simples com seis vizinhos mais próximos de cada íon Ni⁺⁺ como fazem Miedema e colaboradores (1965) para o MnCl₂·4H₂O. Nessa aproximação os resultados que obtivemos para a rede cúbica simples do capítulo I são imediatamente aqui aplicados.

Tomando-se como parâmetros da Hamiltoniana do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a interação de intercâmbio isotrópica J entre os seis primeiros vizinhos de um dado íon Ni^{++} , e a anisotropia uniaxial de íon único L , a expressão para o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop" é dada pela equação (26) do capítulo I, ou seja,

$$\gamma n_B H_c(\tau) = 2\beta S J - L(1-2S) -$$

$$\frac{6 \Gamma(3/2) \{ (3/2)}{\pi^2} (\beta J + L) \cdot \left(\frac{k_B T}{\beta S J} \right)^{3/2}$$

$$- \frac{6 \Gamma(5/2) \{ (5/2)}{24 \pi^2} (\beta J + 3L) \cdot \left(\frac{k_B T}{\beta S J} \right)^{5/2}$$

(29)

Os valores dos parâmetros J e L que utilizamos na expressão acima, foram determinados por Paduan e colaboradores (1974) através da extração das fronteiras de fase do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para $T = 0 \text{ K}$. Temos então que

$$\beta J = 5,87 k_B \quad \text{e} \quad L = -1,2 k_B$$

Levando-se em conta que para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $S = 1$ e $\gamma = 2,28$, obtemos finalmente

$$H_c(\tau) \approx 68,8 - 7,4 \tau^{3/2} - 0,1 \tau^{5/2} \quad (30)$$

onde H_c é dado em KO_A e T em K .

Ainda com os valores de J e L dados anteriormente, determinamos a fronteira de fase paramagnética - "spin-flop" através do método das frequências renormalizadas, descrito no capí

tulo anterior. A soma sobre os vetores de onda, envolve 8000 pontos do primeiro octante da Z.B. .

Na figura abaixo, apresentamos o gráfico do campo crítico em função da temperatura para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A linha cheia corresponde à expansão assintótica dada pela equação (30); a linha tracejada representa os resultados do cálculo numérico utilizando frequências renormalizadas, e os pequenos círculos representam os valores experimentais de Paduan e colaboradores(1974). Observe também o gráfico correspondente do campo crítico em função da variável $T^{3/2}$.

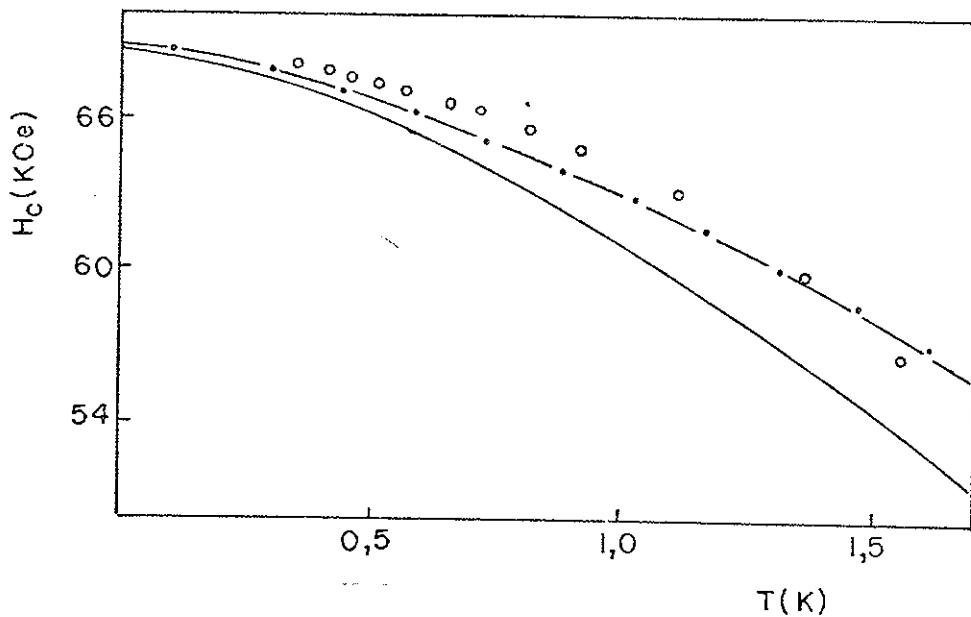


Figura 16 - Campo crítico versus temperatura na transição "spin-flop" - paramagnética do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no caso de anisotropia uniaxial de íon único. A linha contínua corresponde à expansão assintótica dada pela equação (30) deste capítulo; a linha tracejada representa o cálculo numérico baseado em frequências renormalizadas e os pequenos círculos representam as medidas de Paduan e colaboradores (1974).

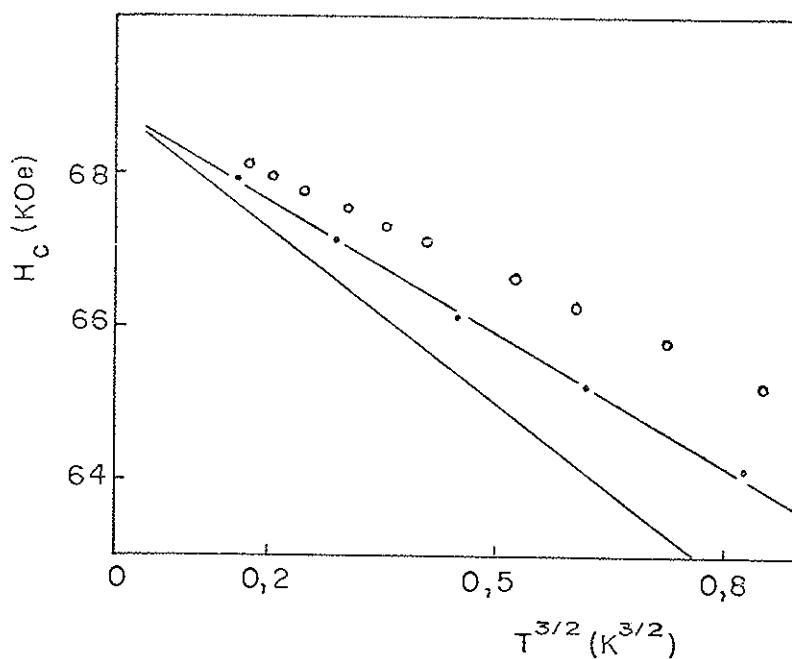


Figura 17 - Representação da figura anterior em termos de variável $T^{3/2}$.

Notamos que os valores obtidos com o método das frequências renormalizadas estão mais de acordo com os dados experimentais, que a expansão assintótica, equação (30). Todavia, o ajuste não é tão bom quanto o obtido para o $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Até aproximadamente 30 % da temperatura de Néel ($T_N = 3.0K$) os dados experimentais seguem uma lei $T^{3/2}$. I denticamente, o cálculo através do método das frequências renormalizadas também segue esta lei nessa região de temperaturas, muito embora não coincida com os valores

experimentais. Obviamente isso é devido à simplicidade do modelo que estamos admitindo para o material. Entretanto, na literatura (McElearney e colaboradores, 1973) encontramos valores de J e L muito diferentes dos utilizados aqui. Esses autores, através de medidas de calor específico e susceptibilidade magnética a campo nulo, em baixas temperaturas, determinaram que $\beta J = 10,5 \text{ K}_B$, $L = -11,5 \text{ K}_B$ e que o número de vizinhos mais próximos de cada íon Ni^{++} é dois (cadeia linear). Os valores encontrados por esses autores são tão grandes (a anisotropia uniaxial de íon único é maior que o parâmetro de intercâmbio e, além disso, cerca de dez vezes maior que o de Paduan e colaboradores) que não é possível a existência de uma fase "spin-flop" para o material (carácter metamagnético). É claro que esses valores não são realistas em vista das medidas de Paduan e colaboradores que dão conta da fase "spin-flop".

Recentemente Becerra (comunicação particular) determinou as fronteiras de fase "spin-flop"-paramagnética do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em direções perpendiculares ao eixo fácil cristalino. Uma análise de suas medidas com o campo na direção do eixo mais duro de magnetização mostra que o campo crítico varia com a temperatura segundo uma lei do tipo $T^{1,99}$, para temperaturas até 40% de T_N , que é consistente com a análise que fizemos no Capítulo I, no caso de campo magnético perpendicular ao eixo fácil. A expressão para o campo crítico neste caso é dada pela equação (68) do Capítulo I, ou seja,

$$\gamma \mu_B H_c(T) = 2\beta s J - (2s - \frac{3}{4})L$$

$$\frac{3\zeta(2)}{4\pi^2 s} \cdot \frac{2\beta s J}{(-2s)^{1/2}} \cdot \frac{k_B T^2}{(\frac{3sJ}{6})^{3/2}} \quad (31)$$

Com os valores dos parâmetros $\beta J = 5,87 \text{ K}_B$ e $L = -1,2 \text{ K}_B$ obtemos :

$$H_c^\perp(T) \approx 86,3 - 6,4 T^2 \quad (32)$$

onde H_c^\perp é dado em KOe, e T em K.

Na figura abaixo, apresentamos o gráfico do campo magnético crítico, paralelo à direção do eixo cristalino mais duro do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em função de T^2 . A linha cheia é a expressão (32) acima e os pequenos círculos representam as medidas de Becerra. Embora o modelo adotado para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ seja relativamente simples, a concordância com os pontos experimentais parece razoável na região de baixas temperaturas (até aproximadamente 40% de T_N).

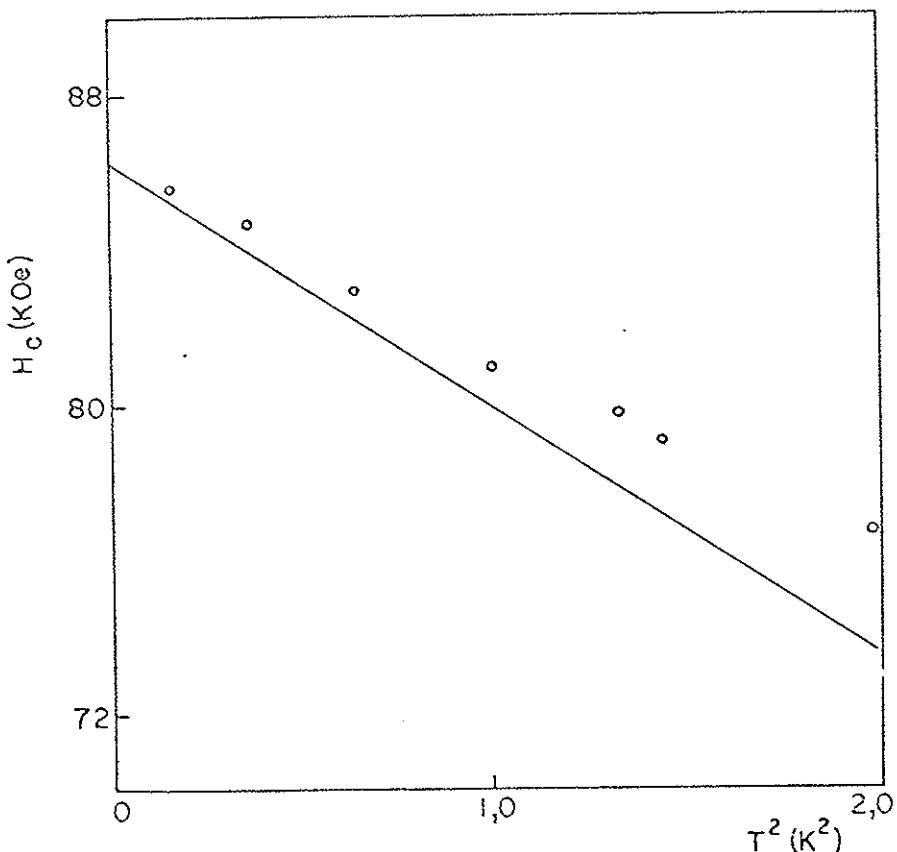


Figura 18 - Campo crítico perpendicular ao eixo fácil na transição "spin-flop"-paramagnética do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em função de T^2 . A linha contínua representa a equação (32) deste capítulo e os pequenos círculos representam as medidas de Becerra.

