SANDRA SAMPAIO VIANNA

SBI-IFUSP

305M810T0497

"EFEITOS DE ORDEM DE CURTO ALCANCE NA SUSCETIBILIDADE
PARAMAGNÉTICA EM SAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS HIDRATADOS"

*Tese de Mestrado apresentada
no Instituto de Física USP*

SÃO PAULO

1 9 8 0

E R R A T A DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
SANDRA SAMPAIO VIANNA

CAPÍTULO IV - Resultados Experimentais

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - figura 15 - $\chi_x H$ - deslocamos o zero do eixo da suscetibilidade de uma unidade.

Um deslocamento do zero na suscetibilidade foi feito para todos os materiais:

- $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - figura 19 e 20 - um deslocamento do zero de 0.8 unidades.

- $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - figura 23 - um deslocamento do zero de 0.9 unidades.

- $\text{Mn Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - figura 26 - um deslocamento do zero de 13 unidades.

- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - figura 27 - um deslocamento do zero de 23 unidades.

CAPÍTULO V - Página 48 - Tabela I - para spin 1 obtivemos $A = 32.7 \times 10^{-4}$, para $T = T_N$, em vez de $A = 32.7 \times 10^{-2}$.

- Página 49 - para melhor compreensão, reescrevemos o primeiro parágrafo.

Outro resultado obtido do tratamento teórico é a dependência do valor do campo onde o máximo ocorre (H_m) com o spin e com o parâmetro de "exchange", J . Para mesmos valores de $s |J|$, onde s é o número de primeiros vizinhos, temos que, conforme o spin aumenta os valores de H_m são menores (tabela I). Os dados experimentais dos compostos de Cobalto e Manganês indicam essa dependência, porém, o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresenta valores de H_m maiores que os compostos de Cobalto. Isto pode ser entendido se consideramos que estes

últimos materiais se comportam como um antiferromagneto XY (quadrático) bidimensional. Comparando os valores de H_m obtidos na ACMP, para este modelo e no caso de um antiferromagneto de Heisenberg, figura 6, vemos que no primeiro caso (modelo XY), o máximo ocorre a campos mais baixos, apresentando, assim, uma dependência de H_m com a dimensionalidade do sistema magnético.

O caráter bidimensional dos compostos de Cobalto é evidenciado por medidas experimentais^(6, 14, 15) e discutido por Haseda⁽²⁰⁾, Metselaar⁽²¹⁾ e Kopinga⁽⁶⁾. Os resultados obtidos para a temperatura de transição, com valores de J e g dados na secção I.2.1, são: 2.28K para o Cloreto e 2.72K para o Brometo. Estes valores estão mais próximo dos obtidos experimentalmente do que os apresentados para um antiferromagneto de Heisenberg (expressão II.5). Verificamos que este modelo (XY bidimensional) explica melhor os dados experimentais dos compostos de Cobalto.

A G R A D E Ç O

- Aos Professores Carlos Castilla Becerra pela orientação desta tese e Mário José de Oliveira pela assistência e colaboração nas discussões,
- Ao pessoal das secções de criogênia e mecânica, pela disposição com que forneceram o material necessário ao andamento deste trabalho,
- à FAPESP, pelo apoio financeiro pessoal.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos os efeitos de ordem de curto alcance presentes na suscetibilidade paramagnética, para temperaturas acima da temperatura de transição antiferro-paramagnética, nos seguintes materiais: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. As características apresentadas por estes materiais permitiram a investigação da dependência deste efeito com o valor do spin, com a dimensionalidade e com o tipo de anisotropia do sistema magnético. Desenvolvemos, também, um tratamento teórico simples, baseado no princípio variacional da energia livre, o qual, é suficiente para explicar os comportamentos observados em nossos estudos experimentais.

ABSTRACT

In this work we have studied the effect of short range ordering on the paramagnetic susceptibility, for temperatures above the antiferro-paramagnetic transition, in the following materials: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The properties of these materials permit the investigation of the dependence of this effect with the value of the spin, the dimensionality and the anisotropy of the magnetic system. A simple theoretical treatment, based on the variational principle for the free energy, is developed, which accounts for most of the features observed in our experimental studies.

I N D I C E

pag.

- CAPÍTULO I	
1.1 - Introdução	1
1.2 - Principais características dos compostos	3
1.2.1 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3
1.2.2 - $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$..	6
- CAPÍTULO II - TRATAMENTO TEÓRICO	
II.1 - Hamiltonianas de Spin	9
II.2 - Aproximação de campo Molecular com Pares	11
- CAPÍTULO III- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
III.1 - Aparato Experimental	22
III.1.1 - Campos Magnéticos e sistema criogênico	22
III.1.2 - Medidas de Temperatura e de Campo ..	26
III.1.3 - Medida da Suscetibilidade	26
III.2- Preparação e Orientação das Amostras	27
- CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42
- CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS	
TEÓRICOS	47
- CONCLUSÕES	
	54

- APÊNDICE I	56
- APÊNDICE II	66
- APÊNDICE III	73
- REFERÊNCIAS	80

1.1 - Introdução

Um antiferromagneto uniaxial de baixa anisotropia (de duas subredes), na ausência de campo externo e à temperatura nula, se encontra numa fase espontaneamente ordenada, chamada fase antiferromagnética (AF), na qual os spins estão alinhados antiparalelamente ao longo de uma direção denominada de eixo de fácil magnetização. Em baixas temperaturas, na presença de um campo externo (H), aplicado ao longo do eixo fácil, verificamos que à medida que o campo é aumentado, este sistema passa por duas transições de fase. Na primeira transição o antiferromagneto passa da fase AF para a fase conhecida como "spin-flop" (SF), na qual as magnetizações das subredes formam um mesmo ângulo com o campo magnético. Esta transição (AF-SF) é de primeira ordem, havendo nela uma descontinuidade na magnetização total do sistema. À medida que o campo magnético cresce, o ângulo entre as magnetizações de cresce, se anulando em um campo crítico, o qual marca a transição para a fase paramagnética (P). Nesta fase os spins estão orientados na direção do campo magnético e a magnetização está saturada. Na passagem da fase SF para a fase P a magnetização é contínua e a transição é de segunda ordem. Para temperaturas mais altas é possível, ao sistema, passar diretamente da fase AF para a fase P, sendo esta transição, também, de segunda ordem. A figura 1 mostra um diagrama esquemático das transições de fase, onde podemos observar que a transição AF-P tende à temperatura de Néel (T_N) quando o campo vai a zero. Neste trabalho, estudamos o comportamento da suscetibilidade paramagnética, para temperaturas próximas da temperatura de Néel, quando o campo externo é aplicado ao

longo do eixo de fácil magnetização.

FIG. 1 - Diagrama de fase típico de um antiferromagneto uniaxial, com o campo externo na direção de fácil magnetização.

Tratamentos teóricos efetuados na aproximação de campo molecular prevêm que a suscetibilidade de um antiferromagneto, na fase paramagnética, deve decrescer monotonicamente com o aumento do campo, até ir a zero devido à saturação. Isto é, deve ter um comportamento característico de um paramagneto. Entretanto, medidas da suscetibilidade paramagnética realizadas em alguns antiferromagnetos,^(1,2,3) exibem um comportamento diverso do descrito acima. Observamos que, quando o campo é aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização, a suscetibilidade paramagnética apresenta um máximo, para temperaturas acima, mas bastante próximas, da temperatura de transição AF-P. Conforme a temperatura é aumentada, estes máximos, decrescem em altura e em valor de campo até desaparecerem em temperaturas superiores à temperatura de Néel. A ocorrência do máximo na suscetibilidade paramagnética pode ser explicada se levarmos em conta efeitos de ordem de curto alcance (correlação entre spins vizinhos), ainda presente nesta fase, os quais são inteiramente negligenciados na aproximação de campo molecular.

O estudo experimental do comportamento deste máximo é feito nos materiais antiferromagnéticos: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cujas principais características, determinadas experimentalmente, são citadas na seção I.2. No Capítulo II, apresentamos as Hamiltonianas de spin e as soluções para a suscetibilidade paramagnética em função do campo, obtidas a partir de um tratamento, baseado no princípio variacional da energia livre. Este tratamento permite incluir, de maneira simples, a correlação entre spins vizinhos e os estudos efetuados, para diferentes valores de spin, se encontram nos Apêndices I, II e III. O Capítulo III se refere ao procedimento experimental e no Capítulo IV apresentamos os dados experimentais obtidos. A escolha destes materiais e o tratamento aqui apresentado, permite a investigação da dependência do máximo na suscetibilidade paramagnética com o valor do spin, com a dimensionalidade e com o tipo de anisotropia do sistema magnético. Os resultados obtidos são discutidos no Capítulo V.

1.2 - Principais características dos compostos

1.2.1 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Os compostos isoestruturais $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ordenam antiferromagneticamente, respectivamente, a 2.29 K⁽⁴⁾ e a 3.07 K.⁽⁵⁾

Suas propriedades magnéticas têm sido amplamente estudadas. Na literatura encontramos estudos de: calor específico^(4, 5, 6); suscetibilidade⁽⁷⁻¹²⁾, magnetização,⁽¹³⁾ ressonância antiferromagnética^(14, 15, 19) e medidas de difração de neutrons.⁽¹⁶⁾

O Cloreto de Cobalto hexahidratado se cristaliza numa estrutura monoclínica, com duas moléculas por célula unitária, cujas dimensões são: $a = 10.34 \text{ \AA}$, $b = 7.06 \text{ \AA}$, $c = 6.67 \text{ \AA}$ e $\beta = 122^\circ 20'$.⁽¹⁷⁾ Sua estrutura cristalina é mostrada na figura 2a onde vemos que os íons de Co^{2+} estão situados num octaedro ligeiramente alongado, formado por quatro moléculas de H_2O e dois íons de halogênio. O $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é isoestrutural do Cloreto com respeito à estrutura cristalográfica e magnética.⁽¹⁶⁾ As dimensões da sua célula unitária são: $a = 11.029 \text{ \AA}$, $b = 7.178 \text{ \AA}$, $c = 6.908 \text{ \AA}$ e $\beta = 124^\circ 71'$.⁽¹²⁾

FIG. 2a - Estrutura do cristal $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.⁽¹⁷⁾

A ação combinada das componentes tetragonale: ortorrômbica do campo cristalino e do acoplamento spin-órbita, desdobra o estado de mais baixa energia do íon de Co^{2+} em seis dupletos.^(12,18) A distância entre o duplete de mais baixa energia e o duplete mais próximo é cerca de 150 cm^{-1} .⁽¹²⁾ Desde que a temperatura de transição e as constantes de "exchange" são da ordem de alguns Kelvin, podemos considerar somente o duplete de mais baixa energia para temperaturas abaixo de 10 K. Desta forma as propriedades magnéticas destes dois materiais podem ser descritas em termos de um spin efetivo $S = 1/2$.⁽¹⁸⁾

Dados de ressonância antiferromagnética^(14,19) e medidas da suscetibilidade^(7,10-12) evidenciam que o plano de fácil magnetização é formado pelos eixos b e c, sendo este último

o eixo de fácil magnetização.⁽²⁰⁾ A figura 2b mostra a disposição dos spins para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na fase AF.

