[redacted]

"METAMAGNETISMO NO $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ E SUA DEPENDÊNCIA COM PRESSÃO HIDROSTÁTICA"

Said Salem Sugui Junior

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS(Física Aplicada)

Orientador:Prof.Dr.Wilson Aires Ortiz

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1983

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Said Salem Sugui Junior

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21 DE setembro DE 198 3.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Wilson Aires Ortiz - Orientador

Dr. Frank Patrick Missel

Dr. Nelson Studart Filho

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. Luiz Nunes de Oliveira

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

619

à Ana Paula, e aos meus pais, irmãos, cunhada e meus três sobrinhos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Wilson Aires Ortiz, pela orientação deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Frank Patrick Missell, que sugeriu e acompanhou as medidas iniciais com pressão.

Ao Prof.Dr. Armando Paduan Filho, que acompanhou a montagem da estação criogênica e nos cedeu as amostras.

À FAPESP, pelo apoio financeiro durante o primeiro ano de desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de ilustrações i

Resumo iii

Abstract iv

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO I

1.1 - Metamagnetismo 3

1.2 - O metamagneto $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ 11

CAPÍTULO II - TEORIA 20

2.1 - Um modelo compressível 20

2.2 - Determinação de T_N e $H_c(0)$, e da expressão da linha λ para $T \lesssim T_N$ 27

CAPÍTULO III -

3.1 - Experiência 51

3.2 - Uma revisão experimental 58

3.3 - As medidas e a comparação com a teória .. 73

3.4 - Comentários e conclusões 107

APÊNDICE I 111

APÊNDICE II 115

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 119

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Metamagneto clássico de duas subredes 6

Figura 2 - Diagrama (H,T) 9

Figura 3 - Diagrama (H,H_s,T) 10

Figura 4 - Diagrama (M,T) 10

Figura 5 - Célula unitária do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ 12

Figura 6 - Isotermas M vs. H 16

Figura 7 - Estação criogênica 52

Figura 8 - Detalhe da estação 54

Figura 9 - Curva χ vs. T para P=0 56

Figura 10 - Isotermas M vs. H para fator de desmagnetização não-homogêneo 59

Figura 11 - Isotermas M vs. H para fator de desmagnetização homogêneo 59

Figura 12 - Isotermas M vs. H_{ap} e $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ vs. H_{ap} para $T \gtrsim T_t$ 67

Figura 13 - Isotermas M vs. H_{ap} e $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ vs. H_{ap} para $T \lesssim T_t$ 68

Figura 14 - Isotermas M vs. H_{ap} e $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ vs. H_{ap} para $T \ll T_t$ 69

Figura 15 - Diagrama $(\frac{M^+ + M^-}{2})$ vs. T 72

Figura 16 - Diagrama H_{ap} vs. T 75

Figura 17 - Isotermas χ vs. H_{ap} para P=4.2kbar 76

Figura 18 - Isotermas χ vs. H_{ap} para P=0 77

Figura 19 - Isotermas χ vs. H_{ap} para P=0 e P=4.2kbar ... 78

Figura 20 - Diagramas $H_{in}(P)$ vs. T 79

Figura 21 - Diagramas (H_{ap},T,P) 81

Figura 22 - Ajuste de $T_c = T_N(P)[1+\alpha(P)\ H^2_{apc}]$..... 83

Figura 23 - Ajuste de $T_c = T_N(P)[1+\alpha(P)\ H^2_{int}]$ 84

Figura 24 - Diagrama $H_{c\,int}(0)$ vs. P 85

Figura 25 - Dependência de J' com P 85

Figura 26 - Diagrama T_N vs. P 86

Figura 27 - Diagramas (H_{ap},T) para diversas pressões ... 88

Figura 28 - Detalhe do diagrama H_{ap} vs. T 93

Figura 29 - Altura de pico de isotermas de χ para diversas pressões 95

Figura 30 - Altura de pico de isotermas de χ para P=0 .. 96

Figura 31 - Diagrama $N(M^+ + M^-)/2$ vs. T 98

Figura 32 - Dependência de J com P 98

Figura 33 - Diagrama T_t vs. P 101

Figura 34 - Diagrama $(T_N - T_t)/T_N$ vs. P 102

Figura 35 - Isotermas H_{apc} vs. P 105

RESUMO

A partir de medidas isotérmicas e isobáricas de susceptibilidade magnética diferencial, determinamos o diagrama de fases magnéticas do metamagneto $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, para pressões hidrostáticas de até cerca de 11 kbar. Determinamos o campo de transição à temperatura nula $H_c(0,P)$ e à temperatura de Néel, ambos apresentando um crescimento aproximadamente linear com P. A partir de efeitos de desmagnetização, pudemos determinar o ponto de união das linhas de primeira e segunda ordem de cada diagrama, e para P=0 pudemos caracterizá-lo com um ponto tricrítico, com temperatura tricrítica T_t=3.70K. Observamos ainda a existência de uma transição metamagnética induzida por pressão para valores do intervalo de 0 a 8 kbar. Usando a Aproximação de Campo Médio num modêlo elástico aproximado para metamagnetos com S=1, pudemos obter expressões para $T_N(P)$ e $H_c(0,P)$, ambas apresentando uma dependência linear em P, em bom acordo com os dados experimentais. Usando este modelo obtivemos também uma expressão analítica para $T_t(P)$. Uma vez que $T_N(P)$, $H_c(0,P)$ e $T_t(P)$ dependem dos parâmetros de "exchange", pudemos determinar a dependência de tais parâmetros com a pressão. Também através deste modelo simples, pudemos compreender que a transição metamagnética induzida por pressão está provavelmente associada a uma forte dependência do campo cristalino com a pressão.

ABSTRACT

From isothermical and isobaric differential magnetic susceptibility measurements we have determined the magnetic phase diagram of the metamagnetic system $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, for several hydrostatic pressures up to 11 kbar. The zero temperature transition field $H_c(0,P)$ and the Néel temperatura $T_N(P)$ were determined, both increasing almost linearly with P. From demagnetizing effects we were able to determine the joint point of the first and second order lines of each diagram, which for P=0 is a tricritical point, with tricritical temperatura T_t=3.70K. We also observed a pressure induced metamagnetic transition in the range from 0 to 8 kbar. Using Mean Field Theory in an approximated elastic S=1 metamagnetic model, we could obtain expressions for $T_N(P)$ and $H_c(0,P)$, both showing linear dependence on P, in agreement with experimental data. We could also obtain, using this model, an analytical expression for $T_t(P)$. Once $T_N(P)$, $H_c(0,P)$ and $T_t(P)$ are dependent on the exchange parameters, we could obtain the pressure dependence of these parameters. From this simple model we could understand that the pressure induced metamagnetic transition is probably associated with a strong variation of the crystalline field with pressure.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos o diagrama de fases magnéticas do metamagneto $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ à pressão atmosférica e a pressões hidrostáticas de até 11.4 Kbar, usando a técnica de medidas de susceptibilidade diferencial magnética como função de um campo magnético aplicado ao longo do eixo fácil.

O caráter experimental do trabalho, foi dar continuidade à técnica de medidas magnéticas com pressão hidrostática recentemente desenvolvida pelos Drs. Ortiz e Missell(veja Refs.), e a motivação foi estudar a evolução do comportamento magnético do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ com a pressão. Apesar deste ser um trabalho eminentemente experimental, desenvolvemos um modelo para metamagnetos com "spin" 1, na aproximação de campo médio, levando em conta efeitos de pressão. O desenvolvimento desta teoria, além do sentido de um trabalho mais completo, teve como objetivo comparar e, dentro do possível, entender os resultados experimentais.

Para tornar a apresentação mais clara, dividimos o trabalho em 3 capítulos:

Capítulo 1 - 1.1 - Introduzimos o conceito do termo "metamagnético" e a que sistemas ele se aplica. 1.2 - Damos uma rápida revisão das propriedades do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$.

Capítulo 2 - 2.1 - Desenvolvemos o modelo para metamagnetos compressíveis. 2.2 - Determinamos os valores de T_N e $H_c(0)$ assim como o comportamento da linha λ próxima de T_N para um modelo metamagnético com anisotropia axial.

Capítulo 3 - 3.1 - Apresentamos a estação criogênica instalada para as medidas. Descrevemos a técnica de medida e os cuidados experimentais. 3.2 - Discutimos algums problemas

experimentais citados na literatura, com respeito à determinação da temperatura "tricrítica" e da transição de 1ª ordem próxima desta. 3.3 - Apresentamos, discutimos e comparamos com a teoria desenvolvida, os dados experimentais. 3.4 - Conclusões.

Nos Apêndices apresentamos as expansões para a condição de estabilidade termodinâmica do ponto tricrítico, e discutimos um modelo compressível mais geral.

CAPÍTULO I

1.1 - Metamagnetismo

Quando aplicamos um campo magnético ao longo da direção de fácil magnetização de um antiferromagneto, diferentes mudanças de fases poderão ocorrer, dependendo da intensidade do campo, de quão perto ou longe de T_N (a temperatura de Neél) estivermos, da anisotropia e ainda da intensidade e tipo (antiferro ou ferro) das interações magnéticas entre primeiros e segundos vizinhos na rede magnética. Antiferromagnetos de alta anisotropia axial, quando na presença de um campo magnético paralelo ao seu eixo de fácil magnetização, sofrem uma transição de fase, geralmente caracterizada por uma inversão gradativa na direção dos "spins". Já aqueles de baixa anisotropia quando na presença de um campo, sofrem uma transição caracterizada por uma rotação local dos "spins", podendo ocorrer uma fase conhecida como "spin-flop"(SF). Nesta fase é termodinamicamente favorável que os "spins" se disponham perpendicularmente ao campo magnético (Gorter and van Peski-Tinbergen[1], 1956) para campos maiores que um certo campo crítico H_{SF}, para o qual a magnetização total varia descontinuamente, caracterizando assim uma transição de 1ª ordem. Se, mantendo a temperatura constante, aumentarmos o campo, os "spins" dispostos em direções normais a H irão se alinhar continuamente a este, deixando a fase "spin-flop" para um campo crítico H_c, caracterizando uma transição de 2ª ordem ou contínua, para a fase paramagnética.

Já antiferromagnetos de alta anisotropia uniaxial, quando na presença de um campo magnético aplicado ao longo de

seu eixo fácil, podem exibir, abaixo de uma certa temperatura (característica do material), e para certos valores de campo, uma transição descontínua da magnetização, de um estado com magnetização quase nula para um estado de magnetização quase saturada. O nome metamagnetismo surgiu da observação de tal transição, caracterizando um novo comportamento magnético não explicado na época pelas então existentes teorias de ferromagnetismo e antiferromagnetismo (veja Stryjeswki e Giordano[2] 1977). O comportamento metamagnético, cujo nome comumente se refere à transição de 1ª ordem descrita acima, foi primeiramente observado no $FeCl_2$ (Starr et al.[3] 1940 e Starr[4] 1940) um dos metamagnetos mais conhecidos e estudados (uma revisão das experiências em $FeCl_2$ é feita por Jacobs e Lawrence[5] 1967 e, mais recentemente por Stryjewski e Giordano[2] 1977). Sabe-se hoje que o comportamento metamagnético pode, para certos materiais ($FeCl_2$, $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, $FeBr_2$, etc.), ser explicado por um sistema antiferromagnético de duas subredes, de alta anisotropia axial, com uma forte interação ferromagnética (J) entre os "spins" de uma mesma subrede e uma fraca interação antiferromagnética (J') entre as subredes (Neél[6] 1957, Kanamori[7] et al. 1953, Bidaux et al.[8] 1967, Kincaid e Cohen[9] 1975). Este modelo prevê que para um campo magnético aplicado relativamente fraco, para $T<T_N$, a ordem antiferro pode ser destruída (a fraca interação J' permite, pois o campo de transição H_c para baixas temperaturas pode ser aproximado como $g\mu_B H_c \simeq 2J'S$ onde S é o valor do "spin"), com a magnetização assumindo um valor próximo do valor de saturação, equivalendo a uma transição antiferro-ferromagnética (metamagnética). Uma característica destes materiais, é apresentarem uma constante de Curie Weiss positiva (Berger e Friedberg[10] 1964, Jacobs e Lawrence 1967, Jongh e Miedema[11] 1974), explicado num modelo de duas subredes pela interação ferromagnética predominante num mesmo plano. A

fig. 1 sugere o modelo de duas subredes, com os planos ferromagnéticos dispostos perpendicularmente ao eixo fácil.

A fig. 2 mostra um típico diagrama (H_{int}, T) para um metamagneto, obtido por um modelo de duas subredes. Diagramas dessa forma são apresentados pelos metamagnetos $FeCl_2$, DAG ($Dy_3Al_5O_{12}$) e $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, entre outros (veja Stryjewski e Giordano[2] 1977). Neste diagrama, a linha tracejada representa uma linha de pontos críticos de 2ª ordem ou contínua, pois ao cruzarmos essa linha numa isoterma a magnetização variará continuamente. Esta linha termina num ponto crítico (T_c, H_c) a partir do qual ($T<T_c$) ao cruzarmos o diagrama numa isoterma teremos uma transição metamagnética. Fica fácil ver, dentro de um modelo de duas subredes, que T_c deve se aproximar de T_N se a interação ferro num mesmo plano ficar muito maior que a interação antiferro, pois, mesmo para temperaturas próximas de T_N, uma interação de longo alcance nos planos ferromagnéticos deixará, na transição, uma descontinuidade na magnetização. Ao contrário, quando a interação antiferromagnética se aproxima em valor da interação ferro, para que a temperatura não destrua a interação de longo alcance nos planos, teremos que esfriar o sistema para que a transição metamagnética apareça. Assim, sem qualquer conta, podemos esperar que a relação T_c/T_N dependa fortemente da razão $\varepsilon=J/J'$, sendo ainda uma função crescente da mesma.

Para um sistema com "spin" 1/2 (como é o caso do $DyPO_4$ e do DAG) um modelo de Ising de dimensão 3 se aplica bem e os resultados são bem conhecidos (veja p.ex. Kanamori et al.[7] 1953, e para uma revisão teórica do problema, Kincaid e Cohen[9] 1975). Já os metamagnetos $FeCl_2$, $FeBr_2$ e $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, apresentam um "spin" efetivo igual a 1 na temperatura de ordenação T_N (Berger e Friedberg[10] 1964, Polgar e Friedberg 1971, Styjewski e Giordano[2] 1977) e, uma Hamiltoniana com "spin" 1 deve ser considerada.

Associado a uma transição de fases, é interessante observar como o parâmetro de ordem, no caso de um antiferromagneto a magnetização "staggered" (definida como $m_s=(m_A-m_B)/2$ onde m_A e m_B são as magnetizações das subredes A e B (veja fig. 1.1)) se anula conforme nos aproximamos da temperatura crítica T_c com campo magnético constante, ou do campo crítico H_c com T constante. O expoente crítico β, que caracteriza o comportamento de m_s próximo de T_c, é definido como $m_s \sim (T_c-T)^\beta$ (Stanley[13] 1971) e o postulado da "suavidade" (Griffiths[14,15] 1970,1971) prevê que o valor do expoente é independente da posição na linha crítica. Nessa mesma linha, quando nos aproximamos de H_c para uma temperatura constante, o mesmo expoente β é encontrado, $m_s \sim (H_c-H)^\beta$ (Griffiths e Wheeler[16] 1970, Griffiths[17] 1973).

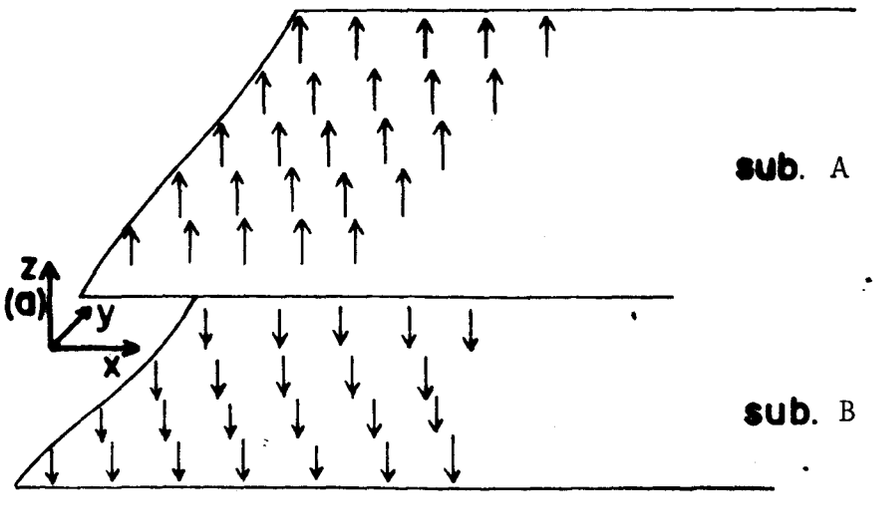


Fig. 1 - Representação clássica de um metamagneto num modelo de duas subredes

Em 1970 Griffiths[14], fazendo analogias entre diagramas (M,T) de metamagnetos e diagramas (x,T) do estado superfluido para diluição de x% de He^3 em He^4, introduziu o conceito de campo de quebra de simetria, conjugado termodinâmico do parâmetro

de ordem. No caso de um metamagneto, o campo H_s "staggered" de quebra de simetria, é um campo que aponta ao longo da direção de magnetização de cada subrede. Com a introdução de H_s numa teoria tipo Landau das Transições de Fases, Griffiths pode mostrar que o ponto (T_c,H_c) no diagrama da Fig. 2 é na verdade o ponto de encontro de 3 linhas críticas de 2ª ordem: a linha λ (pontilhada na figura 2) e duas linhas correspondendo aos campos H_s apontado ao longo de cada subrede, que limitam as duas superfícies (asas) de pontos críticos de 1ª ordem (veja Fig. 3). A este ponto Griffiths sugeriu o nome tricrítico, hoje comumente usado. Conforme caminhamos na linha λ e encontramos o ponto tricrítico (T_t,H_t), apesar da previsão do índice β independer da posição na linha crítica, uma mudança descontínua para β é prevista neste ponto (Griffiths[17] 1973), impondo a necessidade da definição de novos expoentes críticos para o mesmo. Assim, se nos aproximamos de T_t com $H=H_t$, um expoente β_t é associado à forma como a magnetização "staggered" vai a zero, $m_s \sim (T_t-T)^{\beta_t}$ (Griffiths 1973). As teorias clássicas de Transições de Fases (aqui chamamos de clássicas a aproximação de campo médio, e a teoria de Landau nessa aproximação, já que as duas exibem os mesmos resultados, apesar de diferentes nomenclaturas para a linha de 2ª ordem, conforme observam Bidaux et al.[8] 1967) também prevêem $\beta_t \neq \beta$, onde $\beta_t=1/4$ e $\beta=1/2$ (Kincaid e Cohen[9] 1975). Apesar dos expoentes críticos obtidos a partir de teórias clássicas em geral não concordarem com aqueles previstos, por exemplo, pela Teoria de Grupo e Renormalização (o que se deve ao fato da Teoria de Campo Médio só funcionar bem quando o número de primeiros vizinhos for infinito, ou no caso de interação de alcance infinito (Jongh e Miedema[11] 1974, Fisher[18] 1967)), para o ponto tricrítico as previsões das modernas teorias para β_t concordam com as clássicas, desde que nos aproximemos de (T_t,H_t) pela

fase antiferromagnética com $T<T_t$ (veja Stryjewski e Giordano[2] 1977). Por exemplo, a Teoria de Grupo e Renormalização de Riedel e Wegner[19](1972) prevê expoentes tricríticos iguais aos clássicos. Num outro artigo, Wegner e Riedel[20](1973) (assim como Nelson e Fisher[21] 1975), mostram que para uma rede com dimensão $d>3$, os pontos tricríticos são caracterizados por expoentes críticos clássicos, sendo que para $d=3$ as leis de potências clássicas devem ser corrigidas por termos logarítmicos. A figura 4, representa um diagrama (M,T) usual para um metamagneto, onde para $T>T_t$ temos a linha $\lambda(M_\lambda)$ e para $T<T_t$ as linhas M^+ e M^-, que são os contornos da descontinuidade na magnetização que tem lugar na transição metamagnética a T constante. Esses contornos limitam a chamada fase mista ou intermediária. As teorias clássicas, prevêem que num diagrama (M,T) para um metamagneto (veja Figura 4), as três linhas de contorno de fases, se aproximam do ponto tricrítico linearmente, isto é, com os índices críticos $\beta_u=\beta_u^{\pm}=1$, onde os expoentes são definidos como: $(M-M_t)/M_t \sim [(T_t-T)^{\beta_u}]/T_t$ (onde M^-, M^+ se referem respectivamente aos contornos de fase antiferro e ferro na transição de 1ª ordem) e, para a linha λ, $(M_t-M_\lambda)/M_t \sim [(T_t-T)^{\beta_u}]/T_t$. Fica claro que, como $\beta_u=\beta_u^{\pm}=1$, o comportamento para a quantidade é $(M^+ - M^-) \sim (T_t-T)^{\beta_u}/T_t$. Estas teorias clássicas também prevêem que a linha λ e a linha M^+ (que separa a fase paramagnética (Ferro) da fase mista para $T<T_t$) se unem sem descontinuidade nas derivadas. Esta última predição, mostrou-se contraditória aos resultados de diluição He^3-He^4 (diagramas (x,T)) e nas medidas de magnetização (diagramas (M,T)) dos metamagnetos $FeCl_2$ e DAG (veja Stryjewski e Giordano[2] e discussão na parte experimental à frente). Porém os expoentes $\beta_u=1$, caracterizam o comportamento metamagnético de um sistema que exibe ponto tricrítico, enquanto que, um sistema onde o comportamento metamagnético não exibe ponto tricrítico

ou seja as três linhas do diagrama (H_s, H_{int}, T) não se unem em $(0, H_t, T_t)$ como na Figura 3, apresentam um expoente $\beta_u \sim 0.3$, como previsto para sistemas tipo Ising (veja Nelson e Fisher[21] 1975 e discussão na parte experimental). A maior facilidade experimental em determinar diagramas (M,T), tornam os expoentes β_u mais acessíveis experimentalmente que o expoente β_t, onde medidas para $H=H_t$ são necessárias. O motivo de ordem experimental, associado à grande diferença de valor previsto entre estes expoentes tricríticos e aqueles tipo Ising (apesar das correções logarítmicas) justificam o interesse experimental em torno destes expoentes.

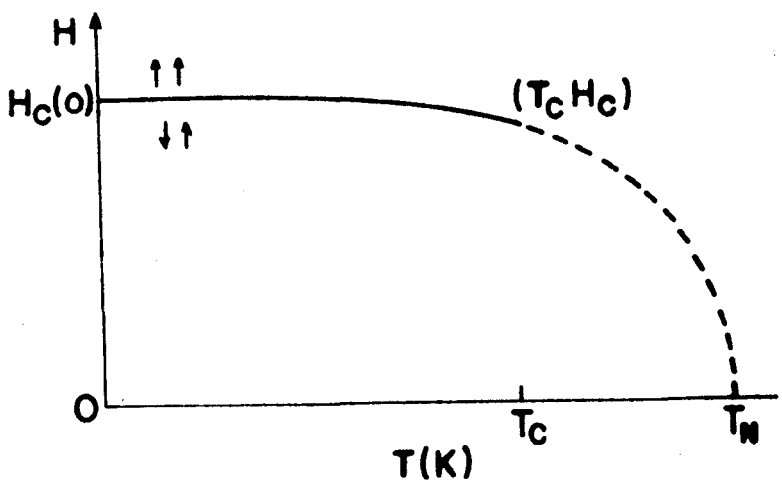


Figura 2 - Diagrama de Fases Magnéticas de um metamagneto. O ponto (T_c, H_c) é o ponto de encontro das linhas de 2ª ordem (pontilhado) e de 1ª ordem

Assim, no caso de um metamagneto, as teorias clássicas podem nos levar a uma boa compreensão de uma interação coletiva, como a exibida pela transição metamagnética, a partir de um modelo relativamente simples, como o é um de duas subredes na aproximação de campo médio. Apesar de nosso trabalho experimental não ter a precisão necessária para a determinação de expoentes tricríticos, a discussão acima sugere que a teoria na

Aproximação de Campo Médio que adiante desenvolveremos, deve explicar qualitativamente bem o comportamento experimental da região próxima ao ponto tricrítico.

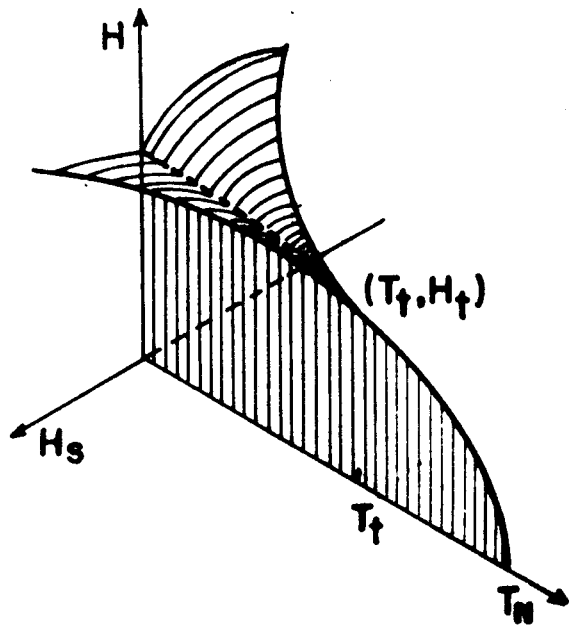


Fig. 3

Diagrama de Fases teórico para um metamagneto, onde H_s é o campo de quebra de simetria. A linha pontilhada é a intersecção das três superfícies de coexistência e experimentalmente corresponde à linha de transições de 1.ª ordem que termina no ponto tricrítico (T_t, H_t).

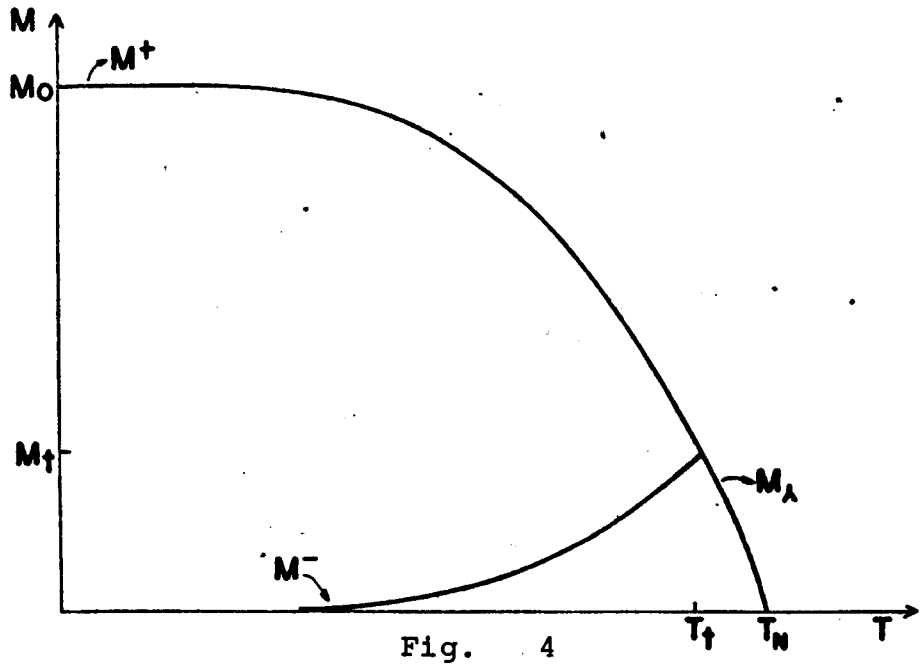


Fig. 4

Diagrama (M,T) para um metamagneto onde o contorno M^+ separa a fase mista da fase paramagnética (ferro) e o contorno M^- separa as fases antiferro-mista. Os três contornos, M^+, M^-, M_λ se unem linearmente em T, para o ponto tricrítico (M_t, T_t).

Já citamos que relativamente poucos metamagnetos exibem um diagrama como aquele da Fig. 2. Outros materiais que se comportam como metamagnetos (p.ex. $FeCl_2.2H_2O$ e $CoCl_2.2H_2O$), exibem uma segunda fase ordenada a baixas temperaturas e altos campos, não prevista por um modelo de duas subredes (veja Stryjewski e Giordano[2] 1977). Dessa forma o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ se destaca entre os poucos metamagnetos onde um ponto tricrítico pode aparecer num diagrama (H_{int},T), além do que sua temperatura de Neél (T_N) fica na região do He^4 líquido, uma região de temperaturas bem acessível experimentalmente.

1.2 - O metamagneto $Ni(NO_3)_2.2H_2O$

Apesar das "facilidades" acima citadas, o Nitrato de Níquel dihidratado é, entre os metamagnetos conhecidos, o que, até o momento, foi menos estudado. Abaixo, apresentamos de uma forma rápida, o que, dentro do nosso conhecimento, foi estudado no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$.

Este antiferromagneto apresenta uma estrutura cristalina monoclínica pertencente ao grupo $P2_1/C$ (Baughman e Jeffrey[22] 1964). Sua célula unitária é dada por a=5.79±.02Å, b=5.90±.02Å, c=8.51±.04Å e β=91,1±.2Å, com uma densidade (medida diretamente) d=2.46g/cm^3. Os cristais crescem em solução aquosa saturada de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ para temperaturas em torno de 100°C (Sieverts e Schreiner[23] 1934) e apresentam formas de agulhas com uma seção reta rômbica. O eixo a coincide com o eixo da agulha e os eixos b e c são aproximadamente paralelos à pequena e à grande diagonal do paralelograma (Berger e Friedberg[10] 1964). A fig. 5, extraída de Berger e Friedberg[10] (1964), é uma projeção da célula unitária ao longo dos planos bc e ac. Na figura, um átomo de Ni

é envolvido por quatro diferentes grupos de NO_3^- (certamente responsáveis pela interação de "enchange indireto", "exchange" de Anderson) e por duas moléculas de água (W). A conexão entre dois átomos de Ni no plano bc é através de um grupo NO_3^- do mesmo plano, já a conexão entre átomos de Ni de planos bc adjacentes é mais indireta, e a projeção da célula unitária neste plano sugere que se dê através de dois grupos NO_3^-. Este fato sugere uma interação magnética mais fraca interplanos (como é o caso, pois esta é a interação antiferro). Este fato se reflete dentro da própria estrutura cristalina, já que o plano bc coindice com o plano de clivagem, indicando uma ligação relativamente fraca entre sucessivos planos bc (Berger e Friedberg[10] 1964, Schmidt e Friedberg[24] 1970. Tal fato também foi observado por nós, exigindo um delicado manuseio das amostras.