Para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tentamos ainda um ajuste incluindo uma anisotropia uniaxial no parâmetro de intercâmbio. De acordo com Becerra (comunicação particular), os parâmetros da Hamiltoniana neste caso tornam-se $\beta J = 5,35 \text{ K}_B$, $\beta J' = 5,85 \text{ K}_B$ e $L = -0,68 \text{ K}_B$. Levando-se esses valores na equação (26) do Capítulo I, obtemos para o campo crítico na direção do eixo fácil, a expressão :

$$H_c(T) \approx 68,8 - 8,9 T^{3/2} - 0,2 T^{5/2} \quad (33)$$

Na figura abaixo apresentamos o gráfico do campo crítico em função da temperatura. A linha cheia corresponde à expansão assintótica dada pela equação (33) acima, a linha tracejada representa o cálculo numérico da fronteira de fase através do método das frequências renormalizadas, e os pequenos círculos representam as medidas de Paduan e colaboradores (1974). Mostramos também o gráfico correspondente de H_c versus $T^{3/2}$.

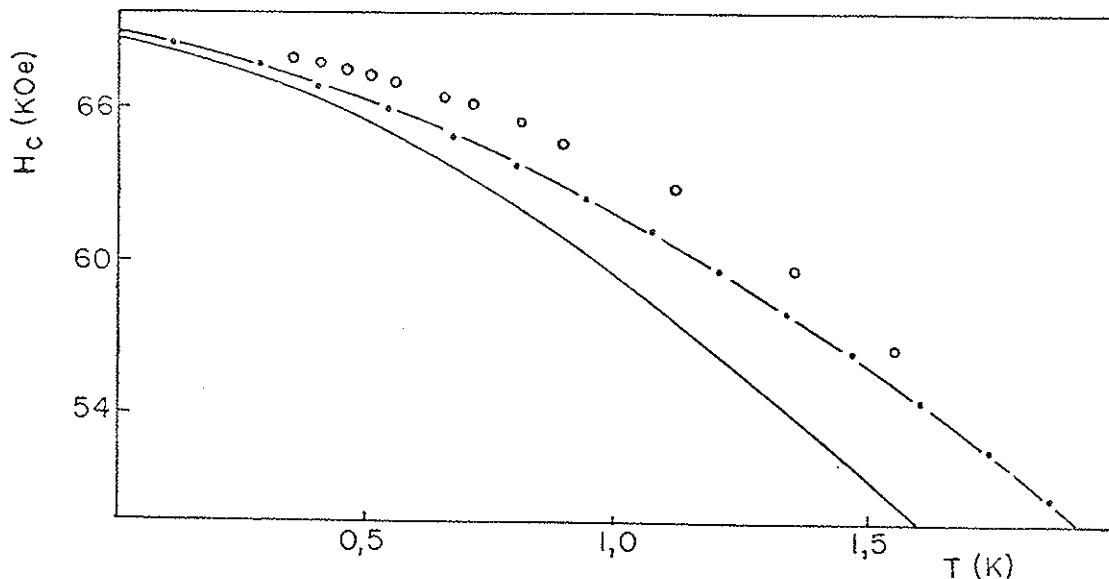


Figura 19 - Campo crítico versus temperatura na transição "spin-flop" - paramagnética do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no caso de anisotropias uniaxiais de intercâmbio e íon único. A linha contínua corresponde à expansão assintótica dada pela equação (33) deste capítulo, a linha tracejada representa o cálculo baseado em energias renormalizadas e os pequenos círculos representam as medidas de Paduan e colaboradores (1974).

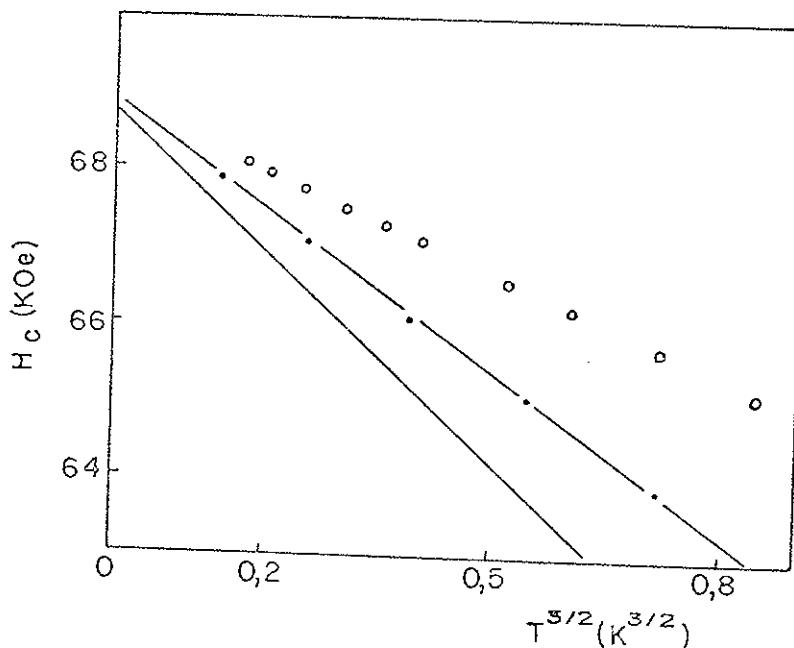


Figura 20 - Representação da figura anterior em termos da variável $T^{3/2}$.

Apesar da magnitude da anisotropia uniaxial de íon único ser menor que no caso anterior, os resultados obtidos não são melhores.

Acreditamos que resultados mais coerentes com os dados experimentais podem ser obtidos considerando-se um modelo mais realista para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A aproximação de rede cúbica simples com seis vizinhos mais próximos é demasiadamente simples para esse material. Talvez a avaliação correta do número de vizinhos mais próximos que devem ser utilizados, como também a inclusão dos segundos vizinhos, possibilitem uma melhor determinação do campo crítico em função da temperatura.

MnCl₂.4H₂O

O antiferromagneto MnCl₂.4H₂O é um cristal monoclinico com parâmetros de rede $a = 11,186 \text{ \AA}$, $b = 9,513 \text{ \AA}$, $c = 6,186 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,74^\circ$ (Zalkin e colaboradores, 1964). Sua estrutura magnética foi determinada por Spence e Nagarajan (1966) utilizando técnicas de ressonância nuclear magnética, e por Altman e colaboradores (1975) através de difração de neutrons. Estes últimos autores verificaram que o eixo fácil está no plano $c - c'$ (c' perpendicular ao plano $a - b$) formando um ângulo de 7° com o eixo cristalográfico c .

Cada íon de Mn⁺⁺ está no centro de um octaedro distorcido constituído por quatro moléculas de H₂O e dois íons de Cl⁻. Os dois íons de Cl⁻ não estão localizados nos vértices opostos do octaedro, e sim situados em posições adjacentes, o que torna a simetria da molécula de MnCl₂.4H₂O menor que a de outros cloreto's, como por exemplo, CoCl₂.6H₂O (Spence e Nagarajan, 1966).

O estado fundamental do íon Mn⁺⁺ ($s = \frac{5}{2}$) não apresenta momento angular orbital, razão pela qual a contribuição das anisotropias uniaxiais de íon único deve ser pequena. A pequena anisotropia uniaxial de íon único no Mn⁺⁺ é devido à interação spin-órbita dos elétrons individuais (Yosida, 1968).

A maior contribuição para a anisotropia do MnCl₂.4H₂O é de natureza dipolar, conforme tem sido observado nos compostos de Mn⁺⁺, como por exemplo no MnF₂ (Keffer, 1952).

Segundo Rives e Benedict (1975) suas medidas são consistentes com um modelo de Heisenberg com interações de intercâmbio isotrópicas e anisotropia de íon único do tipo biaxial. Entretanto, esses autores não apresentam nenhuma Hamiltoniana modelo

para descrever esse antiferromagneto. A análise de Becerra (1974) para o $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ é coerente com uma interação de intercâmbio inter-subredes isotrópica e interação intra-subrede anisotrópica , sendo esta última uma ordem de grandeza menor que a interação inter-subredes.

Vamos adotar aqui uma Hamiltoniana que leva em conta interações isotrópicas de intercâmbio entre primeiros vizinhos (\mathcal{J}) anisotropia uniaxial de íon único D , anisotropia ortorrômbica de íon único (\mathcal{L}) , devido ao carácter biaxial do material, e anisotropia dipolar entre os spins. Esta última é tratada apenas' aproximadamente, pois é uma tarefa muito difícil computar as somas dipolares que surgem para a rede do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. No capítulo' seguinte, essas somas são calculadas explicitamente para o EuTe (rede cúbica de face centrada). Temos então a seguinte Hamiltoniana para o $MnCl_2 \cdot 4H_2O$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{(\alpha, \beta)} \mathcal{J} \vec{s}_\alpha \cdot \vec{s}_\beta + D \sum_\alpha (s_\alpha^z)^2 + \epsilon \sum_\alpha [(s_\alpha^x)^2 - \\ & (s_\alpha^y)^2] + \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \sum_{(\alpha, \beta)} \left[\frac{\vec{s}_\alpha \cdot \vec{s}_\beta}{n_{\alpha \beta}^3} - \right. \\ & \left. \frac{3 (\vec{s}_\alpha \cdot \vec{n}_{\alpha \beta}) (\vec{s}_\beta \cdot \vec{n}_{\alpha \beta})}{n_{\alpha \beta}^5} \right] - g \mu_B H \sum_\alpha s_\alpha^z \quad (34) \end{aligned}$$

Introduzindo as transformações de Holstein e Primakoff, e aplican do uma transformação de Fourier aos operadores de criação e des truição de bosons, obtemos :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 \quad (35)$$

onde

$$\chi_0 = \frac{1}{2} N \gamma^2 S^2 J + NS^2 D + \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 S^2 \sum_n \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3 \gamma^2}{n^2} \right) \right] - NS \gamma \mu_B H \quad (36a)$$

$$\begin{aligned} \chi_2 = & \sum_{\vec{k}} \left[\gamma J (\delta_{\vec{k}} - 1) + (1 - 2S) D + \alpha_1 + \gamma \mu_B H \right] \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \\ & + (S \epsilon + \alpha_2) a_{\vec{k}} a_{-\vec{k}} + (S \epsilon + \alpha_2^*) \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{-\vec{k}} \end{aligned} \quad (36b)$$

com

$$\alpha_1 = - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \cdot \sum_n \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3 \gamma^2}{n^2} \right) \cdot \left(2 + e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} \right) \right] \quad (37a)$$

$$\alpha_2 = - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \cdot \sum_n \left[\frac{3}{2 n^5} (x - iy)^2 e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} \right] \quad (37b)$$

Estamos considerando a expansão da Hamiltoniana até termos de segunda ordem em $a_{\vec{k}}$ e $\hat{a}_{\vec{k}}^\dagger$, a fim de exemplificar a contribuição dos termos dipolares. É imediato verificar que esses termos participam da Hamiltoniana, no espaço \vec{k} , com uma componente diagonal, α_1 , e outra não diagonal, α_2 . A diagonalização de χ_2 conduz ao seguinte espectro de energia para os magnons (Apêndice A) :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{k}}^2 = & \left[\gamma S J (\delta_{\vec{k}} - 1) + (1 - 2S) D + \alpha_1 + \gamma \mu_B H \right]^2 \\ & - |2(S \epsilon + \alpha_2)|^2 \end{aligned} \quad (38)$$

Apesar das somas dipolares serem dependentes de \vec{k} , sabemos que as maiores contribuições ao campo crítico vêm dos vetores

res de onda nas vizinhanças dos vértices da Z.B. . Desta forma, tomando-se essas somas apenas para esses vetores, as constantes dipolares α_1 e α_2 , embora não seja fácil avaliá-las explicitamente, adicionam-se, respectivamente, aos termos de anisotropia de íon único uniaxial (D) e ortorrômbica (E) .

Se fizermos as seguintes identificações :

$$D(1-2s) + \alpha_1 = L(1-2s) \quad (39a)$$

$$|5\epsilon + \alpha_2| = E \quad (39b)$$

notamos que a Hamiltoniana com interação dipolar, equação (34), pode ser tratada, fenomenologicamente, através da seguinte Hamiltoniana considerada no capítulo I :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j + L \sum_{\lambda} (s_{\lambda}^z)^2 + E \sum_{\lambda} [(s_{\lambda}^x)^2 - (s_{\lambda}^y)^2] - g \mu_B H \quad (40)$$

onde agora o parâmetro L representa não apenas a pequena anisotropia uniaxial de íon único, mas, principalmente, a contribuição diagonal dos termos dipolares (que aparece naturalmente quando consideramos os modos coletivos do sistema). Analogamente, E engloba a anisotropia ortorrômbica de íon único, devido ao campo cristalino, e a parte não diagonal dos termos dipolares, quando tomamos os modos coletivos de um antiferromagneto dipolar.