FIG. 2b - Disposição dos spins do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁶⁾
e do $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁵⁾

Os valores do fator g e dos parâmetros de "exchange" podem ser determinados experimentalmente. No caso do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Haseda⁽²⁰⁾ e Flippen e Friedberg⁽⁷⁾ acharam $g_c = g_b = 4.9$ e $g_{a'} = 2.9$, sendo a' a direção perpendicular ao plano b - c . Para os parâmetros de "exchange" Date⁽¹⁴⁾ obteve as seguintes relações: $J_b/J_c = 0.96$ e $J_{a'}/J_c = 0.44$. Para o $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ encontramos $g_c = 5.1$, $g_b = 5.0$, $g_{a'} = 2.2$, $J_b/J_c = 0.95$ e $J_{a'}/J_c = 0.15$ ⁽¹⁵⁾

Evidências experimentais indicam que estes dois materiais são bons exemplos de um antiferromagneto XY (quadrático) bidimensional. Haseda⁽²⁰⁾ discute a origem do caráter bidimensional baseado no fato da interação de "exchange" entre os íons de Co^{2+} no plano a - b ser mais favorável que entre os íons de Co^{2+} situados entre planos adjacentes. Metselaar⁽²¹⁾ e Kopinga⁽⁶⁾ tratam estes materiais como um antiferromagneto XY bidimensional com $J/k_B = -2.5$ K, obtendo resultados favoráveis.

Encontramos, também, evidências da presença da ordem de curto alcance acima de T_N . Em medidas do calor específico^(4,5,6) observa-se que 40-50% da entropia magnética é adquirida acima de T_N e em medidas da dependência da suscetibilidade com a temperatura, a ocorrência de um máximo, em χ , a cerca de 40% acima de T_N .

1.2.2 - $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e $MnBr_2 \cdot 4H_2O$

As propriedades magnéticas do $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ têm sido estudadas já há alguns anos. Na literatura encontramos medidas de: calor específico⁽²²⁻²⁵⁾; magnetização⁽²⁶⁻²⁸⁾; suscetibilidade^(1,29) e ressonância magnética.^(27,30,31) A temperatura de Néel para estes dois compostos isoestruturais é: 1.62 K⁽²²⁾ e 2.13 K⁽²⁶⁾, respectivamente.

Para o Cloreto de Níquel tetrahidratado encontramos somente medidas de calor específico⁽³²⁾ e suscetibilidade magnética^(1,32). Este composto consta ser isoestrutural dos dois sais acima⁽³³⁾ e se ordena antiferromagneticamente a 2.99 K⁽³²⁾.

O Cloreto e o Brometo de Manganês tetrahidratados se cristalizam no sistema monoclinico.⁽³⁴⁾ A estrutura cristalina do Cloreto foi determinada por estudos de raio X⁽³⁵⁾ mostrando que seu grupo espacial é $\frac{P_{21}}{n}$ com quatro moléculas por célula (figura 3). As quatro moléculas de água e as duas de Cloro formam um octaedro distorcido em torno do Manganês, estando os dois Cloros em posições adjacentes. Os parâmetros da célula unitária são: $a = 11.186 \text{ \AA}$, $b = 9.513 \text{ \AA}$, $c = 6.186 \text{ \AA}$ e $\beta = 99.74^\circ$ ⁽³⁵⁾. Os resultados do estudo do $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ indicam que sua estrutura é idêntica à do Cloreto⁽³⁵⁾ com os seguintes parâmetros para a célula unitária: $a = 11.7 \text{ \AA}$, $c = 6.5 \text{ \AA}$ e $\beta = 99.6^\circ$ ⁽¹⁾.

Neste material as distâncias entre os íons de Manganês são cerca de 5% maiores que no cloreto. O $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é isomorfo dos compostos de Manganês⁽³²⁾ com: $a = 10.90 \text{ \AA}$, $b = 9.35 \text{ \AA}$ $c = 6.00 \text{ \AA}$ e $\beta = 100.5^\circ$.

FIG. 3 - Estrutura
ra do $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁰⁾

Medidas da suscetibilidade magnética⁽²⁷⁾ e calor específico⁽⁴³⁾ indicam que tanto o Cloreto como o Brometo de Manganês tem seus spins alinhados ao longo do eixo c . Porém, Altman e outros⁽⁴⁴⁾, a partir de medidas de difração de neutrons, discute que os spins do Mn^{2+} estão alinhados ao longo de uma direção intermediária entre os eixos c e c' (direção perpendicular ao plano ab). Para o $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, não encontramos nenhum estudo sobre a sua estrutura magnética, porém, dados de suscetibilidade a campo nulo⁽³²⁾ sugerem que o eixo c é o eixo de fácil magnetização.

Os três materiais apresentam anisotropia ortorrômbica, sendo que no $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a anisotropia é, predominantemente, de

vido ao campo cristalino. Para os compostos de Manganês, a interação dipolar é mais forte no cloreto, enquanto que no Brometo a interação de "exchange" apresenta-se mais intensa e mais anisotrópica.⁽¹⁾

Encontramos, também, medidas realizadas nestes materiais cuja comportamento das grandezas termodinâmicas, próximas de T_N , é atribuído a efeitos de ordem de curto alcance. Para o Brometo de Manganês, Schmidt e Friedberg⁽²⁸⁾ observaram um comportamento não paramagnético nas medidas de magnetização e Reichert, Butera e Schiller⁽²⁴⁾ verificaram que as curvas isotrópicas obtidas para o $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ exibem um mínimo em $T \times H$. Domb e Miedema⁽³⁶⁾, em medidas da suscetibilidade em função da temperatura a campo zero para esses três materiais, obtiveram um máximo a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de Néel.

CAPÍTULO II

TRATAMENTO TEÓRICO

II.1 - Hamiltonianas de Spin

As propriedades magnéticas dos compostos $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ podem ser descritas pela Hamiltoniana

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left(- \sum_{i \neq j} J_{ij}^{\alpha} (r_{ij}^{\alpha}) S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} - \sum_i \gamma^{\alpha} S_i^{\alpha} \right) \quad \text{II.1}$$

onde o primeiro termo se refere à energia de interação de Heisenberg e o segundo termo à energia de Zeeman. J_{ij}^{α} é a integral de "exchange" que acopla as componentes α dos operadores de spin S_i^{α} e S_j^{α} associados aos átomos magnéticos i e j . O sinal de J_{ij}^{α} define o tipo de acoplamento entre os spins i e j , sendo que, para $J_{ij}^{\alpha} > 0$ o acoplamento é ferromagnético e antiferromagnético para $J_{ij}^{\alpha} < 0$.

Neste trabalho adotamos, para as fases ordenadas, o modelo de duas subredes interpenetrantes no qual os primeiros vizinhos estarão sempre alinhados antiparalelamente e, consideramos, somente interações entre primeiros vizinhos, o que nos permite omitir a dependência dos J_{ij}^{α} com a distância entre os spins. Assim, temos:

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left(- \sum_{i \neq j} J^{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} - \sum_i \gamma^{\alpha} S_i^{\alpha} \right) \quad \text{II.2}$$

Estudos que descrevem as propriedades magnéticas dos

materiais isolantes, como os que estudamos aqui, são baseados no "modelo de spin localizado", isto é, consideram que a interação de intercâmbio se dá entre spins localizados em pontos da rede cristalina. Neste caso, os parâmetros fenomenológicos J^α podem ser associados a dois tipos de interação: 1) J^α descreve um acoplamento magnético indireto (superexchange) onde os orbitais dos átomos magnéticos se superpõem com os orbitais dos átomos diamagnéticos (ligantes); 2) J^α pode descrever uma interação dipolar magnética entre dois átomos magnéticos. Este último tipo de interação explica a anisotropia nos compostos de Manganês ($S = \frac{5}{2}$).

Para o cloreto de Níquel ($S=1$) a anisotropia é, principalmente, devido ao campo cristalino. Neste material, o campo cristalino axial desdobra o estado fundamental do íon de Níquel (que é triplamente degenerado) em um estado singleto e um estado dubleto, separados de uma energia $D^{(32)}$. Para descrevermos este tipo de interação, introduzimos em II.2 um termo do tipo $-D^\alpha (S_i^\alpha)^2$, obtendo:

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left[- \sum_{i \neq j} J^\alpha S_i^\alpha S_j^\alpha - \sum_i \left(D^\alpha (S_i^\alpha)^2 + \gamma^\alpha S_i^\alpha \right) \right] \quad \text{II.3}$$

As propriedades magnéticas dos compostos $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, podem ser obtidas partindo da Hamiltoniana dada na expressão II.2. Neste caso, o parâmetro J^α descreve um acoplamento indireto entre os íons magnéticos. Porém, evidências experimentais^(6,14,15) indicam que estes compostos podem ser descritos como antiferromagnetos bidimensionais nos quais as interações dominantes são do tipo planar (modelo XY bidimensional). Este modelo é dado por:

$$H = \sum_{\alpha=x,y} \left(- \sum_{i \neq j} J^{\alpha} S_i^{\alpha} S_j^{\alpha} - \sum_i \gamma^{\alpha} S_i^{\alpha} \right) \quad \text{II.4}$$

Estudaremos o comportamento da suscetibilidade em função do campo, na fase paramagnética, obtida a partir das Hamiltonianas dadas por II.2, II.3 e II.4 .

II.2 - Aproximação de Campo Molecular com Pares

A aproximação de campo molecular (ACM) é o tratamento mais simples de campo efetivo usado no estudo das propriedades magnéticas de materiais que apresentam fenômenos cooperativos. Esta aproximação considera os spins independentes estatisticamente, tratando a interação de cada um com o resto do cristal por um campo efetivo proporcional ao momento magnético médio do cristal. Devido à possibilidade de efetuação dos cálculos, a ACM é muito usada, principalmente, para um primeiro estudo das propriedades magnéticas de materiais que apresentam estruturas muito complexas . Porém, esta aproximação não consegue descrever efeitos devido à ordem de curto alcance.

Outros tratamentos, como o método de Oguchi, a aproximação da constante de acoplamento e o método de Bethe-Peierls-Weiss, consideram de diferentes maneiras, pequenas seções do cristal, onde tratam exatamente as interações de "exchange" e assumem que estas seções se acoplam ao resto do cristal através de um campo efetivo. Estes métodos descrevem os efeitos ligados à ordem de curto alcance, mas, se apresentam de formas muito complexas.

Recentemente, Ferreira, Salinas e Oliveira⁽³⁷⁾, desen

volveram um procedimento, para obter as propriedades termodinâmicas de modelos estatísticos, baseado no princípio variacional para a energia livre. O procedimento permite incluir os efeitos de ordem de curto alcance, envolvendo a escolha de uma Hamiltoniana de prova convenientemente parametrizada que leva em conta a correlação entre os spins. O método é muito mais simples que as aproximações existentes e pode ser aplicado para antiferromagnetos descritos pelo modelo de Heisenberg.

Neste caso, se tomamos uma Hamiltoniana de prova, onde assumimos que os spins são independentes estatisticamente, chegamos à aproximação usual de campo molecular. Quando tomamos uma Hamiltoniana de prova que inclui um certo número de interações entre pares, os resultados obtidos estão de acordo com a aproximação da constante de acoplamento.

Para tratar os materiais em estudo, partimos das Hamiltonianas II.2, II.3 e II.4, descritas na seção anterior, e usamos o procedimento acima o qual denominamos como aproximação de campo molecular com pares (ACMP). O estudo foi dividido em três casos, um para cada valor de spin e, em todos eles, consideramos o parâmetro J^{α} e o fator g isotrópico.

CASO I - $S = \frac{1}{2}$

O estudo para $S = \frac{1}{2}$ foi feito para dois modelos diferentes:

- a) antiferromagneto de Heisenberg isotrópico, $d=3$
- b) antiferromagneto XY isotrópico, bidimensional, $d=2$

Os cálculos correspondentes se encontram no Apêndice I e as expressões obtidas para T_N e χ são apresentadas abaixo.

a)

$$(1-s) \left(1 - e^{-k} \right) = \frac{s}{4} K \left(1 + 3 e^{-k} \right) \quad \text{II.5}$$

onde $K = \frac{|J|}{K_B T_N}$ e s é o número de primeiros vizinhos.