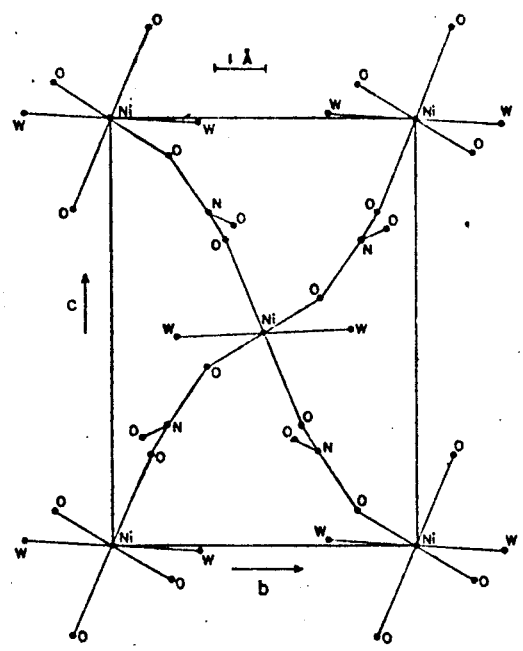


Fig. 5 - Projeção de célula unitária do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ no plano bc

O comportamento antiferromagnético (metamagnético) foi primeiro observado por Berger e Friedberg[10] (1964) em medidas de susceptibilidade diferencial magnética (χ) a campo nulo. Nestas medidas, os autores observaram um largo e pronunciado pico em χ nas medidas ao longo do eixo a, para T=4.2K. Para temperaturas mais baixas o valor de χ tendia a zero. Os picos na mesma amostra observados em T=4.2K para χ ao longo dos eixos b e c (χ_b, χ_c) apresentavam valores e comportamentos semelhantes com a temperatura, porém com um valor no pico, cerca de 20 vezes menor que o valor ao longo do eixo a ($\chi_a \simeq 20\chi_b$). Estes autores também observaram uma simetria de rotação da susceptibilidade em torno do eixo a, já então identificado como o eixo fácil. As medidas de susceptibilidade em pó (da amostra) também indicaram T_N=4.2K, assim como uma constante de Curie-Weiss Θ positiva. O baixo valor de $\chi_b \simeq \chi_c$ quando comparado com χ_a em T=4.2K associado à simetria de rotação de χ em torno de a, sugeriam uma alta anisotropia axial ao longo de a que, somado ao valor de $\Theta>0$ indicavam um comportamento metamagnético para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Estes autores usaram um modelo de duas subredes, com a seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = D \Sigma S_z^2 + J_e \sum_{intra} S_i \cdot S_j + J_a \sum_{inter} S_j \cdot S_k + g\mu_B H \Sigma S_z \qquad (I.1)$$

onde D representa o termo de anisotropia axial, $J_e < 0$ a interação ferro isotrópica num plano, e $J_a > 0$ a interação antiferro isotrópica interplanos e o último, o termo de Zeeman; e puderam ajustar suas medidas de susceptibilidade, determinando g=2.25 (isotrópico), D/k_B=-6.5K; $4J_e/k_B$=-2.122 mol/cgs, e $2J_a/k_B$= .321 mol/cgs. O valor S=1 assim como a forma da Hamiltoniana, é usada em analogia à Hamiltoniana usual para outros sais de Níquel (veja Haseda e Date[25] 1958, e Watanabe[26] 1962), porém os autores

desprezam o termo $E(S_x^2 - S_y^2)$ correspondente à distorções rômbicas do campo cristalino já que $\chi_a >> \chi_b, \chi_c$ e χ tem simetria de rotação em torno de a. A Hamiltoniana (I.1) é usual para um íon de transição 3d sob o efeito de um campo cristalino de simetria axial (veja White[27] 1970) onde D separa em energia o singleto acima do dubleto mais abaixo. Como $D \sim k_B T_N$, próximo da transição antiferromagnética a campo nulo, somente os três níveis inferiores estarão populados, e o "spin" efetivo é 1. Nas regiões de baixas temperaturas, onde $D >> k_B T$ o comportamento deve ser o de um modelo tipo Ising com S=1/2.

Olhando a Figura 5 notamos uma inequivalência entre os íons de Ni no plano bc (basta olhar os ligantes), onde o campo dos ligantes sentido pelo íon de Ni, tem simetria de rotação em torno do eixo ligando o íon com as águas (W) (Berger e Friedberg[10] 1964). Esse eixo do campo cristalino faz um ângulo de $\simeq 50^o$ com o eixo a (o eixo fácil). Olhando a disposição das águas nos dois íons não equivalentes do plano bc, podemos notar que o campo cristalino no primeiro pode ser obtido do campo no segundo por uma rotação de 180° em torno de a (o eixo fácil). Uma "média" entre esses íons deve dar conta da simetria de rotação da susceptibilidade em torno de a, da baixa susceptibilidade ao longo de b e c, e do alto valor da susceptibilidade ao longo de a. Apesar desta "média" manifestada pela amostra quando na presença de um campo externo (só aqui, usamos o termo campo para um banho térmico ou um campo aplicado), como uma forte anisotropia ao longo de a, cada íon introduz um "canting de spin", fazendo com que não só a completa saturação da magnetização não seja alcançada a T=0 na transição com um campo magnético externo, como também antes da transição ($H<H_c$) ou mesmo para H=0 a magnetização total seja diferente de zero (ou seja, o parâmetro de ordem difere da magnetização de saturação). Tal efeito devido

ao "canting" é realmente observado por Schmidt e Friedberg[24] (1970) em isotermas de magnetização ao longo do eixo a no $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, para baixas temperaturas. Estes autores (Schmidt e Friedberg[24] 1970) determinam o diagrama de fases (H_i, T) e determinam neste diagrama um ponto (T_c, H_c) que separa diferentes comportamentos de suas isotermas. Para $T<T_c$ eles observam a transição metamagnética (Figura 6.b) e para $T>T_c$ uma transição contínua em MxH (Figura 6.a) ou λ como eles sugerem, onde observam no campo de transição, uma inflexão, ao invés de uma descontinuidade na derivada $\left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_T$. A razão do nome λ, surge em analogia a transições λ, observadas em diagramas de diluição $H_e^3 - H_e^4$. A linha tracejada na Figura 6.a indica o que esperamos de uma teoria de campo médio e, a diferença pode ser explicada pela presença de interações de curto alcance, (no caso, ferromagnéticas num mesmo plano que são predominantes) que persistem na fase paramagnética, e não são levadas em conta na teoria de campo médio (Schmidt e Friedberg[24] 1970). Tal efeito, já havia sido observado pelos autores, em isotermas de magnetização do antiferromagneto $MnBr_2 \cdot 4H_2O$, onde a porção paramagnética da isoterma experimental era inferior em valor à previsão de campo médio pois, neste caso, a interação predominante de curto alcance na fase paramagnética, é antiferromagnética (Schmidt e Friedberg[28] 1967). Schmidt e Friedberg[24] (1970) constroem um diagrama (M,T) para este metamagneto a partir das isotermas experimentais (semelhante ao da Figura 4) e o pontro tricrítico (então ainda não chamado por este nome) aparece no extremo da linha λ quando $m_a - m_b = m_s$, começa a ficar diferente de zero. Devemos notar que a isoterma correspondente a T_t (veja Schmidt e Friedberg[24] 1970) aproximadamente satisfaz a condição $\lim_{m \to 0} \frac{\partial M}{\partial H} \to \infty$ para o campo de transição. Tal condição é usada por Bidaux et al.[8] (1967) na determinação da Temperatura (tri)Crítica num modelo metamagnético Ising.

Salientamos que a condição $\left.\frac{\partial M}{\partial H}\right|_{\lambda} \to \infty$ para uma teoria clássica, só é satisfeita no ponto tricrítico, no entanto, conforme Griffiths e Wheller[16] (1970) a susceptibilidade (χ) deve divergir em toda linha λ, onde a partir de T_t ($T<T_t$), χ fica pequeno. Este parece ser o caso para o DAC (veja Giordano e Wolf[29] 1976) com o campo aplicado ao longo do eixo (110). A importância deste critério (da susceptibilidade divergir na linha λ) e a dificuldade de verificá-lo no limite de isotermas tipo λ somado a outras dificuldades experimentais, tornam o ponto tricrítico (T_t,H_t) de difícil acesso experimental. Deixaremos esta importante discussão para a parte experimental.

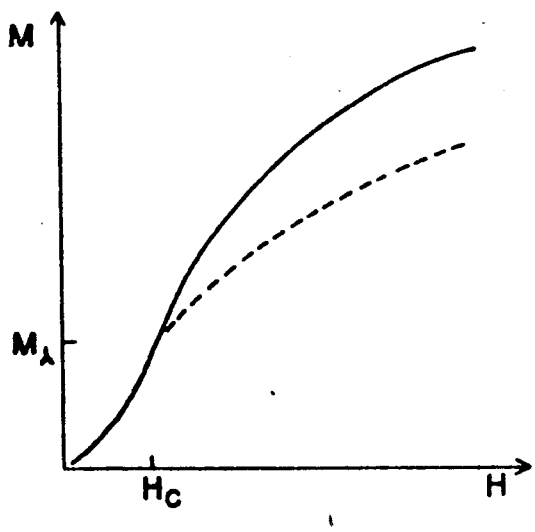


Fig 6.a
Isoterma de magnetização para uma transição de 2ª ordem (λ). O pontilhado representa a previsão teórica e a diferença é devida à existência de interações ferromagnéticas de curto alcance num plano, após a transição

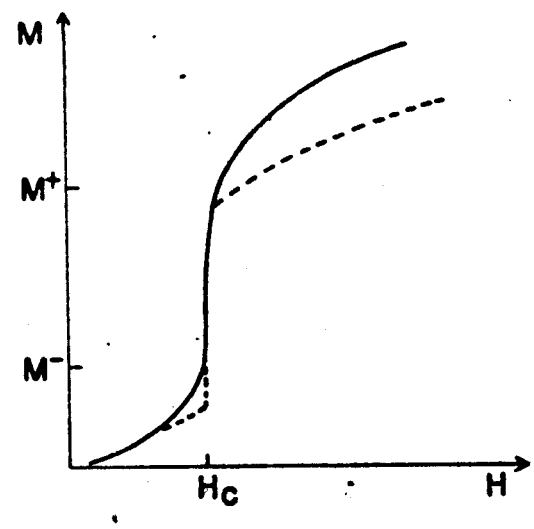


Fig 6.b
Isoterma de magnetização exibindo uma transição metamagnética. O pontilhado é a previsão teórica e a diferença em M^- é devida ao "Canting de Spin". (Podemos notar um leve efeito de arredondamento nos contornos M^+ e M^-).

As isotermas obtidas por Schmidt e Friedberg[24], se mostram melhor explicadas por um modelo Ising para S=1 do tipo

$$\mathcal{H} = J_e \sum_{intra} S_i^z S_j^z + J_a \sum_{inter} S_i^z S_j^z + g\mu_B H_i \; S^z \qquad (I.2)$$

onde as constantes de campo J_e e J_a ferro e antiferro respectivamente, são determinadas a partir dos extremos do diagrama (H_{int},T), a saber, T_N=4.20K e $H_{cint}(0)$=3.4kG, usando o valor e as expressões para S=1 (veja Schmidt e Friedberg[24] 1970 e Motizuki[30] 1959). Estes autores também comparam o valor de T_t experimental com aquele previsto por um modelo de duas subredes Ising, com S=1/2 (Motizuki[30] 1959, Bidaux et al.[8] 1967). Cabe citar que a comparação acima para T_t quando determinamos J_a a partir de $H_c(0)$ experimental com S=1/2 melhora muito.

Resta citar as medidas capacitivas feitas por Polgar e Friedberg (1971) neste material. Estes autores determinam nestas medidas, uma característica descontinuidade em forma de λ como aquela observada por Skalvo e Friedberg[31] (1964) no calor específico, que determina T_N=4.105 ± .005K, um valor diferente daquele determinado via susceptibilidade e magnetização (T_N= 4.20K). Estes sugerem que, conforme Fisher[32] (1962) e Griffiths[15] (1971) mostram, a descontinuidade em C_P está associada à descontinuidade na derivada $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ da susceptibilidade a campo nulo da curva χ x T de Berger e Friedberg[10] (se olharmos cuidadosamente, concluimos que o máximo em $\frac{\partial \chi}{\partial T}$ acontece bem próximo de 4.2K). Ao fim do artigo os autores citam a preocupação quanto a "imperfeições" das amostras estudadas, o que os impede de determinar com confiabilidade índices críticos em torno de T_N. O importante no artigo é a conclusão a partir de considerações sobre entropia magnética, que no processo de ordenamento todos os três níveis de íons Ni^{++} são populados, conferindo um "spin" efetivo S=1 ao

material. Outra observação é o comportamento $C_p \sim (T/T_N)^2$ para temperaturas T<2.2K. Todas medidas então feitas no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ se restringem a $T \geq 1.5K$.

Por fim, citamos as medidas de susceptibilidade diferencial com campo magnético aplicado ao longo do eixo a feitas por Paduan-Filho[33] (1981), usando a técnica de susceptibilidade ac a alta frequência ($f \approx 5x10^3$ Hz). Deixaremos as discussões sobre técnicas para a parte experimental. Citamos aqui, que usando esta técnica, Paduan-Filho pode determinar a posição do ponto tricrítico no diagrama (H_{int},T) em T_t=3,70K e H_t=2.61kG, diferindo daquele determinado por Schmidt e Friedberg[24] (1970), T_t=3.87K. Uma vez determinado o ponto tricrítico (T_t,H_t) no diagrama, Paduan-Filho pode determinar o expoente de "crossover" Φ, que descreve a forma das fronteiras de fase no espaço dos campos de escala com um valor Φ=2,1±0,3 esperado para um metamagneto exibindo um ponto tricrítico (veja Paduan-Filho[33] 1981).

Desta rápida revisão, observamos que o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ é um exemplo de um metamagneto com "spin" efetivo 1 (assim como o $FeCl_2$ e o $FeBr_2$, veja Stryjewski e Giordano[2] 1977). A inexistência, dentro do nosso conhecimento, de um modelo com "spin" 1 para um metamagneto que apresentasse o comportamento dos campos de transição H_c com a temperatura próxima de T_N ou a dependência da temperatura tricrítica T_t e sua estabilidade termodinâmica como função dos campos de "exchange", (ferro e antiferro) nos obrigou ao desenvolvimento de tal modelo na Aproximação de Campo Médio. Citamos porém, o trabalho de Bappandu e Yung-Li[34] (1974) para os metamagnetos Ising com S>1/2, onde o caso S=1 é um pouco discutido e, o trabalho de Fert et al.[35] (1974) para metamagnetos de "spin" 1 com anisotropia uniaxial, onde uma expressão para T_t, é apresentada somente para as regiões de baixas temperaturas. Estes trabalhos são tratados na Aproximação de Campo Médio.

Apesar de nenhuma expressão para T_t ou para H_c próximo de T_N na linha λ, neste trabalho, Fert et al.[35] mostram que num diagrama (H_i,t) onde $t = T/T_N$ é a temperatura reduzida, o ponto tricrítico não varia muito, quando vamos de um comportamento S=1/2 para um comportamento S=1 (o que equivale ao termo de anisotropia axial D, variar entre $-\infty$ e zero). Citamos também o trabalho de Tsallis[36](1971), que desenvolve uma teoria fenomenológica tipo Landau (das transições de fases) para metamagnetos compressíveis de "spin" 1/2, onde tensões externas (que se traduzem em "strains" internos) afetam os parâmetros de campo molecular, modificando os diagramas de fases (M,T) e (H_i,T). Neste trabalho, o autor mostra que um aumento de tensões externas pode induzir o aparecimento de uma linha de 1ª ordem em diagramas (H_i,T).

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

CAPÍTULO II

TEORIA

2.1 - Um modelo compressível

Como em nossas medidas introduzimos a pressão como nova variável termodinâmica, desenvolvemos nosso modelo introduzindo a pressão como um novo campo externo.

A pressão em nossa Hamiltoniana, é introduzida a partir de uma variação nas coordenadas r_i de um "spin" no sítio i, considerando o sítio O imóvel. Como as constantes de "exchange" J (ferro), J' (antiferro) variam com $(r_i - r_{i-1})$ (Ortiz e Missel[37] 1981, Jongh e Miedema[11] 1974), a distância relativa entre os íons, esperamos a partir desta descrição obter um comportamento para T_N e $H_c(0)$ como função da força tensora λ, que será aplicada nas faces de um cristal cúbico de paredes rígidas, equivalendo a uma pressão hidrostática. Dessa forma a nova energia livre G(T,P) é obtida a partir de uma transformada de Legendre de F(T,V) e a nova função partição nesse "Ensemble" (das pressões, mas[38] canônico) é obtido como é usual num modelo elástico (Salinas 1981). Vamos considerar um modelo tipo Ising para S=1 (consideramos um modelo tipo Ising, não porque houve melhor concordância entre este e a forma das isotermas de Schmidt e Friedburg[24] (1970) mas devido a complexidade do modelo se considerássemos o termo de anisotropia uniaxial, p.ex. não saberíamos como considerar a dependência de D com a pressão). Mais a frente discutiremos as limitações do modelo. Por hora, vamos introduzi-lo.

Escrevemos a Hamiltoniana para um cristal cúbico com parâmetro de rede a_0 na ausência de tensões. Uma constante de

força entre primeiros vizinhos ϕ_2 é considerada. Nosso eixo z coincide com o eixo a do cristal de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, ao longo do qual aplicamos um campo magnético externo. Aplicamos por fim uma força tensora λ por unidade de área, a três planos ortogonais entre si, mantendo os outros três fixos, que para um cristal cúbico rígido deve equivaler a uma pressão hidrostática. Consideremos um cristal com N planos, cada um contendo N^2 ions, por conveniência dispomos estes planos paralelamente ao plano bc do crital. A Hamiltoniana para esse sistema, num modelo de duas subredes (vide Figura 1) se escreve

$$\mathcal{H} = N \sum_{i=1}^{N^2} \phi_i(r_i - r_{i-1}) - N \sum_{i}^{N^2} J(x_i - x_{i-1})\, S_i^z\, S_{i-1}^z -$$

$$N \sum_{j}^{N^2} J(y_j - y_{j-1})\, S_j^z\, S_{j-1}^z + N \sum_{k=1}^{N^2} J'(z_k - z_{k-1})\, S_k^z\, S_{k-1}^z -$$

$$g\mu_B H \frac{N}{2} \left[\sum_{\substack{i=1 \\ \text{subrede} \\ A}}^{N^2} S_i^z + \sum_{\substack{j=1 \\ \text{subrede} \\ B}}^{N^2} S_i^z \right] \qquad (\text{II-1})$$

O primeiro termo representa a energia elástica dos íons, o segundo e o terceiro as interações ferromagnética ($J>0$) num plano bc ao longo de x e y respectivamente, o quatro termo a interação antiferro ($J'>0$) ao longo de z, e o último, representa o termo de Zeeman para cada subrede. A força tensora irá introduzir uma pequena variação nas coordenadas r_i de um dado íon. Chamando

$$x_i - x_{i-1} = u_{x_i}$$

$$y_j - y_{j-1} = u_{y_j}$$

$$z_k - z_{k-1} = u_{z_k}$$

a quantidade $a_0 - u_{x_i}$ (p.ex.) que mede a variação do parâmetro da rede no eixo x deve ser pequena. Eventualmente o íon poderá oscilar em torno dessa nova posição de equilíbrio, porém tal modelo na sua simplicidade não leva em conta modos de vibração, e qualquer vibração é considerada como se pudesse ser tratada independentemente de como o vizinho mais próximo oscila. Assim as oscilações são tratadas independentemente em cada um dos eixos principais. Desta forma a energia elástica Φ_i pode ser escrita como:

$$\Phi_i\ (r_i - r_{i-1}) = \Phi_i(x_i - x_{i-1}) + \Phi_i(Y_j - y_{j-1}) + \Phi_i\ (z_k - z_{k-1})$$

(II-3)

$$\Phi_i\ (x_i - x_{i-1}) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\ \Phi_2(u_{x_i} - a_0)^2$$ onde Φ_0 é uma constante

Em primeira aproximação, se $a_0 - u_{x_i}$ é pequeno, podemos escrever:

$$J\ (x_i - x_{i-1}) = J(u_{x_i}) \simeq J_0 + j(u_{x_i} - a_0)$$

$$J(u_{y_j}) \simeq J_0 + j(u_{y_j} - a_0) \qquad \text{(II-4)}$$

$$J'(u_{z_k}) = J'_0 + j'(u_{z_k} - a_0)$$

Agora à (I.1) podemos somar o termo,

$$N^2\ \lambda\left[\sum^{N}\ (u_{x_i} - a_0) + (u_{y_j} - a_0) + (u_{z_k} - a_0)\right] \qquad \text{(II.5)}$$

que representa o trabalho realizado pela força tensora ao deslocar cada plano rígido com N^2 íons, de um δu. Como:

$$\sum_{i=1}^{N} u_{x_i} = (x_N - x_{N-1}) + (x_{N-1} - x_{N-2}) + \ldots + (x_1 - x_0) = x_N \quad \text{para } x_o = 0 \tag{II.6}$$

a equação (II.5) pode também ser escrita como

$$N^2\lambda\{(x_N - Na_0) + (y_N - Na_0) + (z_N - Na_0)\} \tag{II.7}$$

onde fica mais claro o trabalho realizado pela força tensora λ. A função partição $Z(T,\lambda,N)$ para o nosso problema é escrita como (Salinas[38] 1981)

$$\int du_{x_i} . du_{y_j} . du_{z_k} . \sum_{\substack{\text{conf.} \\ \text{"spins"}}} \left[e^{-\beta \sum^{N} \lambda (u_{x_i} + u_{y_j} + u_{z_k})} \right] e^{-\beta H} \tag{II.8}$$

Como admitimos oscilações independentes, $Z(T,\lambda,N)$ é separável em u_x, u_y, u_z. Assim basta resolvermos a integral em (II.8) para uma das componentes (a menos de alguns sinais, as outras componentes são idênticas).

Reescrevemos abaixo a Hamiltoniana (II.1) somada a (I.5) que chamamos de H', (onde subentendemos o índice z em S).

$$H' = 3N^3 \phi_0 + \frac{N^2}{2} \phi_2 \left[\sum_i^N (u_{x_i} - a_0)^2 + \sum_j^N (u_{y_j} - a_0)^2 + \right.$$

$$\left. \sum_k^N (u_{z_k} - a_0)^2 \right] - N^2 (J_0 - ja_0) \left[\sum_i^N S_i S_{i-1} + \sum_j^N S_j S_{j-1} \right] -$$

$$N^2 j \left[\sum_i^N S_i S_{i-1} u_{x_i} + \sum_j^N S_j S_{j-1} u_{y_j} \right] + N^2 (J_0' - ja_0') \sum_k^N S_k S_{k-1} +$$

$$N^2 j' \sum_k^N S_k S_{k-1} u_{z_k} - g\mu_B H \frac{N^2}{2} \left[\sum_{\substack{\text{subrede} \\ A}}^N S_A + \sum_{\substack{\text{subrede} \\ B}}^N S_B \right] +$$

$$-3N^3 \lambda a_0 + N^2 \lambda \left[\sum_i^N u_{x_i} + \sum_j^N u_{y_j} + \sum_k^N u_{z_k} \right] \tag{II.9}$$

Os termos de u_{x_i} na Eq. (II.8) levando-se em conta (II.9) podem ser escritos como:

$$\exp -\beta N^2 \left[\sum_{i=1}^{N} \{(-jS_iS_{i-1}+\lambda - a_0\ \phi_2)\ u_{x_i} + \frac{\phi_2}{2}\ u_{x_i}^2\} + \frac{\phi_2}{2}\ a_0^2 \right] \quad (II.10)$$

onde o termo jS_iS_{i-1} não discrimina subredes.

Chamando $a = -jS_iS_{i-1} + \lambda - a_0\ \phi_2$, completamos o quadrado em (II.10) e a integral em (II.8) fica

$$\left[\int du_x\ e^{-\beta N^2 \frac{\phi_2}{2} (u_x + \frac{a}{\phi_2})^2} \right]^N \quad e^{\beta \frac{\phi_2 N^2}{2} \sum_i (\frac{a}{\phi_2})^2}$$

$$= (\frac{2\pi}{\beta\phi_2 N^2})^{N/2} \quad e^{\frac{\beta N^2}{2\phi_2} \sum_i \{j^2(S_iS_{i-1})^2+\lambda^2+a_0^2\ \phi_2^2+S_iS_{i-1}(2a_0j\phi_2-2j\lambda)+}$$

$$- 2a_0\ \lambda\ \phi_2\} \quad (II.11)$$

estendendo o resultado (II.11) para u_y e u_z (onde relembramos que S_iS_{i-1} contém as duas subredes A e B) escrevemos a função partição para os termos contendo "spin";

$$Z_{"spin"}(T,\lambda,N)=\exp -\beta N^2 \sum_{i=1}^{N} \{\frac{j^2}{\phi_2}(S_iS_{i-1})^2-2(a_0j-\frac{j\lambda}{\phi_2}+J_0-ja_0)S_iS_{i-1} + \quad (II.12)$$

$$- \frac{j'^2}{2\phi_2}\ (S_kS_{k-1})^2-(\frac{j'\lambda}{\phi_2}- a_0j'-J_0'+j'a_0)S_kS_{k-1} - g\mu_B\frac{H}{2}\ (S_{Ai} + S_{Bi})\}$$

Separando as diferentes subredes A e B, e chamando $S_A=S$; $S_B=S'$, nosso H efetivo de "spin" é escrito como:

$$H'_{ef"spin"} = N \left[\sum_{i=1}^{N^2} \left(-J_0 + \frac{j\lambda}{2\phi_2} - \frac{j^2}{\phi_2} S_i S_{i-1}\right) S_i S_{i-1} + \sum_{i=1}^{N^2} \left(-J_0 + \frac{j\lambda}{\phi_2} + \right.\right.$$

$$\left. - \frac{j^2}{2\phi_2} S'_i S'_{i-1}\right) S'_i S'_{i-1} + \sum_{k=1}^{N^2} \left(J'_0 - \frac{j'\lambda}{\phi_2} - \frac{j'}{2\phi_2} S_k S'_{k-1}\right) S_k S'_{k-1} +$$

$$\left. - g\mu_B \frac{H}{2} \sum_{i=1}^{N^2} (S_i + S'_i) \right] \qquad (II.13)$$

Para obtermos a energia livre de Gibbs, usamos a desigualdade de Bogoliubov (Falk[39] 1970).

$$G \leqslant G_0 + \langle H' - H'_0 \rangle_0 \qquad (II.14)$$

onde escolhemos H'_0 que contenha alguma interação de H' e que possa ser resolvido exatamente. Para esse H'_0 teremos

$$Z_o = \exp(-\beta H'_0) \qquad (II.15)$$

$$\langle H' - H'_0 \rangle_0 = \mathrm{tr}\,(H' - H'_0) \exp(-\beta H'_0) \qquad (II.16)$$

Escolhemos H'_0 como

$$H'_0 = \left[-\eta_A \Sigma S_i - \eta_B \Sigma S_j \right] \frac{N}{2} \qquad (II.17)$$

onde η_A e η_B são os parâmetros variacionais que irão minimizar o lado direito da desigualdade (I.14).

De (II.17) obtemos Z_0:

$$Z_0 = (1 + 2\cosh\beta\,\eta_A)^{N^3/2} (1 + 2\cosh\beta\,\eta_B)^{N^3/2} \qquad (II.18)$$

Como H_0' não descreve interações entre "spins" temos:

$$< S_i \; S_{i-1} >_0 = < S_i >_0 \; < S_{i-1} >_0$$ para uma mesma subrede

(II.19)

$$< S_i \; S'_{i-1} >_0 = < S_i >_0 \; < S'_{i-1} >_0$$ entre subredes

$$e^{\frac{N^3}{2}} < S_j >_0 = \frac{1}{Z_0} \; Tr \; \Sigma^{\frac{N^3}{2}} \; S_j \; e^{-\beta H_0} \qquad (II.20)$$

A magnetização por "spin" da subrede A vale,

$$< S_j >_A = m_A = \frac{2 \; senh \beta \eta_A}{1+2\cosh \beta \eta_A} \qquad (II.21)$$

da mesma forma

$$< S_j >_B = m_B = \frac{2 \; senh \beta \eta_B}{1+2\cosh \beta \eta_B}$$

O limite superior de $G(T,\lambda,N) = -k_B \; T \; \ln Z_0 + < H' - H_0' >_0$ pode ser colocado em função de (II.21)

$$G(T,\lambda,N) = -k_B \; T \; \frac{N^3}{2} \left[\ln(1+2\cosh\beta \; \eta_A) + \ln(1+2\cosh\beta \; \eta_B) \right] +$$

$$+ N^3 (-J_0 + j\frac{\lambda}{\phi_2} - j^2 \frac{m_A^2}{2\phi_2}) \; m_A^2 + N^3 \; (-J_0 + j\frac{\lambda}{\phi_2} - j^2 \frac{m_B^2}{2\phi_2}) \; m_B^2 + \qquad (II.22)$$

$$+ N^3 (J_0' - j'\frac{\lambda}{\phi_2} - \frac{j'^2}{2\phi_2} m_A m_B) \; m_A m_B - \frac{N^3}{2} \left[(g\mu_B H - \eta_A) m_A + (g\mu_B H - \eta_B) m_B \right]$$

e η_A e η_B são determinados de $\frac{\partial G}{\partial \eta_A} = \frac{\partial G}{\partial \eta_B} = 0$, dando para η_A e η_B,

$$\eta_A = 4m_A(J_0 - j\frac{\lambda}{\phi_2}) - 2m_B(J_0' - j'\frac{\lambda}{\phi_2}) + 4j^2\frac{m_A^3}{\phi_2} + \frac{2j'^2}{\phi_2} m_B^2 m_A + g\mu_B H$$

(II.23)

$$\eta_B = 4m_B(J_0 - j\frac{\lambda}{\phi_2}) - 2m_A(J_0' - j'\frac{\lambda}{\phi_2}) + 4j^2\frac{m_B^3}{\phi_2} + \frac{2j'^2}{\phi_2} m_B m_A^2 + g\mu_B H$$

2.2 - Determinação de T_N e $H_c(0)$, e da expressão da linha λ para $T \leq T_N$

As equações (II.21) e (II.23) podem ser resolvidas numericamente para m_A e m_B (que variam entre 0 e 1) para uma temperatura fixa como função do campo aplicado H. As isotermas resultantes apresentam um ponto de bico onde a derivada não é definida, ou um "loop" semelhante ao de Van der Walls, que neste caso devem ser corrigidas ou pelo processo de construção de Maxwell ou considerando a solução que corresponde a energia livre mínima (veja Schmidt e Friedberg[24] 1970 e Andrade[40] 1977). Esta correção introduz uma descontinuidade na magnetização para um dado valor do campo externo, indicando a coexistência de duas fases distintas com magnetizações diferentes para o mesmo campo H, caracterizando uma transição de 1ª ordem entre as fases antiferromagnética e paramagnética. Os pontos de bico nas isotermas, caracterizam uma transição de 2ª ordem no sentido de Ehrenfest, com as derivadas da magnetização com campo H diferindo a esquerda e a direita neste ponto. O campo correspondente ao ponto de bico na isoterma é o campo de transição separando as fases antiferromagnética e paramagnética. Quando a derivada da porção antiferro da curva de magnetização tender ao infinito (no ponto de bico) estaremos sobre o ponto tricrítico. Este critério define o ponto tricrítico (veja Bidaux et al.[8] 1967). Na fase antiferromagnética temos $m_A = -m_B$ e o parâmetro de ordem $2m_s = m_A - m_B$

é diferente de zero. Na fase paramagnética $m_s=0$. Um ponto no diagrama (H,T) é definido pelo campo de transição H_c na isoterma obtida a T constante. A linha λ (ou 2ª ordem, conforme Bidaux et al.[8] 1967) é então o conjunto de pontos críticos de 2ª ordem e esta linha separa a região paramgnética da região onde a ordem é antiferromagnética (veja Figura 2). Sobre esta linha (λ) o parâmetro de ordem $m_s=0$. A partir do ponto tricrítico ($T<T_t$) uma linha de pontos críticos de 1ª ordem separa a fase ordenada antiferromagnética da fase paramagnética (ferromagnética para um metamagneto). Sobre esta linha (1ª ordem) o parâmetro de ordem m_s é indefinido.