Da mesma forma que Miedema e colaboradores (1965) , vamos tomar uma rede cúbica simples com seis vizinhos mais próximos para representar aproximadamente a estrutura do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. A expressão para o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop" é dada pelas equações (17), (18) e (19) do capítulo I. Temos então :

$$\mu H_c(T) = \mu H_{c0} - \mu \Delta H_c(0) - \mu \Delta H_c(T) \quad (41)$$

onde

$$\mu H_{c0} = 2\beta SJ - (1-2s)L + 2s(1-\frac{1}{4s})E \quad (42)$$

$$\mu \Delta H_c(0) = \frac{1}{8sN} \cdot \sum_K \left[M_K \left(\frac{A_K^2}{\varepsilon_K^0} - 1 \right) - N_K \frac{B_K^2}{\varepsilon_K^0} \right] \quad (43)$$

com

$$A_K^2 = \beta SJ (1 + \gamma_K^2) + 2s(1 - \frac{1}{4s})E \quad (44a)$$

$$B_K^2 = 2s(1 - \frac{1}{4s})E \quad (44b)$$

$$M_K^2 = 8\beta SJ (1 - \gamma_K^2) + 16sL + 12Es \quad (44c)$$

$$N_K^2 = 2\beta SJ (3\gamma_K^2 - 1) - 8sL - 12Es \quad (44d)$$

$$\varepsilon_K^0 = (A_K^2 - B_K^2)^{\frac{1}{2}} \quad (44e)$$

e

$$\mu \Delta H_c(T) = \frac{\frac{5}{2}\zeta(\frac{1}{2})}{\pi^2 s} \cdot \frac{\beta SJ + Ls + Es}{(\beta SJ)^{\frac{3}{2}} \cdot (2Es)^{\frac{1}{2}}} \cdot (k_B T)^2 \quad (45)$$

A pequena correção do ponto zero deve ser avaliada numericamente, considerando-se todos os vetores permitidos da primeira Z.B.

Vamos determinar nossos parâmetros J , L e E a partir das medidas efetuadas por Becerra (1974). Levando-se em con-

ta que para $T = 0K$, $H_c(0) = 19 KOe$, procuramos ajustar os pontos experimentais à expressão (45) anterior, através do método dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação obtido (Bevington, 1969) é de 100 % até $T = 0,85 K$, com os seguintes valores para os parâmetros da Hamiltoniana :

$$\begin{cases} \mathcal{J} = 0,60 K_B, & L = -0,15 K_B & e & E = 0,05 K_B \end{cases} .$$

Lembrando que para o $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $S = \frac{5}{2}$ e $\frac{K_B}{g\mu_B} = 7,37 \frac{KOe}{K}$ a expressão que obtemos para o campo crítico da transição paramagnética - "spin-flop" é dada por

$$H_c(T) = 19 - 5,04 T^2 \quad (46)$$

onde H_c é dado em KOe e T em K .

Com os valores acima determinados de \mathcal{J} , L e E , calculamos a contribuição da correção no ponto zero, efetuando a soma da equação (43) sobre todos os vetores permitidos da primeira Z.B.. Obtivemos para $\Delta H_c(0)$ o valor $0,99 KOe$, ou seja, aproximadamente 5 % do campo total para $T=0K$. O campo crítico que determinamos para a transição "spin-flop" - antiferromagnética, para $T=0K$, com os parâmetros acima, é de $6,7 KOe$; o campo obtido para o limite superior da fase antiferromagnética foi $8,3 KOe$. O campo determinado experimentalmente por Becerra vale $7 KOe$ e está entre os dois limites acima. Portanto, os parâmetros acima determinados estão de acordo com as fronteiras de fase determinadas experimentalmente por Becerra (1974).

Observe-se ainda que com esses valores de \mathcal{J} , L e E , a expressão (42) do campo crítico para $T=0K$ pode ser escrita como

$$H_{C_0} = 2H_E - H_A$$

onde $H_E = \frac{35J}{g\mu_B} = 10,8 \text{ KOe}$ e

$$H_A = (1-2s) \cdot \frac{L}{g\mu_B} - 2s \left(1 - \frac{1}{4s}\right) \cdot \frac{E}{g\mu_B} \approx 2,60 \text{ KOe};$$

H_E e H_A representam, respectivamente, os campos efetivos de intercâmbio e de anisotropia do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Na figura abaixo apresentamos o gráfico do campo crítico em função da temperatura, na transição "spin-flop" - paramagnética do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A linha contínua representa nossa expressão (46) e os pequenos círculos representam as medidas de Becerra. Observa-se ainda o gráfico do campo crítico em termos da variável T^2 .

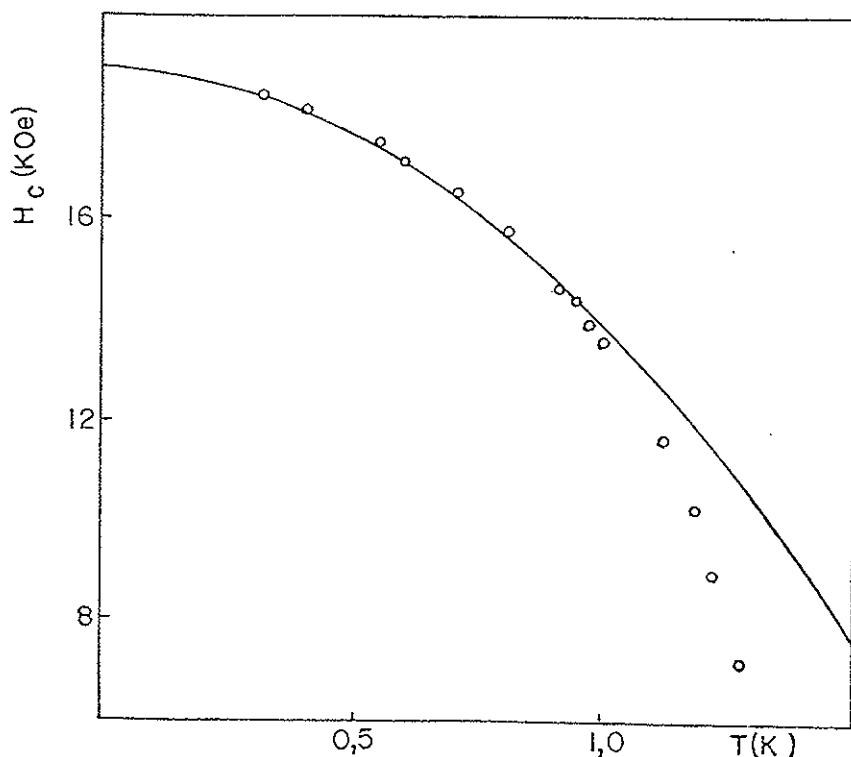


Figura 21 - Campo crítico versus temperatura na transição "spin-flop"-paramagnética do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A linha contínua representa a equação (46) deste capítulo e os pequenos círculos representam as medidas de Becerra (1974).

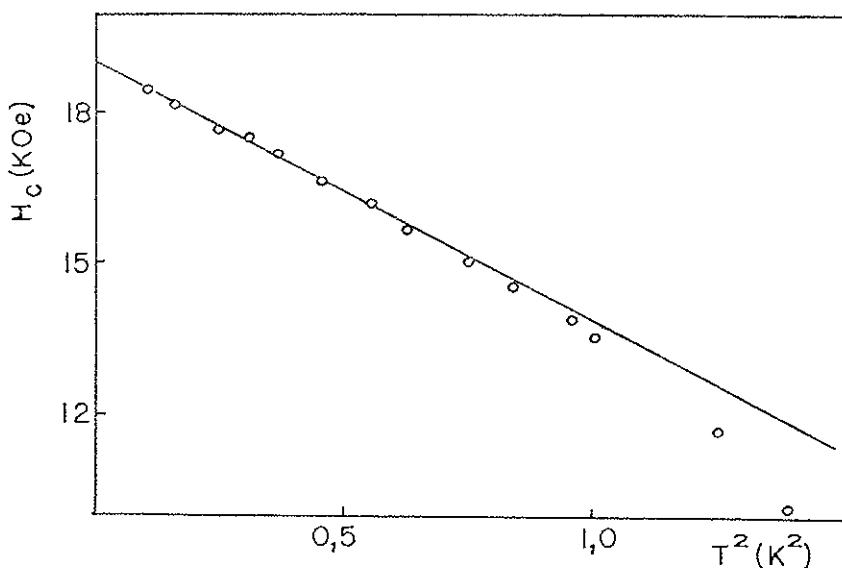


Figura 22 - Representação da figura anterior em termos da variável T^2 .

Notamos que há boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica baseada no modelo simplificado que adotamos para o $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Sendo a temperatura de Néel deste antiferromagneto $1,62\text{ K}$, verificamos que até aproximadamente 55 %, do ponto de Néel obtemos excelente ajuste aos pontos experimentais.

Rives e Benedict (1975) obtêm uma dependência $T^{5/2}$ para a fronteira de fase acima. Não nos parece correta a análise feita por esses autores, visto que ajustam seus pontos experimentais em termos da expressão do campo crítico válida apenas para modelos uniaxiais. O ajuste que realizamos leva em conta o caráter biaxial deste antiferromagneto, através dos termos de anisotropia L e E , que além de representarem os efeitos do campo cristalino, contém também informações sobre a anisotropia dipolar do material.

CAPÍTULO VI

ESTUDO DA FRONTEIRA DE FASE PARAMAGNÉTICA - "SPIN-FLOP" NO TELURETO DE EUROÓPIO .

Consideramos aqui apenas os cristais isolantes, cuja transição paramagnética - "spin-flop" foi determinada experimentalmente por Oliveira e colaboradores (1972). Experimentos utilizando difração de neutrons (Will e colaboradores, 1963) revelam que a ordem antiferromagnética no EuTc tem simetria cúbica de face centralizada. O estado fundamental do íon Eu^{++} ($4f^7$) não tem momento angular orbital, estado $S = 0$, e comporta-se de maneira muito semelhante ao íon Mn^{++} . A anisotropia nos compostos de Eu^{++} é principalmente devida às interações dipolo-dipolo magnético. Ainda, segundo Battles e Everett (1970) o valor do campo associado a essa anisotropia é de cerca de 10 % do campo de intercâmbio.

As interações de intercâmbio são usualmente descritas em termos das interações de cada íon Eu^{++} com seus doze vizinhos mais próximos e com seus seis segundos vizinhos. As interações entre segundos vizinhos são do tipo antiferromagnético, enquanto que entre primeiros vizinhos são do tipo ferromagnético. As medidas de Oliveira e colaboradores foram realizadas com o campo magnético aplicado ao longo da direção [1 0 0], embora resultados semelhantes tenham sido obtidos com o campo ao longo das direções [1 1 0] e [1 1 1]. A temperatura de Néel deste material foi também determinada e vale 9,6 K. Desprezando-se a contribuição da anisotropia dipolar, esses autores determinaram as seguintes interações de intercâmbio, a partir da extrapolação da fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética para $T=0\text{K}$ e do va-

lor experimental da temperatura de Weiss :

$$J_1 = -0,20 \text{ K}_B \quad \text{e} \quad J_2 = 0,42 \text{ K}_B .$$

Sendo a estrutura cristalográfica do EuTe cúbica de face centrada (C.F.C.), podemos tratar explicitamente as somas dipolares que aqui aparecem, ao contrário do tratamento fenomenológico realizado para o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Além disso notamos que a interação de intercâmbio entre primeiros vizinhos é de magnitude inferior que a interação entre segundos vizinhos, caso não tratado explicitamente no capítulo I.