Esta expressão é a mesma que Kranendonk e Kasteleijn⁽⁴⁰⁾ obtiveram para antiferromagnetos isotrópicos, de spin 1/2, usando a aproximação da constante de acoplamento.

A susceptibilidade paralela, neste caso é dada por:

$$\chi|J| = \frac{\theta a \operatorname{sech}^2 x_1}{(1-s) a + \frac{s}{2} \operatorname{sech}^2 x_1 [\cosh x_2 + e^\theta \cosh \theta]^2} \quad \text{II.6}$$

onde $a = \cosh x_2 (\cosh x_2 + e^\theta \cosh \theta) - \sinh^2 x_2$

$$\theta = \frac{K}{2} \frac{T_N}{T}$$

e x_1 e x_2 são parâmetros (campo molecular), relacionados com o campo externo através de:

$$\frac{\gamma}{|J|} = \frac{1}{2\theta} \left[2 (1-s) x_1 + s x_2 \right] \quad \text{II.7}$$

Na figura 4 podemos observar o máximo presente nas curvas da suscetibilidade em função do campo, para dois valores de temperaturas próximos de T_N .

FIG. 4 - Suscetibilidade paralela em função do campo aplicado, para um antiferromagneto de Heisenberg, isotrópico, spin - $1/2$, rede cúbica simples: a) $T = 1.1 T_N$, b) $T = 1.005 T_N$.

b)

$$(s-1) \left[e^{K/2} - 1 \right] = \frac{sK}{8} \left[2 + e^{K/2} + e^{-K/2} \right] \quad \text{II.8}$$

$$\chi |J| = \frac{\theta b \operatorname{sech}^2 x_1}{s \alpha^2 a^2 e^{\theta/2} \operatorname{sech}^2 x_1 + 2(1-s)b} \quad \text{II.9}$$

onde: $a = 1 + e^{\theta} + 2e^{-\theta/2} \cosh \alpha$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\theta^2 + (2x_2)^2 \right]^{1/2}$$

$$b = 2 \left(\alpha a - \frac{1}{\alpha} x_2^2 a - 2 x_2^2 e^{-\theta/2} \sinh \alpha \right) \sinh \alpha + 2 x_2^2 a \cosh \alpha$$

Neste caso, a suscetibilidade paralela, também, apresenta um máximo para temperaturas acima de T_N .

Tomando, a cada temperatura, o valor da altura do máximo como $A = \frac{\chi(m) - \chi(0)}{\chi(0)}$, onde $\chi(0)$ é a suscetibilidade

a campo nulo e $\chi(m)$ é o maior valor obtido para a suscetibilidade e, chamando de $(\frac{\gamma}{|J|})_m$, o campo correspondente a $\chi(m)$

FIG. 5 - As duas curvas mostram a dependência de $A \times \frac{T}{T_N}$ para um antiferromagneto de spin $-1/2$: +++ modelo de Heisenberg isotrópico, com $s=b$; ... modelo XY (quadrático) bidimensional.

- apresentamos nas figuras 5 e 6 a dependência dessas duas grandezas com a temperatura ($\frac{T}{T_N}$), para os dois casos acima. Podemos

observar que os valores de A são maiores para um antiferromagneto XY (quadrático) bidimensional, sendo que, para este, o máximo ocorre a campos mais baixos, persistindo até temperaturas mais elevadas.

FIG. 6 - dependência de $(\frac{\gamma}{|J|})_m \times \frac{T}{T_T}$ para um antiferromagneto de spin - $1/2$, ... modelo de Heisenberg isotrópico com $s=b$; +++ modelo XY (quadrático) bidimensional.

Neste caso tratamos um antiferromagneto de Heisenberg e dividimos o estudo em duas partes:

- a) isotrópico, $d=3$
- b) com anisotropia axial devido ao campo cristalino, $d=3$

Os cálculos correspondentes se encontram no apêndice II e podem ser comparados com os dados experimentais do $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Obtivemos:

$$a) \quad 2sK \left(1 + 5 e^{-3K} + 3 e^{-K} \right) = (s-1) \left(8 - 5e^{-3K} - 3e^{-K} \right) \quad \text{II.10}$$

$$\chi|J| = \frac{\theta b (\cosh x_1 + 2)}{b(1-s) \left(1 + 2 \cosh x_1 \right) + 2s a^2 (\cosh x_1 + 2)} \quad \text{II.11}$$

$$\text{onde:} \quad a = 2 e^{-\theta/2} \cosh 2x_2 + 4 \cosh x_2 \cosh \frac{\theta}{2} + e^{\theta/2} \cosh \frac{\theta}{2}$$

$$b = 2 \left[a \left(2e^{-\theta/2} \cosh 2x_2 + \cosh x_2 \cosh \frac{\theta}{2} \right) - 4 \left(e^{-\theta/2} \sinh 2x_2 + \sinh x_2 \cosh \frac{\theta}{2} \right)^2 \right]$$

$$e \quad \frac{\gamma}{|J|} = \frac{2}{\theta} \left(5x_2 + (1-s) x_1 \right) \quad \text{II.12}$$

Neste caso, a expressão para a temperatura de Néel, também, é a mesma obtida por Kranendonk e Kasteleijn⁽⁴⁰⁾ para um antiferromagneto de spin 1.

A variação de A e de $\left(\frac{\gamma}{|J|} \right)_m$ com a temperatura $\left(\frac{T}{T_N} \right)$

é apresentada nas figuras 7 e 8.

FIG. 7

$$A \times \frac{T}{T_N}$$

Antiferro-
magneto de
Heisenberg
Isotrôpico
spin 1.

FIG. 8 - $(\frac{\gamma}{|J|})_m \times \frac{T}{T_N}$

antiferromagneto de
Heisenberg isotrôpi-
co, spin 1.

$$b) \chi|J| = \frac{4\theta e^Y (\cosh x_1 + 2e^Y)}{sb^2 e^Y (\cosh x_1 + 2e^Y) + (1-s)c \left(1 + 2e^Y \cosh x_1 \right)^2}$$

II.13

$$\text{onde: } Y = \frac{D}{|J|}$$

$$a = e^{-2(\theta-Y)} \sinh 2x_2 + e^Y \cosh 2\theta \sinh x_2$$

$$b = 2 e^{-2(\theta-Y)} \cosh 2x_2 + 4 e^Y \cosh x_2 \cosh 2\theta + e^{2(\theta+Y)} + 2e^{\theta+Y} \cosh \alpha$$

$$\alpha = \left[(\theta+Y)^{2(\theta-Y)} \cosh 2x_2 + e^Y \cosh 2\theta \cosh x_2 \right] - 4 a^2$$

$$e \frac{Y}{|J|} = \frac{1}{2\theta} \left[s x_2 + (1-s) x_1 \right] \quad \text{II.14}$$

Nas figuras 9 e 10 mostraremos o comportamento do máximo presente na suscetibilidade, para dois valores diferentes de $\frac{D}{|J|}$. Podemos observar que este efeito na suscetibilidade cresce

à medida que a relação entre os parâmetros D e $|J|$ aumenta, sendo maior para um antiferromagneto com anisotropia do tipo cam po cristalino que para um antiferromagneto isotrópico.

FIG. 9 - $\left(\frac{\gamma}{|J|}\right)_m \times \frac{T}{T_N}$,

para um antiferromagneto de Heisenberg anisotrópico, com spin - 1 e

a) $\frac{D}{|J|} = 0.6$,

b) $\frac{D}{|J|} = 1.2$.

FIG. 10 - $A \times \frac{T}{T_N}$ para

a) $\frac{D}{|J|} = 0.6$ e

b) $\frac{D}{|J|} = 1.2$.

Tratamos, neste caso, um antiferromagneto de Heisenberg com spin infinito. A Hamiltoniana para esse modelo é obtida da expressão II.2 e é, essencialmente, a Hamiltoniana de Heisenberg clássica. Os cálculos são apresentados no Apêndice III, onde obtivemos:

$$L(K) = \frac{1}{S-1} \quad - \text{ para a Temperatura de Néel}$$

$$\text{e } \chi(0) = \frac{\beta}{3} \left(\frac{1 + L(a)}{1 + (1-s)L(a)} \right) \quad - \text{ para a suscetibilidade}$$

a campo nulo.

$$\text{Onde: } L(x) \text{ é a função de Langevin, } K = \frac{|J|}{kT_N} \quad \text{e}$$

$$a = - \frac{|J|}{kT} .$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como vimos no Capítulo I, efeitos da ordem de curto alcance aparecem nas curvas da suscetibilidade magnética diferencial (χ) em função do campo externo (H), marcados por um máximo na fase paramagnética, para temperaturas bastante próximas da temperatura de transição AF-P, quando o campo é aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização. Estudamos o comportamento deste máximo em função da temperatura e do campo externo, a partir do conjunto das curvas $\chi \times H$, obtidas em diferentes temperaturas, para os seguintes compostos:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

III.1 - Aparato Experimental

III.1.1 - Campos magnéticos e sistema criogênico

Para a obtenção dos campos magnéticos foi utilizada uma bobina supercondutora que pode atingir campos de até 75 kOe. Suas principais características são:

- campo máximo	- 75 kOe c/ 56 A
- máxima varredura	- 250 Oe/seg c/ 3V
- indutância	- 16.7 H
- homogeneidade do campo	- superior a $10^{-2}\%$ em uma esfera de 1 polegada de diâmetro
- razão campo-corrente	- 1.338 kOe/A na região central

- diâmetro útil da bobina	- 2 polegadas
- fio supercondutor	- liga NbTi estabilizada
- fonte de corrente	- modelo 150-S
- fabricante	- Magnetic Corporation of America

A bobina opera imersa num banho de He^4 líquido mantido por um sistema de dois "dewars" de aço inoxidável. Um outro "dewar" (anti-dewar), de mesmo material, mais interno, dá acesso à região que corresponde ao espaço útil da bobina e, abriga um quarto "dewar", este de vidro, ao qual está adaptado um conjunto de bobinas (primário e secundários) necessários para a medida da suscetibilidade.⁽³⁸⁾ Este conjunto de "dewars" concêntricos constituem o sistema criogênico utilizado para a obtenção das baixas temperaturas e encontra-se esquematizado nas figuras 11, 12.

No "dewar" mais externo é colocado N_2 líquido, o qual permite um pré-resfriamento do sistema e evita um gradiente muito grande de temperatura entre o meio ambiente e o espaço experimental. O segundo "dewar" recebe He^4 líquido e abriga a bobina supercondutora, fazendo seu resfriamento. O anti-dewar é alimentado pelo He^4 do banho da bobina e a passagem é feita através de uma válvula comandada externamente. No interior deste último está o "dewar" de vidro, no qual é inserido uma vareta com a amostra e onde pode ser liquefeito He^4 , He^3 ou Hidrogênio, dependendo da faixa de temperatura que se deseja trabalhar. Neste trabalho, utilizamos He^4 e operamos numa faixa entre 1.2 e 4.2 K.

FIG. 11 - Crisotato e Bobina supercondutora

1. bobina supercondutora
2. respiro
3. saída para a bomba
4. transferência de He^4
5. entrada de He^4 do banho
6. entrada para o dewar de vidro
7. camisas de vácuo

FIG. 12: "dewar" de vidro

1. ligações do primário e aquecedor
2. ligações do secundário
3. válvula de segurança
4. primário (fora e justo ao "dewar" de vidro)
5. secundário superior
6. secundário inferior
7. "dewar" de vidro
8. aquecedor
9. tubo de aço-inox
10. entrada para a amostra

III.1.2 - Medidas de temperatura e de campo

Utilizamos para a medida da temperatura uma resistência de carvão do tipo Allen-Bradley, com $10\ \Omega$ a temperatura ambiente e $40\ \Omega$ a $4.0\ \text{K}$. Esta resistência foi fixada no dewar de vidro junto aos secundários e calibrada entre 1.2 e $4.2\ \text{K}$ contra a pressão de vapor de He^4 , através de um conjunto de manômetros de mercúrio e óleo acoplados ao sistema de medidas. A incerteza na determinação da temperatura não é maior que $0.01\ \text{K}$.