No estado paramagnético $m_A=m_B$ e podemos escrever (II.21) na forma

$$m_A = \frac{2\,\mathrm{senh}\,\beta\left[4m_A(J_0-j\lambda/\phi_2)-2m_A(J_0'-j'\lambda/\phi_2)+4j^2m_A^3/\phi_2+2j'^2m_A^3/\phi_2+g\mu_BH\right]}{1+2\cosh\beta\left[4m_A(J_0-j\lambda/\phi_2)-2m_A(J_0'-j'\lambda/\phi_2)+4j^2m_A^3/\phi_2+2j'^2m_A^3/\phi_2+g\mu_BH\right]} \tag{II.24}$$

No estado antiferromagnético $m_A=-m_B$, e (II.21) é reescrito como

$$m_A = \frac{2\,\mathrm{senh}\,\beta\left[4m_A(J_0-j\lambda/\phi_2)+2m_A(J_0'-j'\lambda/\phi_2)+4j^2m_A^3/\phi_2+2j'^2m_A^3/\phi_2+g\mu_BH\right]}{1+2\cosh\beta\left[4m_A(J_0-j\lambda/\phi_2)+2m_A(J_0'-j'\lambda/\phi_2)+4j^2m_A^3/\phi_2+2j'^2m_A^3/\phi_2+g\mu_BH\right]} \tag{II.25}$$

para H=0, m_A tende a zero conforme nos aproximamos de T_N e (II.25) nestasscondições pode ser aproximada por

$$m_A \simeq \frac{2}{3}\left[\beta\, 4m_A\left(J_0-j\frac{\lambda}{\phi_2}\right) + 2\,\beta\, m_A\left(J_0'-j'\frac{\lambda}{\phi_2}\right) + \theta(m_A^2)\right], \tag{II.26}$$

de $\beta = 1/k_BT$, determinamos, de (II.26)

$$T_N = \frac{2}{3K_B}\left[4(J_0-j\lambda/\phi_2) + 2(J_0'-j'\lambda/\phi_2)\right] \tag{II.27}$$

A equação (II.27) nos diz que na aproximação de campo médio, a temperatura de Neél deve variar linearmente com a pressão, isso dentro das aproximações do modelo, onde supusemos uma variação linear dos campos de "exchange" com $(u_{x_i} - a_0)$ (II.4), variação introduzida pela força tensora por unidade de área λ. Portanto (II.27) parece razoável.

Vamos agora normalizar nossas variáveis, tornando-as adimensionais. Definimos assim as novas variáveis

$$t = \frac{K_B\ T}{\frac{3}{2}\ K_B T_N} \quad ; \quad h = \frac{g\mu_B H}{\frac{3}{2}\ K_B T_N} \quad ; \quad \varepsilon = \frac{4(J_0 - j\lambda/\phi_2)}{2(J_0' - j'\lambda/\phi_2)}$$

(II.28)

$$\alpha = \frac{4j^2/\phi_2}{4(J_0 - j\lambda/\phi_2)} \quad ; \quad \alpha' = \frac{2\ j'^2/\phi_2}{2(J_0' - j'\lambda/\phi_2)}$$

definimos também:

$$2m = m_A + m_B \quad , \quad 2m_s = m_A - m_B \qquad \text{(II.29)}$$

se $m = m_A$ estamos na fase paramagnética; se $m_A - m_B \neq 0$ estamos na fase antiferromagnética.

As variáveis definidas em (II.28) permiter reescrever (II.23) como:

$$\frac{\eta_A}{\frac{3}{2}\ K_B T_N} = \frac{m_A\ \varepsilon}{\varepsilon + 1} - \frac{m_B}{\varepsilon + 1} + \frac{\varepsilon\ m_A^3 \alpha}{\varepsilon + 1} + \frac{m_A m_B\ \alpha'}{\varepsilon + 1} + h$$

(II.30)

$$\frac{\eta_B}{\frac{3}{2}\ K_B T_N} = \frac{m_B\ \varepsilon}{\varepsilon + 1} - \frac{m_A}{\varepsilon + 1} + \frac{\varepsilon\ m_B^3 \alpha}{\varepsilon + 1} + \frac{m_A^2 m_B \alpha'}{\varepsilon + 1} + h$$

que em (II.21) fornecem as equações para as isotermas em função das variáveis reduzidas adimensionais.

Como já comentamos, um dos objetivos deste trabalho é obter o comportamento da temperatura tricrítica como função dos campos de "exchange" (e estes via experiência como função da pressão), assim como o comportamento próximo de T_N na linha de 2ª ordem, ou seja do campo de transição como função de T nesta linha, para $T \simeq T_N$. Tal comportamento pode ser obtido a partir do método gráfico de Gorter e Van Peski Tinbergem[1] (1956), que Kincaid e Cohen[9] (1975) aplicam para um metamagneto de $S = \frac{1}{2}$, obtendo a linha de segunda ordem. Este método diz simplesmente que na linha de 2ª ordem (λ), a derivada da magnetização na fase paramagnética em relação ao campo efetivo é igual a um. Definindo o campo efetivo adimensional

$$\eta^+ = \frac{\bar{\eta}}{\frac{3}{2} K_B T_N} \qquad (II.31)$$

onde $2\bar{\eta} = \eta_A + \eta_B$, e lembrando que na fase paramagnética $m_A = m_B$, teremos

$$\left.\frac{\partial m}{\partial \eta^+}\right|_{paramag.} = 1 \qquad (II.32)$$

Na fase paramagnética temos

$$m_A = m = \frac{2 \text{ senh } \eta^+/t}{1+2\cosh \eta^+/t} \qquad (II.33)$$

Se $h \simeq 0$ e $T \simeq T_N$, m deve ser pequeno e (II.33) pode ser escrito em primeira ordem como

$$m = \frac{2}{3} \text{tgh } \eta^+/t \qquad (\text{II}.34)$$

Aplicando o método gráfico de Gorter em (II.34), obtemos para m

$$m = \frac{2}{3} (1 - \frac{3}{2} t)^{1/2} \qquad (\text{II}.35)$$

O comportamento para o campo de transição da linha λ, próximo de T_N, é por fim obtido igualando (II.35) a (II.34); da definição de η^+ (onde lembramos que na linha λ, $m_A = m_B$) e da condição $T/T_N \simeq 1$, o que produz

$$h = \frac{4}{3(1+\varepsilon)} (1 - 3t/2)^{1/2} \qquad (\text{II}.36)$$

É conveniente para futuras comparações com a experiência, voltar às variáveis iniciais e reescrever (II.36) na forma

$$T_c(H) \simeq T_N - \frac{9T_N (g\mu_B)^2}{16(2J_0' - 2j'\lambda/\phi_2)^2} H_c^2 \qquad (\text{II}.37)$$

um comportamento usualmente encontrado para a linha de 2ª ordem na vizinhança imediata de T_N, e esperado a partir de argumentos de simetria e do postulado da "suavidade" (Griffiths[15] 1971). Na relação (II.37), $T_c(H)$ é a temperatura crítica para o campo crítico H_c e prevê que um campo aplicado H_c desloque a temperatura de transição para valores mais baixos, como comumente é observado numa linha de 2ª ordem de um metamagneto. O postulado da "suavidade" afirma que as propriedades críticas variam suavemente ao longo de uma linha crítica (em outras palavras, que a parte singular do potencial termodinâmico não se altera nesta li-

nha), exceto nos pontos que unem linhas de diferentes ordens. Assim, esse postulado prevê uma variação das propriedades críticas para o ponto tricrítico. Em particular, não devemos esperar o comportamento (I.37) para $T_c(H)$ se o ponto tricrítico estiver muito próximo de T_N. Para um metamagneto com $S = \frac{1}{2}$, (veja Motizuki[30] 1959, Bidaux et al.[8] 1967, Kincaid e Cohen[9] 1975) $T_t \simeq T_N$ conforme $J >> J'$. Então num metamagneto com $J > J'$, ficamos restritos experimentalmente a observar (I.37) numa região de temperaturas entre T_t e T_N, que ainda satisfaça a condição de magnetização pequena usada na obtenção de (I.37). Ressaltamos este ponto, pois normalmente o valor de T_N é obtido através de um ajuste de pontos (T_c, H_c) medidos, que satisfazem uma relação tipo $T_c(H) = T_N + aH_c^2$ (veja p.ex . Ortiz e Missel[37] 1981). A mesma relação será usada na parte experimental para a determinação de $T_N(P)$.

Como já citamos, as teorias de campo médio, apesar de falharem na descrição de interações de curto alcance, tem-se mostrado úteis na previsão qualitativa de como as interações de "exchange" influem no comportamento metamagnético (p.ex. na existência do ponto tricrítico). Porém, a T=0 esta teoria fornece o resultado exato, pois a energia livre, no nosso caso a de Gibbs, coincide com H'_{ef}. Igualando as energias livres (veja (figura 2)) do estado paramagnético (ferromagnético) onde $m_A = m_B$ e a do estado antiferromagnético, $m_A = - m_B$ (já que a energia livre é contínua na mudança de fase), determinamos a linha de transição. A T=0 esse procedimento fornece o valor do campo crítico $H_c(0)$, que no caso deve ser proporcional ao campo que dispõe as subredes ordenadas antiferromagnéticamente. Fazendo:

$$S_i \, S_{i-1} = S'_i \, S'_{i-1} = S^2 \qquad \text{fase ferro ou antiferro}$$

$S_i \; S'_{i-1} = -S^2$ fase antiferro

$S_i \; S'_{i-1} = S^2$ fase ferro

temos em (II.13):

$$\mathcal{H}_{ef"spin"}(\text{paramagnético}) = 2N^3(-J_0+j\frac{\lambda}{\phi 2} - \frac{j^2}{2\phi_2} S^2) \; S^2 + N^3(J'_0-j'\frac{\lambda}{\phi 2} - \frac{j'^2}{2\phi_2} S^2) \; S^2 - g\mu_B H N^3 \; S$$

$$\mathcal{H}_{ef"spin"}\begin{matrix}(\text{antiferro-}\\ \text{magnético})\end{matrix} = 2N^3(-J_0+j\frac{\lambda}{\phi_2} - \frac{j^2}{2\phi_2} S^2)S^2 - N^3(J'_0-j'\frac{\lambda}{\phi 2} + \frac{j'^2}{2\phi_2} S^2)S^2 - g\mu_B \frac{HN^3S}{2} + g\mu_B H \frac{N^3}{2} S$$

donde

$$H_c(0) = \frac{2(J'_0 - j'\lambda/ \phi_2)S}{g\mu_B} \qquad (\text{II}.38)$$

onde (II.38) foi obtido para "spin"qualquer.

Apesar de não estarmos descrevendo dados experimentais, deixamos para este ponto o comentário que justifica (II.38) para "spin" qualquer. A Hamiltoniana para "spin" S=1 em (II.1) foi introduzida por dois motivos: a) a boa concordância entre os dados de Schmidt e Friedberg[24](1970) e os previstos por uma Hamiltoniana deste tipo; b) a dificuldade de tratar D como função da pressão. Porém temos que distinguir fisicamente estas Hamiltonianas. A que tratamos em (II.1) contém uma anisotropia no

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

campo de "exchange" (justificamos isto a partir da anisotropia D ser grande o suficiente para evitar qualquer transição "spin-flop"), enquanto que a que contenha D contém uma anisotropia de um íon. Ambas exibem um comportamento tipo Ising e podem parecer equivalentes. Como já assinalamos, o termo DS_z^2 na Hamiltoniana (anisotropia de um íon) surge de pequenas distorções axiais num campo cristalino de simetria cúbica, e no caso do Ni^{++}, um dubleto inferior é separado energeticamente de $\left|\frac{D}{k_B}\right|$ de um singleto superior. Se D é da ordem do campo de "exchange" responsável pela ordem magnética (este por sua vez é da ordem da temperatura de ordenamento), como nos casos de um grande número de compostos que contém Ni^{++} (Fe^{++}) (veja Jongh e Miedema[11] 1974) o sistema se ordena com um "spin" efetivo S=1 conferindo um comportamento tipo Heisemberg para altas temperaturas (se o "exchange" for isotrópico) e tipo Ising (S=1/2) para baixas temperaturas. Assim teremos o complexo caso de um "spin" efetivo dependente da temperatura, como é o caso do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Se a anisotropia está contida no campo de "exchange", três níveis são populados e S=1 a baixas temperaturas (se o "spin" efetivo durante o ordenamento é S=1). Essa é a diferença entre as duas Hamiltonianas. Pode ser então que J_0' determinado de (II.38) para S=1/2 não corresponda ao valor da interação antiferro próximo de T_N, onde S=1. Isso reflete a complexidade do problema já que também J_0 e J_0', os campos de "exchange", poderão depender da temperatura. Voltaremos a falar nisso na parte experimental.

Estamos interessados na dependência da temperatura tricrítica com a pressão λ, para nosso sistema com "spin" S=1. Como já discutimos, o ponto tricrítico pode ser obtido de (Bidaux *et al.*[8] 1967)

$$\left.\frac{\partial m}{\partial h}\right|_{\substack{\text{linha } \lambda \\ \text{fase antiferro}}} \to \infty \qquad (II.39)$$

ou simplesmente de

$$\lim_{m_s \to 0} \frac{\partial m}{\partial h} \to \infty \qquad (II.40)$$

pois m_s, o parâmetro de ordem, se anula sobre a linha λ no ponto tricrítico. Devemos então reescrever m e m_s definidos em (II.29), onde η_A e η_B (II.30) devem ser colocados como função de m, e m_s em função de $m_A = m + m_s$ e $m_B = m - m_s$. Dessa forma teremos termos em m^3 e m_s^3, o que dificultará muito a obtenção da condição (II.40). Então, vamos antes fazer uma avaliação dos termos de α e α' em (II.30). Adiantando um pouco os dados experimentais, temos em ordem de grandeza (superestimando):

$$\frac{dJ'}{dP} \sim \frac{10^{-2} k_B}{10^9 \text{dinas}} K\ cm^2 \sim 10^{-27}\ cm^3 \approx A(j'/\phi_2) \approx (j/\phi_2)A,$$

onde A é uma área unitária. Para 1kbar este termo tem a seguinte ordem de grandeza

$$\left(\frac{j'}{\phi_2}\right)\lambda \sim 10^{-27} cm^3 \times 10^9 \frac{\text{dinas}}{cm} = 10^{-18} \text{ dinas x cm}$$

e

$$\frac{\left(\frac{j'}{\phi_2}\right)\lambda}{k_B} \sim 10^{-2} K$$

Vamos ver qual a ordem de grandeza do termo $\frac{j'^2}{\phi_2}$:

com $\phi_2 \sim 10^{12}$ dinas/cm (estamos usando uma potência que dá a dimensão de uma constante elástica, já que a literatura não apresenta dados de constantes elásticas para esse sal)

$$\frac{\left(\frac{j'}{\phi_2}\right)^2 \times \phi_2}{k_B} \sim 10^{-26}\ K$$

e portanto os termos em α e α' para o nosso caso, na aproximação do modelo, são desprezíveis em relação ao termo dependente da pressão (força externa λ), pelo menos para as pressões aqui usadas. Para um sistema com S>>1, a aproximação pode não se aplicar, pois o termo depende de m_A^3 onde $m_A = \langle S_i \rangle_A$. É conveniente discutir um pouco mais os campos efetivos η_A e η_B (equação II.23), ou seja, os termos em η_A e η_B que diferem do campo efetivo usual num modelo de duas subredes (veja Gorter e Van Peski Tinbergem[1] 1956, Schmidt e Friedberg[24] 1970). Para vermos melhor estes termos, vamos reescrever (II.23) para η_A e η_B como:

$$\eta_A = 4m_A\left\{\left(J_0 - j\frac{\lambda}{\phi_2}\right) + j^2\frac{m_A^2}{\phi_2}\right\} - 2m_B\left\{\left(J_0' - j'\frac{\lambda}{\phi_2}\right) - \frac{j'^2}{\phi_2}\ m_B m_A\right\} + g\mu_B H$$

(II.41)

$$\eta_B = 4m_B\left\{\left(J_0 - j\frac{\lambda}{\phi_2}\right) + j^2\frac{m_B^2}{\phi_2}\right\} - 2m_A\left\{\left(J_0' - j'\frac{\lambda}{\phi_2}\right) - \frac{j'^2}{\phi_2}\right) m_A m_B\right\} + g\mu_B H$$

Os termos $j^2\ (m_A^2/\phi_2)$ e $j^2\ (m_B^2/\phi_2)$ se comportam como uma nova contribuição ferro a cada uma das subredes A e B respectivamente (são sempre positivos). Os termos em $(j'^2/\phi_2)\ m_A\ m_B$ dão uma contribuição positiva ou negativa à interação

antiferro dependendo da fase magnética do sistema. A contribuição é positiva (no sentido de aumentar o valor da constante de campo referente à interação antiferro) na fase antiferromagnética onde $m_A=-m_B$, e negativa na fase paramagnética onde $m_A=m_B$. Seria arriscado discutir o comportamento do termo em j'^2 exatamente no ponto onde m_B muda de sinal, mas podemos arriscar que, numa transição de 2ª ordem, onde as interações ferro predominantes (num plano bc) são de curto alcance, o efeito deste termo é pequeno. Já numa transição de 1ª ordem, a magnetização de cada subrede é grande, e o termo em j'^2 exige um campo H_c maior para que se dê a transição. Nesta disucssão, estivemos sempre na porção antiferro do diagrama (H_{int},T) (Figura 2), onde cruzamos a linha de transição numa isoterma. A discussão nos permite concluir que o termo j^2, aumentando a interação ferro, deve trazer a temperatura tricrítica (T_t) para valores próximos de T_N (para um metamagneto Ising, $T_t = T_N\ (1-1/3\varepsilon)$ onde $\varepsilon=4J_0/2J_0'$, veja Kincaid e Cohen[9] 1976), e o termo j'^2, aumentando a interação antiferro, principalmente quando m_Bm_A é grande, ou seja, próximo de uma região cuja fronteira de fase é 1ª ordem, amplia a fronteira de 2ª ordem, deslocando T_t na direção de $T=0$. Estes dois termos devem então competir e a razão j/j' associada à razão $4J_0/2J_0'$ pode possivelmente dizer quando um ou outro comportamento é esperado, quando existe ou não o ponto tricrítico. Como assinalamos no começo, arriscamos uma discussão. Para o nosso caso, estes termos são desprezíveis. Arriscamos a discussão, para que pudessemos ter uma idéia de quais efeitos foram desprezados (e de fato são desprezíveis) dentro da ordem de grandeza dos termos j^2 e j'^2 em (II.23).

Até agora, não fizemos qualquer menção aos sinais de j e j', já que as interações de "exchange" envolvidas em antiferromagnetos ("exchange" de Anderson) são indiretos. Porém não

é nenhum absurdo esperar que o campo de "exchange" aumente com a aproximação dos íons magnéticos e diminua com o afastamento desses (pelo menos para pequenos deslocamentos, que supomos, estão acontecendo no intervalo de pressões usadas no laboratório). Assim, j que é a componente x (ou y) do gradiente J(x) (ou J(y)) e j' de J'(z), devem ser negativos, já que $j\Delta x$ e $j'\Delta z$ são positivos se Δx e Δz são negativos.

Podemos verificar (II.23) a partir de um esquema de forças clássico. Supomos uma cadeia de íons de "spin" S interagentes, cujo resultado é uma interação ferromagnética Ising e outra harmônica (tipo $\frac{\phi_2}{2} x^2$). Aplicamos a essa cadeia uma tensão λ, ao longo de x. Assim a tensão λ tende a aproximar os íons deslocando-os Δx da posição de equilíbrio

A energia ganha por íon neste sistema, quando este se desloca x da posição de equilíbrio pode ser escrita como

$$-j\Delta x\, S_i S_{i-1} + \frac{\phi_2}{2}\, \Delta x^2 = -\lambda\Delta x \qquad \text{tomando } \frac{-\partial E}{\partial x} \text{ temos}$$

$$\Delta x = \frac{-\lambda}{\phi_2} + \frac{j}{\phi_2}\, S_i S_{i-1} \tag{II.42}$$

e a energia magnética ganha por íon é escrita como

$$\Delta E_{mag} = \frac{j\lambda}{\phi_2}\, S_i S_{i-1} - j^2\, \frac{(S_i S_{i-1})^2}{\phi_2} \tag{II.43}$$

Fazendo o mesmo para uma cadeia ao longo de z, que interage antiferromagneticamente obteremos

$$\Delta z = \frac{-\lambda}{\phi_2} - \frac{j' S_i^z\, S_{i-1}^z}{\phi_2} \qquad \text{e}$$

$$\Delta E_{mag} = \frac{-j'\lambda}{\phi_2}\, S_i S_{i-1} - \frac{j'^2 (S_i S_{i-1})^2}{\phi_2} \tag{II.44}$$

Somando a contribuição de 3 cadeias x, y, z, obteremos, a menos de um fator 2 no denominador do termo quadrático em $(S_i S_{i-1})$, exatamente H_{ef} "spin" dada em (II.13). As Eqs. (II.42) e (II.44) sugerem, olhando Δx e Δz, que os termos cúbicos na magnetização em (II.23) estão associados à interações "spin-rede", que podem ficar grandes (se m é grande) na transição metamagnética, principalmente ao longo de z onde esta transição a partir de T_t ($T<T_t$) deixa uma descontinuidade em Δz (veja Eq. II.44). Não estamos interessados em tomar médias térmicas de (II.42) e (II.44), mas o que observamos no Δz de um íon em (II.44) não deve diferir muito de uma tansição de 1ª ordem. Na verdade, como neste caso a interação é de longo alcance, o esquema deve se aplicar senão a quase todos íons, pelo menos para aqueles compreendidos dentro do alcance da interação ferro num plano. À medida que este alcance se restringe a poucos íons, o esquema vai piorando e deixa de ser válido. Em particular, podemos esperar algum comportamento anômalo no ponto tricrítico, a partir do qual, numa linha de 2ª ordem, os efeitos térmicos restringem bem o alcance da interação ferro. Podemos notar também que o efeito existe para $\lambda=0$. Assim, seria possível observar algum efeito magneto-estritivo para $T<T_t$ ao longo do eixo fácil de um metamagneto desde que $\frac{j'}{2\phi_2} S^2$ se traduza em algum número mensurável experimentalmente. No nosso caso vimos que $(\frac{j'}{\phi_2}) \sim 10^{-27}$ cm $= 10^{-19}$ Å, portanto desprezível e imperceptível. De toda essa discussão é interessante observar que se um material é muito sensível a tensões externas, isso pode se traduzir numa variação de T_t que, da discussão, é sensível aos termos j^2/ϕ_2 e j'^2/ϕ_2, que fazem o papel da interação "spin"-rede. Se vale a discussão, esses termos não devem ser muito importantes (certamente são bem menos que na região $T<T_t$) na linha λ e portanto não devem afetar o valor de T_N (se T_t é alterado), e esse parece

ser o caso do $DyPO_4$, onde o valor de T_t é sensível ao tratamento da amostra, mas T_N não (veja Jahn et al.[41] 1978). Nossa observação a respeito do termo j^2/ϕ_2, no sentido de que "strains" internos só devem afetar T_t e não T_N, concorda com a previsão da Teoria de Grupo e Renormalização para um metamagneto compressível, desenvolvida por Marques e Gehring[42] (1980), cujos resultados parecem explicar bem as experiências de Jahn et al.[41] (1978) no $DyPO_4$. Em todo caso, essa discussão é puramente qualitativa, e a intenção foi simplesmente mostrar outro caminho na obtenção de H_{ef}"spin".

Voltamos à expressão (II.40), que fornece um método de obtenção do ponto tricrítico e reescrevemos m e m_s definidos em (II.29) com η_A e η_B (II.30) escritos como função de m e m_s, onde desprezamos os termos em α e α' que, como vimos, são muito pequenos no nosso caso:

$$2m = \frac{2\operatorname{senh}\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m+m_s\right)}{1+2\cosh\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)} m+m_s\right)} + \frac{2\operatorname{senh}\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m-m_s\right)}{1+2\cosh\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)} m-m_s\right)} \qquad \text{(II.45)}$$

$$2m_s = \frac{2\operatorname{senh}\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m+m_s\right)}{1+2\cosh\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)} m+m_s\right)} - \frac{2\operatorname{senh}\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m-m_s\right)}{1+2\cosh\frac{1}{t}\left(h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)} m-m_s\right)} \qquad \text{(II.46)}$$

definindo

$$u^+ = \frac{h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m+m_s}{t} \qquad u^- = \frac{h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m-m_s}{t} \qquad \text{(II.47)}$$

$$u = \frac{h - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\, m}{t}$$

$$F(u^+) = F^+ = \frac{2\cosh u^+ + 4}{(1+2\cosh u^+)^2} \qquad F(u^-) = F^- = \frac{2\cosh u^- + 4}{(1+2\cosh u^-)^2}$$

(II.48)

$\frac{\partial m}{\partial h}$ pode ser escrito como:

$$\frac{\partial m}{\partial h} = \frac{(2t - F^+ - F^-)(F^+ + F^-) + (F^+ - F^-)^2}{2t(2t-F^+-F^-)+\frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^++F^-)(2t-F^+-F^-)+\frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^+-F^-)^2} \qquad \text{(II.49)}$$

que, no limite do parâmetro de ordem se aproximando de zero, é indeterminado ($\lim_{m_s\to 0} \frac{\partial m}{\partial h} \to \frac{0}{0}$). A indeterminação pode ser levantada expandindo t, F^+ e F^- como função do parâmetro de ordem m_s. A expansão em t fica:

$$t \simeq \frac{-4\operatorname{senh}^2 u}{(1+2\cosh u)^2} + \frac{2\cosh u}{(1+2\cosh u)} + H(u)\frac{m_s^2}{t^2} + G(u)m_s^4/t^4 + O(m_s^6/t^6)$$

(II.50)

o termo independente de m_s em (II.50) satisfaz $\left.\frac{\partial m}{\partial n^+}\right|_{\text{paramag.}} = 1$ (veja (II.32)) e fornece a temperatura de transição na linha de 2ª ordem (λ) (método gráfico de Gorter);

$$t_\lambda = -m^2 + m\,\text{cotgh}\,u \qquad \text{(II.51)}$$

A definição (II.39) para o ponto tricrítico nos diz que neste ponto a expressão para t_λ (II.51) deve ainda valer. No apêndice 1 a expressão para $H(u)$ e $G(u)$ juntamente com as expansões de $F^+(u)$ e $F^-(u)$ são apresentados numa forma onde (II.51)

é satisfeito. Com estas substituições (vide Apêndice 1) o $\lim_{m_s \to 0} \frac{\partial m}{\partial h} \to \infty$ é satisfeito quando

$$(1-\varepsilon)m^6+\left[t(4-6\varepsilon)-2(1-\varepsilon)\right] m^4+\left[t^2(5-9\varepsilon)-(4-6\varepsilon)t+1-\varepsilon\right]m^2+$$

$$2t^3 - \frac{2t^2}{3} = 0 \qquad \text{(II.52)}$$

e, para um dado t, a raiz comum à equação

$$m^6+(2t-\frac{10}{3})m^4+(t^2-\frac{14t}{3} + \frac{11}{3})m^2-t^2 + \frac{8t}{3} - \frac{4}{3} = 0 \qquad \text{(II.53)}$$

define o par (m_t,t_t), e h_t pode ser obtido de (II.41) com $m_s=0$. A equação (II.53) simplesmente é uma outra forma de expressar (II.51) (vide apêndice), e o par (h,t) da linha λ do diagrama pode ser obtido de (II.45) com $m_s=0$, porém só a raiz com $m<1$ tem significado físico.

Deixamos para o Apêndice 1 as expansões que levam à estabilidade termodinâmica do ponto tricrítico, onde fazemos um desenvolvimento de $\frac{\partial m_s}{\partial h}$ semelhante ao que Kanamori et al.[7](1953) fizeram para um sistema com "spin" $S = \frac{1}{2}$. Segundo Bappandu e Yung-li[34](1974) este processo equivale àquele da teoria de Landau das transições de fase.

Algo que podemos obter diretamente de (II.52) é, para que valores de ε o ponto tricrítico existe. O que não significa que a partir desse ε o ponto tricrítico seja estável. A condição de estabilidade na teoria de Landau reflete o fato que a energia livre então expandida em termos do parâmetro de ordem cresça com concavidade voltada para cima conforme este varie. Isto

quer dizer que a energia livre deve ser simétrica com relação ao parâmetro de ordem e esta pode ser expandida como: $F=F_0+A\,m_s^2 + B\,m_s^4 + C\,m_s^6 + \ldots$ O ponto tricrítico (veja Bappandu e Yung-li[34] 1974) existe quando A=B=0 e sua estabilidade é garantida quando C>0. É claro que se $C\leq 0$, termos mais altos em m_s devem ser considerados e novos pontos críticos podem ser esperados (veja Kincaid e Cohen[9] (1975)). Para fins práticos, é melhor expressar (II.53) como:

$$t = \frac{1}{3}\{(4 - 3m^2) - (4 - 3m^2)^{1/2}\} \qquad \text{(II.54)}$$

onde $t=t_t$ e $m=m_t$ para ε obtido de (II.52)

$$\varepsilon = \frac{-m^6+(2 - 4t)m^4 + (4t-5t^2-1)m^2 + 2t^2/3 - 2t^3}{-m^6 + (2-6t)m^4 + (6t-9t^2-1)m^2} \qquad \text{(II.55)}$$

e o par (h_t,t_t) pode, para um dado ε, ser obtido de (II.41) com $m_s=0$.

É interessante comparar os resultados obtidos para S=1 com aqueles para S=1/2. Para $\varepsilon>100$ as temperaturas tricríticas reduzidas T_t/T_N quase coincidem (menos de 0,01% de diferença), no entanto a magnetização tricrítica para S=1 é da ordem de 6% inferior que a de S=1/2 (para S=1/2, $m = \sqrt{1-t}$, onde $t_t = (1-1/3\varepsilon)$ com $\varepsilon=ZJ/Z'J'$). Os campos tricríticos não diferem muito, como já haviam notado Fert et al.[35] (1974).

Para $m\simeq 1$, apesar da condição de estabilidade do ponto tricrítico não ser satisfeita, ($\varepsilon>3/5$ para o caso S=1/2, veja Kincaid e Cohen[9] 1975), $t\simeq 0$ e $\varepsilon\to .3222$ para S=1, sendo que no caso S=1/2, $\varepsilon\to\frac{1}{3}$. Esta pequena diferença associada ao fato que a

temperatura de Neél T_N é fortemente sensível ao valor do "spin" se J e J' são constantes, sugere uma variação de $(T_N-T_t)/T_N$, caso um hipotético sistema sofra uma mudança de "spin". Aqui estamos supondo sistemas tipo $FeCl_2$, $FeBr_2$, $Ni\ (NO_3)_2.2H_2O$ onde um termo de anisotropia uniaxial separa um dubleto inferior de um singleto (veja Fert et al.[35] 1974). Neste caso, por exemplo, a pressão hidrostática pode afetar o espaçamento entre os níveis e, então, o valor do "spin" no ordenamento. Essa mudança pode então, a partir da previsão de campo médio, que qualitativamente é boa, levar a uma pequena variação no valor de $(T_N-T_t)/T_N$. Para entendermos a partir de dados experimentais, o que está acontecendo, uma teoria de campo médio é um bom guia. A questão é como determinar os campos de "exchange" da maneira mais correta, a partir destes dados. Para J', a constante antiferro, podemos obter o valor a partir de $H_c(0)$, onde devemos tomar cuidado com o valor do "spin" a T=0. Para J, a constante ferro, o valor de T_N, certamente não fornece o melhor valor pois, como discutimos, a aproximação de campo médio é melhor tanto maior seja a interação de longo alcance. De qualquer forma esperamos, mesmo determinando J a partir de T_N, uma explicação qualitativa boa. Porém, como uma teoria de campo médio dà uma boa descrição de pontos tricríticos (Wegner e Riedel[20] 1973), devemos esperar que o melhor valor de J para um metamagneto seja obtido a partir do valor experimental de T_t.