Vamos tomar a seguinte Hamiltoniana para descrever o EuTe em sua fase paramagnética :

$$\begin{aligned} \chi &= \sum_{(\lambda, j)} J_1 \vec{s}_\lambda \cdot \vec{s}_j + \sum_{(\lambda, k)} J_2 \vec{s}_\lambda \cdot \vec{s}_k + \frac{1}{2} g_M^2 \sum_{(\lambda, j)} \left[\right. \\ &\quad \left. \frac{\vec{s}_\lambda \cdot \vec{s}_j}{n_j^3} - \frac{3(\vec{s}_\lambda \cdot \vec{n}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{n}_{ij})}{n_j^5} \right] \\ &\quad - g_M H \sum_\lambda s_\lambda^z \end{aligned} \quad (1)$$

onde

J_1 é a interação de intercâmbio, ferromagnética e isotrópica, entre os doze primeiros vizinhos numa rede C.F.C. ($J_1 < 0$) ; J_2 é a interação isotrópica do tipo antiferromagnética entre os seis segundos vizinhos ($J_2 > 0$). O terceiro termo é a contribuição dipolar sendo a soma estendida a todos os vizinhos j de um dado spin λ , e H é o campo magnético externo, aplicado ao longo da direção [1 0 0], que chamamos aqui simplesmente direção \vec{z} .

Efetuando-se a mudança $\vec{s}_\lambda \rightarrow s_\lambda^+, s_\lambda^-, s_\lambda^z$, introduzindo-se as transformações de Holstein e Primakoff e aplicando-

-se uma transformação de Fourier aos operadores de criação e destruição de bosons, obtemos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4 \quad (2)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \frac{1}{2} N \beta_1 S^2 J_1 + \frac{1}{2} N \beta_2 S^2 J_2 + \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 S^2 \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \cdot \right. \\ &\quad \left. \left(1 - \frac{3 \beta^2}{n^2} \right) \right] - N S g \mu_B H \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[S \beta_1 J_1 (Y_{\vec{k}-\perp}) + S \beta_2 J_2 (Y_{\vec{k}-\perp}^1) + g \mu_B H \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \alpha_1 \right] a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}^- + \alpha_2 a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^- + \alpha_2^* a_{\vec{k}}^+ a_{-\vec{k}}^+ \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_4 = - \frac{1}{4 S N} \cdot \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \left\{ \left[\beta_1 S J_1 (Y_3 + Y_{3+2-\perp} - 2 Y_{1-\perp}) + \right. \right.$$

$$\left. \left. \beta_2 S J_2 (Y_3^1 + Y_{3+2-\perp}^1 - 2 Y_{1-\perp}^1) \right] a_{3+2-\perp}^+ a_{\perp}^+ a_2 a_3 + \right.$$

$$\beta_1 a_{\perp}^+ a_2^+ a_3 a_{2+2-\perp}^- + \beta_2 a_{\perp}^+ a_2 a_3 a_{2+2-\perp}^- +$$

$$\left. \beta_3 a_{\perp}^+ a_2^+ a_3^+ a_{1+2+\perp}^- \right\} \quad (5)$$

com

$$\alpha_1 = - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \cdot \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3 \beta^2}{n^2} \right) \cdot (x + i \vec{k} \cdot \vec{n}) \right] \quad (6a)$$

$$\alpha_2 = - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \cdot \sum_{\vec{n}} \left[\frac{3}{2 n^5} \cdot (x - i y)^2 \cdot e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} \right] \quad (6b)$$

$$\beta_1 = - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \cdot \sum_{\vec{n}} \left\{ \frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3 \beta^2}{n^2} \right) \cdot \left[e^{-i \vec{k}_1 \cdot \vec{n}} (1 + \right. \right.$$

$$-i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \cdot \vec{n}) + 4 e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3) \cdot \vec{n}}] \} \quad (6c)$$

$$\beta_2 = -\frac{\delta^2 M_B^2 S}{2} \cdot \sum_n \left[\frac{3}{n^3} \left(\frac{x - i\gamma}{n} \right)^2 \cos((\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3) \cdot \vec{n}) \right] \quad (6d)$$

$$\beta_3 = -\frac{\delta^2 M_B^2 S}{2} \cdot \sum_n \left[\frac{3}{n^3} \left(\frac{x + i\gamma}{n} \right)^2 \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{n}) \right] \quad (6e)$$

Nas contribuições dipolares desprezamos os termos com um número ímpar de operadores de bosons, pois estes não contribuem para a renormalização da energia, visto que os valores médios são tomados num ensemble constituído por ondas de spin não interagentes; também nos termos dipolares foram ignorados os efeitos de superfície. Lembramos que esses argumentos já foram utilizados igualmente por outros autores (Rezende e colaboradores, 1977). Convém salientar que os termos não diagonais $\alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}$ e $\alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+$ são muito importantes na análise que fazemos, pois, como veremos, são responsáveis pelo "comportamento anormal" da fronteira de fase a baixíssimas temperaturas. Rezende e colaboradores, e Leoni e Nato-li (1971) não levam em conta as contribuições desses termos.

Vamos empregar o método das equações de movimento para os operadores $\alpha_{\vec{k}}$ e $\alpha_{-\vec{k}}^+$ a fim de determinar o espectro de energia dos magnons. As equações de movimento são escritas na forma,

$$i \frac{\partial \alpha_{\vec{k}}}{\partial t} = [\alpha_{\vec{k}}, \mathcal{H}] \quad (7a)$$

e $i \frac{\partial \alpha_{-\vec{k}}^+}{\partial t} = [\alpha_{-\vec{k}}^+, \mathcal{H}] \quad (7b)$

onde estamos colocando $\hbar = 1$, e as equações são desacopladas através da linearização dos produtos de três operadores, conforme realizado anteriormente no Capítulo I.

Os valores médios que aparecem com este procedimento, $\langle \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} \alpha_{\vec{k}} \rangle$ e $\langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \rangle$, são calculados em relação à \mathcal{H}_2 . Entretanto, como \mathcal{H}_2 não é diagonal, nós inicialmente a diagonalizamos e em seguida determinamos os valores médios. No apêndice (A) deste trabalho apresentamos o processo de diagonalização desta Hamiltoniana. Obtemos portanto o seguinte resultado :

$$\mathcal{H}_2 \rightarrow \mathcal{H}_{2D} = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{2} + c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} \right) \varepsilon_{\vec{k}}^0 - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} \quad (8)$$

onde

$$\varepsilon_{\vec{k}}^0 = [A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2]^{1/2} \quad (9)$$

com

$$A_{\vec{k}} = j_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}-1}) + j_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}-1}') + g \mu_B H - \frac{g^2 \mu_B^2 s}{2} \cdot \sum_n \left[\frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3j^2}{n^2} \right) \cdot (2 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}}) \right] \quad (10a)$$

$$B_{\vec{k}} = -\frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 s \sum_n \left[\frac{1}{n^5} \cdot (x + iy)^2 G_2(\vec{k}, \vec{n}) \right] \quad (10b)$$

Como agora, $\langle c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} \rangle_{\mathcal{H}_{2D}} = m_{\vec{k}} \delta_{kk'}$ e $\langle c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}'} \rangle = \langle c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{-\vec{k}'}^{\dagger} \rangle = 0$ obtemos então que

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} \alpha_{\vec{k}} \rangle_{\mathcal{H}_{2D}} = -\frac{1}{2} + \frac{A_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}}^0} \cdot \left(\frac{1}{2} + m_{\vec{k}} \right) \quad (11a)$$

$$\langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \rangle_{\mathcal{H}_{2D}} = -\frac{B_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}}^0} \cdot \left(\frac{1}{2} + m_{\vec{k}} \right) \quad (11b)$$

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^{\dagger} \alpha_{-\vec{k}}^{\dagger} \rangle_{\mathcal{H}_{2D}} = -\frac{B_{\vec{k}}^*}{\varepsilon_{\vec{k}}^0} \cdot \left(\frac{1}{2} + m_{\vec{k}} \right) \quad (11c)$$

A solução do sistema de equações (7) fornece o seguinte espetro de energia para os magnons :

$$\varepsilon_{\vec{k}} = [\alpha_{\vec{k}}^2 - |\beta_{\vec{k}}|^2]^{\frac{1}{2}} \quad (12a)$$

com

$$\begin{aligned} \alpha_{\vec{k}} = A_{\vec{k}} - \frac{1}{4SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} & [(C_{\vec{k}} + P_a) \langle \alpha_1^* \alpha_1 \rangle \\ & + 2R_a (P_c \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle)] \end{aligned} \quad (12b)$$

$$\begin{aligned} \beta_{\vec{k}} = B_{\vec{k}} - \frac{1}{4SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} & [(D_{\vec{k}} + P_b) \langle \alpha_1 \alpha_1 \rangle \\ & + P_d \langle \alpha_1^* \alpha_1 \rangle] \end{aligned} \quad (12c)$$

onde

$$\begin{aligned} A_{\vec{k}} = & \beta_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}-1}^2) + \beta_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}-1}^1) + g \mu_B H \\ & - \frac{g^2 \mu_B^2 s}{2} \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3\beta^2}{n^2} \right) \cdot (2 + \omega_{\vec{k}} \cdot \vec{n}) \right] \end{aligned} \quad (13a)$$

$$B_{\vec{k}} = -\frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x + iy)^2 \cos \vec{k} \cdot \vec{n} \right] \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} C_{\vec{k}} = & 4 \beta_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}_1}^2 + \gamma_{\vec{k}}^2 - 1 - \gamma_{\vec{k}_1}^1 \cdot \gamma_{\vec{k}}^1) + 4 \beta_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}_1}^1 \\ & + \gamma_{\vec{k}}^1 - 1 - \gamma_{\vec{k}_1}^1 \cdot \gamma_{\vec{k}}^1) \end{aligned} \quad (13c)$$

$$\begin{aligned} D_{\vec{k}} = & 2 \beta_1 s J_1 (\gamma_{\vec{k}_1}^2 + \gamma_{\vec{k}}^2 - 2 \cdot \gamma_{\vec{k}_1}^1 \cdot \gamma_{\vec{k}}^1) + 2 \beta_2 s J_2 (\gamma_{\vec{k}_1}^1 + \gamma_{\vec{k}}^1 \\ & - 2 \gamma_{\vec{k}_1}^1 \cdot \gamma_{\vec{k}}^1) \end{aligned} \quad (13d)$$

$$P_a = -2g^2 \mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3\beta^2}{n^2} \right) \cdot \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{n}} \right) \cdot \left(1 + e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{n}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \right) \right] \quad (13e)$$

$$P_b = -g^2 \mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3\beta^2}{n^2} \right) \cdot \left(\cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} + \cos \vec{k} \cdot \vec{n} + 4 \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} \cdot \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} \right) \right] \quad (13f)$$

$$P_c = -\frac{3}{2} g^2 \mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x - iy)^2 \cdot (\cos \vec{k} \cdot \vec{n} + 2 \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n}) \right] \quad (13g)$$

$$P_d = -3 g^2 \mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x + iy)^2 \cdot (\cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} + 2 \cos \vec{k} \cdot \vec{n}) \right] \quad (13h)$$

Na expressão (12b), $\operatorname{Re}(P_c < a_1 a_1^* >)$ significa a parte real, ou seja,

$$2 \operatorname{Re}(P_c < a_1 a_1^* >) = P_c < a_1 a_1^* > + P_c^* < a_1^* a_1^* >$$

Os fatores de estrutura para uma rede C.F.C. são :

$$\gamma_K = \frac{1}{3} \left(\cos \frac{\alpha}{2} k_x \cdot \cos \frac{\alpha}{2} k_y + \cos \frac{\alpha}{2} k_x \cdot \cos \frac{\alpha}{2} k_z + \cos \frac{\alpha}{2} k_y \cdot \cos \frac{\alpha}{2} k_z \right) \quad (14a)$$

$$\gamma'_K = \frac{1}{3} \left(\cos \alpha k_x + \cos \alpha k_y + \cos \alpha k_z \right) \quad (14b)$$

O espetro de energia dos magnons, $\epsilon_{\vec{k}}^{\circ}$ é mínimo para os vetores \vec{k}_0 , tal que

$$\vec{k}_0 = \frac{\pi}{a} (\pm m \vec{\lambda} \pm m \vec{\gamma} \pm \ell \vec{\kappa}) \quad (15)$$

onde m , m e ℓ são inteiros e ímpares. Se m , m e ℓ assumem os valores 1 ou 3 esses vetores são vértices da primeira Z.B. de uma rede C.F.C.. Isto é fácil de se verificar, pois sendo

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} (\vec{\lambda} + \vec{\gamma} - \vec{\kappa}), \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a} (-\vec{\lambda} + \vec{\gamma} + \vec{\kappa})$$

$$\text{e} \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a} (\vec{\lambda} - \vec{\gamma} + \vec{\kappa}),$$

vetores primitivos da rede recíproca, os vetores abaixo são vértices da primeira Z.B. :

$$\vec{k}_0^{(1)} = \frac{\pi}{a} (\vec{\lambda} + \vec{\gamma} + \vec{\kappa})$$

$$\vec{k}_0^{(2)} = \frac{\pi}{a} (-\vec{\lambda} + 3\vec{\gamma} - \vec{\kappa})$$

$$\vec{k}_0^{(3)} = \frac{\pi}{a} (\vec{\lambda} + \vec{\gamma} - 3\vec{\kappa})$$

$$\vec{k}_0^{(4)} = \frac{\pi}{a} (3\vec{\lambda} - \vec{\gamma} - \vec{\kappa})$$

e mais os vetores opostos $-\vec{k}_0^{(\hat{i})}$. Portanto, notamos que todos os vetores dados por (15), com λ , m e m assumindo os valores 1 ou 3, são vértices da primeira Z.B. .