O campo foi obtido a partir da leitura da corrente na bobina, cuja relação campo-corrente é fornecida pelo fabricante.

III.1.3 - Medida da suscetibilidade

Para a medida da suscetibilidade magnética utilizamos uma ponte de mútua indutância, de corrente alternada,⁽³⁹⁾ com uma bobina de modulação (primário) e dois secundários. Os secundários são centrados no primário e o conjunto de bobinas é montado no "dewar" de vidro de tal modo que o campo do primário e o campo induzido nos secundários sejam paralelos ao campo externo gerado pela bobina supercondutora.

O primário é alimentado por uma tensão de frequência e amplitude ajustáveis, onde esta última determina o valor do campo de prova. Os secundários, montados no interior do "dewar" de vidro, são ligados em série com seus enrolamentos em sentidos contrários, de forma que qualquer tensão induzida pelo primário resulta nula nos seus terminais. Para fornecer a tensão de excitação no primário e receber a resposta dos secundários, utilizamos um "lock-in" de duas fases que permite separar ortogonalmente a parte indutiva da parte resistiva do sinal. A parte in

ductiva corresponde à mútua indutância do conjunto primário-secundário.

A introdução de uma amostra no centro de um dos secundários provoca uma variação na mútua indutância do sistema e o aparecimento de uma tensão nos terminais dos secundários. Esta tensão é proporcional à suscetibilidade da amostra.

A ponte de indutância é acoplada a um registrador XY e pode ser calibrada a partir das medidas de uma amostra padrão, de suscetibilidade conhecida. Como, neste trabalho, estamos interessados em variações relativas da suscetibilidade nossas medidas são apresentadas em unidades arbitrárias e correspondem à diferença entre o sinal da amostra e do sistema vazio.

III.2 - Preparação e orientação das amostras

Os monocristais dos cinco sais antiferromagnéticos que estudamos neste trabalho, foram obtidos através da evaporação lenta de uma solução concentrada do sal correspondente, mantida à temperatura constante. A orientação dos mesmos foi feita visualmente, tomando por base as direções dos eixos magnéticos (em relação a sua forma macroscópica) citados na literatura.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Os sais de Cloreto foram crescidos num banho de temperatura controlável, fixada em 38°C , a partir da solução aquosa do sal $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific Co.), de alto índice de pureza. Os sais de Brometo foram crescidos nas mesmas condições de temperatura, sendo que a solução foi obtida da reação do Carbonato de Cobalto (Carlo Erba do Brasil S.A.) com ácido bromídrico (Baker Chemical Co.).

$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Os cristais desta sal são obtidos a partir do seu crescimento numa solução aquosa de Cloreto de Níquel hexahidratado, que é disponível comercialmente (Baker Analysed Reagent). A forma tetrahidratada do Cloreto de Níquel se forma numa faixa de temperatura que vai de 40 a 70°C. Os cristais foram obtidos num banho mantido a 50°C.

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Os cristais de cloreto foram crescidos à temperatura ambiente e o sal foi obtido comercialmente (Baker Analysed Reagent). As amostras do sal de Brometo foram crescidas de modo análogo e o sal foi obtido a partir da reação de MnCO_3 de alta pureza (Carlo Erba do Brasil S.A.) com ácido bromídrico.

Estes cristais crescem numa forma macroscópica bastante complexa, apresentando inúmeras faces. Os eixos cristalinos $\underline{a'}$, $\underline{b}$ e $\underline{c}$ ($\underline{a'} \perp \underline{b}$, $\underline{c}$) foram identificados a partir da morfologia do cristal apresentada por Groth.⁽³⁴⁾

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os dados experimentais obtidos para os cinco compostos: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Todas as medidas foram efetuadas em monocristais, com o campo de prova do primário e o campo magnético externo aplicados paralelamente ao eixo de fácil magnetização.

O valor do campo de prova e sua frequência de oscilação foram escolhidos de forma a obtermos o menor ruído, devido ao sistema de medidas, que possibilitasse a visualização do fenômeno em estudo. Neste caso, a frequência de oscilação foi fixada em 1550 c.p.s. e o campo de prova utilizado foi inferior a 10 Oe, para os compostos de Manganês, e da ordem de 20 Oe, para os outros materiais.

As curvas experimentais da suscetibilidade em função do campo magnético, apresentadas para cada material, foram obtidas a partir da diferença entre o sinal da amostra e do sistema vazio; eliminando, dessa forma, qualquer dependência do sistema de medidas com o campo externo.

As medidas da suscetibilidade magnética (χ) em função do campo externo (H), para o Cloreto de cobalto tetrahidratado, foram obtidas para diferentes temperaturas entre 2.2 e 4.2 K.

Duas curvas experimentais típicas de χ contra H, para $T = 3.35 \text{ K}$ e $T = 2.57 \text{ K}$, são apresentadas na figura 14, onde se vê o sinal da amostra e a dependência do sistema vazio com o campo externo.

FIG. 14 -

Curvas típicas de $\chi \times H$.
O fator multiplicativo indica a ampliação da ordenada no detalhe.

A figura 15 mostra algumas curvas de χ contra H , a temperatura constante, obtidas para este composto. Podemos notar que, para temperaturas acima da temperatura de Néel, a suscetibilidade em função da campo, inicialmente aumenta de valor para em seguida decrescer monotonicamente. Isto é, a suscetibilidade do

FIG. 15

$\chi \times H$ em sete temperaturas diferentes entre 4.15 K e 2.20 K. Todas as curvas estão na mesma escala.

sistema apresenta um máximo arredondado, quando este se encontra na fase paramagnética. Este aumento na suscetibilidade começa a aparecer próximo de 4.2 K, se tornando cada vez mais nítido à medida que baixamos a temperatura.

Conforme nos aproximamos de T_N , o máximo se desloca para campos mais altos à medida que sua altura vai se pronunciando. Para temperaturas abaixo de T_N , o máximo na suscetibilidade persiste, aparecendo depois do pico correspondente à transição antiferromagnética.

As figuras 16 e 17 mostram como este máximo varia em altura e em valor de campo, dentro da faixa de temperatura estudada. Para este estudo, tomamos:

$$A = \frac{\chi(m) - \chi(0)}{\chi(0)}$$

como o valor da altura do máximo, onde: $\chi(m)$ é o maior valor da suscetibilidade paramagnética apresentado pelo sistema e $\chi(0)$ é o valor a campo nulo, e denominamos de H_m o valor do campo no qual $\chi(m)$ ocorre. As barras verticais presentes nos gráficos de A e de H_m em função da temperatura, indicam o erro associado a essas grandezas devido à imprecisão que temos na leitura da medida da suscetibilidade. Como para temperaturas abaixo de T_N , $\chi(0)$ corresponde ao valor da suscetibilidade do sistema quando este se encontra na fase antiferromagnética, estimamos, neste caso, um valor para $\chi(0)$ entre os valores apresentados pela suscetibilidade a campo nulo e logo após a transição e associamos um erro para A que leva em conta esta estimativa.

Podemos observar que tanto A como H_m aumenta à medida que a temperatura diminui atingindo respectivamente, valores da ordem de 50×10^{-2} e 20 kOe para a temperatura de Néel.

FIG. 16
A x T

FIG. 17
 $H_m \times T$

As medidas da suscetibilidade em função do campo, para o Brometo de Cobalto hexahidratado, foram efetuadas para diferentes temperaturas entre 2.8 e 4.2 K.

Para temperaturas acima da temperatura de Néel, figuras 18 e 19, a suscetibilidade apresenta o mesmo comportamento observado para o Cloreto de Cobalto hexahidratado. Isto é, apresenta um máximo arredondado que cresce em magnitude e em valor de campo à medida que a temperatura diminui.

FIG. 18 - curvas experimentais típicas de $X \times H$.

FIG. 19 - Curvas de $\chi \times H$, para diferentes temperaturas entre 4.12 K e 3.31 K. Todas as curvas estão na mesma escala.

A figura 20 mostra as curvas obtidas para temperaturas abaixo de T_N . O pico que aparece nas curvas a $T = 3.04$ K e $T = 2.86$ K corresponde à transição antiferroparamagnética. Para a curva a $T = 2.80$ K, estão presente dois picos, sendo que o primeiro indica a transição do sistema para a fase "spin-flop" (SF) e o segundo, a transição SF-P. As três curvas, também, apresentam um máximo na suscetibilidade correspondente à fase paramagnética.

Considerando, novamente, o valor da altura do máximo (A) e o campo em que este ocorre (H_m), podemos observar nas figuras 21 e 22 a dependência deste máximo com a temperatura. A dependência é a mesma observada para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com as seguintes diferenças:

FIG. 20 - Curvas de $\chi \times H$, para $T < T_N$

. o aumento no valor da suscetibilidade em função do campo começa a aparecer em temperaturas mais elevadas.

. os valores de H_m , próximos de T_N , são maiores e sua dependência com a temperatura é mais acentuada.

. o efeito aparece menos pronunciado, com valores de A cerca de 50% menores.

FIG. 21 - $A \times T$ - $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

FIG. 22 - $H_m \times T$ - $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Algumas curvas experimentais de χ contra H , obtidas para o Cloreto de Níquel tetrahidratado, entre 2.7 K e 4.2 K , são apresentadas na figura 23.

FIG. 23 -
Curvas de $\chi \times H$,
para diferentes
temperaturas en
tre 2.72 K e
4.13 K.

Podemos notar que a suscetibilidade paramagnética deste material, também apresenta um máximo arredondado para temperaturas próximas da temperatura de Néel e que este cresce em altura e em valor de campo conforme baixamos a temperatura. Porém, em relação aos compostos de Cobalto, o efeito é menos pronunciado, ocorrendo a campos mais elevados.

A dependência da altura do máximo (A) e de H_m , com a temperatura, é apresentada nas figuras 24 e 25. Para este material, o máximo começa a aparecer a temperaturas acima de 4.2 K e apresenta um valor para A, quando $T = T_N$, bem menor que os obtidos para os compostos de Cobalto.

FIG. 24 - $A \times T$ - $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FIG. 25 - $H_m \times T$ - $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -

As medidas da suscetibilidade em função do campo, a temperatura constante, para o Cloreto e o Brometo de Manganês tetra hidratados, foram efetuadas, respectivamente, entre 1.5 e 1.8 K e entre 2.0 e 2.4 K.

A figura 26 mostra algumas curvas de χ contra H obtidas para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e na figura 27, apresentamos as curvas obtidas para o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

FIG. 26 -

Curvas de $\chi \times H$, para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entre 2.33 K e 2.11 K.

FIG. 27 - Curvas de $\chi \times T$,
para
 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
entre 1.77 K
e 1.59 K.

Podemos notar que:

- como nos materiais de Cobalto e Níquel, a suscetibilidade apresenta um máximo arredondado para temperaturas acima, mas bem próximas, da temperatura de Néel.

- abaixo de T_N , este efeito persiste, ocorrendo após o pico correspondente à transição AF-P.

- para o Cloreto de Manganês tetra hidratado o máximo começa a aparecer próximo de 1.8 K, enquanto no Brometo, isto ocorre próximo de 2.6 K.

Em relação a temperatura de Néel destes materiais, este efeito começa a aparecer antes no Brometo ($T \sim 1.12 T_N$) que no Cloreto ($T \sim 1.09 T_N$).

. estes dois compostos apresentam um efeito bem menor, comparado com os outros materiais estudados, e a ocorrência do mesmo a campos bem mais baixos.