Uma vez determinados o ponto tricrítico (T_t,H_t) e m_t, a condição de estabilidade termodinâmica é satisfeita se o coeficiente de m_s^3/t^3 da expansão de $\frac{\partial h}{\partial m_s}$ é menor que zero (Bappandu e Yung-Li[34] 1974), onde o coeficiente de m_s/t nesta expansão coincide com aquele determinado via (II.40). Os desenvolvimentos encontram-se no Apêndice 1, e são obtidos escrevendo $\frac{\partial h}{\partial m_s}$ como:

$$\frac{\partial h}{\partial m_s} = \frac{(2t-F^+-F^-)\left[2t+\frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^++F^-)\right] + \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^+-F^-)^2}{(F^+-F^-)\left[(2t+\frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^++F^-)\right] - \frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}(F^++F^-)(F^+-F^-)} \qquad \text{(II.56)}$$

onde na expansão usamos (II.50) e (II.48). Os coeficientes se encontram no Apêndice 1.

Como este modelo tem como objetivo uma comparação com dados experimentais de um sistema explicado por um modelo de duas subredes, não consideramos outras situações além de uma interação ferro intra planos e antiferro inter planos. Citamos então o trabalho de Katsura e Fujimori[43] (1974), onde todas as possíveis combinações de sinais e valores para as interações entre primeiros e segundos vizinhos na rede magnética são consideradas num modelo de quatro subredes, Ising.

Como uma Hamiltoniana contendo o termo de anisotropia de um íon, DS_z^2, (como já discutimos) é mais razoável, vamor tratar a Hamiltoniana de um metamagneto de duas subredes (sem pressão) que contenha este termo, na aproximação de campo médio.

$$\mathcal{H} = D \sum_{\substack{\text{sub} \\ A \text{ e } B}} S_z^2 - J \sum_{\substack{\text{intra} \\ A \text{ e } B}} S_i S_j + J' \sum_{\substack{\text{inter} \\ A \text{ e } B}} S_j S_k - g\mu_B H S_z \qquad \text{(II.57)}$$

onde $D<0$; $J,J'>0$ consistentes com a definição anterior e $|D| \geq 2J'$. Seguimos o mesmo esquema anterior (desigualdade (II.14) para $F(T,V)$) escolhendo $\mathcal{H}_0$ como

$$\mathcal{H}_0 = D \sum_{\text{sub } A} S_z^2 + D \sum_{\text{sub } B} S_z^2 - \eta_A \sum_A S_{z_i} - \eta_B \sum_B S_{z_i} \qquad \text{(II.58)}$$

e η_A e η_B irão minimizar o lado direito de (II.14). Escolhemos,

$\mathcal{H}_0$ dessa forma, pois supomos D grande o suficiente para inibir uma transição "spin-flop" e para permitir somente reversão de "spin" (pode ser justificado a partir da não observação da fase "spin-flop").

Para esse $\mathcal{H}_0$:

$$Z_0 = (1+2e^{-\beta D}\cosh\beta\eta_A)^{\frac{N}{2}^3} \quad (1+2e^{-\beta D}\cosh\beta\eta_B)^{\frac{N}{2}^3} \qquad \text{(II.59)}$$

Como $\mathcal{H}_0$ não descreve interações entre "spins" de diferentes sítios, (II.19) se aplica. Como o traço é invariante por mudança de base então

$$< S_i S_j >_0 = < S_{z_i} >_0 < S_{z_j} >_0, \text{ e temos}$$

$$m_A = \frac{2\,\mathrm{senh}\,\beta\eta_A}{e^{\beta D}+2\cosh\beta\eta_A} \quad ; \quad m_B = \frac{2\,\mathrm{senh}\,\beta\eta_B}{e^{\beta D}+2\cosh\beta\eta_B} \qquad \text{(II.60)}$$

e η_A e η_B que minimizam $F_0(T,V) + < \mathcal{H}-\mathcal{H}_0>_0$, valem

$$\eta_A = 4m_A J - 2m_B J' + g\mu_B H$$

$$\eta_B = 4m_B J - 2m_B J' + g\mu_B H \qquad \text{(II.61)}$$

Em analogia a (II.25), para H=0, m_A no estado antiferro tende a zero se estivermos próximos de T_N, ou

$$m_A \simeq \frac{2\beta m_A(4J + 2J')}{e^{\beta D} + 2} \qquad \text{(II.62)}$$

$$k_B T_N \left(e^{D/k_B T_N} + 2\right) = 2(4J+2J') \qquad \text{(II.63)}$$

Para D=0, obtemos o valor de T_N para S=1 já obtido, e para $D \to -\infty$ o resultado é aquele de um metamagneto Ising (S=1/2 (veja Kincaid e Cohen[9] (1975)).

Para obtermos o comportamento de H próximo de T_N (isso na linha λ) é conveniente definir as variáveis reduzidas

$$t = \frac{kT}{4J+2J'} \qquad h = \frac{g\mu_B H}{4J+2J'} \qquad \text{e} \qquad \varepsilon = \frac{4J}{2J'} \qquad \text{(II.64)}$$

e como, em (II.30), $\eta_A' = \eta_A/(4J+2J')$; $\eta_B' = \eta_B/(4J+2J')$

$$\eta_A' = \frac{\varepsilon m_A}{\varepsilon+1} - \frac{m_B}{\varepsilon+1} + h$$

$$\eta_B' = \frac{\varepsilon m_B}{\varepsilon+1} - \frac{m_A}{\varepsilon+1} + h \qquad \text{(II.65)}$$

Na fase paramagnética, $m_A = m_B = m$, onde para $T \simeq T_N$, tal que $h \simeq 0$, m é pequeno (isso sobre a linha λ, conforme (II.33)) e pode ser aproximado a

$$m \simeq \frac{2\,\mathrm{tgh}\left[\frac{(\varepsilon-1)}{(\varepsilon+1)}\,\frac{m}{t} + \frac{h}{t}\right]}{e^{\beta D} + 2} \qquad \text{(II.66)}$$

Agora o método gráfico de Gorter $\left(\left.\frac{\partial m}{\partial \eta^+}\right|_{\text{paramag.}} = 1\right)$ pode ser aplicado, e obtemos para t_λ

$$t_\lambda = \frac{2\ \mathrm{sech}^2 \frac{1}{t}\left[\frac{(1-\varepsilon)}{(1+\varepsilon)}\ m + h\right]}{e^{\beta D} + 2} \qquad \text{(II.67)}$$

que para $T=T_N$ é consistente com (II.63)

Seguindo agora o mesmo esquema anterior (II.35, II.36, etc) obtemos

$$T \simeq \frac{T_N(e^{D/kT_N} + 2)}{(e^{D/kT} + 2)} - \frac{T_N(e^{D/kT_N} + 2)(e^{D/kT} + 2)}{16\ (2J')^2}\ g^2\mu_B^2H^2 \qquad \text{(II.68)}$$

que para D=0 coincide com o resultado para S=1 e para $D \to -\infty$ coincide com o resultado para S=1/2.

Se estivermos próximos de T_N, tal que a aproximação $e^{D/kT} \simeq e^{D/kT_N}$ é boa, o coeficiente angular de H^2 é dada por

$$\alpha = -\frac{T_N}{16}\ \frac{(e^{D/kT_N} + 2)^2}{(2J')^2}\ (g\mu_B)^2 \qquad \text{(II.69)}$$

A relação (II.68) nos diz, juntamente com (II.69) que, próximo de T_N, o comportamento H^2 se mantém (se é linha de 2ª ordem, conforme já discutimos) e um ajuste dos dados experimentais em acordo com esse comportamento determina T_N. O coeficiente angular de H^2 (II.69) pode ser útil na interpretação dos dados experimentais e, em medidas que se conheça o comportamento de H_{int} com T, o comportamento de $\alpha_{exp.}$ pode, em comparações com a teoria, dar alguma informação sobre variações do campo cristalino.

Como pode-se notar, as relações para T_N e α neste

modelo diferem também no grau de complexidade de obtenção, daqueles para o modelo Ising S=1. Uma tentativa na obtenção de T_t, a temperatura tricrítica, foi feita, porém, o grau de complexidade algébrica envolvida fugia aos objetivos do trabalho como um todo. Algo que podemos obter é o valor de $H_c(0)$, o campo crítico a T=0. Conforme (II.38) obtemos

$$H_c(0) = \frac{2J'}{g\mu_B} S \qquad \text{(II.70)}$$

onde, para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, a T=0, S=1/2 conforme já discutimos.

Como já citamos, uma expressão para baixas temperaturas para T_t, num mesmo modelo é obtido por Fert et al.[34] (1974). Porém, fica claro neste trabalho que conforme D varia de forma que o sistema evolua de um "spin" 1 para 1/2, o ponto tricrítico varia pouco (e lisamente) se estivermos num diagrama (H,t) onde $t=T/T_N$.

Como já discutimos, é difícil, a partir de comparações de T_N, decidir se alguma variação ocorre em D (veja II.63), por exemplo quando T_N varie com uma pressão hidrostática aplicada. Como uma teoria de campo médio dá uma descrição qualitativa pelo menos razoável próximo de T_N, devemos notar que de acordo com essa teoria, uma variação em D implica numa variação da inclinação da linha λ, próximo de T_N, o que podemos ver comparando $D \to 0$ com $D \to -\infty$ em (II.69) (que corresponde a metamagnetos com S=1 e S=1/2 respectivamente). É claro que se J' varia com a pressão, veja (II.37), o coeficiente α também varia, o que exige um pouco de cuidado na interpretação de (II.69).

Não devemos nos esquecer no entanto que, se D varia, o valor de J determinado a partir de T_N (Eq. II.63) varia e

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP

T_t, que depende (de alguma forma para S=1) da razão J/J', também deve variar. Essas avaliações qualitativas podem, em experiências com pressão, nos levar a uma melhor compreensão de uma transição metamagnética, já que T_N e $H_c(0)$ variam neste caso.

CAPÍTULO III

3.1 - Experiência

Todas medidas foram realizadas no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFUSP. A técnica à mão, então compatível com as necessidades de campo magnético e gasto de H_e^4 líquido, foi a de medir susceptibilidade diferencial magnética, sendo que nos coube instalar um novo sistema (bobina supercondutora, primário e secundário) mais compatível com os campos magnéticos e intervalos de temperatura que precisávamos. Na Figura 7 mostramos um esboço deste sistema. A área experimental na extremidade inferior do tubo de inóx (B), se encontra na região central de um conjunto, bobina supercondutora - primário, separado deste por uma caneca de inóx. A caneca proporciona um bom isolamento térmico do compartimento B, de forma que a temperatura pode ser bem controlada e mantida, no intervalo entre 1.4K e 5K. Durante as medidas o sistema (bobina supercondutora e primário) se encontra constantemente num banho de H_e^4 a T=4.14K, de forma que, o campo de prova produzido pelo primário era constante para qualquer temperatura da amostra. A área experimental (B), fica no interior de um secundário (tubo de fenolite, vazado e furado nas laterais), que é formado por duas bobinas enroladas em oposição de forma que o sinal induzido pelo campo de prova do primário seja nulo para o sistema vazio. Para obtermos He^4 líquido em B, injetamos He^4 gás sob pressão no interior do tubo de inóx (através de D). Uma vez com He^4 líquido em B, um sistema de válvulas permite ligar D a uma bomba de vácuo, e assim esfriar o compartimento B. A temperatura do sistema é obtida da leitura

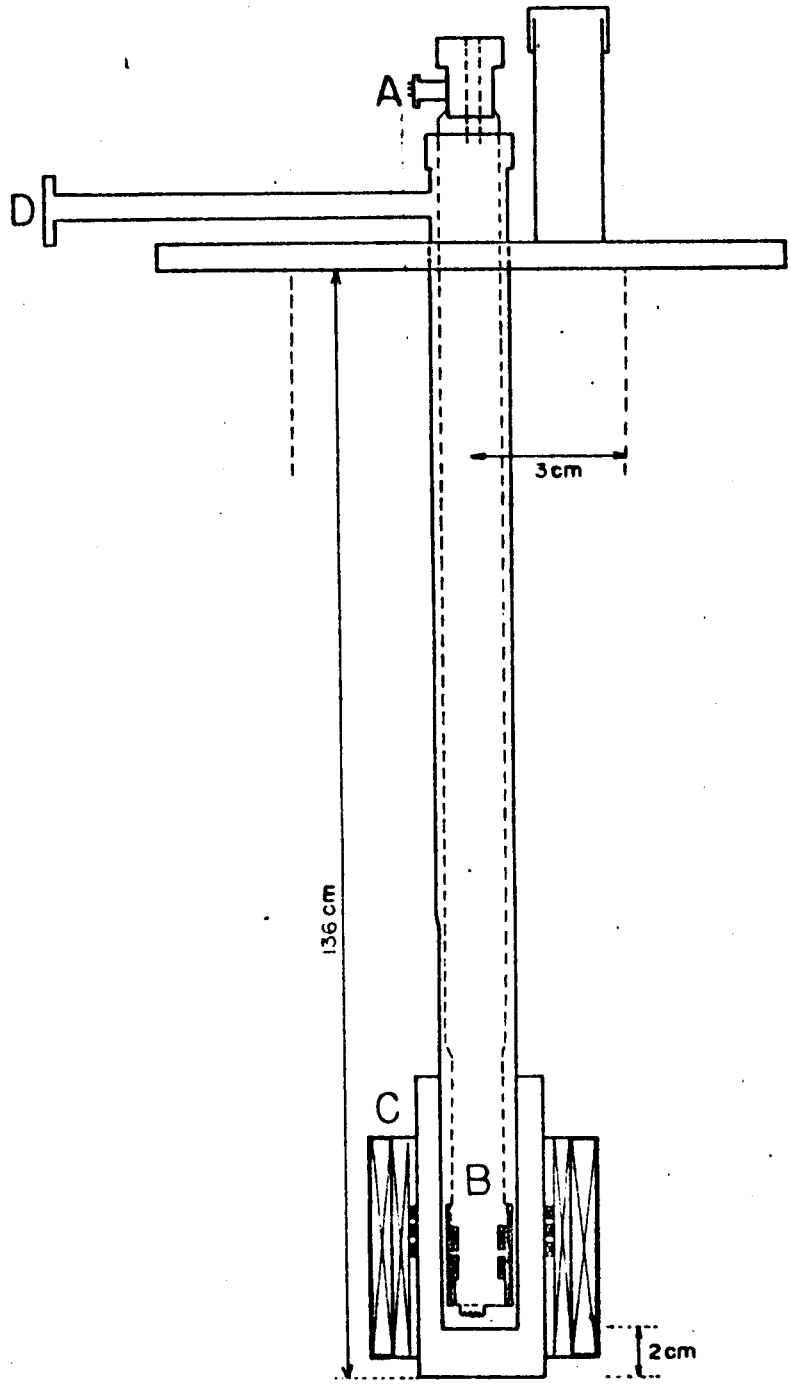


Figura 7 - Estação criogênica instalada para as medidas de susceptibilidade

A - Conector para resistência (R) de carvão, aquecedor (f) e Secundário

B - Área experimental isolada de C por uma caneca de inóx

C - Conjunto. Bobina supercondutora + primário

D - Saída para vácuo ou Entrada para He^4 gás na área experimental

de uma resistência de carvão calibrada. Para temperaturas entre 4.14K e 1.4K a resistência foi calibrada contra a pressão de vapor de He^4 lida num Baratron, onde pudemos observar o comportamento $T = \frac{B}{\log R - A}$ esperado para uma resistência de carvão nesta região de temperaturas, onde A e B são constantes. A partir deste ajuste pudemos determinar a temperatura com uma precisão da ordem de 10mK, sendo que no intervalo 3.4K-4.14K uma precisão melhor que 10mK permitiu observar variações de temperaturas dessa ordem (10mK). Temperaturas acima de T=4.14K são obtidas aplicando uma diferença de potencial ajustável nos extermos de um fio de manganina que envolve o secundário. Um tecido de cobre, cuja função é homogenizar a temperatura, envolve todo o sistema. Para temperaturas acima de T=4.14K, a calibração como é usual, foi feita medindo a susceptibilidade a campo nulo de um sal paramagnético conhecido.

Para T>4.14K um dispositivo automático acoplado à ponte de resistência, onde o valor do sensor resistivo era lido, fixava a temperatura desejada. Todo equipamento, então citado, se encontra descrito na tese de Doutoramento de W.A.Ortiz[44](1981).

A bobina supercondutora usada produz campos de até 20kG a T=4.14K, com uma homogeneidade melhor que 3% numa esfera de 1cm de diâmetro. As especificações técnicas da bobina, assim como a calibração, podem ser encontradas na tese de Mestrado de S.R.A. Salinas[45](1968). Uma recalibração da bobina produziu o valor .578kG/Ampere, ligeiramente diferente daquele da referência acima citada (.570kG/Ampere). A bobina supercondutora foi alimentada por um gerador de corrente contínua, onde o valor proporcional ao campo magnético era obtido na leitura da diferença de potencial numa resistência padrão da fonte.

O campo de prova foi produzido por um primário com

9831 espiras de fio AWG38 (vide Figura 8), onde um sinal amplificado de um "lock-in" define a frequência e intensidade desse campo. O secundário é formado por duas bobinas de 1140 espiras cada uma, de fio AWG44. Usamos uma ponte de indutâncias construída no IFUSP (veja Paduan-Filho[46,70] 1973). Nesta, o "lock-in" que define o campo de prova alimenta um circuito de perdas e de mútua indutância variável. A amostra no interior de uma das bobinas do secundário provoca um desequilíbrio na ponte, e a parte indutiva do sinal produzido é proporcional à susceptibilidade da amostra (veja Pillinger et al.[47] 1959). Esses sinais resistivos e indutivos do secundário enviados ao "lock-in" são anulados ajustando o circuito de perdas e de mútua indutância, através de uma separação e ajuste de fase. Com a ponte equilibrada, o sinal proporcional à susceptibilidade (χ) é registrado. As isotermas de susceptibilidade com campo magnético são obtidas registrando o sinal proporcional a χ contra o campo magnético aplicado, num registrador x-y. Em todo o trabalho, só obtivemos medidas de susceptibilidade relativa.

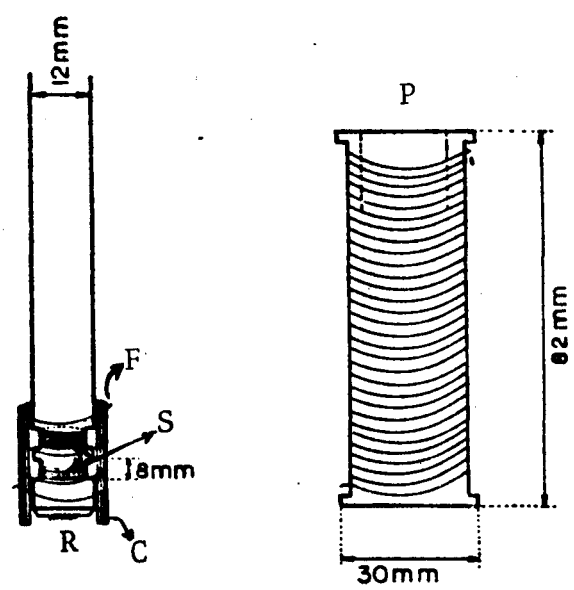


Figura 8 - Compartimento B e Primário
S - Secundário com duas bobinas enroladas em oposição
P - Primário
R - Resistência de carvão (termômetro) 4 fios
F - Fio de Manganina (aquecedor) R=33Ω para T=300K
C - Tecido de cobre para homogenizar a temperatura

A célula de pressão usada, apropriada para medidas magnéticas, foi construída no IFUSP (veja Ortiz[44] 1981), e é uma variante daquela desenvolvida por Guertin e Foner[48] (1974). Sua montagem, propriedades físicas e manuseio, se encontram bem detalhadas na Tese de Doutorado de W. A. Ortiz[44] (1981). A pressão hidrostática na célula é feita mecanicamente através de um pistão que indiretamente pressiona uma cápsula de teflon (porta amostra) contendo a amostra a ser medida e uma amostra de estanho puro (manômetro), tudo num banho de graxa de silicone "Dow Corning 200", usada como fluido transmissor de pressão. O valor da pressão é obtido determinando a transição supercondutora do estanho, o que é feito registrando a susceptibilidade a campo nulo como função da temperatura. Estas medidas exigiram um campo de prova produzido pelo primário, menor que 1G com f=33Hz. Para campos dessa ordem, a temperatura da transição supercondutora coincidiu (apesar de uma largura na transição um pouco maior) com aquelas determinadas num sistema criogênico instalado para medidas de transições supercondutoras (veja Ortiz[44] 1981). Apresentamos na Figura 9, uma curva típica χ x T para a transição supercondutora do estanho. A pressão dentro da célula é determinada então, a partir da determinação do valor $T_c(P)$ do estanho que é conhecido (Ortiz[44,78] 1981). Em nossas medidas, estimamos um erro da ordem de 200 bar na determinação da pressão.

As amostras estudadas de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ foram obtidas conforme o processo já descrito no parágrafo 1.2 por evaporação de uma solução aquosa de nitrato de Níquel a 100°C e foram gentilmente cedidas pelos Profs. C. C. Becerra e A.Paduan-Filho. Todas apresentavam a forma de agulha, sendo fácil identificar o eixo de fácil magnetização, já que este coincide com o eixo da agulha. Isto facilitou a orientação das amostras, particularmente naquelas medidas sob pressão, onde seus "diâmetros" e altura

tinham aproximadamente as dimensões internas (ver Ortiz[44] 1981) do porta-amostra, e estimamos que desvios do eixo a (eixo fácil) na orientação não excederam 5°. A amostra em forma de agulha foi medida num porta-amostra de araldite com diâmetro externo igual ao da célula de pressão. O tubo de fenolite no interior do secundário foi projetado de forma que a célula de pressão deslizasse justa, evitando desvios na orientação da amostra. Durante as medidas de susceptibilidade a amplitude do sinal no primário foi tal que o campo em sua região central (no interior do secundário) não excedeu 5 Gauss. As medidas com a célula de pressão, como esta é feita de uma liga Cu-Be, ficaram limitadas a um intervalo de baixas frequências do campo de prova, e a frequência f=33Hz pareceu otimizar o sinal proporcional a χ no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ (discutiremos à frente) com o campo magnético aplicado ao longo do eixo fácil.

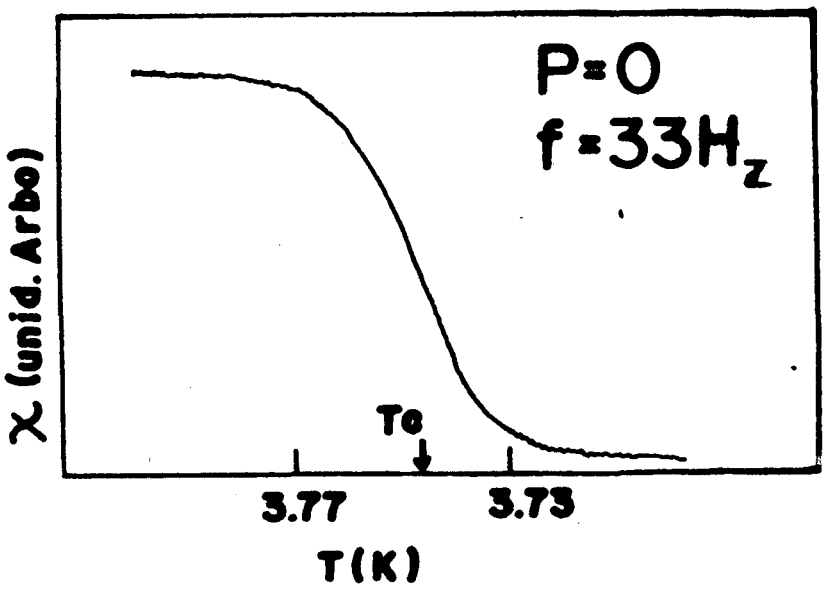


Figura 9 - Curva susceptibilidade contra temperatura numa amostra de Estanho, exibindo a transição supercondutora, para este material para P=0 (1 atm)

O sistema criogênico, como é usual, é composto de dois "dewars", um externo constantemente cheio de Nitrogênio líquido e o interno onde transferimos He^4 líquido. O sistema é tal que, após a bobina supercondutora se encontrar a 77K, não gastávamos mais do que 2 litros de He^4 para esfriar o sistema até T=4.14K.

Todas as medidas correspondentes aos diagramas para T<4.14K, foram obtidas esfriando gradativa e lentamente a região experimental. Assim, se medíssemos a T=3.9K, esfriávamos, p. ex., até 3.89K, e uma vez com a resistência fixa indicando uma temperatura estável no sistema (a sensibilidade dizia quando R oscilava), esperávamos em torno de 1 minuto para varrermos o campo magnético (normalmente com uma velocidade de varredura de 40G/seg) de forma que a temperatura lida correspondesse à mesma sentida pela amostra dentro da célula. No próximo passo, esfriávamos até 3,87K, p. ex., e repetíamos o processo. Como em certas regiões em todos diagramas, fizemos medidas com $\Delta T \simeq 10mK$, esse processo de medida não introduziu erro nos valores de temperatura e garantiu o equilíbrio do sistema. Para T>4.14K, usamos o dispositivo automático de aquecimento, e este também foi feito gradativa e lentamente. Neste caso, como a resistência não estava em contato térmico direto com a amostra, após cada conjunto de medidas desejado, repetíamos esse conjunto com o sistema esfriando (processo inverso) e então comparávamos as isotermas. Nestas isotermas, esperávamos algo em torno de 3 minutos, após o valor da resistência desejada estar fixa (dentro de uma sensibilidade que determinava o erro em ΔT) e então, varríamos o campo. Até temperaturas em torno de 4.5K os dois processos (esfriando a partir de 4.5K e aquecendo a partir de 4.14K) reproduziam as mesmas isotermas. Em todas as medidas, variamos

o campo magnético a partir de zero, sempre com o campo aplicado ao longo do eixo fácil (eixo a) do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$.

3.2 - Uma Revisão Experimental

Antes de apresentarmos nossos dados experimentais, para uma melhor localização deste trabalho, vamos, dentro do nosso conhecimento, discutir algumas experiências da literatura e os difíceis problemas experimentais encontrados, quando se está medindo alguma grandeza termodinâmica na linha de transição λ ou na de 1ª ordem, próxima da temperatura tricrítica. Como já discutimos, os expoentes tricríticos são de especial interesse, teórico e experimental e o pequeno número de metamagnetos investigados neste sentido ($FeCl_2$, DAG, $CsCoCl_3.2D_2O$, $DyPO_4$, veja Stryjewski e Giordano[2] 1977, $((CH_3)_2NH)CoCl_3.2H_2O$, veja Groenendijk e Duyneveldt[49] 1980) refletem as grandes dificuldades experimentais. A forma mais direta de determinar os contornos de fase é a partir de medidas de magnetização, e a Fig. 10 mostra o comportamento qualitativo de isotermas próximas de T_t, como função do campo interno H_i. Para $T \gtrsim T_t$, uma inflexão é presente (Wolf et al.[50] 1972, Landau et al.[51] 1971, Schmidt e Friedberg[24] 1970, Stryjewski e Giordano[2] 1977, Koonce et al.[52] 1971), com a susceptibilidade χ divergindo (linha λ), (veja Griffiths e Wheeler[16] 1970 para previsão teórica e Giordano e Wolf[29] 1976 para verificação experimental). Para $T \lesssim T_t$ aparece uma descontinuidade em M, com χ ficando pequeno, onde M^+ e M^-, se referem aos valores de magnetização paramagnética (P) e antiferro (AF) respectivamente. Se algum campo de desmagnetização, homogêneo, está presente, as curvas da Fig. 10, se transformam naquelas da Fig. 11, como

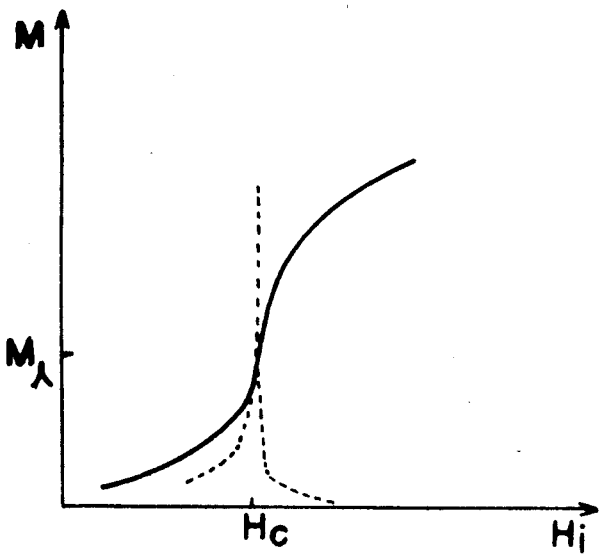


Fig. 10.a

Isoterma de Magnetização para uma típica transição λ. O pontilhado representa $(\frac{\partial M}{\partial H_i})_T = \chi$ divergindo para $H=H_c$ (extraído de Giordano e Wolf 1976).

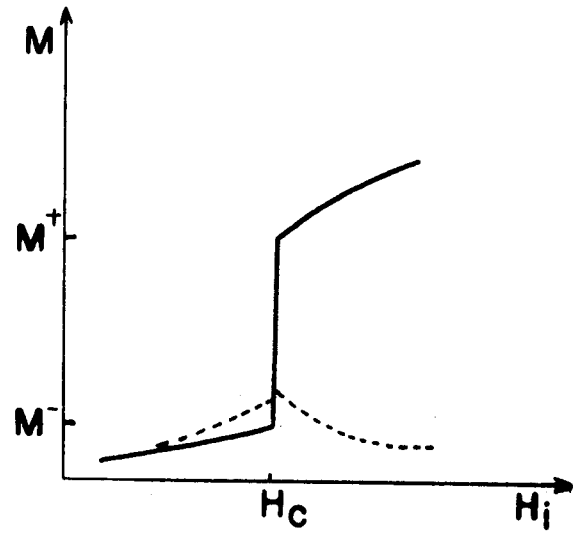


Fig. 10.b

Isoterma para uma transição metamagnética. O pontilhado representa $(\frac{\partial M}{\partial H_i})_T = \chi$, que a partir de T_t $(T<T_t)$, diminui em valor (em relação a χ_λ).

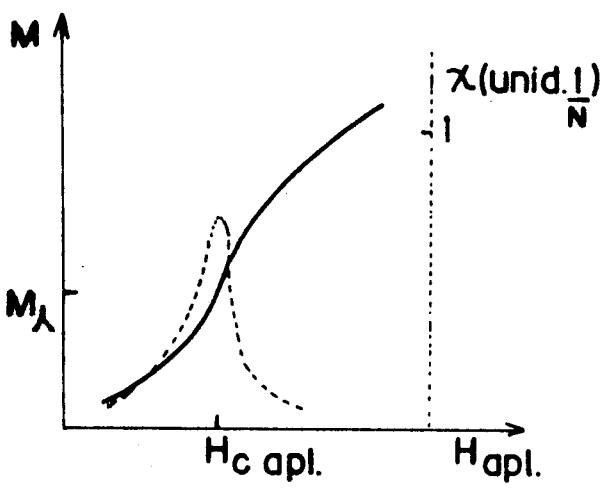


Fig. 11.a

Isoterma em função do campo magnético aplicado, para uma transição λ. Amostra com campo de desmagnetização homogêneo, com fator de desmagnetização N. O pontilhado representa $(\frac{\partial M}{\partial H_{ap}})_T$ que não diverge para $H_{c_{ap}}$ (extraído de Landau et al. 1971)

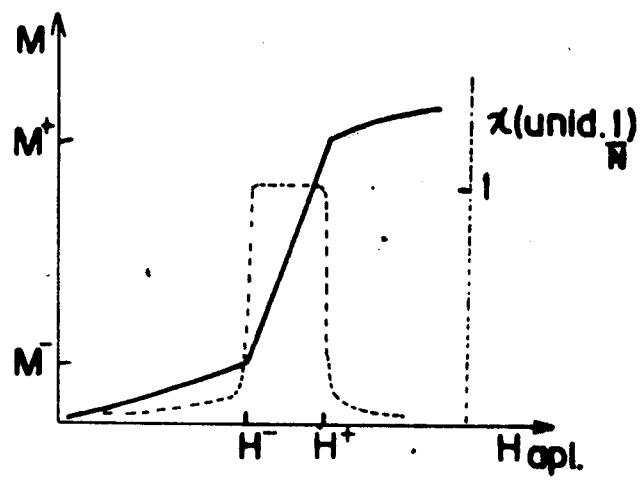


Fig. 11.b

Isoterma como função de H_{apl} para uma transição de 1ª ordem, com desmagnetização homogênea, onde os contornos de fase M^+ e M^- são espalhados linearmente para campos aplicados. O pontilhado representa $(\partial M/\partial H_{ap})T = \chi$ que atinge o máximo valor $1/N$, mantido constante, no intervalo $H^- - H^+$ de campos aplicados. (extraído de Landau et al. 1971).

função do campo aplicado. Neste caso χ não mais diverge na linha λ e a descontinuidade em M^+, M^- é espalhada numa porção linear de campos aplicados, entre $H_{int} + NM^-$ e $H_{int} + NM^+$, onde N é o fator de desmagnetização associado à forma da amostra (Wyatt[53] 1968) (para dependência do calor específico com efeitos de desmagnetização veja Levy e Landau[54] 1964).