O campo crítico para a transição paramagnética - "spin-flop" é determinado pela condição $\epsilon_{\vec{k}_0}^{\circ} = 0$. Nos pontos $\vec{\kappa} = \vec{k}_0$ temos $\gamma_{\vec{k}_0} = 0$ e $\gamma'_{\vec{k}_0} = -1$. Além disso, nem todos os termos dipolares contribuem nestes pontos. Lembrando que qualquer vizinho de um dado íon numa rede C.F.C. pode ser escrito na forma

$\vec{n} = \frac{\alpha}{2} (x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k})$, com x, y e z inteiros, é fácil verificar que $\cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{n}) = 1$ ou -1 . Neste caso, temos :

$$\sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3z^2}{n^2} \right) \right] = 0 ,$$

$$\sum_{\vec{n}} \left(\frac{x^2 - y^2}{n^5} \right) = 0 ,$$

$$\sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \left(1 - \frac{3z^2}{n^2} \right) \cdot (2 + \cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n}) \right] = 0 ,$$

$$\sum_{\vec{n}} \left(\frac{xy}{n^5} \right) = 0 \quad \text{e}$$

$$\sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x^2 - y^2) \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{n}) \right] = 0 .$$

Com os resultados acima, podemos então reescrever as expressões (13) para $\vec{k} = \vec{k}_0$. Temos então :

$$A_{\vec{k}_0} = -3j_1 s J_1 - 2j_2 s J_2 + j_3 s H ,$$

$$B_{\vec{k}_0} = -3j_1 g_m^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{xy}{n^5} \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{n}) \right] ,$$

$$C_{\vec{k}_0} = 4j_1 s J_1 (\delta_{K_1}^2 - 1) + 8j_2 s J_2 (\delta_{K_1}^2 - 1) ,$$

$$D_{\vec{k}_0} = 2j_1 s J_1 \delta_{K_1} + 2j_2 s J_2 (3\delta_{K_1}^2 - 1) ,$$

$$P_a = -2g^2\mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3\beta^2}{n^2} \right) \cdot (\cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n} + 2 \cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n} \cdot \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n}) \right],$$

$$P_b = -g^2\mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^3} \cdot \left(1 - \frac{3\beta^2}{n^2} \right) \cdot (\cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} + 4 \cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n} \cdot \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n}) \right],$$

$$P_c = -\frac{3}{2}g^2\mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x - iy)^2 \cdot (\cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n} + 2 \cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n}) \right]$$

$$P_d = -3g^2\mu_B^2 s \sum_{\vec{n}} \left[\frac{1}{n^5} (x + iy)^2 \cdot (\cos \vec{k}_1 \cdot \vec{n} + 2 \cos \vec{k}_0 \cdot \vec{n}) \right]$$

(16)

A expressão que obtemos para o campo crítico, após as considerações anteriores, é dada por

$$g^{MB} H_c(\tau) = g^{MB} H_{c0} + g^{MB} \Delta H_c(0) + g^{MB} \Delta H_c(\tau) \quad (17)$$

onde

$$g^{MB} H_{c0} = \beta_1 s J_1 + 2\beta_2 s J_2 + |B_{\vec{k}_0}| \quad (18)$$

$$\begin{aligned} g^{MB} \Delta H_c(0) = & -\frac{1}{8SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \left[(C_{\vec{k}_0} + P_a) + \right. \right. \\ & \left. \left. I_m(P_d) \right] \cdot \left(1 - \frac{A_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right) \Big|_{H_{c0}} + \left[2R_\lambda(P_c B_{\vec{k}_1}) \right. \right. \\ & \left. \left. + (D_{\vec{k}_0} + P_b) \cdot I_m(B_{\vec{k}_1}) \right] \cdot \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right\} \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g^{MB} \Delta H_c(\tau) = & -\frac{1}{4SN} \cdot \sum_{\vec{k}_1} \left\{ \left[(4\beta_1 s J_1 + 24\beta_2 s J_2 + \right. \right. \\ & \left. \left. 36g^2\mu_B^2 s |d|) \cdot |B_{\vec{k}_0}| \right] \cdot \frac{m_{\vec{k}_1}}{\epsilon_{\vec{k}_1}^0} \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

$\Delta H_c(0)$ é a chamada correção do ponto zero e só pode ser avaliada numericamente, através de uma soma sobre todos os vetores permitidos na primeira Z.B.. Na expressão de $\Delta H_c(T)$ as maiores contribuições vêm dos pontos nas vizinhanças dos vértices \vec{K}_0 da Z.B.; como estamos interessados no termo dominante na temperatura, a expressão entre colchetes já foi calculada apenas para $\vec{k} = \vec{K}_0$. O fator d é a seguinte soma dipolar :

$$d = \sum_{\vec{n}} \left(\frac{x_{\vec{n}}}{n^5} \cos \vec{K}_0 \cdot \vec{n} \right) \quad (21)$$

Nesta última soma dipolar apenas os vizinhos ímpares (primeiros, terceiros, etc.) é que realmente contribuem. Efetuando-se a soma acima, até os vizinhos de ordem oito (140 íons mais próximos de um dado íon da rede), obtemos :

$$d = - \frac{4,85}{a^3} \quad (22)$$

Cohen e Keffler (1955), num trabalho sobre somas dipolares, avaliaram essa soma numericamente e obtiveram o resultado $d = - \frac{4,82}{a^3}$. Portanto, nossa estimativa está de acordo com o cálculo destes autores.

As maiores contribuições à soma, no termo dependente da temperatura, são devido aos pontos nas vizinhanças dos vértices da Z.B.. Na região de baixas temperaturas temos

$$m_1 = \left(e^{\beta \epsilon_{\vec{K}_1}} - 1 \right)^{-1} \approx \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\beta l \epsilon_{\vec{K}_1}} \quad (23)$$

Efetuando a mudança de variáveis $\vec{q} = \alpha (\vec{K} - \vec{K}_0)$, e expandindo os fatores de estrutura para $\vec{q} \approx 0$, temos

$$\Upsilon_{\vec{q}} = \frac{1}{12} \cdot (q_x q_y + q_x q_z + q_y q_z) \quad (24a)$$

$$\Upsilon_{\vec{q}}^1 = -1 + \frac{1}{6} q^2 \quad (24b)$$

Logo, para $H = H_c$, obtemos

$$A_{\vec{q}} = \frac{1}{6} \beta_2 s J_2 q^2 + \frac{1}{12} s \beta_1 J_1 (q_x q_y + q_x q_z + q_y q_z) + 3 g^2 \mu_B^2 s |d| \quad (25a)$$

$$|B_{\vec{q}}| = 3 g^2 \mu_B^2 s |d| \quad (25b)$$

$$\epsilon_{\vec{q}}^0 = (6 g^2 \mu_B^2 s |d|)^{1/2} \left[\frac{1}{6} s \beta_2 J_2 q^2 + \frac{1}{12} s \beta_1 J_1 (q_x q_y + q_x q_z + q_y q_z) \right]^{1/2} \quad (25c)$$

Podemos ainda escrever :

$$\epsilon_{\vec{q}}^0 = (6 g^2 \mu_B^2 s |d|)^{1/2} \cdot \left(\frac{s \beta_2 J_2}{6} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{J_1}{J_2} \cdot \frac{q_x q_y + q_x q_z + q_y q_z}{q^2} \right] q \quad (26)$$

Lembrando que numa rede C.F.C. há quatro átomos por célula unitária, podemos transformar a soma, dada pela equação (20), numa integral em torno de $\vec{q} = 0$. Obtemos então :

$$g \mu_B \Delta H_c(\tau) \approx - \frac{3 g^2 \mu_B^2 s |d|}{32 \pi^3 s} \sum_{\ell=1}^{\infty} \int d^3 \vec{q} \left[\beta_1 s J_1 + 6 \beta_2 s J_2 + 9 g^2 \mu_B^2 s |d| \right] \cdot \frac{-\beta \ell \epsilon_{\vec{q}}^0}{\epsilon_{\vec{q}}^0} \quad (27)$$

O cálculo dessa integral não é muito simples, pois o fator de estrutura para os primeiros vizinhos é muito complicado. Entretanto, como as maiores contribuições vêm das vizinhanças do ponto $\vec{q} \approx 0$, o segundo termo do colchete em (26) é desprezível, pois $\langle q_x q_y + q_x q_z + q_y q_z \rangle \approx 0$.

Desprezando-se aquele termo, temos imediatamente

$$g\mu_B \Delta H_c(\tau) = - \frac{3\zeta(2)}{8\pi^2 S} \cdot \frac{3J_1 + 6J_2 + 9g\mu_B^2 S|d|}{(g\mu_B^2 S|d|)^{1/2} \cdot (5J_2)^{3/2}} \cdot (k_B T)^2 \quad (28)$$

Obtemos desta maneira, quando não desprezamos a contribuição dos termos dipolares, uma dependência T^2 para a fronteira de fase "spin-flop" - paramagnética do EuTe. Desprezando-se a pequena correção do ponto zero, podemos escrever a seguinte expressão para o campo crítico :

$$g\mu_B H_c(\tau) = 5J_1 + 25J_2 + 3g\mu_B^2 S|d| - \frac{3\zeta(2)}{8\pi^2 S} \cdot \frac{3J_1 + 6J_2 + 9g\mu_B^2 S|d|}{(g\mu_B^2 S|d|)^{1/2} \cdot (5J_2)^{3/2}} \cdot (k_B T)^2 \quad (29)$$

Para o EuTe temos que :

$$\alpha = 6,56 \text{ \AA} , \quad S = \frac{7}{2} , \quad g = 2 .$$

Logo, o campo de anisotropia dipolar, para $T = 0 \text{ K}$, vale

$$H_A = 3g\mu_B S|d| = 3g\mu_B S \cdot \frac{4,85}{\alpha^3} = 3,34 \text{ KO}_\Omega .$$

Battles e Everett (1970) através de medidas de ressonância antiferromagnética determinaram $H_A \approx 4 \text{ KO}_\Omega$. Seus cálculos foram baseados na teoria de campo molecular e nos parâmetros de intercâmbio de Passenheim (1969). Recentemente, Streit e Eve-

rett (1980) realizaram novas medidas de ressonância antiferromagnética no EuTc e determinaram $H_A \approx 5,5 \text{ KO}_\ell$. Neste caso a interação de intercâmbio entre primeiros vizinhos foi ignorada e a anisotropia dipolar foi tratada apenas fenomenologicamente. A expressão clássica de Kaplan (1954), aplicada ao EuTe, dá aproximadamente 5 KO_ℓ para a anisotropia dipolar.

De acordo com Oliveira e colaboradores (1972), o valor do campo crítico extrapolado para $T=0 \text{ K}$ vale $72,2 \text{ KO}_\ell$ e a temperatura de Weiss, $\Theta = -1 \text{ K}$. Utilizando a expressão (29) para $T=0 \text{ K}$, e a equação de campo médio que relaciona a temperatura de Weiss com os parâmetros de intercâmbio (Smart, 1966) podemos determinar estes últimos. Sendo $\beta_1 = 12$ e $\beta_2 = 6$ temos que :

$$\begin{aligned} g^{\mu_B} H_c(0) &= 42 J_1 + 42 J_2 + g^{\mu_B} H_A \\ \rightarrow k_B \Theta &= 63 J_1 + 34,5 J_2 \end{aligned} \quad (30)$$

Resolvendo-se essas equações, obtemos

$$J_1 = -0,19 \text{ K}_B \quad \text{e} \quad J_2 = 0,41 \text{ K}_B .$$

Nossos valores são praticamente idênticos aos obtidos por Oliveira e colaboradores, que não levam em conta a pequena anisotropia dipolar presente. Masset e Callaway (1970) obtiveram $J_1 = -0,14 \text{ K}_B$ e $J_2 = 0,42 \text{ K}_B$ usando teoria de ondas de spin para ajustar os dados experimentais de Passenheim. Entretanto lembramos que, os valores $J_1 = -0,06 \text{ K}_B$ e $J_2 = 0,31 \text{ K}_B$, obtidos por Passenheim (1969), são muito diferentes dos anteriores, pois sua temperatura de Weiss vale $\Theta = -6 \text{ K}$ e ele não utiliza a expressão do campo crítico a $T=0 \text{ K}$, mas sim, a dependência da temperatura de Néel com J_2 , ou seja, $T_N = 34,5 J_2$.