A partir das figuras 28 e 29, podemos observar que estes dois materiais apresentam, aproximadamente, a mesma dependência e os mesmos valores para A. O comportamento de Hm em função da temperatura é mostrado nas figuras 30 e 31, onde vemos que, para $T = T_N$, o máximo ocorre a 6.2 kOe para o Brometo e, a 4.6 kOe para o Cloreto.

Nos compostos de Manganês, foi possível observar a presença do máximo, para frequências de oscilação do campo de prova de até 25 c.p.s.. As medidas foram efetuadas em diferentes temperaturas e os dados obtidos indicam que, para uma determinada temperatura, tanto a altura do máximo como o campo em que este ocorre, não apresentam dependência com a frequência, dentro do erro experimental.

FIG: 28 - $A \times T$,
para $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FIG. 30 - $H_m \times T$,
para o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FIG. 29 - $A \times T$

para o $\text{HnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FIG. 31 - $H_m \times T$

para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS TEÓRICOS

A presença sistemática de um máximo nas curvas de χ contra H , em sistemas antiferromagnetos, para temperaturas próximas da temperatura de transição AF-P, constitui uma propriedade da fase paramagnética, atribuída a uma manifestação da ordem de curto alcance, ainda presente nesta fase. Neste Capítulo, discutimos o comportamento deste máximo observado nos cinco materiais em estudo e, comparamos com os resultados obtidos a partir do tratamento teórico na ACMP.

Um comportamento comum aos cinco materiais é que, conforme aumentamos a temperatura, este máximo decresce em altura e em campo até desaparecer, apresentando uma dependência exponencial do valor da altura do máximo $\left[A = \frac{\chi(m) - \chi(0)}{\chi(0)} \right]$ com

a temperatura. Este comportamento é, também, observado nos resultados teóricos, apresentados no Capítulo II.

Quando tratamos, na ACMP, antiferromagnetos de Heisenberg isotrópicos tridimensionais, observamos que o valor da altura do máximo (A), assim como, a temperatura (T_c) na qual este máximo desaparece, depende do spin do sistema magnético. Isto é, para materiais isotrópicos, rede cúbica simples, mesma dimensionalidade, os valores obtidos para A diminuem conforme aumentamos o valor do spin (tabela I), sendo que, para spin infinito, o máximo na suscetibilidade paramagnética, não é observado.

spin	A para $T = T_N$	T_C/T_N	$\left(\frac{\gamma}{ J }\right)_m$ para $T = T_N$
$1/2$	11.4×10^{-2}	1.56	3.50
1	32.7×10^{-4}	1.11	2.98

A diminuição dos valores de A e de T_C/T_N com o aumento do spin, pode ser observado experimentalmente a partir dos dados obtidos para os compostos de Cobalto (spin $1/2$), Níquel (spin 1) e Manganês (spin $5/2$), apresentados no capítulo IV, figuras 16, 21, 24, 28 e 29. Apesar destes materiais não diferirem somente no valor do spin, compreendendo diferentes tipos de anisotropias, vemos que nos compostos de spin $1/2$ - $A \sim 40 \times 10^{-2}$, para $T = T_N$ e $T_C/T_N \sim 1.80$ - o efeito é maior, enquanto que, para os compostos de spin $5/2$, os valores de A e T_C/T_N são bem menores - $A \sim 9 \times 10^{-2}$ para $T = T_N$, e $T_C/T_N \sim 1.1$.

No tratamento desenvolvido no Apêndice I, para dois materiais isotrópicos de spin $1/2$ - um antiferromagneto de Heisenberg tridimensional e um antiferromagneto XY bidimensional - obtivemos, respectivamente, 11.4×10^{-2} e 3.75×10^{-1} para A quando $T = T_N$ e 1.56 e 2.20 para T_C/T_N . Estes resultados mostram um aumento do efeito quando diminuimos a dimensionalidade do sistema magnético. Observamos, também, em nossos cálcu

los teóricos que a suscetibilidade apresente um máximo a campo nulo. A razão entre a temperatura (T_m) na qual este valor máximo ocorre e T_N é igual a 1.36 no modelo XY e 1.14 no modelo de Heisenberg. Este efeito, também, é uma manifestação da ordem de curto alcance, apresentando-se maior no caso bidimensional.

Outro resultado obtido do tratamento teórico é a dependência do valor do campo onde o máximo ocorre (H_m) com o spin e com o parâmetro de "exchange", J . Para mesmos valores de $s|J|$, onde s é o número de primeiros vizinhos, temos que, conforme o spin aumenta os valores de H_m são menores (tabela I). Os dados experimentais dos compostos de Cobalto e Manganês indicam essa dependência, porém, o $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ apresenta valores de H_m maiores que os compostos de Cobalto. Isto pode ser entendido se consideramos que estes últimos materiais se comportam como um antiferromagneto XY (quadrático) bidimensional, o que é evidenciado por medidas experimentais (6, 14, 15) e discutido por Haseda⁽²⁰⁾, Metselaar⁽²¹⁾ e Kopinga⁽⁶⁾. Os resultados obtidos para a temperatura de transição, com valores de J e g dados na seção I.2.1, são: 2.28K para o Cloreto e 2.72K para o Brometo. Estes valores estão mais próximo dos obtidos experimentalmente do que os apresentados para um antiferromagneto de Heisenberg (expressão II.5). Comparando os valores de H_m , obtidos para os dois modelos, figura 6, vemos que para um antiferromagneto XY o máximo ocorre a campos mais baixos apesar do efeito ser maior, explicando melhor os dados experimentais dos dois compostos de Cobalto.

As figuras 32 e 33 comparam as dependências de A e de H_m com a temperatura, obtidas experimentalmente e a partir da ACMP com $d = 2$ (modelo XY isotrópico), para os dois compostos de Cobalto. Podemos observar que os valores do campo, onde o máximo ocorre, são maiores para o Brometo que para o Clo-

reto. Esta diferença pode ser explicada teoricamente, pela dependência de H_m com o valor do parâmetro J ; o que não ocorre com A . Entretanto, observamos experimentalmente, valores menores de A para o Brometo. Se consideramos que o máximo varia em magnitude conforme nos afastamos do eixo de fácil magnetização, este resultado pode ser entendido, se admitimos que as medidas para o Brometo foram efetuadas com o campo externo formando um pequeno ângulo com o eixo de fácil magnetização.

Podemos observar que os valores de A obtidos experimentalmente para o $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ (figuras 24 e 25) são duas ordens de grandeza maiores que os resultados obtidos teoricamente para um antiferromagneto de Heisenberg isotrópico tridimensional com spin 1 (figuras 7 e 8). Numa tentativa de explicar estes valores tão altos, efetuamos os cálculos, apresentados no Apêndice II.b, para um antiferromagneto com anisotropia uniaxial devido ao campo cristalino. Este tipo de anisotropia é observada no $NiCl_2 \cdot 4H_2O$.⁽³²⁾ Os resultados (figuras 9 e 10) mostram uma dependência do máximo com a anisotropia, apresentando um efeito maior, e a campos mais altos, conforme a anisotropia aumenta. Entretanto, os valores de A e de H_m obtidos, para $\frac{D}{|J|} = 1.2$ ainda são muito menores que os valores obtidos experimentalmente.

FIG. 32 b)

$H_m \times T$ para $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

FIG. 33 a) - $A \times \frac{T}{T_N}$ para o

FIG. 33 b) - $A \propto \frac{T}{T_N}$ para

o $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos o comportamento do máximo presente nas curvas da suscetibilidade em função do campo externo, para temperaturas próximas da temperatura de transição AF-P, nos seguintes materiais antiferromagnéticos: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Este máximo é uma propriedade da fase paramagnética, atribuído a uma manifestação da ordem de curto alcance (correlação entre spins vizinhos), ainda presente nesta fase.

Enumeramos, a seguir as principais características obtidas do estudo teórico:

- para um mesmo material, à medida que a temperatura é aumentada, este máximo decresce em altura e em campo, até desaparecer completamente

- evidenciamos que, conforme o valor do spin aumenta, o efeito diminui, tanto em magnitude como em valor do campo no qual ocorre, tendendo a um total desaparecimento, no caso limite, de spin infinito.

- notamos, também, uma dependência do campo onde o máximo ocorre com o parâmetro de "exchange", o que não acontece com a sua magnitude.

- verificamos que, uma diminuição na dimensionalidade do sistema magnético, acarreta um aumento do efeito porém, uma ocorrência deste a campos mais baixos.

- particularmente, observamos que este efeito é maior em sistemas com anisotropia devido ao campo cristalino

que em sistemas isotrópicos e que quanto maior a anisotropia maior o efeito observado.

A partir dos dados experimentais podemos observar que:

- para um mesmo material, o máximo decresce em altura e em campo, à medida que aumentamos a temperatura.

- os valores da altura do máximo e de T_c/T_N indicam uma diminuição deste efeito conforme o spin aumenta.

- os dados dos compostos de Cobalto são melhor explicados por um modelo XY (quadrático) bidimensional que por um modelo de Heisenberg isotrópico tridimensional.

- estes dados, também, indicam uma dependência do campo onde o máximo ocorre com o parâmetro de "exchange" e uma dependência da altura com a direção do campo externo aplicado.

APÊNDICE 1

Neste apêndice são obtidas as expressões da temperatura de Néel e da suscetibilidade em função do campo, na fase paramagnética, para um antiferromagneto de spin $1/2$. O tratamento é feito na ACMP para dois modelos distintos. Na secção a) apresentamos os cálculos para um antiferromagneto de Heisenberg isotrópico tridimensional, onde explicitamos o procedimento utilizado em todos os cálculos teóricos. Na secção b) tratamos o caso de um antiferromagneto XY isotrópico bidimensional.

a)

A Hamiltoniana modelo para um antiferromagneto de Heisenberg isotrópico com o campo magnético externo aplicado na direção do eixo z , é dada por:

$$H = - \sum_{i \neq j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \gamma S_{iz} \quad (1)$$

onde $\gamma = \mu_B g H$, sendo μ_B o momento magnético de Bohr e g o fator de Landê.

No caso de um antiferromagneto ($J < 0$) dividimos a rede em duas subredes A e B e construímos uma matriz densidade, ρ_0 , contendo spins isolados e em pares. Escrevemos uma Hamiltoniana de prova (H_0) da seguinte forma:

$$H_0 = H_{of} + H_{op} \quad (2)$$

onde:
$$H_{of} = - \sum_A h_1^A S_z^A - \sum_B h_1^B S_z^B$$

e
$$H_{op} = \sum_{\text{pares}} \left[-J \vec{S}^A \cdot \vec{S}^B - h_2^A S_z^A - h_2^B S_z^B \right]$$

Os índices A e B indicam que as somas são sobre os spins das subredes A e B respectivamente. H_{of} é a Hamiltoniana para os spins isolados e as somas são só sobre estes spins. H_{op} é a Hamiltoniana para os pares onde a interação é somente entre spins de diferentes subredes. h_1^A e h_1^B são parâmetros (campo molecular) e estão relacionados com os spins isolados das subredes A e B respectivamente. Enquanto que, h_2^A e h_2^B estão relacionados com os spins que pertencem a um par. Estes quatro parâmetros são determinados pelas seguintes condições:

1) $\langle S_z^A \rangle = \text{Tr } \rho_0 S_z^A = R^A$ e $\langle S_z^B \rangle = \text{Tr } \rho_0 S_z^B = R^B$

onde R^A e R^B são os mesmos se o spin é isolado ou pertence a um par.

2) o valor de $\Phi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$ deve ser minimizado, onde F_0 é a energia livre associada à Hamiltoniana de prova.

Se N é o número total de spins então n_1 (número de spins isolados) e n_2 (número de pares) estão relacionados por: $N = n_1 + 2n_2$.