Medidas de magnetização em amostras metamagnéticas, apesar de todo cuidado experimental, nunca se apresentam na forma das Figs. 10 ou 11. Efeitos tais como pré-transições, ou mesmo por não homogeneidade do campo de desmagnetização associado a algum desvio da forma elipsoidal (Levy e Landau[54] 1964) (já que é quase sempre infactível uma amostra com N=0), arredondam tanto a parte inferior (AF) como a superior (P) das isotermas na fronteira de 1ª ordem, tornando difícil a determinação dos contornos M^+ e M^- (importantes na determinação dos expoentes β_u), assim como o valor de T_t (Landau et al.[51] 1971, Wolf et al.[50] 1972, Giordano e Wolf[55,56] 1975, 1977a). Com estes efeitos de desmagnetização a susceptibilidade magnética χ não mais diverge em T_t conforme nos aproximamos de T_t por valores menores. Na verdade, uma divergência pode ser sugerida na fronteira de 1ª ordem (ou pelo menos um pico mais pronunciado, veja Koonce et al.[52] 1971). Mesmo em amostras com grande fator de desmagnetização, quase perfeitamente elipsoidais, tais efeitos de arredondamento se apresentam, deixando difícil a decisão pela inflexão (que localiza T_t) e pelos contornos de fase próximos de T_t (p. ex. no DAG, veja Giordano e Wolf[56] 1977a). Porém, devido ao espalhamento do campo interno de transição para $T \leq T_t$, numa região linear de campos aplicados, amostras com grandes campos de desmagnetização permitem uma melhor observação da região de 1ª ordem, apesar da qualidade mecânica de algumas amostras não permitir uma modelagem elipsoidal (ex. $FeCl_2$, $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ e $DyPO_4$).

Um outro método de determinar a temperatura tricrítica T_t, é através de medidas de difração de neutrons, onde variações na intensidade de espalhamento, indicam mudanças no parâmetro de ordem m_s e, assim, na ordem da transição. Uma vantagem desta técnica, é que o feixe pode "iluminar" uma pequena porção da amostra, garantindo um campo de desmagnetização homogêneo. Esta técnica, porém, parece falhar para os valores do contorno antiferro M^- próximo de T_t (veja Birgeneau et al.[57] 1974). Outra técnica usando difração de neutrons, é aquela introduzida por Trunov et al.[58](1971) com neutrons polarizados, onde a despolarização de neutrons ocorre quando a amostra está na fase mista. Esta técnica parece permitir localizar bem os contornos de fase próximos de T_t. Entre os métodos ópticos de determinar os contornos de fase, podemos citar: medidas de "magnetic circular dichroism" (MCD) que é a diferença nos coeficientes de absorção, induzida pelo campo magnético na fase mista, para diferentes polarizações circulares do feixe monocromático incidente (veja Griffin et al.[59] 1974 e Griffin e Schnatterly[60] 1974) e, medidas de rotação de Faraday de um feixe de luz branca, que é proporcional à diferença entre as magnetizações das subredes (veja p. ex. Battison et al.[61] 1975). No caso do contorno M^- do $FeCl_2$, as medidas de difração de neutrons polarizados de Trunov et al.[62] (1980), parecem concordar com aquelas de Birgeneau et al.[57] (1974) e com medidas ópticas de Shang e Salamon[63] (1980), mas discordam do trabalho de Griffin e Schnatterly[60] (1974), que encontram $\beta_u=\beta^-=\beta^+=1$ em acordo com a teoria. Shang e Salamon[63] (1980), mostram que a diferença no valor de β_u está relacionada às correções logarítmicas, previstas por Wegner e Riedel[20] (1973) para os índices tricríticos, no caso, importantes para o $FeCl_2$.

As técnicas ópticas (que fornecem medidas de magnetização), se diferenciam daquelas de magnetização pela facilidade

em iluminar e assim estudar uma pequena porção da amostra, onde os campos de desmagnetização são homogêneos. Já as técnicas mais recentes usam-se do fato de haver espalhamento de H_{int}, ou seja, da existência de domínios ordenados na fase intermediária. Estes domínios apresentam tempos de relaxação muito maiores que os simples estados de reversão (paramagnéticos) de "spin" (Ma[64] 1976), e a estrutura de magnetização nesta fase mostra uma dependência do passado magnético da amostra (Dillon et al.[65] 1975). A distribuição destes domínios magnéticos nesta fase atua como uma grade, difratando luz, e desta forma o espalhamento é sensível aos contornos de fases. Outro efeito é o de histerêse observado na transição metamagnética, que devido à dependência da da história magnética da amostra pode estar associado ao sentido da fase intermediária (com campos externos) que se está atravessando, se AF-P ou P-AF (Dillon et al.[65] 1975). Uma técnica desenvolvida por Giordano e Wolf[55] (1975), baseia-se nesta dependência e no fato de se esperar diferentes respostas dos domínios, para diferentes frequências de um campo de prova. Estes autores medem a resposta dos domínios a campos de baixa frequência (com um campo externo aplicado), com um circuito de mútua indutância similar àquele por nós usado, onde a histerêse é obtida como a diferença entre dois conjuntos de medidas deste sinal, para diferentes ciclos de varredura do campo externo e os contornos de fase são obtidos quando a histerêse se anula. Em outros trabalhos, os mesmos autores (Giordano e Wolf 1977a[56], 1977b[66]) usam o fato dos domínios na fase mista se comportarem como uma grade. Assim o espalhamento de luz, sendo uma função destes domínios, deve ir a zero nos contornos de fase, determinando-os. Desta forma os autores determinam T_t e os índices β_u e β para o DAG. Também medidas de calor específico se mostram sensíveis ao

espalhamento da transição de 1ª ordem, num intervalo de campos aplicados, conforme as medidas de Shang et al.[67] (1978), usando uma técnica de ac. Nestas medidas a presença ou ausência de domínios, se reflete em descontinuidades no calor específico. Apesar desta técnica exibir descontinuidades nos contornos de fase menos óbvias que as obtidas via espalhamento de luz, os contornos determinados pelos dois métodos coincidem (Shang e Salamon[63] 1980).

Medidas de susceptibilidade também se mostram sensíveis à existência de domínios, conforme as medidas diferenciais de χ como função da frequência, feitas por Groenedijk e Duyneveldt[49](1980). Estes autores (apesar de não apresentarem nenhuma isoterma de χ) observam um grande tempo de relaxação τ no contorno AF (M^-) (esperado, devido à grande densidade de domínios), que aumenta para temperaturas menores (a T=3.5K eles observam um τ=0.1s, ficando da ordem de 100s à T=1.2K, onde T_t=4.13K). Para o contorno paramagnético (M^+) eles observaram um pequeno tempo de relaxação, com $\tau \simeq 10^{-4}$s (esperado, já que só existe reversão de "spin"). A amostra então medida de $((CH_3)_3NH)CoCl_3.2H_2O$ era de forma esférica, apresentando um campo de desmagnetização a T≃3.0K, da ordem de 10 vezes o campo crítico $H_c(0)$.

É importante notar que estas técnicas que usam o fato da transição de 1ª ordem ser espalhada num intervalo de campos aplicados, identifica a região de coexistência (os contornos de fase), sem qualquer referência aos correspondentes valores de magnetização, eliminando os problemas das pré-transições e dos efeitos de arredondamento, de difícil avaliação, que dificultam, via isotermas de magnetização, uma decisão por T_t e pelos contornos de fase nessa região. Também devemos notar que somente um grande campo de desmagnetização (e aqui a necessidade de

ser homogêneo, ou aproximadamente), torna eficazes estas técnicas. Uma vez determinados os contornos H^- e H^+, próximos de T_t, pode-se obter β_u, já que $H^+-H^-=N(M^+-M^-)\sim(T_t-T)^{\beta_u}/T_t$ (veja p.ex. Tuthill et al.[68] 1973). Todos expoentes β_u e β encontrados na literatura, determinados por técnicas outras, que não envolvam medidas diretas de magnetização, como os trabalhos aqui citados, envolvem o esquema acima, ou seja, o campo aplicado, ao qual os domínios são sensíveis, é que determina os contornos de existência destes. Conforme discussão anterior, um valor de $\beta_u=1$ decide por um ponto tricrítico, apesar que valores diferentes podem estar relacionados a correções logarítmicas às previsões clássicas, conforme previsão teórica de Wegner e Riedel[20] (1973) com a constatação experimental da previsão feita por Shang e Salamon[63] (1980) para o $FeCl_2$. Porém medidas de $H^+-H^- \sim(T_c-T)^{\beta}/T_c$ com $\beta\simeq.3$, são obtidas para o DAG (Giordano e Wolf 1977a,[56] 1977b[66]) e, embora um diagrama semelhante àquele exibindo um ponto tricrítico tenha sido obtido, este índice β concorda com aquele previsto para sistemas tipo Ising (Nelson e Fisher[21] 1975). No DAG ao longo dos eixos em que estas medidas são feitas, um campo H_s "staggered" diferente de zero é presente (Blume et al.[69] 1974), sendo assim, no plano do diagrama (H_{int},T), a linha de primeira ordem termina em um ponto crítico, não tricrítico, pois une apenas duas diferentes linhas. Apesar de não haver qualquer menção à universalidade destas correções logarítmicas (Shang e Salamon[63] 1980), é de se esperar que um valor $\beta\sim.3$, esteja associado a um ponto crítico e não tricrítico.

Por fim, citamos, uma nova técnica, na determinação de pontos tricríticos em materiais metamagnéticos que (devido à forma geométrica) apresentam picos na susceptibilidade diferencial magnética para a transição de 1ª ordem. Esta técnica foi

recentemente desenvolvida por Paduan-Filho[33] (1981). Este autor, com medidas de χ a altas frequências ($f \simeq 5000$Hz), plota um gráfico "altura de pico" contra T(K), de suas medidas, e identifica T_t na mudança de comportamento (joelho) desta curva. O autor relaciona esta mudança de comportamento à uma diminuição relativa da altura de pico em χ, esperada quando a fase intermediária é atravessada (devido à existência de domínios) numa isoterma com $T<T_t$. Este autor também obtém o diagrama (H_{int},T) para este material, e determina o expoente de "crossover" ϕ, em boa concordância com o valor previsto para um expoente de "crossover" tricrítico ($\phi=2$). É importante notar que somente medidas de índices críticos, decidem pela existência ou não de um ponto tricrítico. Neste sentido, a Hipótese de Escala, também se mostra como um bom teste para dados experimentais (veja Tuthill *et al.*[68] 1973 e Giordano e Wolf[29] 1976 para o DAG, Shang e Salamon[60] 1980 para o $FeCl_2$, com correções logarítmicas nos expoentes críticos dos campos de escala), já que dados de magnetização e calor específico devem colapsar para campos de escala de pontos tricríticos (Chang *et al.*[71] 1973, Riedel[72] 1972).

Em sua grande parte, as medidas de susceptibilidade $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ apresentadas na literatura, são obtidas a partir de curvas de magnetização, que por sua vez envolvem processos estáticos de medida (as excessões são as medidas de Groenendijk e Duyneveldt[49] 1980 e de Paduan-Filho[33] 1981). Nestas curvas de susceptibilidade, um pico em χ é observado na linha λ, e o valor $1/N$, na linha de 1ª ordem (onde N é o fator de desmagnetização, veja Wyatt[53] 1968) é alcançado e se mantém constante para todo intervalo de campos aplicados da região intermediária (veja Landau *et al.*[51] 1971 p. ex.). Mas, tal comportamento é somente esperado para materiais de formas elipsoidais onde os campos de

desmagnetização são homogêneos e os efeitos de arredondamento menores. Em materiais com diferentes formas, mesmo para campos de desmagnetização quase homogêneos (como é o caso do $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ que cresce em forma de agulha) os efeitos de arredondamento são grandes e, como resultado, picos na susceptibilidade diferencial medida com técnicas ac (veja Paduan-Filho[33] 1981) ou obtida via $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ de isotermas de magnetização (veja Koonce et al.[54] 1971) estarão presentes nas fronteiras de 1ª e 2ª ordem. Para o $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, onde os campos de desmagnetização são pequenos quando comparados com aqueles do DAG ou do $FeCl_2$, as descontinuidades associadas às transições de 1ª ordem são pouco espalhadas em campos aplicados. Isto, associado aos efeitos de arredondamento e às altas frequências do campo de prova numa medida de susceptibilidade, responde pelos altos e estreitos picos observados nestas medidas, na região de 1ª ordem. Os efeitos de arredondamento, neste caso, devem simular uma inflexão à meia altura da descontinuidade na curva de magnetização (Paduan Filho[33] 1981), para medidas próximas de T_t. Assim, os picos observados devem identificar um campo de transição relacionado aos contornos H^+ e H^- por $H_{cap} \simeq \frac{H^+ + H^-}{2}$ (veja Figs. 12 a 14), isso na fronteira de 1ª ordem. Um campo de prova modulado a alta frequência é comumente usado, no sentido de amplificar o sinal proporcional à susceptibilidade, na transição, em fronteiras de 2ª ordem. Na fase intermediária (1ª ordem), a resposta $(\partial M/\partial H_{ap})_T$ dos domínios a campos pequenos de alta frequência, é esperada ser muito pequena, devido ao alto tempo de relaxação destes. Como já citamos, a técnica desenvolvida por Paduan-Filho[33] (1981) para localização do ponto tricrítico baseia-se neste fato. Cabe aqui porém, discutir como a frequência afeta a localização do campo de transição. Para altas frequências, deveríamos esperar

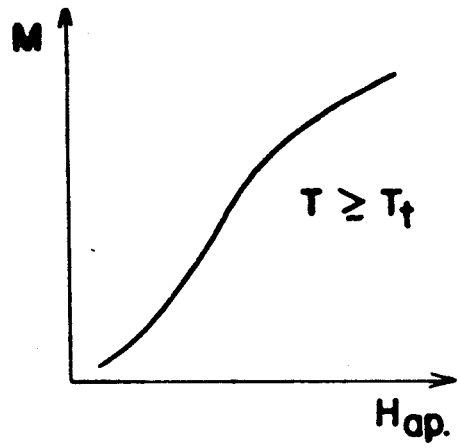


Fig. 12.a - Isoterma para T próximo de T_t, na linha λ. Os efeitos de arredondamento tornam difícil a decisão por M_λ, $H_{c\,ap}$

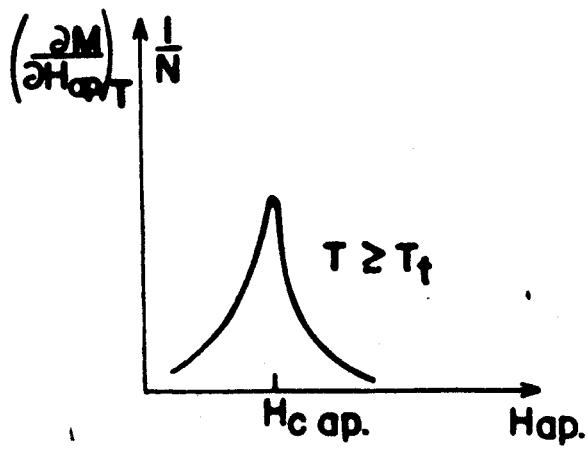


Fig. 12.b - $(\frac{\partial M}{\partial H_{ap}})_T$ para a isoterma da Fig. 3.6.a

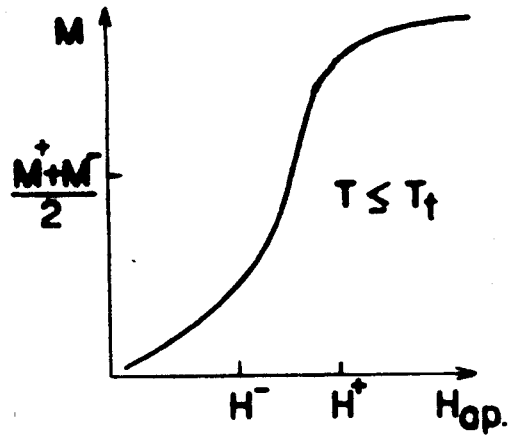


Fig. 13.a - Isoterma para T próximo de T_t na linha de 1ª ordem. Os efeitos simétricos de arredondamento sugerem uma inflexão com χ aumentando para $T<T_t$. (Veja p.ex. Isotermas de Magnetização para $T \simeq T_t$ no $FeCl_2$, Jacobs e Lawrence 1967).

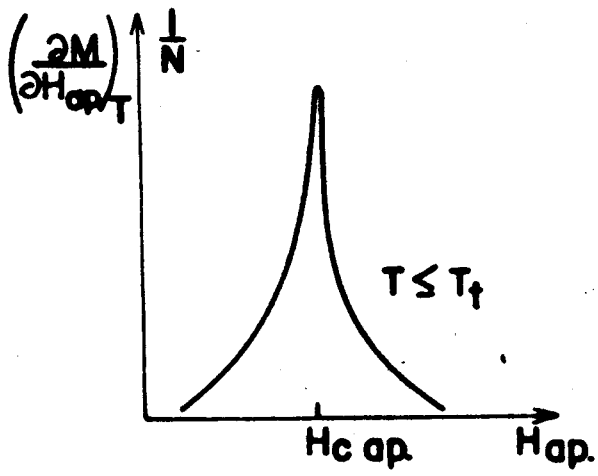


Fig. 13.b - $(\frac{\partial M}{\partial H_{ap}})_T$ para a isoterma da Fig. 3.7.a onde o pico em χ corresponde a $H_{c\,ap} = (H^+ + H^-)/2$

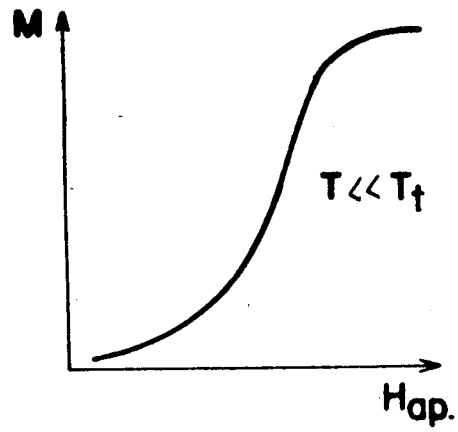


Fig. 14.a - Isoterma para $T<<T_t$. O espalhamento dos contornos M^+ e M^- é linear, numa região central porém os efeitos de arredondamento dificultam sua localização

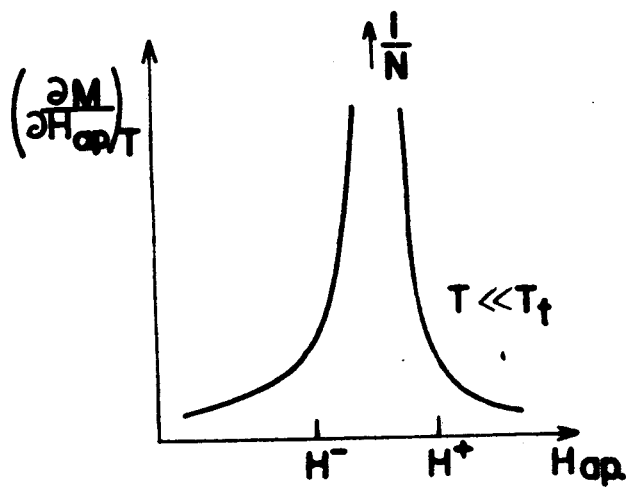


Fig. 14.b - $(\frac{\partial M}{\partial H_{ap}})_T$ para a isoterma da Fig. 3.8.a. Podemos notar que para $T<<T_t$, a curva $(\frac{\partial M}{\partial H_{ap}})_T$ é mais conveniente na determinação dos contornos H^-, H^+.

que χ medido fosse quase que só devido à porção que, então, para aquele campo aplicado, passou à fase paramagnética. Essa porção, então "oscilando" de acordo com o campo de prova, induziria no secundário, conforme H_{ap} variasse, um sinal proporcional a $(\partial M/\partial H_{ap})_T$, equivalente a χ obtido via um processo estático. Porém, a experiêhcia mostra que estas medidas não reproduzem curvas obtidas via um processo quase estático (veja Groenendijk e Duyneveldy[49] 1980). A dinâmica em tais medidas é realmente complexa, sendo difícil isolar um efeito que explique a experiência. Porém, a rápida reversão de estados paramagnéticos, se dá exatamente na vizinhança imediata dos domínios e, a menos que as paredes de contorno destes sejam rígidas, alguma variação (nos contornos dos domínios que reflete em magnetização) pode ser neles induzida. Pode-se esperar que em baixas frequências, com pequenos campos de prova, a resposta $(\partial M/\partial H_{ap})_T$ do sistema na fase intermediária possa conter uma contribuição devida aos domínios. Segundo Dillon et al.[65] (1975), a resposta da magnetização para pequenas mudanças de campo se reflete em mudanças de comprimento nos segmentos (domínios) antiferromagnéticos da fase intermediária. Também esta é a resposta dos domínios a um pequeno campo de prova modulado a baixas frequências (veja p.ex. Giordano e Wolf[55] 1975). Ao contrário do que se pode esperar, as medidas de baixas frequências (f~Hz) de Groenendijk e Duyneveldt[49] (1980), apresentam o valor $\chi=1/N$ para a fase intermediária. Este trabalho sugere que medidas de χ a frequências f mais baixas (períodos maiores que τ dos domínios , $1/f>\tau$) que os processos de relaxação dos domínios, devem corresponder àquelas obtidas via um processo quase estático.

Todos os pontos que formam os diagramas (H_{ap},T) que apresentaremos, foram obtidos localizando picos nas isotermas

de susceptibilidade com campo magnético aplicado (sempre ao longo do eixo fácil). O $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ em sua forma monocristalina, cresce em forma de agulha, com o eixo a, ao longo do qual a ordem antiferro se estabelece abaixo de T_N, coincidindo com o eixo da agulha. A amostra exige muito cuidado no manuseio, como já citamos, e foi impossível obter amostras de formas elipsoidais. Assim, as curvas de magnetização para nossas amostras devem se assemelhar àquelas das Figs. 12.b, 13.b e 14.b (aqui não fizemos medidas de magnetização) e, como discutimos, justificam os picos em χ observados nas transições de 2ª e 1ª ordem, com o pico ficando mais alto e aparentemente mais estreito conforme, esfriando o sistema, nos aproximávamos da temperatura tricrítica T_t. Os efeitos de arredondamento, esperados devido à forma geométrica das amostras, desestimularam muito a idéia de medidas de magnetização.

Como vimos, em amostras onde os campos de contorno de fase H^+ e H^- "desaparecem" com os efeitos de arredondamento, a transição dá lugar a um pico em χ, para $H_{ap} = \frac{H^+ + H^-}{2}$ (Paduan-Filho[33] 1981). Este campo de transição também pode ser escrito como $H_{ap} = H_{int} + N(M^+ + M^-)/2$, com M^+ e M^- sendo os contornos de fase àquela temperatura. Na linha λ, o pico em χ acontece em $H_{ap} = H_{int} + NM$ onde M é a magnetização da linha λ para a temperatura em questão. Ficou claro então, que qualquer descontinuidade na derivada de um diagrama $(\frac{M^+ + M^-}{2}, T)$, com M na linha λ, (veja Fig. 15) (que certamente ocorreria para o ponto tricrítico) iria refletir em alguma anomalia num diagrama (H_{ap}, T). Assim, qualquer anomalia apresentada num diagrama (H_{ap}, T), obtido via medidas de susceptibilidade diferencial a baixas frequências (conforme discutimos), deve estar associada a uma mudança de ordem (no sentido da derivada da energia livre) da transição.

Lembramos que para um metamagneto exibindo ponto tricrítico, as linhas de 1ª e 2ª ordem num diagrama (H_{int},T), se unem em (T_t, H_t) sem descontinuidade na derivada, como é o caso do $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (veja Paduan-Filho[33] 1981), do DAG (veja Giordano[73] 1976) do $FeCl_2$ (veja Stryjewski e Giordano[2] 1977) e do $((CH_3)_2NH)CoCl_3 \cdot 2H_2O$ (veja Carlin[74] 1980). O método acima descrito pode então, sem qualquer menção ao valor da magnetização, localizar a temperatura tricrítica. O ponto tricrítico (H_t,T_t) pode então, uma vez determinado T_t, ser determinado via medidas de magnetização, ou mesmo de susceptibilidade a baixas frequências para uma amostra com N≈0 (agulha longa).

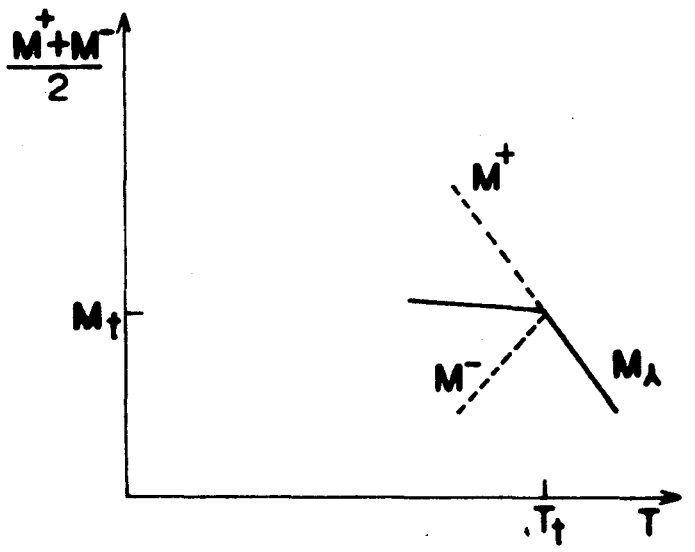


Fig. 15 - Diagrama ($\frac{M^+ + M^-}{2}$, T) previsto pelas teorias clássicas, onde M^+ e M_λ se unem com mesma derivada em (T_t,M_t). Uma quebra no diagrama é então prevista para (T_t,M_t).

É importante ressaltar que, para que o método funcione, dois requisitos básicos são exigidos: 1) amostras não elipsoidais, de forma a evidenciar os efeitos de arredondamento; 2) derivadas diferentes no ponto tricrítico, das magnetizações λ para $T>T_t$ e $\frac{M^+ + M^-}{2}$ para $T<T_t$, num diagrama (M,T) assim

construido, conforme Fig. 15. A última condição é satisfeita pelas teorias clássicas, já que estas prevêem a mesma derivada em T_t, da linha λ e da fronteira paramagnética M^+ (que se encontram em T_t). Experimentalmente, apesar de uma concordância com as previsões clássicas para os expoentes β_u (comportamento linear das fronteiras próximas de T_t), as fronteiras M^+ e λ se unem com diferentes derivadas, como é o caso para o DAG (Giordano e Wolf[55] 1975) e para o $FeCl_2$ (Griffin e Schmatterly 1974 e Birgeneau et al.[57] 1974 p.Ex.). Porém, mesmo nesses casos, olhando os diagramas (M,T) para esses metamagnetos, uma marcada mudança de comportamento acontece em T_t, quando consideramos nesses diagrama $\frac{M^+ + M^-}{2}$ para $T<T_t$, e portanto o método não se restringe ao material aqui estudado.

3.3 - As medidas e a comparação com a teoria

Na fig. 16, apresentamos um diagrama (H_{ap},T) obtido para uma amostra (amostra 1) de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ de forma aproximadamente cilindrica, com altura de 3,0mm (eixo a, fácil) e diâmetro~1,8mm. A anomalia (descontinuidade do diagrama) em 3.70K está associada à mudança de ordem na transição, como discutimos,e corresponde ao valor de T_t. Apesar de não existirem medidas de magnetização próximas de T_t para este metamagneto, o valor 3.7K concorda com aquele determinado por Paduan-Filho[33] (1981), usando uma técnica de susceptibilidade a alta frequência. As medidas de susceptibilidade para a Figura 16, foram feitas com a amostra dentro da célula de pressão, para uma frequência de 33Hz do campo de prova (à pressão atmosférica). Esta frequência, 33Hz, foi a que melhor otimizou a resposta do sistema (altura e

nitidez do pico de susceptibilidade), em medidas para isotermas de susceptbilidade com frequências entre 15Hz e 140Hz. Também nestas medidas (feitas à pressão atmosférica), nenhuma mudança na localização do pico com o campo aplicado, para temperaturas em torno de T_t, foi observada, neste intervalo de frequência, dentro da precisão experimental. Em nossas curvas de χ pudemos detectar variações de até 10Gauss, sendo que os picos puderam ser determinados para temperaturas em torno de T_t, com uma erro inferior a 10Gauss. Tal reprodutibilidade do campo de transição, neste intervalo de frequências para temperaturas abaixo de T_t, ou seja, na região de domínios, sugerem, de acordo com a discussão anterior, que os tempos de relaxação dos domínios para este material, na região imediatamente próxima de T_t, são menores que (1/140)s. Assim, acreditamos que nossas medidas de χ a f=33Hz, correspondem a um processo quase estático nessa região, e temos $H_{apc} \simeq \frac{H^+ + H^-}{2}$ para o pico em χ, na fase intermediária. Durante todas as medidas, o campo magnético externo, aplicado sempre ao longo do eixo fácil do material, era variado a partir de zero com uma velocidade de varredura de 40 G/s, sendo que, em medidas às temperaturas próximas de T_N, ou do He^4 líquido (4.14K), uma velocidade de varredura de 20G/s foi usada.