Assumindo nossos valores acima para os parâmetros de intercâmbio, obtemos finalmente a seguinte expressão para o campo magnético da transição paramagnética - "spin-flop" do EuTe, na região de baixas temperaturas :

$$H_c(T) = 72,2 - 0,62 T^2 \quad (31)$$

onde H_c está dado em KOe e T em K.

Na figura abaixo esboçamos o gráfico do campo crítico em função de T^2 , na região de baixas temperaturas. A linha contínua representa a expressão (31) acima, e os pequenos círculos representam as medidas de Oliveira e colaboradores.

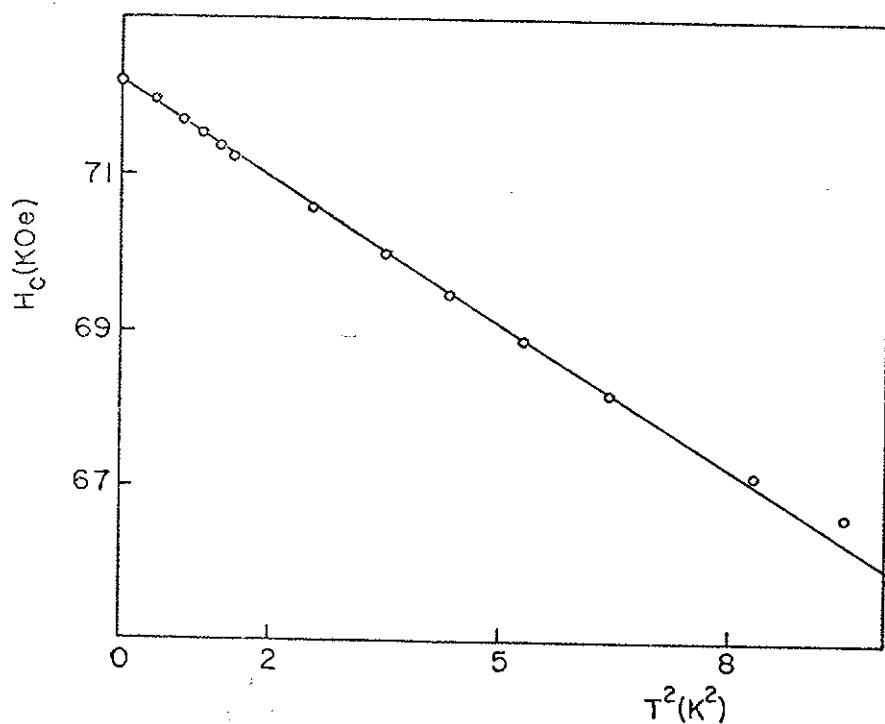


Figura 23 - Campo crítico versus T^2 na transição "spin-flop"-paramagnética do EuTe. A linha contínua representa a equação (31) deste capítulo e os pequenos círculos representam as medidas de Oliveira e colaboradores (1972).

Os pontos experimentais não estão determinados com muita precisão em nosso gráfico, pois foram extraídos diretamente da Fig. 6 do artigo dos citados autores. Entretanto, notamos que para $T \leq 3\text{ K}$, os pontos experimentais parecem seguir uma lei T^2 , o que de certa forma explica a importância das contribuições dipolares no comportamento não usual observado por esses autores nessa região de temperaturas.

CONCLUSÕES

Nesta Tese estudamos as fronteiras de fase antiferromagnética-"spin-flop" e "spin-flop"-paramagnética de sistemas antiferromagnéticos isolantes e anisotrópicos, na região de baixas temperaturas. O método de análise empregado na maior parte deste trabalho consiste na aplicação das técnicas das funções Green aos operadores de criação e destruição de bosons, em conexão com as transformações de Holstein e Primakoff. Desacoplamos as equações de movimento para as funções de Green pela aplicação sistemática do teorema de Wick.

Abaixo enumeramos os principais resultados obtidos:

- 01- A dependência do campo crítico com a temperatura, para a transição paramagnética-"spin-flop", foi obtida a partir de análises realizadas independentemente nas fases paramagnética e "spin-flop". Essa transição de fase é de segunda ordem, não apresentando dessa forma efeitos de histerese. A inclusão na Hamiltoniana de anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio ou íon único implica numa dependência com a temperatura do tipo T^2 para o campo crítico. Anisotropias uniaxiais, diferentemente, fornecem uma dependência do tipo $T^{3/2}$.
- 02- A fronteira de fase paramagnética-"spin-flop" foi obtida ainda através de dois métodos diferentes aplicados à fase paramagnética: o método das equações de movimento para os operadores de criação e destruição de bosons, e um método variacional. Neste último caso, estendemos a análise variacional de Falk à fase paramagnética a fim de tratar um antiferromagneto anisotrópico. Os resultados obtidos com esses dois métodos simplesmente con-

firmam a análise realizada com as funções de Green.

- 03- Obtivemos também uma expressão para o campo crítico da transição paramagnética- "spin-flop" com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo fácil. Neste caso a presença de uma anisotropia uniaxial de íon único já é suficiente para induzir uma dependência do campo crítico com a temperatura do tipo T^2 , que parece ser comprovada experimentalmente.
- 04- Determinamos os limites de estabilidade das fases antiferromagnética e "spin-flop". O campo crítico obtido a partir da análise efetuada na fase antiferromagnética é diferente daquele determinado a partir da fase "spin-flop". A transição de fase é de primeira ordem, apresentando efeitos de histerese magnética, embora esse fato careça de comprovação experimental. A presença de anisotropias ortorrômbicas de intercâmbio e de íon único também altera a dependência do campo crítico com a temperatura na transição antiferromagnética- "spin-flop".
- 05- A fronteira de fase paramagnética- "spin-flop", para um antiferromagneto isotrópico, foi determinada também numericamente através do método das energias renormalizadas, onde agora são considerados todos os vetores permitidos da primeira Zona de Brillouin. Os resultados obtidos com este procedimento são comparados com as expansões usuais da teoria de ondas de spin.
- 06- Para os cristais antiferromagnéticos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, determinamos as respectivas fronteiras de fase "spin-flop"-paramagnéticas e comparamos com os resultados experimentais encontrados na literatura.
a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Consideramos uma rede ortorrômica com intera-

ções de intercâmbio isotrópicas entre primeiros e segundos vizinhos, e anisotropia uniaxial de íon único. O campo crítico determinado com o método das energias renormalizadas ajusta-se bem aos dados experimentais até aproximadamente 56% da temperatura do ponto bicitônico. O campo crítico determinado desta forma concorda melhor com os resultados experimentais do que as expansões assintóticas da teoria de ondas de spin. Até 20% da temperatura de Néel, os pontos experimentais e o campo crítico obtido com energias renormalizadas seguem uma lei do tipo $T^{3/2}$.

- b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Devido à anisotropia ortorrômbica relativamente alta nos parâmetros de intercâmbio deste antiferromagneto, os pontos experimentais ajustam-se ao campo crítico determinado, até aproximadamente 45% de T_N . O modelo considerado consiste numa rede ortorrômbica com interações de intercâmbio anisotrópicas entre primeiros e segundos vizinhos. A dependência do campo crítico com a temperatura é do tipo T^2 . Com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo fácil, os pontos experimentais são mais consistentes com uma lei do tipo T^2 , do que com a forma $T^{5/2}$, sugerida anteriormente na literatura.
- c) $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Para este antiferromagneto, consideramos simplesmente um modelo numa rede cúbica simples com interações de intercâmbio isotrópicas entre primeiros vizinhos, e anisotropia uniaxial de íon único. Novamente aqui, o método das energias renormalizadas dá um campo crítico mais de acordo com os dados experimentais que o campo crítico obtido através das expansões assintóticas. Até 30% da temperatura de Néel, o campo crítico experimental e o determinado com o método das energias renormalizadas seguem uma lei do tipo $T^{3/2}$. Com o campo aplicado perpendicularmente ao eixo

fácil, os pontos experimentais seguem uma lei do tipo T^2 , até aproximadamente 40% da temperatura de Néel, conforme previsto teoricamente.

d) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ - O modelo que consideramos neste caso consiste de uma rede cúbica simples com interações de intercâmbio isotrópicas entre primeiros vizinhos, e anisotropia dipolar (que é tratada apenas fenomenologicamente). A fronteira de fase experimental ajusta-se ao modelo proposto, até aproximadamente 55% da temperatura de Néel, e a dependência do campo crítico com a temperatura é do tipo T^2 .

07- Determinamos a fronteira de fase "spin-flop"-paramagnética do antiferromagneto EuTe, em termos de um modelo que envolve interações de intercâmbio isotrópicas (do tipo ferromagnético), entre os doze primeiros vizinhos de uma rede cúbica de face centrada, e interações de intercâmbio isotrópicas (do tipo antiferromagnético), entre os seis segundos vizinhos. A anisotropia considerada é de natureza dipolar, e as somas dipolares são tratadas explicitamente. A dependência do campo crítico com a temperatura é da forma T^2 , e concorda com os dados experimentais, até aproximadamente 30% da temperatura de Néel. O campo de anisotropia dipolar que determinamos com este modelo é da ordem de 3,34 KOe.

APÊNDICE A

DIAGONALIZAÇÃO DE UMA HAMILTONIANA QUADRÁTICA

Quando empregamos o método das equações de movimento nos capítulos I e VI, precisamos calcular valores médios do tipo $\langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} \rangle$ e $\langle \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ \rangle$, num ensemble definido por uma Hamiltoniana da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\vec{k}} (B_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} + B_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+) \quad (1)$$

Calculamos os valores médios acima, após diagonalizarmos a Hamiltoniana anterior. O procedimento usual de diagonalização faz uso de uma transformação de Bogoliubov para novos operadores $c_{\vec{k}}$ e $c_{\vec{k}}^+$, tal que a transformação seja canônica (Fetter e Walecka, 1971). Há na literatura (White e colaboradores, 1965; Tsallis, 78) procedimentos elegantes para se diagonalizar formas quadráticas que representam um sistema de bosons. Vamos aplicá-la à nossa Hamiltoniana dada acima. Vamos reescrever (1) na forma :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k} > 0} \mathcal{H}_{\vec{k}} \quad (2)$$

onde

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = A_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}} + A_{\vec{k}}^* \alpha_{-\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}} + B_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}} + B_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{-\vec{k}}^+ \quad (3)$$

pois $A_{\vec{k}}$ e $B_{\vec{k}}$ são pares em \vec{k} . Escrevendo-se as matrizes,

$$X = \begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k}} \\ \alpha_{-\vec{k}}^+ \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad H = \begin{pmatrix} A_{\vec{k}} & B_{\vec{k}}^* \\ B_{\vec{k}} & A_{\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (4)$$

temos que

$$\hat{X}_K^1 = X_K + A_K = X^T H X \quad . \quad (5)$$

As relações de comutação dos operadores em X podem ser escritas na seguinte forma matricial :

$$[X, X^T] = X (X^*)^T - (X^* X^T)^T = g \quad (6)$$

isto é,

$$[X, X^T] = \begin{pmatrix} \alpha_K \\ \alpha_{-K}^+ \end{pmatrix} \cdot (\alpha_K^+ \alpha_{-K}^-) - \left[\begin{pmatrix} \alpha_K^+ \\ \alpha_{-K}^- \end{pmatrix} \cdot (\alpha_K^- \alpha_{-K}^+) \right]^T = g \quad (7)$$

que dá,

$$g = \begin{pmatrix} [\alpha_K, \alpha_K^+] & [\alpha_K, \alpha_{-K}^-] \\ [\alpha_{-K}^+, \alpha_K^+] & [\alpha_{-K}^+, \alpha_{-K}^-] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Os novos operadores c_K^+ e c_{-K}^+ que diagonalizam \hat{X}_K^1 são escritos na forma de uma matriz coluna Y , dada por

$$Y = \begin{pmatrix} c_K^+ \\ c_{-K}^+ \end{pmatrix} \quad (9)$$

A transformação canônica é expressa pela equação $X = SY$ de tal forma que $[Y, Y^T] = g$. Assim sendo, temos que

$$\hat{X}_K^1 = X^T H X = Y^T S^T H S Y = Y^T H_D Y \quad (10)$$

onde

$$H_D = S^T H S \quad (11)$$

Portanto, se encontrarmos uma matriz S , dada por

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}, \text{ tal que } H_D = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \text{ a equação (10)}$$

torna H_K^* diagonal nos operadores $c_{\vec{k}}$ e $c_{-\vec{k}}^*$.