Podemos, então, escrever a seguinte expressão para a energia livre associada a H_0

$$F_0 = - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr } \rho_0 = - \frac{n_1}{2\beta} \ln z_1^A - \frac{n_1}{2\beta} \ln z_1^B - \frac{n_2}{\beta} \ln z_2 \quad (3)$$

onde: $\beta = \frac{1}{k_B T}$

z_1^A e z_1^B - função de partição para um spin isolado da subrede A e B, respectivamente

z_2 - função de partição para um par de spins.

No caso de $S = 1/2$ obtemos:

$$z_1^A = 2 \cosh \frac{\beta h_1^A}{2} \quad (4)$$

$$z_1^B = 2 \cosh \frac{\beta h_1^B}{2} \quad (5)$$

$$e \quad z_2 = 2 e^{-\theta/2} \cosh \frac{\beta}{2} (h_2^A + h_2^B) + 2 e^{+\theta/2} \cosh \beta M \quad (6)$$

com $\theta = \frac{|J|}{2k_B T}$ e $M = \frac{1}{2} \left[(-|J|)^2 + (h_2^A + h_2^B)^2 \right]^{1/2}$

Calculando $\langle H - H_0 \rangle_0$, podemos escrever Φ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Phi \equiv F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 = F_0 - J \frac{Ns}{2} R^A R^B - \frac{N}{2} \gamma R^A - \frac{N}{2} \gamma R^B \\ + \frac{n_1}{2} h_1^A R^A + \frac{n_1}{2} h_1^B R^B + n_2 h_2^A R^A \\ + n_2 h_2^B R^B + J n_2 R^A R^B \end{aligned} \quad (7)$$

onde s é o número de primeiros vizinhos.

Escolhemos n_2 de maneira a obter a melhor aproximação para a energia livre verdadeira. Para isso, comparamos os primeiros termos das expansões em séries a altas temperaturas da energia livre verdadeira (F) e de Φ , onde, para uma rede quadrada, temos:

$$-\beta F = N \left[\ln 2 + \frac{s}{2} \frac{(\beta J)^2}{2!} + 20 \frac{(\beta J)^4}{4!} + \dots \right]$$

que é comparada com $-\beta \Phi = N \ln 2 + n_2 \frac{(\beta J)^2}{2!} + \dots$

Assim, no limite a altas temperaturas, temos $n_2 = \frac{Ns}{2}$. substituindo este valor em (7) e minimizando Φ com respeito à magnetização das subredes, obtemos as seguintes relações:

$$(1 - s) h_1^A + s h_2^A = \gamma \quad (8)$$

$$(1 - s) h_1^B + s h_2^B = \gamma \quad (9)$$

Sendo que a magnetização das subredes é dada por:

$$R^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_1^A} \ln Z_1^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_2^A} \ln Z_2 \quad (10)$$

ou

$$\tanh \frac{\beta h_1^A}{2} = \frac{\sinh \frac{\beta}{2} (h_2^A + h_2^B) + 2 (h_2^A - h_2^B) M^{-1} e^\theta \sinh \beta M}{\cosh \frac{\beta}{2} (h_2^A + h_2^B) + e^\theta \cosh \beta M} \quad (11)$$

A partir de (8) e (11) podemos obter uma expressão para a temperatura de Néel, impondo as condições:

a) $h_1^A = -h_1^B = h_1$ e $h_2^A = -h_2^B = h_2$, isto é, que o sistema se encontra na fase antiferromagnética

b) campo externo nulo.

Isto nos dá

$$\frac{s}{4} K \left(1 + 3e^{-K} \right) = (s - 1) \left(1 - e^{-K} \right) \quad (12)$$

onde $K = \frac{|J|}{k_B T_N}$

Esta expressão é a mesma que Kranendonk e Kasteleijn⁽⁴⁰⁾ obtiveram para os antiferromagnetos, usando a aproximação da constante de acoplamento. Considerando o número de primeiros vizinhos igual a seis, obtemos $\frac{|J|}{k_B T_N} = 0.98$.

A suscetibilidade paralela em função do campo externo Y , para $T > T_N$, pode ser obtida das expressões (8) e (11) quando derivadas em relação a γ . Para esta faixa de temperatura o sistema se encontra na fase paramagnética portanto: $h_1^A = h_1^B = h_1$ e $h_2^A = h_2^B = h_2$.

$$\chi |J| = \frac{\partial R^A}{\partial H} = \frac{\theta \operatorname{sech}^2 x_1 \left[\cosh x_2 (\cosh x_2 + e^\theta \cosh \theta) - \sinh^2 x_2 \right]}{(1-s) \left[\cosh x_2 (\cosh x_2 + e^\theta \cosh \theta) - \sinh^2 x_2 \right] + \frac{s}{2} \operatorname{sech}^2 x_1 \left[\cosh x_2 + e^\theta \cosh \theta \right]^2} \quad (12)$$

onde: $x_1 = \frac{\beta h_1}{2}$ e $x_2 = \beta h_2$ estão relacionados entre si pela expressão (11) e com o campo externo por

$$\frac{\gamma}{|J|} = \frac{1}{2\theta} \left[2(1-s)x_1 + sx_2 \right] \quad (13)$$

As figuras 4,5 e 6 , apresentadas no Capítulo II , mostram os resultados obtidos a partir das expressões acima, para uma rede cúbica simples ($s=6$).

b)

Para um antiferromagneto XY isotrópico bidimensional, a Hamiltoniana modelo é dada pela expressão (14), onde consideramos o campo externo ao longo da direção x.

$$H = \sum_{i \neq j} -J(S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) - \sum_i \gamma S_{ix} \quad (14)$$

Tomando, a seguinte Hamiltoniana de prova:

$$H_0 = H_{of} + H_{op}$$

com

$$H_{of} = - \sum_A (h_{1x}^A S_x^A + h_{1y}^A S_y^A) - \sum_B (h_{1x}^B S_x^B + h_{1y}^B S_y^B)$$

$$e \quad H_{op} = \sum_{\text{pares}} \left[-J(S_x^A S_x^B + S_y^A S_y^B) - h_{2x}^A S_x^A - h_{2y}^A S_y^A \right. \\ \left. - h_{2x}^B S_y^B - h_{2y}^B S_y^B \right]$$

efetuamos os cálculos, seguindo o mesmo procedimento apresentado na secção anterior, onde agora, para a determinação dos parâmetros (campo molecular) temos três condições, sendo duas delas com respeito à magnetização das subredes nas direções x e y .

Neste caso, as funções de partição são dadas abaixo, sendo que, para acharmos os autovalores correspondentes a um par de spin, usamos a teoria de perturbação até segunda ordem.

$$z_1^A = 2 \cosh \frac{\beta}{2} \left[(h_{1x}^A)^2 + (h_{1y}^A)^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$z_1 = 2 \cosh \frac{\beta}{2} \left[(h_{1x})^2 + (h_{1y})^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} e \quad z_2 = & 2 e^{\frac{\beta}{|J|} (h_{2x}^A h_{2x}^B + h_{2y}^A h_{2y}^B)} \\ & + e^{-\theta} e^{-\frac{\beta}{2|J|} \left[(h_{2x}^A + h_{2x}^B)^2 + (h_{2y}^A + h_{2y}^B)^2 \right]} \\ & + e^{\theta} e^{\frac{\beta}{2|J|} \left[(h_{2x}^A - h_{2x}^B)^2 + (h_{2y}^A - h_{2y}^B)^2 \right]} \end{aligned} \quad (17)$$

No cálculo de $\Phi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$, encontramos:

$$\begin{aligned} \Phi = & F_0 - J \frac{Ns}{2} (R_x^A R_x^B + R_y^A R_y^B) - \frac{N}{2} \gamma (R_x^A + R_x^B) + h_{1x}^A \frac{n_1}{2} R_x^A \\ & + h_{1x}^B \frac{n_1}{2} R_x^B + h_{1y}^A \frac{n_1}{2} R_y^A + h_{1y}^B \frac{n_1}{2} R_y^B \\ & + J n_2 (R_x^A R_x^B + R_y^A R_y^B) + h_{2x}^A n_2 R_x^A + h_{2x}^B n_2 R_x^B + h_{2y}^A n_2 R_y^A + h_{2y}^B n_2 R_y^B \end{aligned} \quad (18)$$

Minimizando Φ com relação à magnetização das subredes A e B, nas direções x e y, e escolhendo $n_2 = \frac{Ns}{2}$, por comparação entre os primeiros termos da expansão a altas temperaturas de Φ e da expansão exata, obtemos:

$$(1-s)h_{1x}^A + s h_{2x}^A = \gamma \quad (19)$$

que é a mesma para a subrede B e para a direção y. O mesmo acontece para as expressões da magnetização, onde todas têm a forma

$$R_x^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_{1x}^A} \ln Z_1^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_{2x}^A} \ln Z_2 \quad (20)$$

Usando a expressão (20), para R_y^A , com as seguintes condições:

$$h_{1x}^A = h_{1x}^B = h_{1x}$$

$$h_{2x}^A = h_{2x}^B = h_{2x}$$

e
$$h_{1y}^A = -h_{1y}^B = h_{1y}$$

$$h_{2y}^A = -h_{2y}^B = h_{2y}$$

as quais indicam que o sistema se encontra na fase spin-flop, e, impondo que o campo externo é nulo, podemos determinar a temperatura para a qual, os parâmetros acima vão a zero, isto é, quando a ordem de longo alcance vai a zero e o sistema sofre uma transição para a fase paramagnética. Esta temperatura é a T_N e é dada por:

$$s \frac{K}{2} \left(2 + e^{-K/2} + e^{K/2} \right) = 4(s-1) \left(e^{K/2} - 1 \right) \quad (21)$$

com $K = \frac{|J|}{k_B T_N}$.

Considerando o número de primeiros vizinhos igual a quatro (antiferromagneto bidimensional, rede quadrada), achamos:

$$\frac{|J|}{2k_B T_N} = 0.90$$

A suscetibilidade em função do campo, para temperaturas acima de T_N , foi calculada a partir das expressões (19) e (20) e das suas respectivas derivadas em relação ao campo externo. Neste cálculo, consideramos os parâmetros das duas subredes iguais, para a direção x e assumimos o valor zero, para a direção y , caracterizando, assim, a fase paramagnética. Z_2 foi calculado exatamente, só que agora, usamos a consideração acima. Assim, obtivemos:

$$\chi |J| = \frac{\theta b \operatorname{sech}^2 x_1}{2(1-s)b + s \alpha^2 a^2 e^{\theta/2} \operatorname{sech}^2 x_1} \quad (22)$$

onde: $\alpha = \frac{1}{2} \left(\theta^2 + (2x_2)^2 \right)^{1/2}$

$$a = 1 + e^{\theta} + 2e^{-\theta/2} \cosh \alpha$$

$$b = 2(\alpha a - \frac{1}{\alpha} x_2^2 a - 2x_2^2 e^{-\theta/2} \sinh \alpha) \sinh \alpha$$

$$+ 2x_2^2 a \cosh \alpha$$

e x_1 e x_2 estão relacionados com γ da mesma forma que na secção a) - expressão (13) - e entre si por:

$$\tanh x_1 = \frac{2x_2 e^{-\theta/2} \operatorname{sen} \alpha}{\alpha a} \quad (23)$$

Nas figuras 5 e 6, do Capítulo II, comparamos o comportamento do máximo, apresentado nas curvas de $\chi|J| \times \frac{\gamma}{|J|}$, em função de $\frac{T}{T_N}$, obtido para os dois casos tratados neste Apêndice.