As figuras 17 e 18 exibem isotermas de susceptibilidade com campo, para T próximo de T_t, mostrando um visível pico simétrico. Nós observamos que para temperaturas bem afastadas de T_t (T<3.0K), uma assimetria do pico começava a aparecer, ficando evidente a baixas temperaturas (T≃1.4K). A Figura 19 exibe isotermas de susceptibilidade, obtidas à T<2.0K, onde, visivelmente, o pico não é simétrico. Abaixo de T~2K, todas curvas (para todas as pressões) exibem o mesmo formato, onde H_{ap}, no pico, difere de $(H^+ + H^-)/2$. Para estas temperaturas, além

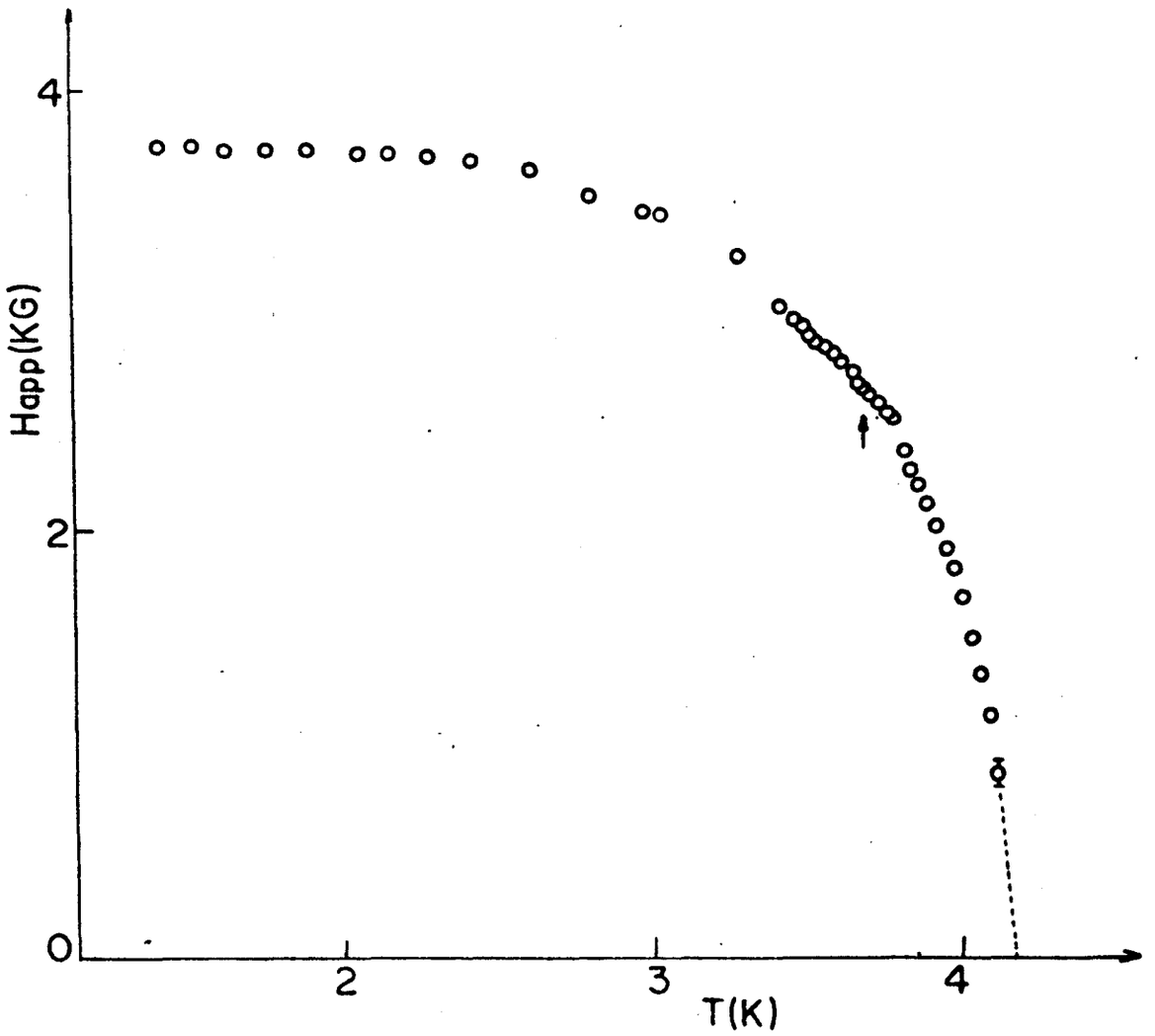


Figura 16 - Diagrama de fases magnéticas de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ (H_{ap}, T) a P=1 atm obtido de medidas isotérmicas de susceptibilidade magnética com f=33Hz com o campo aplicado ao longo do eixo fácil a.

do espalhamento (largura do pico) em campos aplicados ser da ordem de 600 Gauss para a amostra 1, os tempos de relaxação dos domínios devem ser da ordem de segundos (veja Groenendijk e Duyneveldt[49] 1980), e assim, medidas de χ com f=33Hz poderiam não corresponder a um processo quase estático. Porém esta frequência se mostrou pequena o suficiente para detectar as respostas dos domínios na fase intermediária, às variações do campo externo. Nos contornos de fase, para estas temperaturas, pudemos notar uma variação quase descontínua de χ (veja Figura 19) que

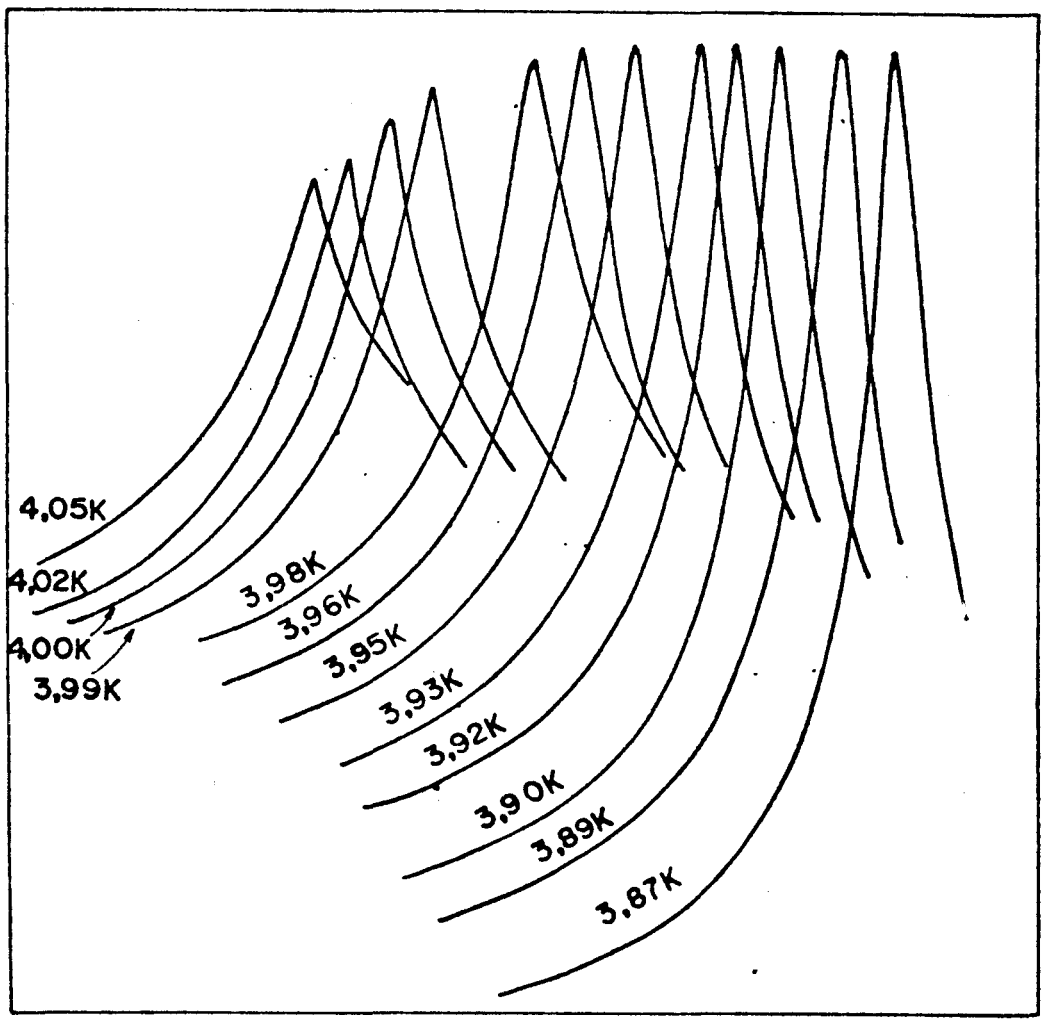
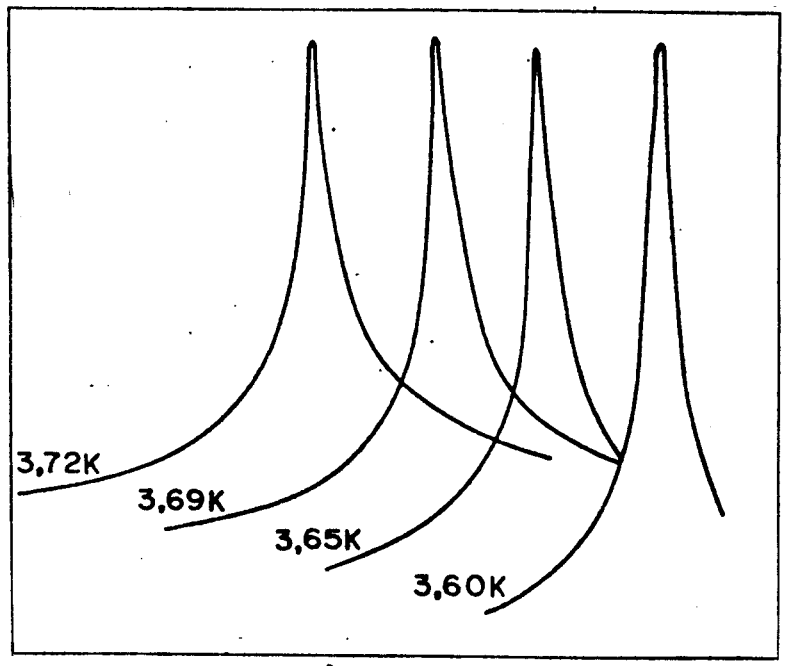


Figura 17 - Isotermas de χ x H_{ap} para P=4.2kbar, para temperaturas em torno de T_t=3.96K.

determina os valores de H^+ e H^-, assim como da diferença $N(M^+ - M^- = H^+ - H^-$, com uma precisão melhor que 30G. Observamos também que, para T<2K, os contornos de fase, H^+ e H^-, se mantinham constantes, indicando então que a estas temperaturas a magnetização M^+ já atingia seu valor de saturação, assim como o sistema para um campo menor que H^-, mantinha sua perfeita ordem antiferro, ou seja, $M^- \simeq 0$. Este não é o caso real do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, pois como já vimos, a não equivalência dos íons de Ni^{++} na rede, refletem em um "canting" de "spin", impedindo que M^+ atinja o valor da saturação a $T \simeq 0$, assim como impõem um valor diferente de zero a M^-, para $T \simeq 0$. Porém, como o valor de M^- é muito



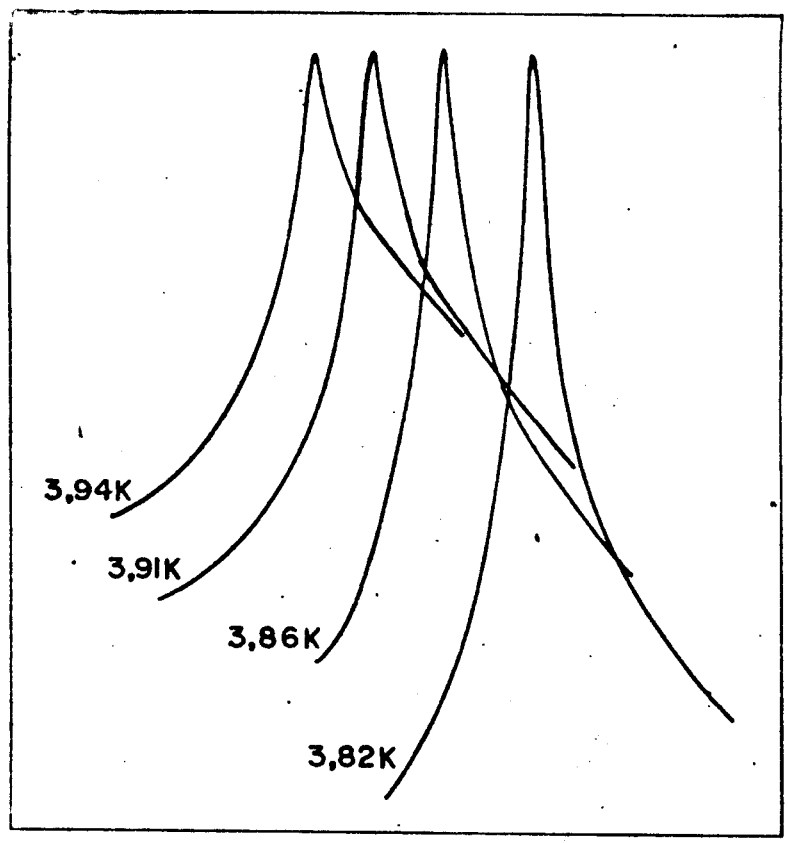


Figura 18 - Isotermas de χ x H_{ap} para P=0: abaixo para $T>T_t$ com f=1450 Hz para a amostra em forma de agulha, onde a forma das isotermas sugere uma transição λ; acima para $T \simeq T_t = 3.70K$ com f=33Hz para a amostra 1, onde o pico é aproximadamente simétrico acontecendo para $T<T_t$ em $(H^+ + H^-)/2$

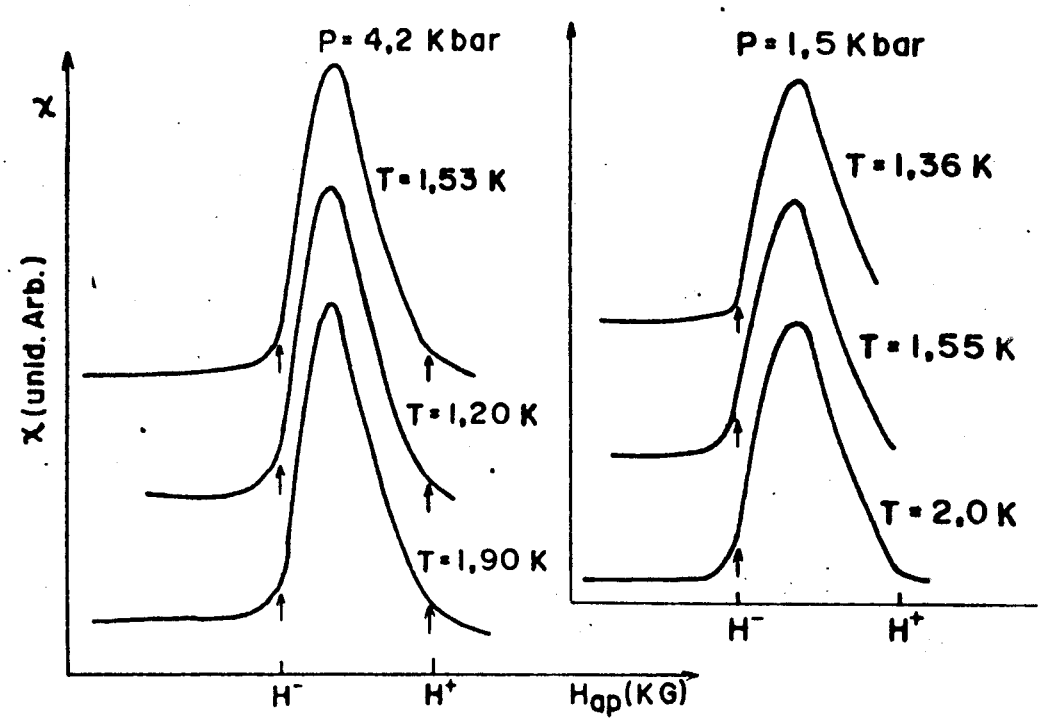


Figura 19 - Isotermas de χ x H_{ap}, onde H^- e H^+ indicam os contornos da fase intermediária. É evidente para estas isotermas que os contornos não são simétricos ao pico.

pequeno a T≃1.4K (veja Schmidt e Friedberg[24] 1970), e como H^- se mantinha constante desde temperaturas T≃2K, pudemos identificar (desprezando o pequeno campo de desmagnetização imposto por M^-) H^- como H_{int} a estas temperaturas. Como o valor de H^+ também se mantinha constante (para todas pressões), para T≲2K, pudemos obter $H_c(0)$ a partir da extrapolação no diagrama (H_i,T) do valor de $H_{int}=H^-$ neste intervalo de temperaturas. A extrapolação aqui feita, muito se assemelha àquela feita por Wolf et al.[50] (1972) na obtenção do valor de $H_c(0)$ para o DAG. Com esta extrapolação estimamos um erro da ordem de 40G no valor de $H_c(0)$. A partir da identidade $N(M^+-M^-)=H^+-H^-$, pudemos também determinar aproximadamente o fator de desmagnetização N para as amostras estudadas, onde o valor M^+-M^- foi obtido do diagrama (M,T) de Schmidt e

Friedberg (1970), para T≃1.4K. Na Figura 20 mostramos o diagrama (H_{int},T) para as diversas pressões, nas regiões de baixas temperaturas, onde os pontos nos diagramas correspondem aos valores de H^- conforme discutido, mostrando os valores extrapolados de $H_c(0,P)$.

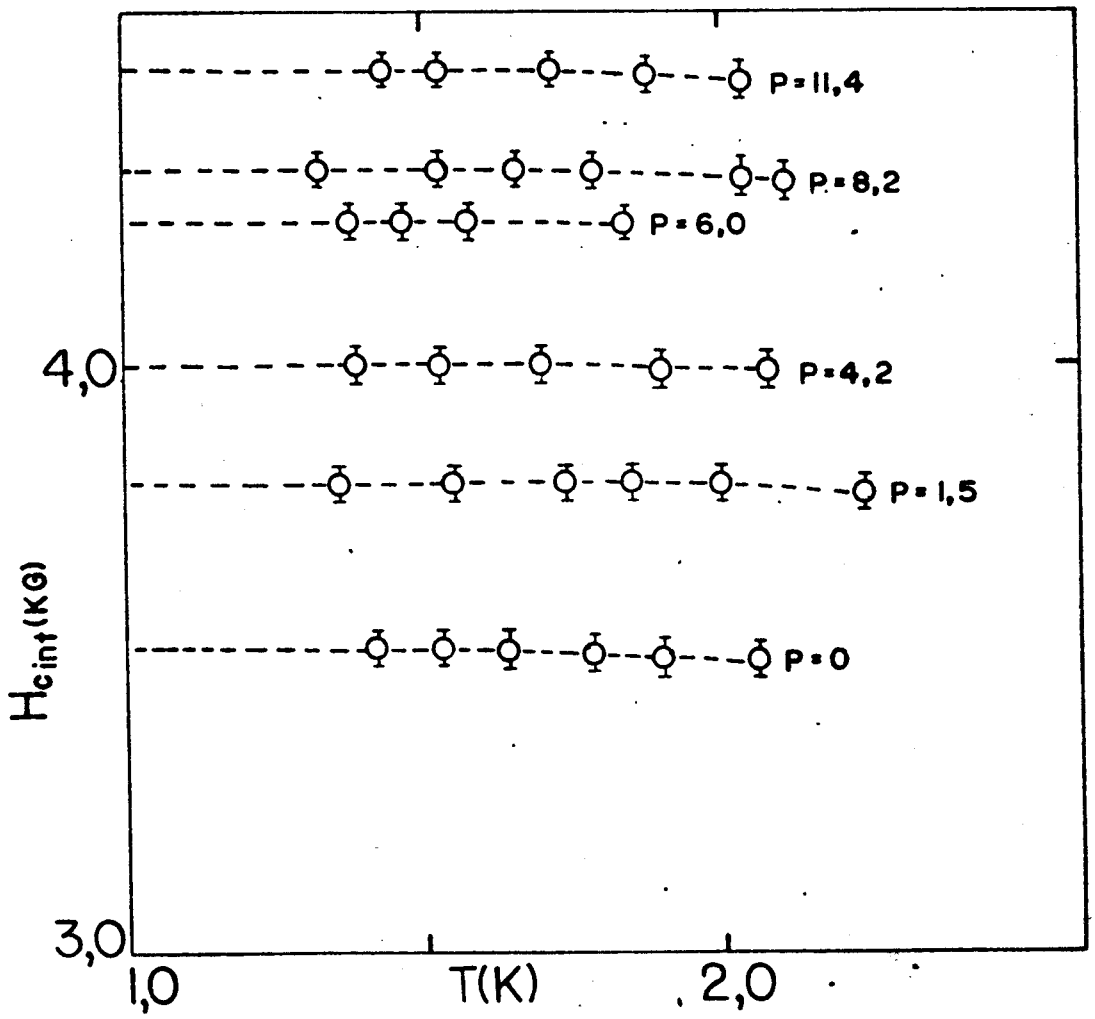


Figura 20 - Diagramas ($H_{int}(P)$,T) para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, com P em Kbar. Os pontos foram obtidos a partir da determinação de H^- nas isotermas de susceptibilidade a baixas temperaturas, onde $H^- \simeq H_{c\,int}$. A extrapolação para T=0 de $H_{c\,int}$ (P) produz $H_c(0,P)$.

Os pontos no diagrama (H_{ap},T) para temperaturas próximas de T_N foram obtidos observando um pico na susceptibilidade. Conforme T se aproximava de T_N, o pico ia gradativamente desaparecendo, dando lugar a uma quebra na isoterma medida, tornando difícil a decisão pelo campo de transição. Porém, pudemos determinar a temperatura de Neél, T_N, para cada pressão,observando

que próximo de T_N, na linha λ (portanto bem afastado da anomalia no diagrama, que identifica T_t) o valor de $T_c(H_c)$ variava com o quadrado do campo crítico $H_{c\,ap}$, conforme a previsão de campo médio, Eq. II.37 e Eq. II.69. Tal comportamento para a linha λ próximo de T_N, já havia sido observado para o DAG (veja Wolf et al.[50] 1972). Apesar do campo de desmagnetização ser pequeno, para temperaturas próximas de T_N, usando o valor de T_N determinado a partir do ajuste acima citado, o fator de desmagnetização N (determinado das medidas a baixas temperaturas) e a Eq. II.54 que fornece o valor de M para a linha λ, pudemos corrigir (aproximadamente) os efeitos de desmagnetização e observar o comportamento quadrático do campo interno com a temperatura crítica $T_c(H_c)$. A idéia foi verificar como T_N era sensível a tais correções, e observarmos que estes não diferiram muito, dentro da precisão experimental, daqueles determinados a partir do campo crítico aplicado. Observamos também que, dentro do intervalo de temperaturas onde o comportamento descrito pelas Eqs. II.37 e II.69 foi satisfeito, os valores de M dados pela Eq II.54 eram pequenos, conforme exige a aproximação feita na obtenção das Eqs. II.37 e II.69. Porém, como veremos à frente, os coeficientes angulares $\alpha(P)$ de II.37 ou II.69 se mostraram bastante sensíveis às pequenas correções. Este fato, somado à inexistência de dados de magnetização na linha λ próximo de T_N (na região do ajuste) assim como de dados de magnetização com pressão, impediu um estudo do real comportamento de $\alpha(P)$ como dado pelas Eqs. II.37 e II.69. Estimamos que estes ajustes produzem um valor de T_N com uma precisão da ordem de 20mK.

Para as medidas com pressões hidrostáticas diferentes (maiores) da atmosférica, usamos outra amostra, com dimensões semelhantes, tendo aproximadamente a forma de um paralelepípido alongado de aproximadamente 3.0x1.8x2.0 mm^3 com o eixo maior

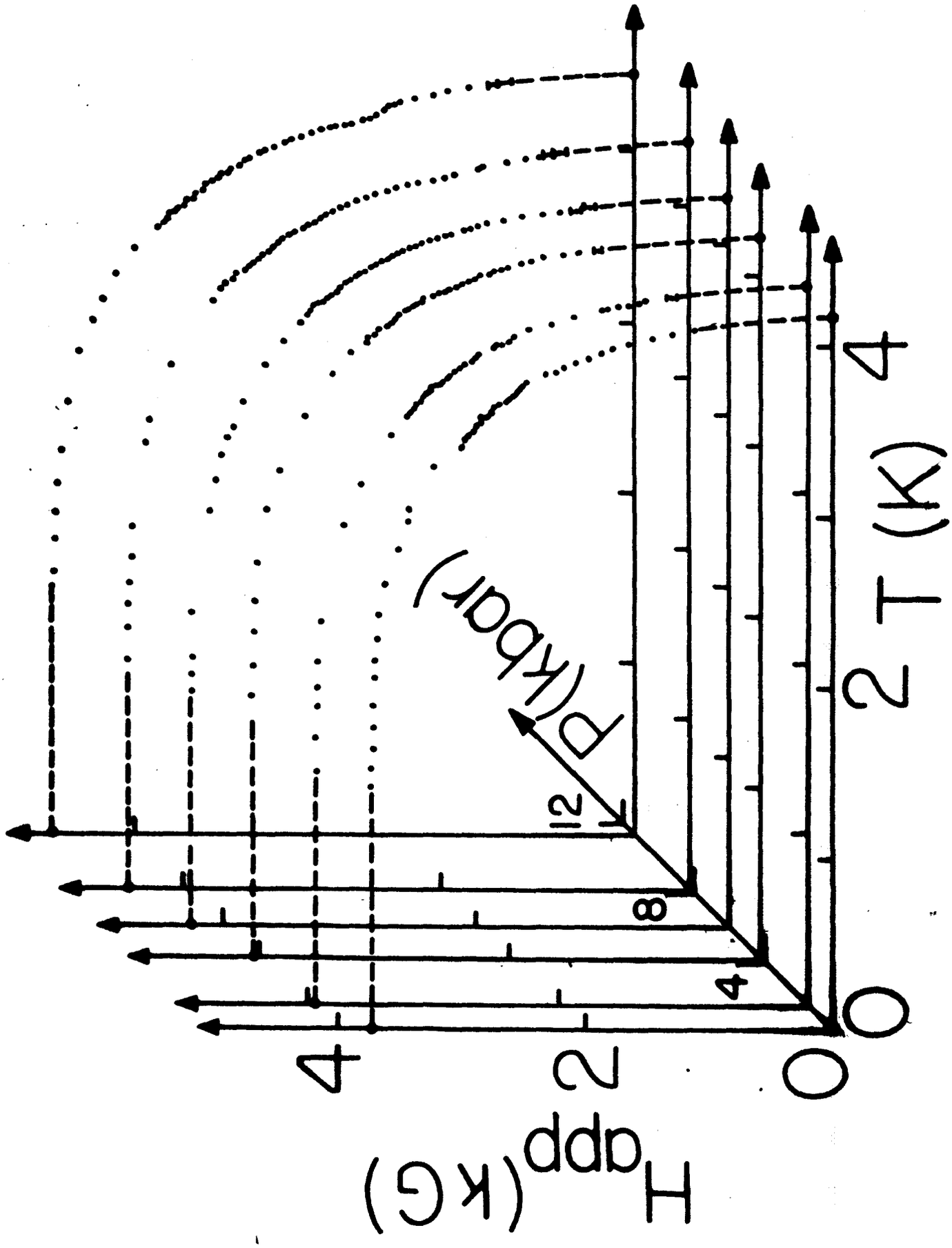


Figura 21 - Diagramas (H_{ap},T,P) para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ obtidos a partir de medidas de susceptibilidade diferencial magnética com f=33Hz, com o campo aplicado ao longo do eixo fácil a.

coincidindo com o eixo fácil. Esta amostra apresentou um campo de desmagnetização a T=1.4K, $H^+-H^-\approx 650$ Gauss, portanto levemente superior ao da amostra 1 (600 Gauss), porém os valores de H^- a baixas temperaturas assim como o valor de T_N (obtido do ajuste linear Eq. II.37) coincidiram com aqueles valores da amostra 1. Na Figura 21 apresentamos os diagramas (H_{ap},T,P), para pressões hidrostáticas de até 11 kbar, onde os pontos que os determinam foram obtidos através de picos nas medidas isotérmicas de χ x H, para f=33Hz. Numa primeira análise dos valores de $H_c(0)$ e $T_N(P)$, obtido do ajuste $T_c(H,P)=T_N(P)\ (1+\alpha(P)\ H_{ap}^2)$, encontramos um comportamento linear para T_N e $H_c(0)$ com a pressão, com $(dT_N/dP)=.023$K/kbar e $(dH_c(0)/dP)=.076$kG/kbar e, o ajuste dos dados a equações similares àquelas (II.38 para $H_c(0)$ com S=1, e II.27 para T_N), produziram $\frac{1}{J'}\ \frac{dJ'}{dP}=.021\text{kbar}^{-1}$ e $\frac{1}{J}\ \frac{dJ}{dP}=.004\text{kbar}^{-1}$, mostrando uma dependência com a pressão da constante de interação antiferro J', cinco vezes maior que aquela da constante ferro J (Salem-Sugui et al.[75] 1982).

A Fig. 22 mostra os ajustes $T_c(H_c,P)=T_N(P)\ (1+\alpha(P)\ H_{ap}^2)$, e a Figura 23 os mesmos ajustes como função do campo interno (campo aplicado corrigido para efeitos de desmagnetização conforme já descrevemos), onde podemos notar que, apesar de não haver nenhuma mudança significativa nos valores de T_N, a correção dos efeitos de desmagnetização afeta sensivelmente os valores dos coeficientes angulares $\alpha(P)$ que dão o comportamento da linha λ nas proximidades de T_N.

Conforme já discutimos na parte teórica, a $T\approx 0$, o "spin" efetivo a ser usado na expressão II.38 é S=1/2, para determinar J'(P) a partir de $H_c(0)$ extrapolado dos valores de H^- a baixas temperaturas. Na figura 24, apresentamos o comportamento de $H_c(0,P)$ para todas as pressões estudadas. Um ajuste linear destes valores com a pressão, produziu o valor

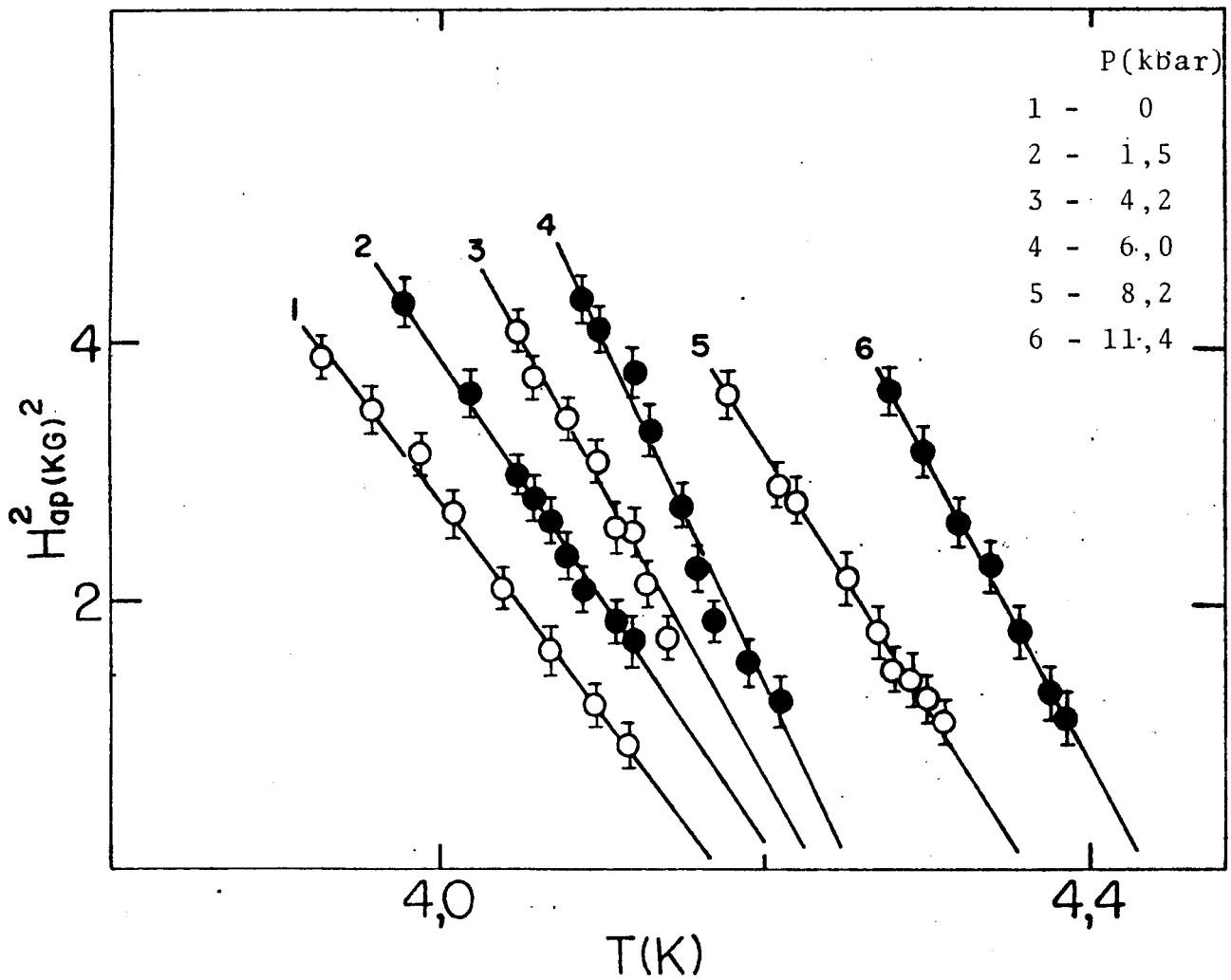


Figura 22 - Ajuste $T_c(H_{apc},P)=T_N(P)(1+\alpha(P)H^2_{apc})$ onde H_{apc} é o campo que corresponde ao pico na isoterma de χ.