Utilizando as relações de comutação para as matrizes X e Y podemos escrever :

$$[X, X^*] = X(X^*)^T - (X^*X)^T =$$

$$(SY)(Y^*S^*) - (S^*Y^*Y^TS^*)^T = g.$$

Como S é uma matriz de números complexos, podemos escrever a equação acima na forma,

$$S \{ YY^* - (Y^*Y^T)^T \} S^* = g \quad (12)$$

Sendo a transformação canônica, a equação acima torna-se $SgS^* = g$, ou ainda $S^* = g^{-1}S^{-1}g$. (13)

Levando-se (13) em (11) obtemos :

$$H_S = g^{-1}SgH_D \quad (14)$$

com $g = g^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ (15)

O sistema de equações (14) fornece então :

$$(A_{\vec{k}} - \varepsilon_1)S_{11} + B_{\vec{k}}^* S_{21} = 0 \quad (16)$$

$$B_{\vec{k}} S_{11} + (A_{\vec{k}} + \varepsilon_1)S_{21} = 0$$

e $(A_{\vec{k}} + \varepsilon_2)S_{12} + B_{\vec{k}}^* S_{22} = 0$ (17)

$$B_{\vec{k}} S_{12} + (A_{\vec{k}} - \varepsilon_2)S_{22} = 0$$

Obtemos então para o espectro de energia,

$$\varepsilon_{\pm, \pm}^2 = \varepsilon_k^2 = A_k^2 - |B_k|^2 \quad (18)$$

com

$$S_{11} = - \frac{B_k^*}{A_k - \varepsilon_1} \cdot S_{21} \quad \text{e} \quad S_{22} = - \frac{B_k}{A_k - \varepsilon_2} S_{12} \quad (19)$$

Usando que $S^+ = \delta^{-1} S^{-1}$, obtemos as seguintes soluções :

$$S_{12} = S_{21}^* = - v_k \quad (20)$$

$$\text{e} \quad S_{11} = S_{22}^* = m_k$$

com

$$\det(s) = m_k^2 - |v_k|^2 = 1 \quad (21)$$

Resolvendo-se as equações (19) e (21) podemos escrever :

$$m_k = \left(\frac{A_k^2 + \varepsilon_k^2}{2\varepsilon_k} \right)^{1/2} \quad (22)$$

$$\text{e} \quad v_k = [2\varepsilon_k (A_k + \varepsilon_k)]^{-1/2} \cdot B_k \quad (23)$$

Portanto, a transformação $X = S Y$ pode ser escrita na forma

$$\begin{pmatrix} a_k \\ a_{-k}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_k & -v_k \\ -v_k^* & m_k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_k \\ c_{-k}^+ \end{pmatrix} \quad (24)$$

Levando-se as transformações acima na equação (10) temos :

$$X_k + A_k = Y^+ H_D Y = \varepsilon_k + \varepsilon_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) \quad (25)$$

Portanto, a equação (2) torna-se :

$$X = \sum_{k>0} [-A_k + \varepsilon_k + \varepsilon_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k})] \quad ,$$

ou $\hat{X}^D = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{2} + c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \right) \varepsilon_{\vec{k}}$ (26)

onde a soma acima é agora sobre todos os valores de \vec{k} na primeira Zona de Brillouin.

Sendo os autovalores $m_{\vec{k}}$ do operador $c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}$ o conjunto dos números inteiros 0, 1, 2, ..., pois as transformações efetuadas preservaram as relações de comutação dos bosons, podemos agora calcular os valores médios $\langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle$ e $\langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}} \rangle$ com o auxílio da Hamiltoniana diagonalizada, dada pela equação (26). Um autoestado qualquer de \hat{X}^D pode ser escrito na forma

$$|m\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_k\rangle \dots \quad (27)$$

onde os $m_{\vec{k}}$, para cada valor de \vec{k} , formam um conjunto orto normal completo, dado por $m_{\vec{k}} = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Temos ainda,

$$c_{\vec{k}}^\dagger |m\rangle = (m_{\vec{k}} + 1)^{\frac{1}{2}} |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_{\vec{k}} + 1\rangle \dots$$

$$c_{\vec{k}} |m\rangle = m_{\vec{k}}^{\frac{1}{2}} |m_1\rangle |m_2\rangle \dots |m_{\vec{k}} - 1\rangle \dots$$

$$c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} |m\rangle = m_{\vec{k}} |m\rangle \quad (28)$$

Com as transformações dadas pela equação (24) temos:

$$\begin{aligned} \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{-\vec{k}} \rangle_{\hat{X}^D} &= \langle (m_{\vec{k}} c_{\vec{k}} - v_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}^\dagger) \cdot (-v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger + m_{\vec{k}} c_{-\vec{k}}) \rangle = \\ &= -m_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger \rangle + m_{\vec{k}}^2 \langle c_{\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{k}} \rangle + v_{\vec{k}}^2 \langle c_{-\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger \rangle \\ &\quad - m_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \langle c_{-\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{k}} \rangle . \end{aligned}$$

Logo vem

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}} \rangle_{\chi^D} &= -\mu_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}} (1 + 2 \langle c_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}} \rangle) = \\ &= \mu_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}} (1 + 2 m_{\vec{k}}) \end{aligned} \quad (29)$$

Analogamente temos

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{-\vec{k}}^* \rangle = -\mu_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}}^* (1 + 2 m_{\vec{k}}) \quad (30)$$

Também obtemos

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}} \rangle_{\chi^D} &= \langle (\varepsilon_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}} + \mu_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}}^*) \cdot (\mu_{\vec{k}} c_{\vec{k}} - v_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}}^*) \rangle = \\ &= v_{\vec{k}}^* \mu_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}} \rangle + |v_{\vec{k}}|^2 \langle c_{-\vec{k}}^* c_{-\vec{k}}^* \rangle + \mu_{\vec{k}}^2 \langle c_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}} \rangle \\ &= \mu_{\vec{k}}^* v_{\vec{k}}^* \langle c_{\vec{k}}^* c_{-\vec{k}}^* \rangle, \\ \langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}}^* \rangle_{\chi^D} &= (1 + m_{\vec{k}}) |v_{\vec{k}}|^2 + (1 + |v_{\vec{k}}|^2) m_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (31)$$

A aplicação desses resultados, no caso de anisotropias ortorromânicas do capítulo I é imediata, visto que a transformação torna-se real, isto é, $v_{\vec{k}}^* = v_{\vec{k}}$ e $\langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{-\vec{k}}^* \rangle = \langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}} \rangle$. Entretanto, no capítulo VI, tratamos o antiferromagneto EuTe com anisotropia dipolar, e neste caso $v_{\vec{k}}$ deve ser complexo. Temos portanto :

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}} \rangle_{\chi^D} = -\frac{\vec{B}_{\vec{k}}}{2\varepsilon_{\vec{k}}} \cdot (1 + 2 m_{\vec{k}}) \quad (32a)$$

$$\langle \alpha_{\vec{k}}^* \alpha_{-\vec{k}}^* \rangle_{\chi^D} = -\frac{\vec{B}_{\vec{k}}}{2\varepsilon_{\vec{k}}} \cdot (1 + 2 m_{\vec{k}}) \quad (32b)$$

APÊNDICE B

MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Neste apêndice são apresentadas as propriedades das funções de Green que utilizamos nos capítulos anteriores. As técnicas das funções de Green foram aplicadas aos problemas de ferromagnetismo inicialmente por Bogoliubov e Tyablikov (1959). Embora elas tenham sido aplicadas exaustivamente nos últimos anos a uma série de sistemas magnéticos, não vamos aqui nos prender na análise desses trabalhos. Na literatura, há também uma série de trabalhos de revisão sobre essas técnicas entre os quais citamos : Zubarev (1960), Tyablikov (1967), Ramos (1969), Rezende (1974).

Definimos inicialmente as funções de Green retardada $G_R(t, t')$ e avançada $G_A(t, t')$ através das seguintes relações :

$$G_R(t, t') = \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_R = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (1a)$$

$$G_A(t, t') = \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_A = i\theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (1b)$$

onde $\langle \hat{\sigma} \rangle = Z^{-1} T_R \left(e^{-\frac{H}{k_B T}} \hat{\sigma} \right)$ é o valor médio do operador $\hat{\sigma}$ num ensemble definido pela Hamiltoniana H , sendo $Z = \sum e^{\frac{E_n}{k_B T}}$ a função de partição; $A(t)$ e $B(t)$ são as representações de Heisenberg dos operadores A e B , ou seja,

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt} ; \quad [A, B] = AB - BA ,$$

é o comutador mais frequentemente utilizado para operadores de

bosons A e B ; $\Theta(t)$ é a função de Heaviside definida por

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}$$

Desenvolvendo-se os comutadores nas equações (1) temos :

$$G_n(t, t') = -\lambda \Theta(t-t') [\langle A(t) B(t') \rangle - \langle B(t') A(t) \rangle] \quad (2a)$$

$$G_a(t, t') = \lambda \Theta(t'-t) [\langle A(t) B(t') \rangle - \langle B(t') A(t) \rangle] \quad (2b)$$

Chamando-se $F_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle$ e $F_{BA}(t, t') = \langle B(t') A(t) \rangle$ de funções de correlação dependentes do tempo para os operadores A(t) e B(t') , na representação de Heisenberg, temos :

$$G_n(t, t') = -\lambda \Theta(t-t') [F_{AB}(t, t') - F_{BA}(t, t')] \quad (3a)$$

$$G_a(t, t') = \lambda \Theta(t'-t) [F_{AB}(t, t') - F_{BA}(t, t')] \quad (3b)$$

Levando-se em conta a propriedade cíclica do traço e as representações de Heisenberg dos operadores A(t) e B(t') temos

$$F_{AB}(t, t') = F_{AB}(t-t') \quad \text{e} \quad F_{BA}(t, t') = F_{BA}(t-t') \quad (4)$$

Tendo em vista que $F_{AB}(t, t')$ e $F_{BA}(t, t')$ não apresentam descontinuidade no tempo, ao contrário das funções de Green $G_n(t, t')$ e $G_a(t, t')$, elas podem ser definidas no mesmo instante $t = t'$, tal que

$$F_{AB}(0) = \langle A(0) B(0) \rangle = \langle A(0) B(0) \rangle \quad (5a)$$

$$e \quad F_{BA}(0) = \langle B(+) A(+) \rangle = \langle A(0) B(0) \rangle \quad (5b)$$

A partir das equações de movimento para os operadores $A(+)$ e $B(+)$,

$$\dot{A} \frac{d}{dt} A(+) = [A(+), H] \quad (6a)$$

$$e \quad \dot{B} \frac{d}{dt} B(+) = [B(+), H] \quad (6b)$$

obtemos as equações de movimento para as funções de correlação

$F_{AB}(+, t')$ e $F_{BA}(+, t')$ na forma

$$\dot{A} \frac{d}{dt} F_{AB} = \langle [A(+), H] B(t') \rangle \quad (7a)$$

$$e \quad \dot{B} \frac{d}{dt} F_{BA} = \langle B(t') [A(+), H] \rangle \quad (7b)$$

Representação espectral das funções de correlação e das funções de Green.

Consideremos a equação de autovalores para a Hamiltoniana H :

$$H |m\rangle = E_m |m\rangle \quad (8)$$

Lembrando que $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$, e utilizando as representações de Heisenberg para os operadores $A(+)$ e $B(+)$, temos:

$$F_{BA}(+-t') = \langle B(+')A(+) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(+-t')} d\omega \quad (9a)$$

$$\text{e} \quad F_{AB}(+-t') = \langle A(+)B(+') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega \frac{\omega}{k_B T}} e^{-i\omega(+-t')} d\omega \quad (9b)$$

onde definimos a função densidade espectral $J(\omega)$ pela expressão:

$$J(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{m,m} \langle m|A|m\rangle \langle m|B|m\rangle e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \delta(E_m - E_m - \omega) \quad (10)$$

As equações (9) são as representações espetrais das funções de correlação.