APÊNDICE II

Apresentamos, neste apêndice, os cálculos efetuados para a obtenção de T_N e $\chi \times \chi$ (fase paramagnética) para um antiferromagneto de Heisenberg com $S=1$.

a)

Primeiramente tratamos o caso de um material isotrópico, onde a Hamiltoniana modelo e a Hamiltoniana de prova são as mesmas utilizadas no estudo de um antiferromagneto isotrópico com $S=1/2$. Tanto o procedimento, como todas as etapas e considerações efetuadas na secção a) do Apêndice I, se mantêm neste caso. Porém, as funções de partição são calculadas para um antiferromagneto de spin igual a um e suas expressões são dados abaixo:

$$Z_1^A = 1 + 2 \cosh \beta h_1^A \quad (24)$$

$$Z_1^B = 1 + 2 \cosh \beta h_1^B \quad (25)$$

$$e \quad Z_2 = 2 e^{-2\theta} \cosh \beta (h_2^A + h_2^B) + 4 \cosh \frac{\beta}{2} (h_2^A + h_2^B) \cosh \beta N$$

$$e^{-\beta(S_1+S_2)} \frac{4}{3} \theta + 2 e^{\frac{\beta}{2}(S_1+S_2)} \frac{4}{3} \theta$$

$$\cdot \cosh \frac{\beta i \sqrt{3}}{2} (S_1 - S_2) \quad (26)$$

onde:
$$N = \frac{1}{2} \left[(-2|J|)^2 + (h_2^B - h_2^A)^2 \right]^{1/2}$$

$$s_1 = \left[+ \frac{10}{27} |J|^3 - \frac{1}{3} |J| (h_2^B - h_2^A)^2 + M \right]^{1/3}$$

$$s_2 = \left[+ \frac{10}{27} |J|^3 - \frac{1}{3} |J| (h_2^B - h_2^A)^2 - M \right]^{1/3}$$

e
$$M^2 = \frac{1}{27} \left[-9|J|^6 - 23|J|^4 (h_2^B - h_2^A)^2 - 4|J|^2 (h_2^B - h_2^A)^4 - (h_2^B - h_2^A)^6 \right]$$

Utilizando estes valores para as funções de partição obtivemos:

1) para $K = \frac{|J|}{k_B T_N}$

$$2sK \left(1 + 5e^{-3K} + 3e^{-K} \right) = (s-1) \left(8 - 5e^{-3K} - 3e^{-K} \right)$$

(27)

Esta expressão, também, coincide com o resultado obtido pela aproximação da constante de acoplamento⁽⁴⁰⁾. Tomando o número de primeiros vizinhos (s) igual a seis, achamos $K = 0.32$

2) para $\chi \times \gamma$, na fase paramagnética

$$\chi|J| = \frac{4\theta b (\cosh x_1 + 2)}{b(1-s) \left[1 + 2 \cosh x_1 \right]^2 + 2sa^2 (\cosh x_1 + 2)} \quad (28)$$

onde: $a = 2 e^{-2\theta} \cosh 2x_2 + 4 \cosh x_2 \cosh 2\theta + e^{4\theta} + 2 \cosh 2\theta$

$$b = 2 \left[a \left(2e^{-2\theta} \cosh 2x_2 + \cosh x_2 \cosh 2\theta \right) - 4 \left(e^{-2\theta} \sinh 2x_2 + \sinh x_2 \cosh 2\theta \right)^2 \right]$$

e $x_1 = \beta h_1$ e $x_2 = \beta h_2$ são os parâmetros, relacionados entre si por

$$\cosh x_1 = \frac{4y + \sqrt{64 - 48y}}{8(1+y)}$$

com $y^{1/2} = \frac{2 e^{-2\theta} \sinh 2x_2 + 2 \sinh x_2 \cosh 2\theta}{a}$

e com o campo externo através de:

$$\frac{\gamma}{|J|} = \frac{1}{2\theta} \left[s x_2 + (1-s) x_1 \right] \quad (29)$$

As figuras 7 e 8, do Capítulo II, mostram o comportamento do máximo, obtido nas curvas de $\chi|J| \times \frac{\gamma}{|J|}$, em função de $\frac{T}{T_N}$, para este caso.

b)

Neste caso estudamos um antiferromagneto com anisotropia uniaxial devido ao campo cristalino.

Partimos da Hamiltoniana para o modelo dada por:

$$H = - \sum_{i \neq j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \left(D(S_{iz})^2 - \gamma S_{iz} \right) \quad (30)$$

e construímos a seguinte Hamiltoniana de prova

$$H = H_{of} + H_{op}$$

$$\text{onde } H_{of} = - \sum_A \left(h_1^A S_{iz}^A + D(S_{iz}^A)^2 \right) - \sum_B \left(h_1^B S_{iz}^B + D(S_{iz}^B)^2 \right)$$

$$\text{e } H_{op} = \sum_{\text{pares}} \left[- J \vec{S}^A \cdot \vec{S}^B - h_2^A S_z^A - h_2^B S_z^B - D \left((S_z^A)^2 + (S_z^B)^2 \right) \right]$$

A energia livre associada à Hamiltoniana de prova é dada, da mesma forma que nos casos anteriores, por

$$F_0 = - \frac{1}{\beta} \ln \text{Tr } \rho_0 = - \frac{n_1}{2\beta} \ln z_1^A - \frac{n_1}{2\beta} \ln z_1^B - \frac{n_2}{\beta} \ln z_2 \quad (31)$$

sendo que, as funções de partição neste caso são:

$$z_1^A = 1 + 2 e^{\beta D} \cosh \beta h_1^A \quad (32)$$

$$z_1^B = 1 + 2 e^{\beta D} \cosh \beta h_1^B \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
e^{z_2} = & 2 e^{-2\theta+2\beta D} \cosh \beta (h_2^A + h_2^B) + 4 e^{\beta D} \cosh \frac{\beta}{2} (h_2^A + h_2^B) \cosh \beta N \\
& + e^{-\beta (S_1 + S_2)} e^{\frac{4}{3} (\theta + \beta D)} + 2 e^{\frac{\beta}{2} (S_1 + S_2)} \\
& \cdot e^{\frac{4}{3} (\theta + \beta D)} \cosh \frac{\beta \sqrt{3}}{2} (S_1 - S_2)
\end{aligned} \tag{34}$$

$$\text{com: } N = \frac{1}{2} \left[(h_2^A - h_2^B)^2 + 4 |J|^2 \right]^{1/2}$$

$$S_1 = (r + M)^{1/3}, \quad S_2 = (r - M)^{1/3}$$

$$\begin{aligned}
r = \frac{1}{27} \left[+ 10 |J|^3 + 24 |J|^2 D + 12 |J| D^2 + 8 D^3 \right. \\
\left. + 9 (h_2^B - h_2^A)^2 \left[- |J| - 2 D \right] \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M^2 = \frac{1}{27} \left[- 9 |J|^6 - 4 |J|^5 D - 4 |J|^4 D^2 - (h_2^B - h_2^A)^2 \left[+ 23 |J|^4 \right. \right. \\
\left. + 48 |J|^3 D + 64 |J|^2 D^2 + 32 |J| D^3 + 16 D^4 \right] + (h_2^B - h_2^A)^4 \\
\left. \cdot \left[- 4 |J|^2 + 8 |J| D + 8 D^2 \right] - (h_2^B - h_2^A)^6 \right]
\end{aligned}$$

E a magnetização das subredes são obtidas de:

$$R^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_1^A} \ln z_1^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_2^A} \ln z_2 \quad (35)$$

Calculamos Φ e minimizamos em relação a R^A , obtendo a mesma relação que para um antiferro-magneto isotrópico, onde, aqui, novamente escolhemos $n_2 = \frac{Ns}{2}$, a partir da comparação dos primeiros termos da expansão em série a altas temperaturas de Φ e da energia livre exata. A partir desta relação e da expressão para R^A , juntamente com suas derivadas, obtemos a expressão abaixo para $\chi \times \gamma$, quando impomos a condição de que o sistema esteja na fase paramagnética.

$$\chi |J| = \frac{4\theta c e^Y (\cosh x_1 + 2e^Y)}{sb^2 e^Y (\cosh x_1 + 2e^Y) + (1-s) c \left(1 + 2 e^Y \cosh x_1\right)^2} \quad (36)$$

onde $y = \frac{D}{|J|}$

$$a = e^{-2\theta+2y} \sinh 2x_2 + e^Y \cosh 2\theta \sinh x_2$$

$$b = 2 e^{-2\theta+2y} \cosh 2x_2 + 4e^Y \cosh x_2 \cosh 2\theta + e^{2(\theta+y)} + 2e^{\theta+y} \cosh \alpha$$

$$\alpha = \left((\theta+y)^2 + 8\theta^2 \right)^{1/2}$$

$$c = b \left(2e^{-2\theta+2y} \cosh 2x_2 + e^y \cosh 2\theta \cosh x_2 \right) - 4a^2$$

x_1 e x_2 estão relacionados com o campo através da expressão (29) e entre si por

$$\cosh x_1 = \frac{d + \left(4e^{2y}(1-d) + d \right)^{1/2}}{2e^y(1-d)}$$

com $d = \frac{4a^2}{b^2}$

O comportamento do máximo, para este caso, é mostrado nas figuras 9 e 10 do Capítulo II, para dois valores de $\frac{D}{|J|}$.

APÊNDICE III

Para completarmos o estudo da dependencia do comportamento de $\chi \times H$, na fase paramagnética, para diferentes valores de spin, nos dedicamos, aqui, ao estudo de um antiferromagneto de spin infinito. O tratamento é feito na ACMP, partindo da Hamiltoniana de Heisenberg isotrópica e tomando o limite de S tendendo a infinito ($S \rightarrow \infty$). A Hamiltoniana para este modelo é essencialmente clássica e pode ser escrita como:

$$H = -J \sum_{i \neq j} \vec{t}_i \cdot \vec{t}_j - \gamma \sum_i t_{iz} \quad (37)$$

onde: $\vec{t}_i$ é um vetor de módulo unitário

e t_{iz} pode assumir valores contínuos dentro do intervalo $[-1,1]$

Como nos casos anteriores, consideramos uma Hamiltoniana de prova $H_0 = H_{of} + H_{op}$, onde

$$H_{of} = \sum_A h_1^A t_z^A - \sum_B h_1^B t_z^B$$

$$e \quad H_{op} = \sum_{\text{pares}} \left[-J \vec{t}^A \cdot \vec{t}^B - h_2^A t_z^A - h_2^B t_z^B \right]$$

e uma energia livre, F_0 , associada a H_0 , dada por

$$F_0 = - \frac{n_1}{2\beta} \ln Z_1^A - \frac{n_1}{2\beta} \ln Z_1^B - \frac{n_2}{\beta} \ln Z_2$$

Para a magnetização das subredes, temos que:

$$\langle t_z^A \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_1^A} \ln z_1^A = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_2^A} \ln z_2 = R^A \quad (38)$$

$$\langle t_z^B \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_1^B} \ln z_1^B = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_2^B} \ln z_2 = R^B \quad (39)$$

onde, denotando por (θ_i, ψ_i) a direção de cada spin, obtivemos as seguintes funções de partição

$$z_1^A = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{\beta h_1^A \cos\theta} = \frac{4\pi}{\beta h_1^A} \sinh \beta h_1^A \quad (40)$$

$$z_1^B = \frac{4\pi}{\beta h_1^B} \sinh \beta h_2^B \quad (41)$$

$$e \quad z_2 = \int_0^{2\pi} d\psi_A \int_0^\pi d\theta_A \sin\theta_A \int_0^{2\pi} d\psi_B \int_0^\pi d\theta_B \sin\theta_B \left[e^{\beta J \vec{t}^A \cdot \vec{t}^B} e^{\beta h_2^A t_z^A} e^{\beta h_2^B t_z^B} \right] \quad (42)$$

Efetamos os cálculos necessários para a obtenção de Φ e aplicamos a condição de minimização escolhendo, por comparação das expansões em série a altas temperaturas de Φ e F , $n_2 = \frac{Ns}{2}$. A partir destes cálculos achamos as mesmas relações, que nos casos anteriores, para os parâmetros h_1^A , h_2^A , h_1^B e h_2^B .