$\frac{dH_c}{dP}(0)=.084$ kG/kbar em razoável acordo com o valor .076 kG/kbar obtido numa primeira análise (Salem-Sugui et al.[75] 1982). Usando estes valores de $H_c(0,P)$ na Eq. II.38 para S=1/2, pudemos determinar os valores (a T=0) das constantes de "exchange" antiferromagnéticas. Na Tabela 1, apresentamos os valores de $T_N(P)$, $H_c(0,P)$, dos coeficientes $\alpha(P)$ para os ajustes das Figs. 22 e 23, assim como os valores de J'(P). Para estes valores de J'(P), um ajuste linear com pressão produziu o valor $\frac{1}{J'(0)}\frac{dJ'}{dP} = .024\text{kbar}^{-1}$ em acordo com o valor $.021\text{kbar}^{-1}$ (Salem-Sugui et al.[75] 1982). O comportamento linear para J'(P) como função da pressão mostrado na Figura 25 é compatível com o mesmo comportamento observado para $H_c(0)$ com a pressão

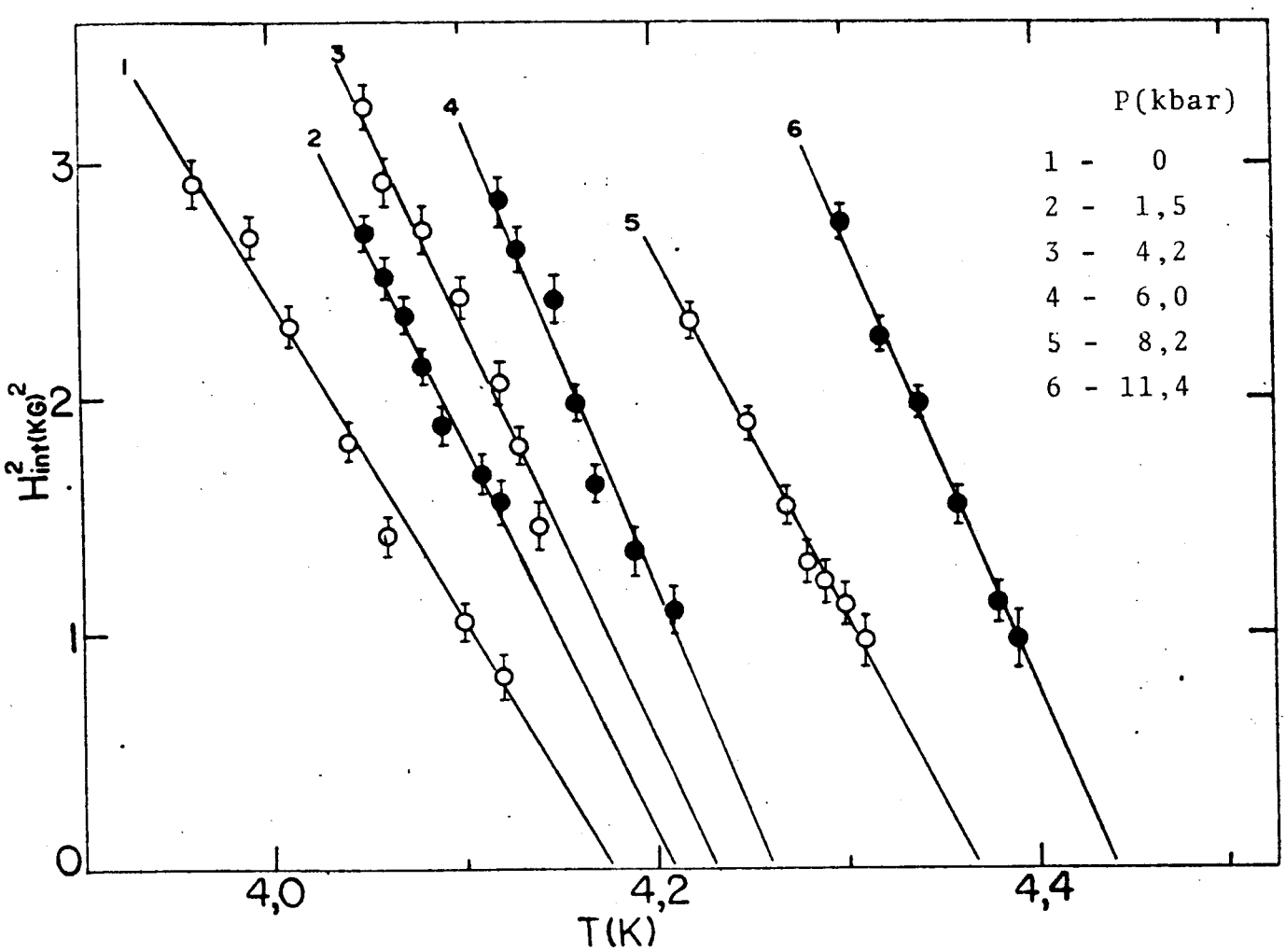


Figura 23 - Ajuste $T_c(H_c,P)=T_N(P)(1+\alpha(P)H_c^2)$ onde H_c é o campo interno obtido por $H_i=H_{ap}-NM_\lambda$.

(Figura 24) que concorda com a previsão teórica (Eq. II.38). Na Figura 26, apresentamos os valores de $T_N'(P)$ obtidos a partir dos ajustes da Figura 23. Um ajuste linear destes dados (veja Figura 26), produziu o valor $\frac{dT_N}{dP}$ = .024 K/kbar, em estreito acordo com o valor .023K/kbar anterior, então obtido com os valores de $T_N(P)$ ajustados a partir dos dados da Figura 22 (Salem Sugui et al.[75] 1982). O comportamento aproximadamente linear de $T_N(P)$ com a pressão hidrostática aplicada parece concordar com a previsão teórica, dada pela Eq. II.27. A observação experimental do comportamento previsto pela Eq. II.38 para $H_c(0)$, pode dizer que a aproximação feita para a variação do campo de

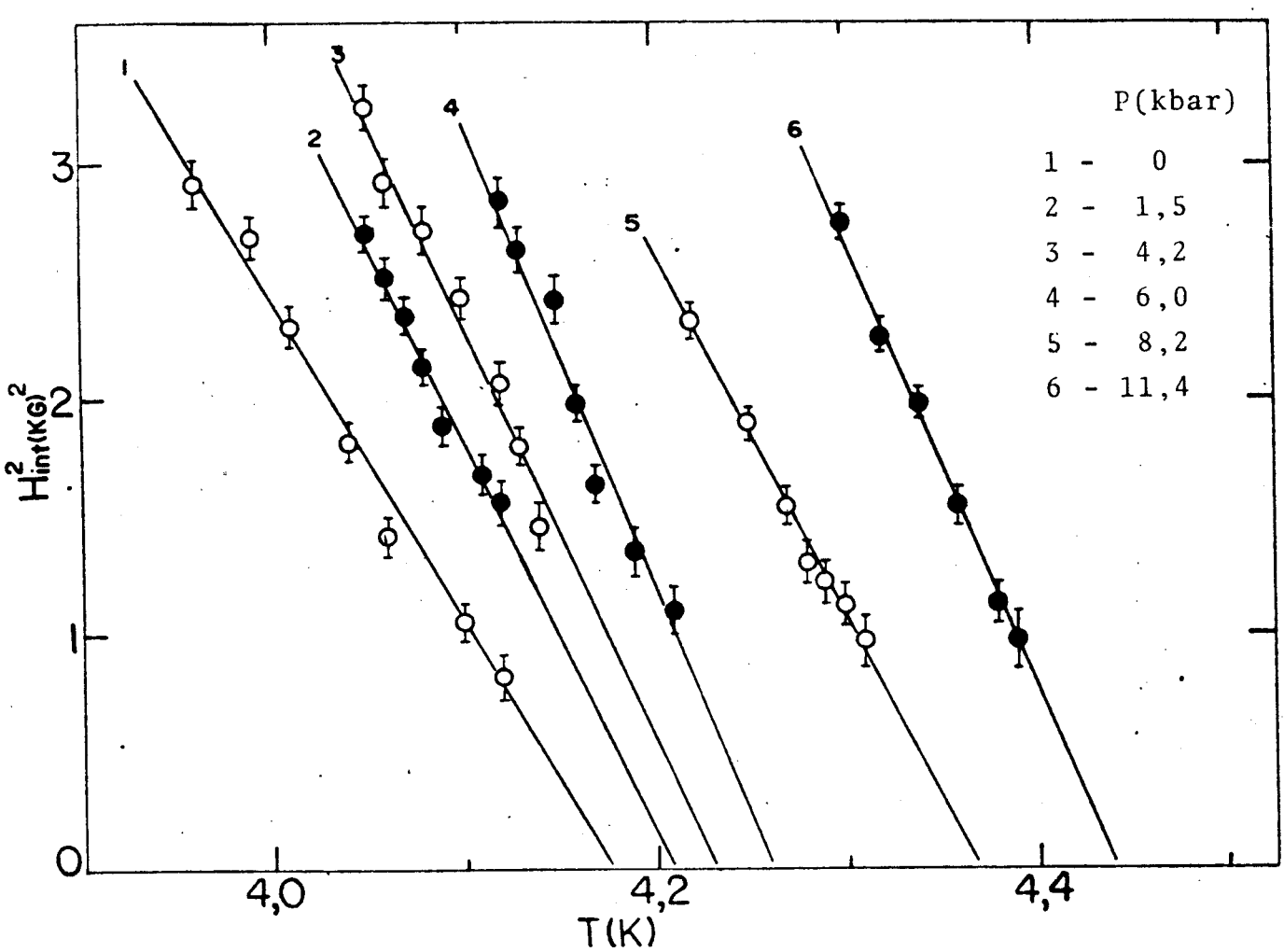


Figura 23 - Ajuste $T_c(H_c,P)=T_N(P)(1+\alpha(P)H_c^2)$ onde H_c é o campo interno obtido por $H_i=H_{ap}-NM_\lambda$.

(Figura 24) que concorda com a previsão teórica (Eq. II.38). Na Figura 26, apresentamos os valores de $T_N'(P)$ obtidos a partir dos ajustes da Figura 23. Um ajuste linear destes dados (veja Figura 26), produziu o valor $\frac{dT_N}{dP}$ = .024 K/kbar, em estreito acordo com o valor .023K/kbar anterior, então obtido com os valores de $T_N(P)$ ajustados a partir dos dados da Figura 22 (Salem Sugui et al.[75] 1982). O comportamento aproximadamente linear de $T_N(P)$ com a pressão hidrostática aplicada parece concordar com a previsão teórica, dada pela Eq. II.27. A observação experimental do comportamento previsto pela Eq. II.38 para $H_c(0)$, pode dizer que a aproximação feita para a variação do campo de

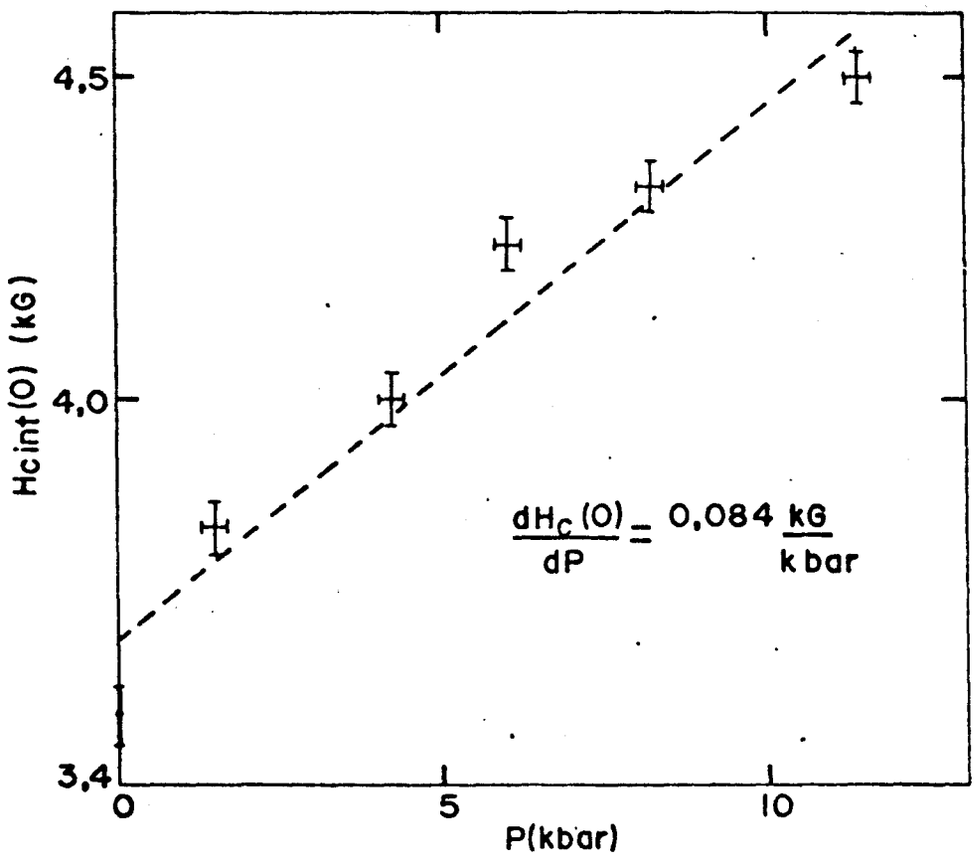


Figura 24
Valores obtidos de $H_{c\,int}(0,P)$ para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ como função da pressão hidrostática aplicada. A linha tracejada indica o ajuste linear feito

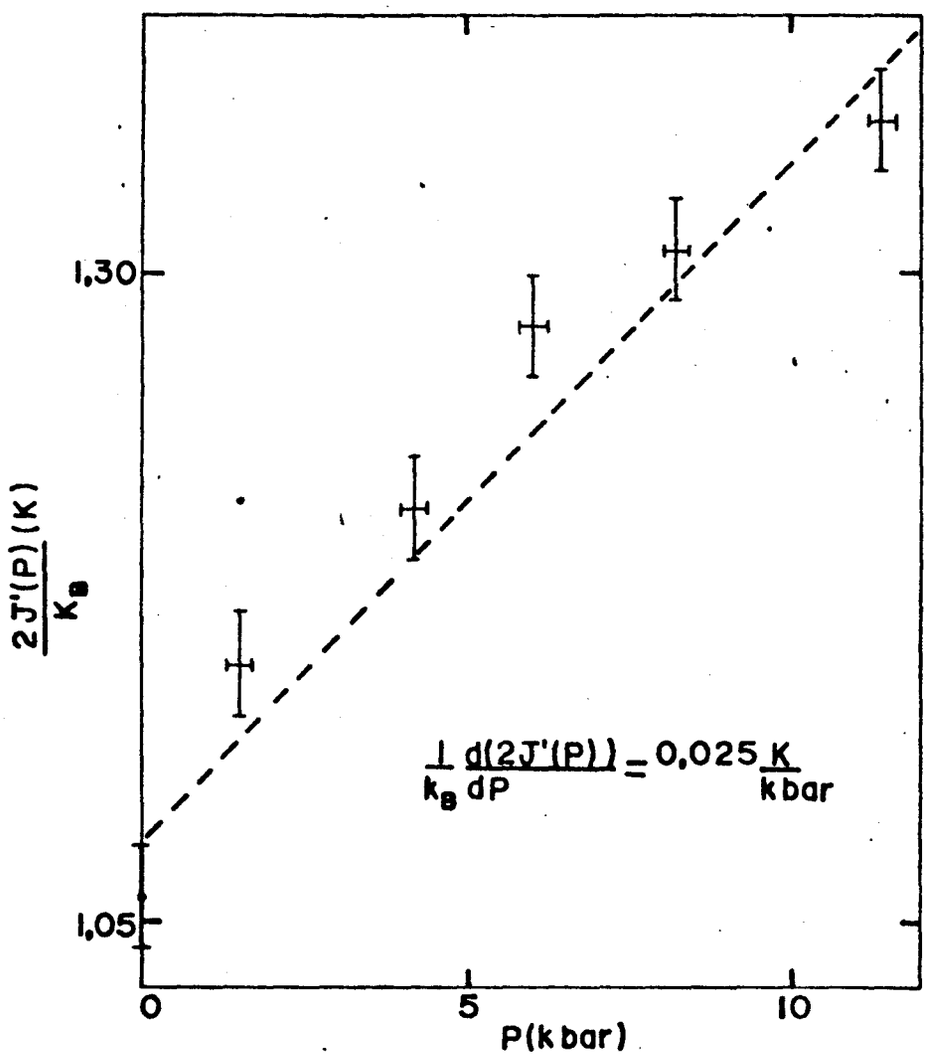


Figura 25
Valores da constante de interação antiferro $\frac{2J'(P)}{k_B}(K)$ obtida a partir dos valores experimentais de $H_{c\,int}(0,P)$, como função da pressão. A linha tracejada, indica o ajuste linear

"exchange" J' com a distância relativa dos íons, e desta com a pressão (força tensora λ), é boa para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ no intervalo de pressões estudado. Tal comportamento linear para as quantidades T_N e $H_c(0)$ como função da pressão hidrostática, também foi observado nas duas fases estruturais do $FeCl_2$ (Vettier e Yelon[76] 1975, Vettier et al.[77] 1973) e também para o $FeBr_2$ (Vettier et al.[77] 1973), e parece que a teoria aqui desenvolvida pode também se aplicar a estes materiais. Para T_N, olhando um pouco mais atentamente a Figura 26, podemos observar diferentes comportamentos para pressões acima e abaixo de 6kbar. Como veremos, esse comportamento leva, via a Eq. II.27 para $T_N(P)$, a valores de $J^*(P)$ tais que as razões $J^*(P)/J'(P)$ definem temperaturas tricríticas incompatíveis com aquelas obtidas experimentalmente. Isto nos sugere que a Eq. II.27 não é apropriada para explicar a variação de T_N com a pressão. Assim, o ajuste linear feito foi somente no sentido de determinar $\left.\frac{dT_N}{dP}\right|_{médio}$ para este material.

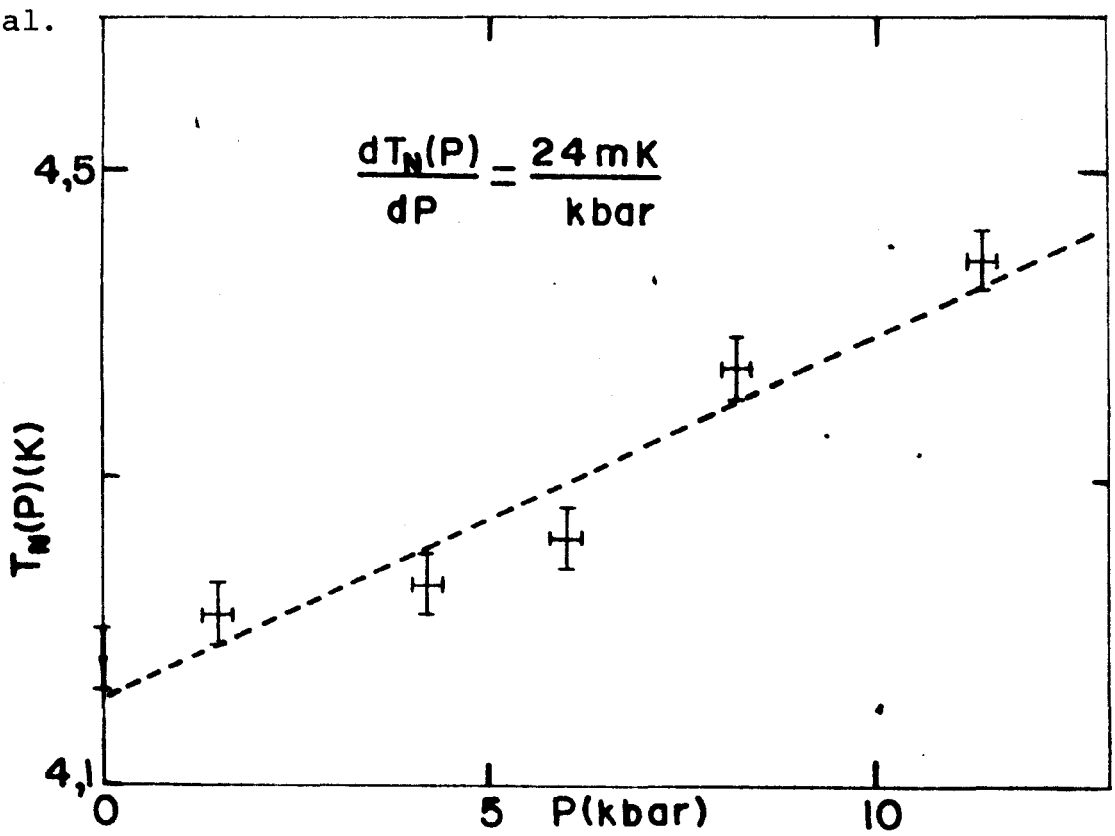


Figura 26 - $T_N(P)$, obtido a partir dos ajustes $T_c(H,P)=T_N(P) + \alpha(P)H^2_{int}$, como função da pressão. O pontilhado indica o ajuste linear feito. Fica claro, no entanto, que os comportamentos para P>6 e P<6 são distintos.

Para melhor evidenciar as "quebras" nos diagramas (H_{ap}, T) com pressão da Figura 21, acontecendo para as temperaturas tricríticas, reproduzimos na Figura 27 estes diagramas, para temperaturas próximas de $T_t(P)$, onde então fica claro, a partir do processo descrito, como localizar a temperatura tricrítica para cada um dos diagramas. Podemos notar que, para todas as pressões, nas duas amostras (amostra 1 para P=1atm), os diagramas (H_{ap},T) mostram comportamentos diferentes, caracterizando duas regiões distintas, que se unem não-lisamente (com diferentes derivadas). De acordo com a discussão já feita, o ponto de encontro dessas linhas separa a região de temperaturas onde existem domínios daquela onde somente estados de reversão de "spins" estão presentes. Lembramos que existem evidências para o comportamento tricrítico no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ a 1 atm (veja Paduan - Filho[33] 1981). Porém, nada impede que uma pequena pressão possa induzir um valor diferente de zero da magnetização "staggered", na linha de transição, equivalendo então à presença de um campo "staggered" nesta linha, como acontece no DAG ao longo do eixo(111) (veja Blume et al.[69] 1974 e Giordano e Wolf[56] 1977a) e para orientações intermediárias (veja Giordano e Wolf[66] 1977b). Para isso ser possível, bastaria, por exemplo, que a pressão hidrostática induzisse alguma variação nos eixos de simetria do campo cristalino que, lembramos, são obtidos um do outro através de uma rotação de 180° em torno de a. Neste caso ($m_s \neq 0$ na linha de transição), apesar do método descrito ainda se aplicar, pois é sensível à existência de domínios na fase intermediária, o ponto de encontro das duas diferentes linhas deixa de ser tricrítico (veja Giordano e Wolf 1977a[56], 1977b[66]). Como nossos medidas não permitem conclusões sobre valores de expoentes tricríticos, chamamos de T_t, as "possíveis" temperaturas tricríticas (que podem

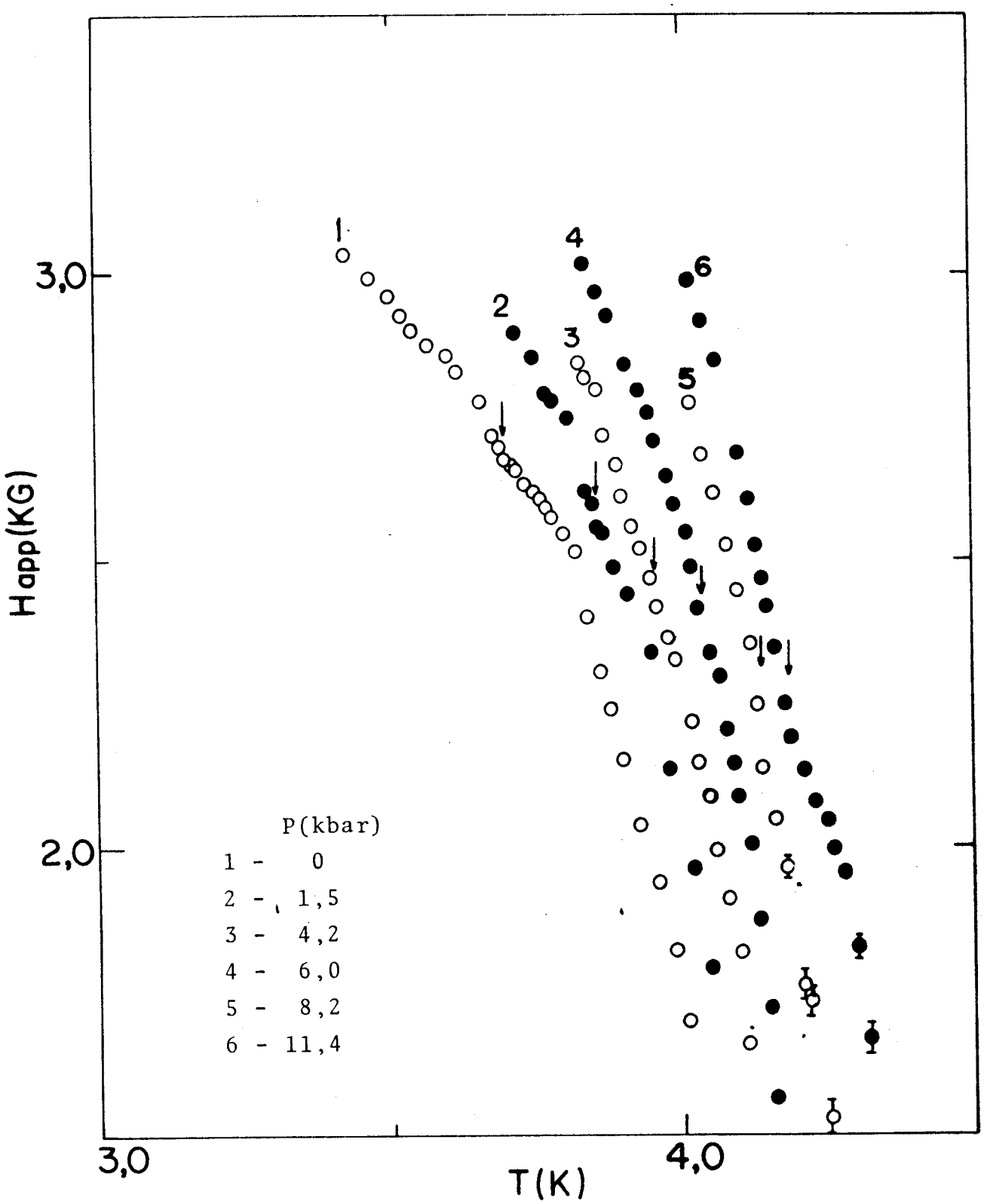


Figura 27 - Diagrama (H_{ap},T,P) para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ evidenciando as "quebras" nos diagramas da Fig . Estas quebras, em cada curva, estão associadas a uma mudança de ordem da linha crítica

TABELA 1.a

P (kbar) (±.2kbar)	$H_{intc}(0,P)$ (kG) (±.04kG)	$T_t(P)$ (K) (±.03K)	$T_N^*(P)$ (K) (±.02K)	$\alpha^*(P)$ (K/G^2) x 10^{-8}	$T_N(P)$ (K) (±.02K)	$\alpha(P)$ (K/G^2) x 10^{-8}	$\frac{2J'(P)}{k_B}$ (K) (±.02)	$\frac{4J(P)}{k_B}$ (K)	$(T_N-T_t)/T_N$ (±.013)
0	3.51	370±.02	4.17	- 5.6	4.18	- 7.0	1.06	3.1±.2	.115
1.5	3.80	3.86	4.21	- 5.0	4.21	- 5.8	1.15	4.6±.4	.083
4.2	4.00	3.96	4.23	- 4.0	4.23	- 5.4	1.21	6.3±.8	.064
6.0	4.24	4.03	4.25	- 3.3	4.26	- 4.7	1.28	7.9±1.1	.054
8.2	4.33	4.14	4.36	- 4.6	4.37	- 6.5	1.31	8.3±1.1	.053
11.4	4.50	4.19	4.44	- 4.2	4.44	- 5.1	1.36	8.1±1.0	.057

Valores experimentais obtidos para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, onde

$T_N^*(P) = T_N^*(0)(1+\alpha^*(P)\ Hap_c^2(P))$ (veja Figura 22),

$T_N(P) = T_N(0)(1+\alpha(P)\ H_{int\ c}^2(P)$ (veja Figura 23),

$\frac{2J'(P)}{k_B}$ é obtido ajustando $H_{int\ c}(0,P)$ à Eq. II.38, com g=2.25 (Schmidt e Friedberg 1970)

$\frac{4J\ (P)}{k_B}$ é obtido ajustando $T_t(P)$, $T_N(P)$ e $J'(P)$ às Eqs. II.54 e II.55

TABELA 1.b

P (kbar) (±.2kbar)	$\frac{4J^*(P)}{k_B}$ (K) (±.05)	$T_t^*(P)$ (K) teórico	$\frac{T_N(P)-T_t^*(P)}{T_N(P)}$	$\frac{4J^{**}(P)}{k_B}$ (K) (±.05K)	$T_t^{**}(P)$ (K) teórico	$\frac{T_N(P)-T_t^*(P)}{T_N(P)}$ D=-6.5K	$\frac{T_N(P)-T_t^*(P)}{T_N(P)}$ $D \gg \lvert k_B T_N \rvert$
0	5.21	3.90	.067	D=-6.5K 3.56 $D \gg \lvert k_B T_N \rvert$ 3.12	3.76 3.71	.101	.112
1.5	5.16	3.90	.074	↓ D→0	↓ D→0	↓ D→0	↓ D→0
4.2	5.14	3.90	.078				
6.0	5.11	3.90	.085	5.11	3.90	.085	
8.2	5.25	4.01	.082	5.25	4.01	.082	
11.4	5.30	4.06	.086	5.30	4.06	.086	

$J^*(P)$ obtido ajustando $T_N(P)$ à Eq. II.27

$T_t^{**}(P)$ obtido a partir dos valores de $\varepsilon(P) = \frac{ZJ^{**}(P)}{Z'J'(P)}$ e $T_N(P)$, ajustados às Eqs. II.54 e II.55

$J^{**}(P)$ obtido ajustando $T_N(P)$ à Eq. II.63.

ser simplesmente críticas) que correspondem às temperaturas dos pontos que separam as linhas de 1ª e 2ª ordem nos diagramas (H_{ap}, T) da Figura 21, com $P \neq 0$. Para esses diagramas, pudemos determinar as temperaturas tricríticas com uma precisão melhor que 30 mK. Esta precisão melhora bastante quanto menor a diferença de temperatura entre duas medidas consecutivas, assim como, quanto menor for a taxa de variação do campo externo, que decide pela precisão na localização do pico nas isotermas de susceptibilidade com campo. Para nossas medidas a P=1 atm, a precisão em T_t é da ordem de 20mK. Os valores de T_t obtidos dos diagramas (H_{ap}, T) para as várias pressões, encontram-se na Tabela 1. Os valores J(P) apresentados na Tabela 1, foram obtidos conforme discussão na parte teórica, a partir da determinação de $\varepsilon = zJ/z'J'$ na Eq. II.55 usando na Eq. II.54 o valor experimental de T_t/T_N (Tabela 1). Assim, esses valores de J(P) discordam daqueles anteriormente obtidos a partir da expressão de T_N para "spin" 1 (similar à Eq. II.27) (Salem-Sugui et al.[75] 1982). Citamos aqui que tal procedimento de ajuste das constantes de interação a partir dos valores de $H_c(0)$ e T_t para o metamagneto $((CH_3)_3NH)CoCl_3.2H_2O$, nas respectivas expressões previstas numa aproximação de campo médio para S=1/2 (veja Groenendijk e Duyneveldt[49] 1980), produz um valor para a constante de interação ferro em estreita concordância com aquele obtido através de um ajuste de dados de susceptibilidade paralela a campo nulo na fase paramagnética (veja Loose et al.[79] 1973). Mais à frente, na Figura 32, os círculos abertos representam os valores de J(P) obtidos partir de $T_{t\,exp}$ (cujo comportamento com a pressão não é linear) e os círculos fechados os valores de J*(P) quando determinados a partir da Eq. II.27 para $T_{N\,exp}(P)$ (veja Tabela 1).