Vamos expandir a função de Green $G_n(+-t')$ em termos de suas componentes de Fourier, ou seja,

$$G_n(+-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_n(E) e^{iE(+-t')} dE \quad (11)$$

$$\text{com} \quad G_n(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_n(t) e^{iEt} dt \quad (12)$$

Levando-se em conta a equação (3a) e as equações (9) e (10) temos

$$G_n(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \left(e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1 \right) \int_{-\infty}^{\infty} dt [\Theta(t) e^{i(E-\omega)t}] \quad (13)$$

A função de Heaviside pode ser escrita na forma

$$\Theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x + i\varepsilon} dx \quad (\varepsilon \rightarrow 0^+) \quad (14)$$

Substituindo-se (14) em (13) obtemos após integração em t e no plano complexo ω a seguinte expressão :

$$G_n(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \cdot \frac{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1}{E - \omega + i\varepsilon} \quad (15)$$

Procedendo da mesma forma para $G_a(\varepsilon)$ obtemos

$$G_a(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \frac{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1}{E - \omega - i\varepsilon} \quad (16)$$

ou ainda

$$G_{n,a}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \frac{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1}{E - \omega \pm i\varepsilon} \quad (17)$$

Considerando E um número complexo, $E = \alpha + i\beta$ (α e β reais) a função $G_{n,a}(\varepsilon)$ é uma função analítica em todo o plano complexo E com um corte no eixo real. Da equação (12) e da definição (2a) temos que :

$$G_n(\alpha + i\beta) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G_n(+)^* e^{i\alpha t} e^{-\beta t} dt \quad (18)$$

com $G_n(+) = 0$ se $+ < 0$.

Se $\beta = \text{Im}(E) > 0$, o fator $e^{-\beta t}$ faz com que $G_n(E)$ e suas derivadas em relação a E convirjam para funções $G_n(+)$ suficientemente gerais. Portanto, $G_n(E)$ é uma função analítica em todo o semiplano superior E . Da mesma forma $G_a(E)$ é uma função analítica em todo o semiplano inferior E . Então a fun-

çāo

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) \frac{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1}{E - \omega} \quad (19)$$

é analítica em todo o plano complexo com um corte no eixo real, e

$$G(E) = \begin{cases} G_n(E) & \text{se } \operatorname{Im} E > 0 \\ G_a(E) & \text{se } \operatorname{Im} E < 0 \end{cases} \quad (20)$$

Conhecendo-se $G(E)$ podemos determinar a função densidade espectral $J(\omega)$ através do salto de $G(E)$ ao cruzar o eixo real, ou seja,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} [G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)] = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' J(\omega') \left(e^{\frac{\omega'}{k_B T}} - 1 \right).$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega - \omega' + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega' - i\epsilon} \right) \quad (21)$$

onde ω é real.

Lembrando que

$$\delta(\omega - \omega') = \frac{i}{2\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\omega - \omega' + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega' - i\epsilon} \right)$$

obtemos,

$$J(\omega) = \frac{i}{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1} \cdot \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)] \quad (23)$$

Para se obter a função de Green $G(E)$, escrevemos as equações (2) na forma

$$i \frac{d}{dt} G_{n,a} = i \frac{d}{dt} \ll A(+); B(t') \gg = \delta(t-t') .$$

$$\ll [A(+), B(t')] \gg + \ll [A(+), H] ; B(t') \gg$$

(24)

pois

$$\frac{d}{dt} \Theta(-t) = - \frac{d}{dt} \Theta(t) = - \delta(t-t') .$$

Tomando-se a transformada de Fourier da equação (24) acima, obtemos finalmente,

$$E \ll A; B \gg_E = \frac{1}{2\pi} \cdot \ll [A, B] \gg +$$

$$\ll [A, H]; B \gg_E \quad (25)$$

onde

$$\ll A; B \gg_E = G(E) .$$

Portanto, se conseguimos de alguma forma determinar $G(E)$, imediatamente calculamos através da equação (23) a função densidade espectral $J(\omega)$, e com auxílio das equações (9) obtemos as funções de correlação de interesse.

A maior dificuldade que se apresenta com o método das funções de Green está relacionada com a determinação da solução da equação (25), visto que a função de Green inicial depende de funções de Green de ordem superior, dadas pelo segundo termo do lado direito. Podemos então construir uma equação semelhante à (25) para a função de Green $\ll [A, H]; B \gg$, que por sua vez dependerá de outra função de Green de ordem maior ainda, e assim por diante, obtendo um conjunto infinito de equações acopladas. Não existe até o momento qualquer solução exata para a cadeia de equações, e isto, de certa forma, espelha o fato de que ainda não

existe uma solução exata para o problema de muitos corpos. Na realidade, apenas soluções aproximadas são conseguidas, quando quebra mos a cadeia de equações acopladas através de algum procedimento heurístico de desacoplamento, pois nem mesmo existe qualquer mecanismo geral de desacoplamento que seja sempre válido.

Uma propriedade importante das funções de Green é que seus polos representam as excitações elementares do sistema (Tyablikov, 1967). Por exemplo, se pudermos fatorar a função $G(\epsilon)$ na forma,

$$G(\epsilon) = \sum_{\nu} \frac{\alpha_{\nu}}{\epsilon - E_{\nu}}$$
, onde E_{ν} são os polos das funções de Green, a função densidade espectral é dada pela equação (23), ou seja,

$$\mathcal{T}(\epsilon) = \frac{2\pi}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} \cdot \sum_{\nu} \alpha_{\nu} \delta(\epsilon - E_{\nu})$$

Vemos assim que $\mathcal{T}(\epsilon)$ exibe singularidades do tipo δ e, de acordo com a equação (10), os polos E_{ν} representam as excitações do sistema dado pela Hamiltoniana H .

BIBLIOGRAFIA

- Altman, R. F., Spitzer, S., Landau, D. P. e Rives, J. E. (1975) Phys. Rev. B 11, 458.
- Anderson, F. B. e Callen, H. B. (1964) Phys. Rev. A 136, 1068.
- Anderson, P. W. (1952) Phys. Rev. 86, 694.
- Anderson, P. W. (1959) Phys. Rev. 115, 2.
- Balucani, U., Tognetti, V. e Pini, M. G. (1979) J. Phys. C : Solid Stat. Phys. 12, 5513.
- Battles, J. W. e Everett, G. E. (1970) Phys. Rev. B 1, 3021.
- Becerra, C. C. (1974) Tese de Doutoramento do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- Bevington, P. R. (1969) Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, N. York.
- Blazey, K. W., Rohrer, H. e Webster, R. (1971) Phys. Rev. B 4, 2287.
- Bloch, M. (1962) Phys. Rev. Lett. 9, 286.
- Bloch, M. (1963) J. Appl. Phys. 34, 1151.
- Bogoliubov, N. N. e Tyablikov, S. V. (1959) Soviet Phys. - Doklady 4, 604.
- Callen, H. B. (1963) Phys. Rev. 130, 890.
- Cieplak, M. (1977) Phys. Rev. B 15, 5310.
- Cohen, M. H. e Keffer, F. (1955) Phys. Rev. 99, 1135.
- Coutinho Filho, M. D. (1979) Notas Informais de Magnetismo, Seminários proferidos no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- Date, M. (1961) J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1337.
- Date, M. e Motokawa, M. (1967) J. Phys. Soc. Jpn. 22, 165.
- Dembinski, S. T. (1968) Can. J. Phys. 46, 1021.
- Dyson, F. J. (1956) Phys. Rev. 102, 1217 e 1230.
- Eiselle, J. A. e Keffer, F. (1954) Phys. Rev. 96, 929.
- Falk, H. (1962) Tese de Doutoramento da Universidade de Washington.
- Falk, H. (1963) Physica 29, 1114.

- Falk, H. (1964) Phys. Rev. 133, A 1382.
- Feder, J. e Pytte, E. (1968) Phys. Rev. 168, 640.
- Fetter, A. L. e Walecka, J. D. (1971) Quantum Theory of Many Particle Systems, McGraw-Hill, N. York.
- Figueiredo, W., Gitahy, V. H. e Salinas, S. R. (1980) Phys. Status Solidi b
- Foner, S. (1963) Phys. Rev. 130, 183.
- Gitahy, V. H. (1979) Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- Gorter, C. J. (1957) Nuovo Cim. suppl. vol. VI, 923.
- Hamburger, A. I. e Friedberg, S. A. (1973) Physica 69, 67.
- Harris, A. B., Kumar, D., Halperin, B. I. e Hohenberg, P. C. (1971) Phys. Rev. B 3, 961.
- Haseda, T. (1960) J. Phys. Soc. Jpn. 15, 483.
- Holstein, T. e Primakoff, H. (1940) Phys. Rev. 58, 1098.
- Iwashita, T. e Uryû, N. (1975) J. Phys. Soc. Jpn. 39, 58.
- Kanamori, J. (1963) em Magnetism, ed. por G. T. Rado e H. Suhl, Academic Press, vol. 1, 156..
- Kaplan, J. I. (1954) J. Chem. Phys. 22, 1709.
- Keffer, F. (1952) Phys. Rev. 87, 608.
- Keffer, F. (1966) em Handbuch der Physik, ed. por S. Flugge, Springer, vol. XVIII.
- Kimura, I. (1971) J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1603.
- Kimura, I. (1974) J. Phys. Soc. Jpn. 37, 946.
- Kleinberg, R. (1967) J. Appl. Phys. 38, 1453.
- Kleinberg, R. (1970) J. Chem. Phys. 53, 2660.
- Kubo, R. (1952) Phys. Rev. 87, 568.
- Leoni, F. e Natoli, C. (1971) Phys. Rev. B 4, 2243.
- Low, G. G. (1963) Proc. Phys. Soc. 82, 992.
- Maleev, S. V. (1958) Soviet Phys. - JETP 6, 776.

- Masset, F. e Callaway, J. (1970) Phys. Rev. B 2, 3657.
- Mc Elcarney, J. N., Losee, D. B., Merchant, S. e Carlin, R. L.
(1973) Phys. Rev. B 7, 3314.
- Miedema, A. R., Wielinga, R. F. e Huiskamp, W. J. (1965) Physica
31, 835.
- Mizuno, J. (1960) J. Phys. Soc. Jpn. 15, 1412.
- Mizuno, J. (1961) J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1574.
- Moryia, T. (1963) em Magnetism, ed. por G. T. Rado e H. Suhl,
Academic Press, vol. 1, 86.
- Nagamyia, T., Yosida, K. e Kubo, R. (1955) Adv. in Phys. 4, 1.
- Oguchi, T. (1960) Phys. Rev. 117, 117.
- Oliveira Jr., N. F., Foner, S., Shapira, Y. e Reed, T. B. (1972)
Phys. Rev. B 5, 2634.
- Oliveira Jr., N. F., Paduan Filho, A., Salinas, S. R. e Becerra,
C. C. (1978) Phys. Rev. B 18, 6165.
- Paduan Filho, A., Becerra, C. C. e Oliveira Jr., N. F. (1974)
Phys. Letts. 50 A, 51.
- Passenheim, B. C. (1969) Tese de Doutoramento da Universidade da
California.
- Pryce, M. H. L. (1957) Nuovo Cim., suppl. vol. VI, 817.
- Ramos, J. G. (1969) Termodinâmica do Modelo de Heisenberg, Proc.
II Simpósio Brasileiro de Física Teórica, Fasc. IV, 43,
Rio de Janeiro.
- Rezende, S. M. (1974) Topics in Magnetism : Magnetic Excitations in
Insulators, V. Brazilian Symposium on Theoretical Physics, Vol. 2, 1, Rio de Janeiro.
- Rezende, S. M. (1978) J. Phys. C : Solid Stat. Phys. 11, L 701.
- Rezende, S. M. e White, R. M. (1976) Phys. Rev. B 14, 2939.
- Rezende, S. M., King, A. R., White, R. M. e Timbie, J. P. (1977)
Phys. Rev. B 16, 1126.
- Rives, J. E. e Bathia, S. N. (1975) Phys. Rev. B 12, 1920.