Seguindo o mesmo procedimento usado anteriormente, obtemos, para a suscetibilidade em função do campo, na fase paramagnética, a expressão:

$$\chi = \frac{f_1'(h_1) f_2'(h_2)}{(1-s) f_2'(h_2) + s f_1'(h_1)} \quad (43)$$

onde $f_1'(h_1)$ e $f_2'(h_2)$ são, respectivamente, as derivadas de

$$f_1(h_1) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_1^A} \ln Z_1^A \quad \text{e} \quad f_2(h_2) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h_2^A} \ln Z_2^A ,$$

$$\text{para } h_1^A = h_1^B = h_1 \quad \text{e} \quad h_2^A = h_2^B = h_2 .$$

A partir da expressão (43), podemos obter as curvas de $\chi|J| \times \frac{\gamma}{|J|}$, efetuando, antes, as integrais envolvidas em Z_2 .

Nos limitamos, neste caso, a estudar o comportamento da suscetibilidade para campos pequenos. Isto foi feito, expandindo Z_2 numa série de funções de Bessel esféricas modificadas, de segunda ordem.

Expansão em série de Z_2

Podemos escrever Z_2 da seguinte forma:

$$Z_2 = \int_0^{2\pi} d\psi_1 \int_0^\pi d\theta_1 \sin\theta_1 \int_0^{2\pi} d\psi_2 \int_0^\pi d\theta_2 \sin\theta_2 \left[e^{\vec{a} \cdot \vec{t}_1 \cdot \vec{t}_2} e^{\vec{u} \cdot \vec{t}_1} e^{\vec{v} \cdot \vec{t}_2} \right] \quad (44)$$

onde

$$a = -\beta |J|$$

$$\vec{u} = \beta h_2^A \hat{z}$$

$$\vec{v} = \beta h_2^B \hat{z}$$

e denotamos

$$|\vec{u}| = u, \quad |\vec{v}| = v, \quad \vec{u} \cdot \vec{v} = uv \cos \gamma$$

Sabendo que $e^{z \cos \theta}$ pode ser escrito como:

$$e^{z \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{\ell+1/2}(z) P_{\ell}(\cos \theta) \quad (45)$$

sendo que: $P_{\ell}(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre dados por

$$P_{\ell}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\alpha, \beta) Y_{\ell m}(\alpha', \beta')$$

onde $Y_{\ell m}(\alpha, \beta)$ são os harmônicos esféricos,

$$e \quad \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{\ell+1/2}(z) = \bar{j}_{\ell}(z) \quad \text{são as funções de}$$

Bessel esféricas, modificadas de segunda ordem.

$$\bar{j}_{\ell}(z) = \frac{z^{\ell}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2\ell+1)} \left[1 + \frac{(\frac{1}{2} z^2)}{1! (2\ell+3)} + \frac{(\frac{1}{2} z^2)^2}{2! (2\ell+3)(2\ell+5)} + \dots \right]$$

(46)

Podemos substituir cada exponencial que aparece em z_2

pela série dada em (46). Usando as propriedades de ortogonalidade dos esféricos harmônicos, obtemos:

$$Z_2 = \sum_{\ell=0}^{\infty} (4\pi)^2 (2\ell+1) \bar{j}_{\ell}(a) \bar{j}_{\ell}(u) \bar{j}_{\ell}(v) P_{\ell}(\cos\gamma) \quad (47)$$

Temperatura de Néel e χ para campos pequenos

A partir da igualdade (38), podemos calcular T_N , tomando o limite de Z_1^A , e Z_2 (expressão (47)) para campos pequenos e impondo a condição de que o sistema esteja na fase antiferromagnética. Esta condição é satisfeita quando os vetores $\vec{u}$ e $\vec{v}$ têm mesmo módulo, mas sentidos contrários.

A expansão envolveu termos até segunda ordem em u , v e h_1^A e a expressão obtida para T_N , foi

$$L(K) = \frac{1}{s-1} \quad (48)$$

onde $L(x)$ é a função de Langevin e para $s = 6$, $K = \frac{|J|}{k_B T_N} = 0.61$

Para acharmos $\chi \times \gamma$, para campos pequenos, expandimos Z_1^A e Z_2 , só que agora consideramos termos até terceira ordem em u , v e h_1^A . Assim, temos:

$$Z_1 = 4\pi \left[1 + \frac{(\beta h_1^A)^2}{6} \right] \quad (49)$$

$$e \quad Z_2 = (4\pi)^2 \bar{j}_0(a) \left[1 + \frac{u^2+v^2}{6} + \frac{1}{3} L(a) \cos\gamma \right. \\ \left. \cdot \left[uv + \frac{u^2 v}{10} + \frac{uv^2}{10} \right] \right] \quad (50)$$

Em seguida, tomamos o logarítmo neperiano das expressões acima e derivamos cada uma em relação a h_1^A e h_2^A , respectivamente. Impomos a condição de que o sistema se encontra na fase paramagnética e achamos as duas expressões abaixo para a magnetização da subrede A

$$R^A = \frac{\beta h_2^A}{3} \left[1 + L(a) \left(1 + \frac{3\beta h_2^A}{10} \right) \right] \quad (51)$$

e

$$R^A = \frac{1}{3} \beta h_1^A \quad (52)$$

Usando a relação $(1-s)h_1^A + sh_2^A = \gamma$ e as derivadas das expressões (51) e (52), obtemos:

$$\chi = \frac{\beta \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{3} L(a) + \frac{1}{5} \beta h_2 L(a) \right]}{1 + (1-s)L(a) + \frac{3}{5} (1-s)\beta h_2 L(a)} \quad (53)$$

onde

$$h_2 = \frac{\gamma}{1 + (1-s)L(a)}$$

Quando o campo externo é nulo

$$\chi(0) = \frac{\beta}{3} \left[\frac{1 + L(a)}{1 + (1-s)L(a)} \right] \quad (54)$$

As expressões para T_N e $\chi(0)$ concordam com os resultados obtidos por Fisher⁽⁴¹⁾ e Katsura⁽⁴²⁾, no estudo de antiferromagnetos com spin infinito.

Podemos estudar o comportamento de $\frac{\partial \chi}{\partial \gamma}$ para campos pequenos, usando a expressão (53). Neste caso temos:

$$\frac{\partial \chi}{\partial \gamma} = \frac{s\beta^2 L(a)}{5 \left[1 + (1-s)L(a) \right] \left[1 + (1-s)L(a) + \frac{3}{5} (1-s)\beta h_2 L(a) \right]^2}$$

como $L(a)$ é sempre negativo, a derivada $\frac{\partial \chi}{\partial \gamma}$ será sempre negativa. Este resultado nos leva a não esperar nenhum máximo nas curvas de $\chi \times \gamma$, para $T > T_N$.

REFERÊNCIAS

1. Becerra, C.C.; Tese de Doutorado, IFUSP (1974).
2. Paduan D., A. e Oliveira Jr., N.F.; J. Phys. Chem. Solids 37, 251 (1976).
3. Landau, D.P., Keem, B.E., Schneider, B. e Wolf, W.P.; Phys. Rev. 38, 2310 (1971).
4. Robinson, W.K., Friedberg, S.A.; Phys. Rev. 117, 402 (1960).
5. Forstat, H., Taylor, G., Spence, R.D.; Phys. Rev. 116, 897 (1959).
6. Kopinga, K., Borm, P.W.M. e de Jonge, W.J.M.; Phys. Rev. 10B, 4690 (1974).
7. Flippen, R.B., Friedberg, S.A.; J. Appl. Phys. 31 3385 (1960).
8. Garber, M; J. Phys. Soc. Japan 15, 734 (1960).
9. Ortiz, W.A.; Tese de Mestrado, IFUSP (1978).
10. Metselaar, J.W. e De Klerk, D.; Physica 63, 191 (1973).
11. Metselaar, J.W. e De Klerk, D.; Physica 65, 208 (1973).
12. Metselaar, J.W.; Tese de Doutorado - Leiden (1973).
13. Schmidt, V.A.; Friedberg, S.A.; J. Appl. Phys. 38, 5319 (1967).
14. Date, M.; J. Phys. Soc. Japan 16, 1337 (1961).
15. Murray, T.E. e Wessel, G.K.; J. Phys. Soc. Japan 24, 738 (1968).
16. Kleinberg, R.; J. Chem. Phys. 53, 2770 (1970).
17. Mizuno, J.; J. Phys. Soc. Japan 15, 1412 (1960).
18. Kimura, I.; J. Phys. Soc. Japan 30, 1603 (1971).

19. Rama Rao, K.V.S., De Jonge, W.J.M. e Swüste, C.H.W., *Physica* 53, 621 (1971).
20. Haseda, T., *J. Phys. Soc. Japan* 15, 483 (1960).
21. Metselaar, J.W., De Jong, L.T., De Klerk, D.; *Physica* 79B, 53 (1975).
22. Friedberg, S.A. e Wascher, J.D.; *Physica* 19, 1072 (1953).
23. Miedema, A.R., Wielinga, R.F. e Huiskamp, W.J.; *Physica* 31, 835 (1965).
24. Reichert, T.A., Butera, R.A. e Schiller, S.J.; *Phys. Rev.* 1B, 4446 (1970).
25. Shelleng, J.H. e Friedberg, S.A., *J. Appl. Phys.* 34, 1087 (1963).
26. Heney, W.E.; *Phys. Rev.* 94, 1146 (1954).
27. Gijsmann, H.M., Poulis, N.J. e Van den Handel, J.; *Physica* 25, 954 (1959).
28. Schmidt, V.A. e Friedberg, S.A.; *Jour. Appl. Phys.* 38, 5319 (1967).
29. Rives, J.E.; *Phys. Rev.* 162, 491 (1967).
30. Spence, R.D. e Nagarajan, V.; *Phys. Rev.* 149, 191 (1966).
31. de Jonge, W.J.M. e Van der Leeden, P.; *Physica* 37, 277 (1967).
32. McElearney, J.N.; Losee, D.B., Merchant, S. e Carlin, R.L.; *Phys. Rev.* 7B, 3314 (1973).
33. Neuhaus, A.; *Chem. Erde* 5, 554 (1930).
34. Groth, P.; *Chemistrie Kristallographie* (Wilhelm, Engleman Leipzig 1906), vol. I.
35. Zalkin, A., Forrester, J.D. e Templeton, D.A.; *Inorg. Chem.* 3, 529 (1964).

36. Domb, C. e Miedema, A.R.; Prog. Low Temp. Phys. Vol. IV ,
pg. 296 (North-Holland - Amsterdam, 1964).
37. Ferreira, J.G., Salinas, S.R. e Oliveira, M.J.; Phys. Stat.
Sol. (b) 83, 229 (1977).
38. Oliveira, N.F., Quadros, C.J.A.; J. Sci. Instr. (J. Phys.
E) 2, 967 (1969).
39. Paduan Filho, A. - Tese de Doutorado - Rio Claro (1973).
40. van Kranendonk, J. e Kasteleijn, P.W.; Physica 22, 317
(1956).
41. Fisher, M.E.; Am. J. Phys. 32, 343 (1964).
42. Katsura, S.; Can. J. Phys., 53, 854 (1975).
43. Butera, R.A. e Rutter, D.R.; J. Apply. Phys. 49 (3), 1344.
(1978).
44. Altman, R.F., Spooner, S. Landau, D.P., e Rives, J.E.;
Phys. Rev. 11B, 458 (1975).