Como já citamos, uma vez determinado T_t, outra técnica de medida deve ser associada para que se determine o ponto

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

tricrítico (H_t,T_t) e, para o caso do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, onde foi impossível obter uma amostra de forma elipsoidal, somente técnicas tais como difração de neutrons ou ópticas (conforme discussão), poderiam determinar os contornos de fase e, assim, os índices críticos próximos de T_t. Uma possibilidade porém, é determinar o diagrama de fases para uma amostra com campo de desmagnetização nulo (agulha infinita). O que melhor conseguimos foi determinar o diagrama (H_{ap},T) para uma amostra (amostra 3) em forma de agulha, com dimensões: diâmetro = 0,7mm; altura=3.5mm; com o eixo fácil ao longo do eixo maior. As medidas nesta amostra foram feitas somente à pressão atmosférica, pois é quase impossível reproduzir uma pressão desejada na célula (veja Ortiz[44] 1981). A partir das curvas de susceptibilidade a baixas temperaturas, pudemos estimar um campo de desmagnetização máximo da ordem de 150 Gauss ($H^+ - H^- \simeq 150$ G para T = 2.05K). Com este valor para o campo de desmagnetização a baixas temperaturas, estimamos, para temperaturas em torno do ponto tricrítico, um campo de desmagnetização da ordem de 50 Gauss ou inferior (para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ a magnetização da linha λ próxima de T_t tem, em valor, cerca de 30% de magnetização a $T\simeq 0$ (veja Schmidt e Friedberg[24] 1970), que concorda aproximadamente com o valor previsto pela Eq. II.54, com T_t=3.7K e T_N=4.18K). Na Figura 28 apresentamos os diagramas obtidos com a amostra 3, a partir de medidas de susceptibilidade diferencial, com duas diferentes frequências de campo de prova. Nesta, os triângulos se referem à medidas para f=1450Hz e os quadrados para f=33Hz. Os círculos cheios correspondem ao diagrama à pressão atmosférica da Figura 27 (amostra 1 com f=33Hz). Apesar de um comportamento distinto ser evidente para os dois conjuntos de medidas na amostra 3 para $T\gtrsim 3.70$K, estes não apresentam qualquer estrutura em torno de

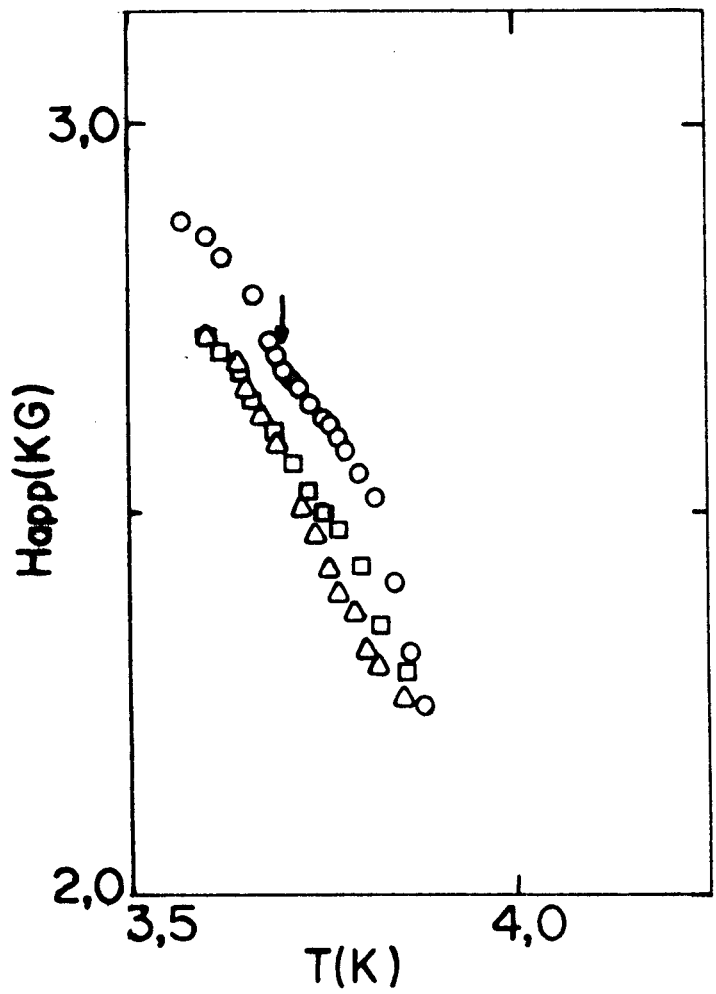


Figura 28 - Diagramas (H_{ap},T) para P=1atm em duas diferentes amostras de $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Os triângulos e os quadrados correspondem à medidas de susceptibilidade numa amostra em forma de agulha (amostra 3), com frequências 1450Hz e 33Hz respectivamente. Os círculos, à medidas na amostra 1 (Figura 27).
Pudemos observar a ausência de estrutura em T_t=3.70 nos diagramas para a amostra 3.

3.70K. Reflexo de um pequeno campo de desmagnetização. Abaixo de 3.70K, os dois conjuntos de medidas coincidem (em comportamento) e, como nessa região as transições são de 1ª ordem, essa coincidência também parece ser reflexo do pequeno campo de desmagnetização. Isso quer dizer que o intervalo de campos aplicados, no qual o campo interno de transição é espalhado na transição de 1ª ordem, é pequeno, e as diferenças nas medidas de alta e

baixa frequência, ficam diluídas no erro experimental. Para T>3.70K, as diferenças nos campos de transição entre os dois conjuntos são muito grandes,e erros experimentais são descartados. Como discutimos, a frequência define o tipo de resposta que queremos do sistema magnético. Uma curva de magnetização é a resposta do sistema a variações quase estáticas do campo externo e, na linha λ próxima de T_t, cada ponto da curva de magnetização (e de susceptibilidade), deve conter a soma de contribuições de partes do sistema que respondem ao campo com diferentes tempos de relaxação. Isso porque próximo de T_t, na linha λ, as interações de longo alcance, que irão definir os domínios, começam a ficar importantes. Podemos esperar então, de acordo com a discussão já feita para a transição metamagnética, que medidas a altas frequências, não correspondem a $\left.\frac{\partial M}{\partial H_{ap}}\right|_T$ obtida através de um processo quase estático. Esta pode ser a explicação para as diferenças entre os dois diagramas para a amostra 3, na Figura 28. Se este for o caso, a união das diferentes linhas λ(f=33Hz e f=1450Hz) num ponto comum, a partir do qual o comportamento é comum, define a temperatura tricrítica T_t=3.70K para essa amostra, em acordo com aquela determinada para a amostra 1 e com o valor determinado para outra amostra por Paduan-Filho[33](1981). Porém, não ficou claro porque este efeito (aparentemente) não existe na linha de 1ª ordem para f=1450Hz. Devido a esta questão, não investimos em novas medidas com frequências, mesmo tendo parecido uma atraente técnica na determinação de temperaturas tricríticas.

Um cuidado tomado em todas curvas de susceptibilidade para f=33Hz, foi observar como a altura do pico das isotermas variava com a temperatura. As Figs. 29 e 30 mostram esta variação para todas as amostras estudadas. Em cada uma destas

curvas, pudemos observar uma mudança de comportamento, semelhante ao joelho observado por Paduan-Filho[33] (1981) em medidas a altas frequências, porém menos pronunciado. É interessante notar que as mudanças de comportamento ocorrem para temperaturas que (dentro do erro experimental, que é da ordem de 30mK) coincidem com os valores de T_t determinados a partir dos diagramas (H_{ap}, T) (Figura 27). Estes joelhos são mais visíveis nas medidas a pressões diferentes de zero, para a amostra na célula de pressão. Para a amostra 3 (agulha), o joelho também é bem visível e determina T_t=3.70 ± .03K para esta amostra.

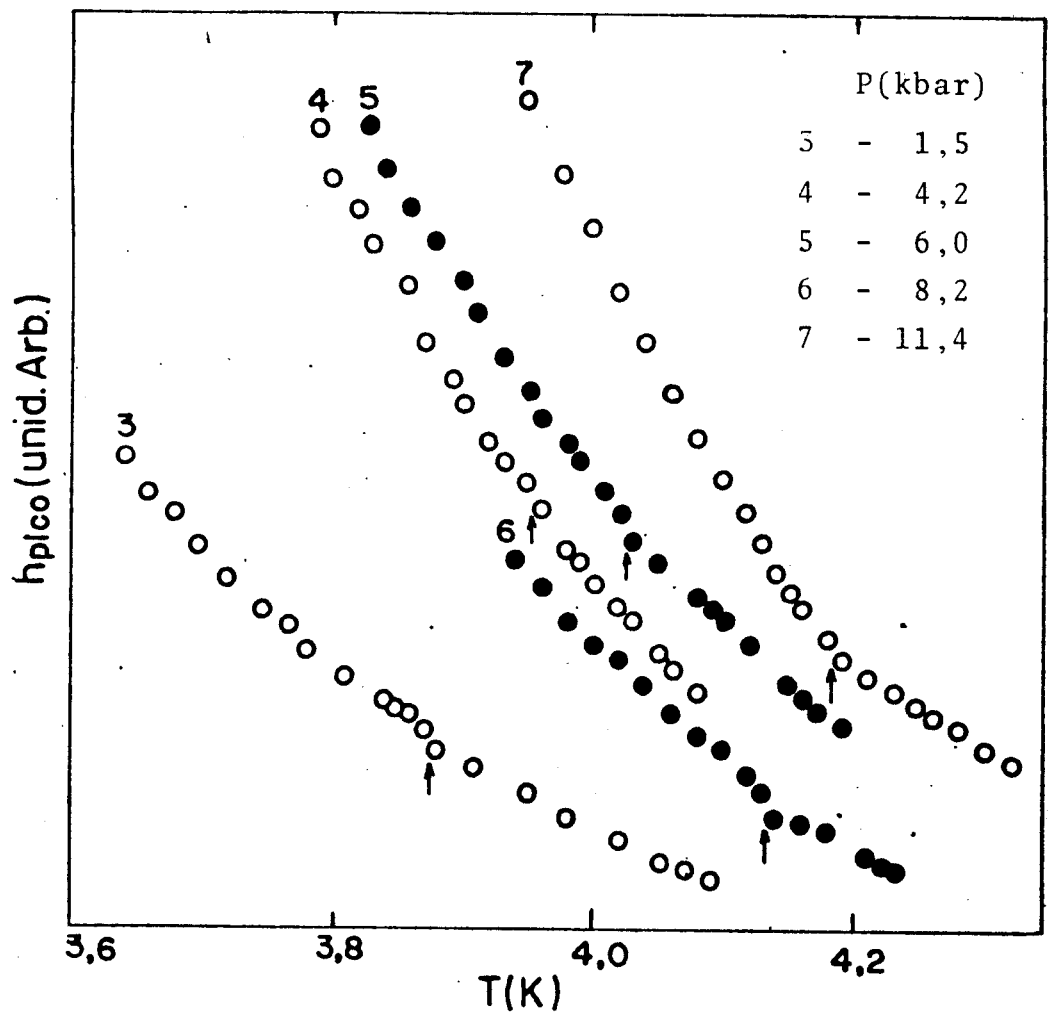


Figura 29 - Altura de pico em isotermas de susceptibilidade, para H_{ap}//a, como função da temperatura p/f=33Hz. Os joelhos nestas curvas estão associados a uma mudança de ordem na transição e podem indicar um ponto tricrítico em cada uma das curvas. Medidas para a amostra 2, com P em kbar.

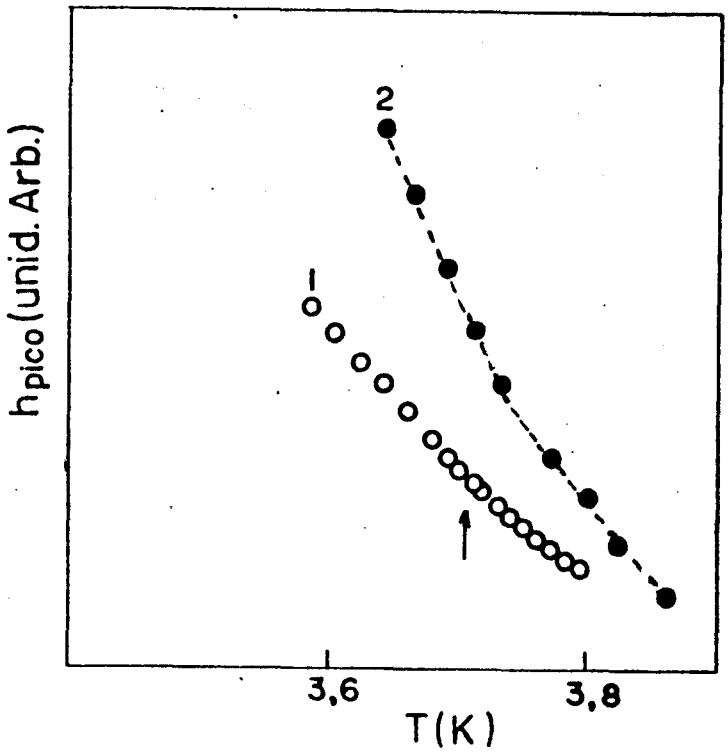


Figura 30 - Altura de pico em isotermas de susceptibilidade, para $H_{ap}//a$, como função da temperatura p/f=33Hz. Os joelhos nestas curvas estão associados a uma mudança de ordem na transição e podem indicar um ponto tricrítico em cada uma das curvas. Medidas a P=0.
Círculos abertos - amostra 1
Circulos fechados - amostra 3 (agulha)

A determinação de uma mesma temperatura tricrítica para três diferentes amostras estudadas (duas neste trabalho) com diferentes formas, é um forte indício que este valor de T_t independa da amostra, sendo o mesmo também para a amostra 2, na qual efetuamos apenas medidas com pressão. Como cada uma das amostras estudadas sofreram pequenos tratamentos de polimento para ajustes de forma (normalmente no plano bc), para apoio e melhor encaixe no porta-amostras, um mesmo valor de T_t para todas amostras indica que efeitos de "strains" internos, advindos destes tratamentos, não são importantes no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$, em contraste com o metamagneto $DyPO_4$ (veja Jahn et al.[41] 1978), onde diferentes tratamentos (e diferentes amostras) produzem valores diferentes de T_t.

Ainda da Figura 28, apesar de não podermos determinar

H_t e assim o ponto tricrítico (podemos somente estimar $H_t \simeq 2.55 \pm .05$ kG, em acordo com o valor determinado por Paduan-Filho[33] 1981), podemos, como o campo de desmagnetização é pequeno, subtrair ponto a ponto os dois diagramas obtidos com f=33Hz. Se desprezarmos o campo de desmagnetização da amostra 3 (ou supondo que é um valor aproximadamente constante no intervalo de temperatura que estamos interessados, o que é mais razoável) esta subtração produz uma quantidade proporcional a $\frac{N}{2}(M^+ + M^-)$ para $T \lesssim T_t$, e a NM_λ para $T \gtrsim T_t$ na linha λ. Para medidas precisas, um comportamento linear destas quantidades pode significar expoentes tricríticos $\beta_u^+ = \beta_u^- = 1$ e igualmente um expoente $\beta_t = 1/4$ para o parâmetro de ordem m_s, conforme esperado teoricamente. Apesar de nosso trabalho não ter esta proposta, nem a precisão necessária, apresentamos na Figura 31 este resultado $(\frac{M^+ + M^-}{2}, T)$ para temperaturas entre 3.6K e 3.8K. Apesar do erro experimental (na localização de T_t, no campo de transição H_c, mais a aproximação de que o campo de desmagnetização da amostra 3 contribui com valor constante para H_{int} nesta região de temperaturas), podemos observar um comportamento linear para $T \lesssim T_t$, restrito ao intervalo 3.65 - 3.70K. Isso sugere que medidas que visem determinar os expoentes tricríticos $\beta_u, \beta_u^+, \beta_u^-$ no Nitrato de Níquel, devem estar no máximo a 50mK da temperatura tricrítica, o que implica que T_t deve estar muito bem determinado. Para $T \gtrsim T_t$, na linha λ, a magnetização se mostra linear e constante para temperaturas afastadas de até 100mK de T_t. O comportamento linear então observado nestas regiões em torno de T_t, pode significar que os contornos de fase se aproximam linearmente de T_t, onde então se encontram, como é previsto para um ponto tricrítico (veja Fig. 15). Este comportamento linear, associado ao valor $\phi=2$ para o expoente de "crossover", determinado por Paduan-Filho[33] (1981), conferem ao diagrama de fases do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ um ponto tricrítico, com T_t=3.70K.

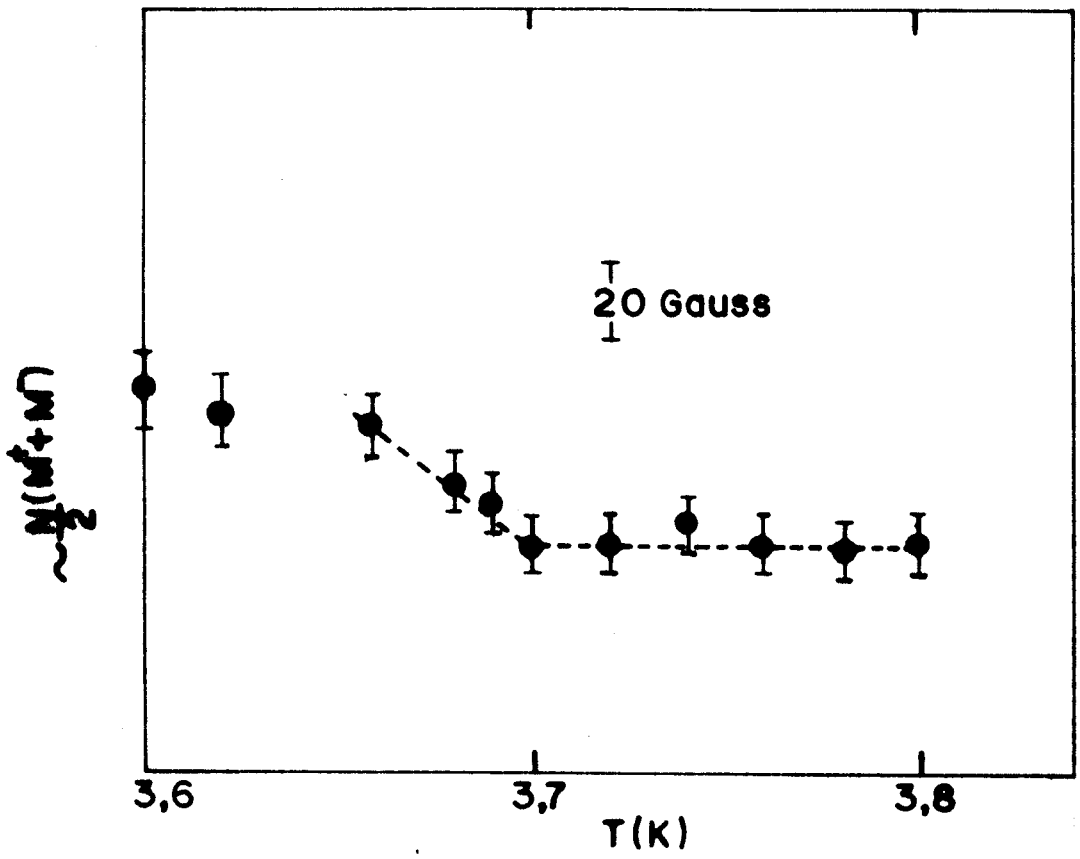


Figura 31 - Diagrama $N(\frac{M^{+}+M^{-}}{2})$ onde N é o fator de desmagnetização da amostra 1, obtido a partir dos diagramas da Fig. 28 obtidos com f=33Hz. O comportamento linear em torno de 3.70K indica que este valor corresponde à temperatura tricrítica do sistema a P=1atm

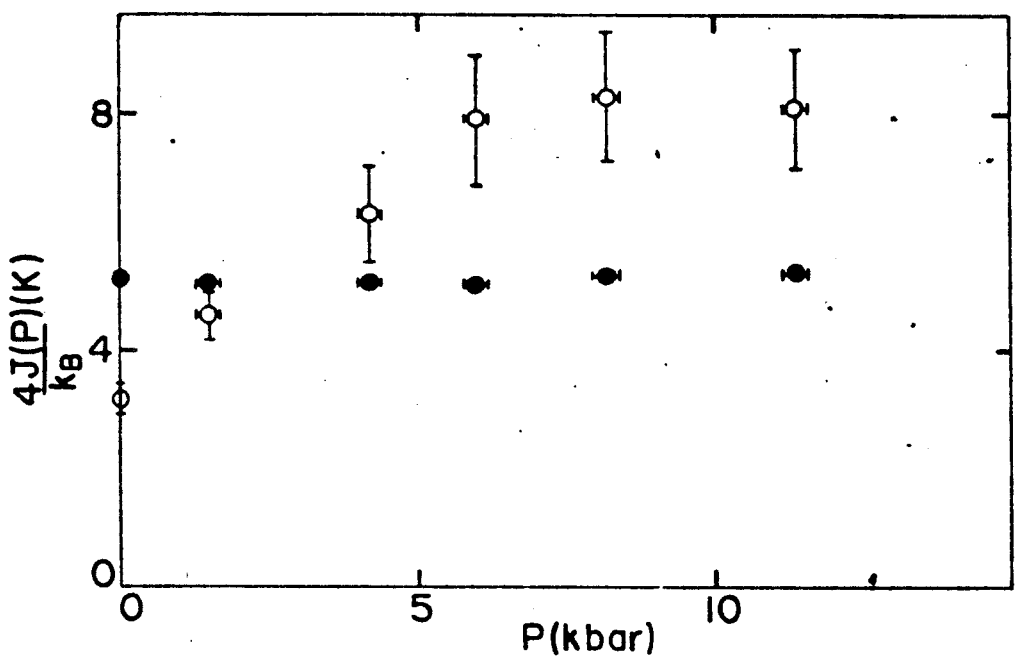


Figura 32 - Curva $(\frac{4J(P)}{k_B})$ para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Para os círculos abertos, a constante de interação ferro foi obtida a partir dos valores experimentais de $T_t(P)$. Para os círculos fechados, a constante de interação, foi obtida a partir dos valores experimentais de $T_N(P)$ ajustada à Eq. II.27

Na figura 33, apresentamos os valores de T_t como função da pressão (círculos cheios) onde um ajuste linear parece explicar bem os dados. Porém, esta não é a melhor curva para observar a variação de T_t com a pressão hidrostática aplicada. Na Figura 34, apresentamos a curva $(T_N - T_t)/T_N$ x P, onde então observamos como a projeção da linha λ no eixo das temperaturas varia com a pressão. Desta figura podemos ver que a temperatura tricrítica T_t caminha no sentido de T_N para pressões até 6kbar (ou um pouco mais), aumentando a região de transições de 1ª ordem no diagrama (H_{int},T). Entre 6 e 8kbar, a quantidade $(T_N - T_t)/T_N$ se mantêm aproximadamente constante, aumentando para pressões maiores de 8kbar. Dentro de um modelo de campo médio isso significa que: até 6kbar, o valor de $\varepsilon = zJ/z'J'$ aumenta, e assim, a interação ferro sofre uma variação proporcional, com a pressão, maior que a antiferro; entre 6 e 8kbar, o valor de ε se mantêm aproximadamente constante, significando que as duas constantes de interação sofrem proporcionalmente uma mesma variação com a pressão; para P>8kbar a constante de interação antiferro varia mais que a ferro (proporcionalmente) e ε diminui em valor. Como discutimos na parte teórica, apesar da determinação da constante de interação ferro J a partir do valor de T_N, usando a Eq. II.27 ou a Eq. II.63, não dar o melhor valor para J, devemos esperar deste ajuste, pelo menos uma descrição qualitativa que concorde com a observação experimental. Embora não nos tendo proposto a uma análise dos dados de $FeCl_2$ e $FeBr_2$ como função da pressão, notamos que no geral, o comportamento de T_t é previsível, a partir da observação que tanto T_N como $H_c(0)$ concordam com as previsões do modelo aqui desenvolvido, na aproximação de campo médio. Por exemplo (veja Fig. 3 do artigo de Vettier *et al.*[77] 1973), para o $FeCl_2$ a baixas pressões, como a variação de T_N é pequena, quando comparada com a mesma para

$H_c(0)$, a constante de interação ferro efetiva (J), no plano, quase não varia, quando comparada com J' (antiferro), interplanos. Isso implica que $\varepsilon = zJ/z'J'$ diminui com a pressão ($\frac{d\varepsilon}{dP} < 0$), e assim, o valor de $(T_N - T_t)/T_N$, aumenta, como é observado pelos autores. Lembramos aqui (veja parte teórica) que $\frac{T_N - T_t}{T_N} = \frac{1}{3\varepsilon}$ para S=1/2 e que para $T_t \simeq T_N$ este valor para S=1 é bem próximo do valor para S=1/2. Assim, ajustando J e J' nos extremos do diagrama (para o modelo que forneça as expressões mais apropriadas) deveremos obter qualitativamente o comportamento real. Na Figura 34, os círculos abertos representam o valor calculado de $(T_N - T_t^*)/T_N$, onde T_t^* foi obtido a partir das Eqs. II.54 e II.55 com J* e J' obtidos ajustando $T_N(P)$ e $H_c(0,P)$ experimentais às Eqs. II.27 e II.38 respectivamente (veja Tabela 1). A discordância entre a previsão teórica e os dados experimentais é total, com excessão da região P>6kbar, onde o comportamento qualitativo coincide. Aliás, a teoria neste caso também prevê o metamagnetismo induzido por pressão para pressões entre 6 e 8kbar. Porém, devemos lembrar que a P = latm, o valor de D/k_B, que separa o singleto do dubleto, é -6.5K para este material (Schmidt e Friedberg[24] 1970). Este valor, juntamente com o valor de T_N na Eq. II.63, determina um valor para a constante ferro, cuja razão $\varepsilon = zJ^{**}/z'J'$ produz um valor para T_t em estreito acordo com o valor 3.70K (veja Tabela 1). Queremos então ver qual seria o comportamento da quantidade $(T_N - T_t)/T_N$ com a pressão, caso o valor de D/k_B diminuísse em valor absoluto, tal que a P=6kbar a equação (II.27) para T_N fosse uma boa aproximação. O quadrado na Figura 34 é obtido (para P=latm) ajustando o valor de T_N=4.18K à Eq. II.63 com o valor de J' determinado a partir de $H_c(0)$ com S=1/2, e com D/k_B = -6.5K, e então obtendo o valor de T_t^{**} a partir das Eqs. II.54 e II.55. O pontilhado entre o quadrado a P=0 (latm) e o círculo a P=6kbar representa o comportamento esperado

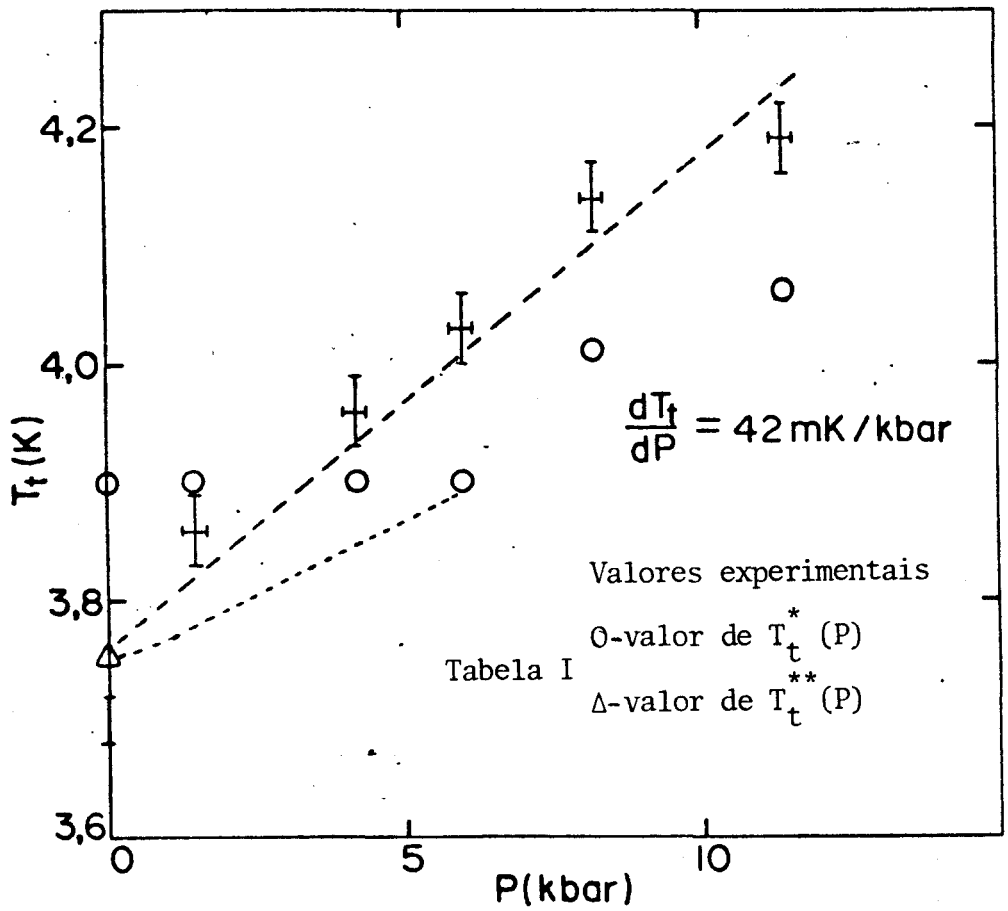


Figura 33 - Diagrama $T_t(P)$ x P(kbar) para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. O pontilhado mais forte representa o ajuste linear feito. O pontilhado mais fraco, o que a teoria prevê se $\left|\frac{D}{k_B}\right|$ diminui conforme nos aproximamos de P=6.0kbar.
Devemos notar que a condição $\left|\frac{D}{k_B}\right| > \frac{2J'}{k_B}$, deve ser satisfeita para que exista metamagnetismo, ou seja $\left|\frac{D}{k_B}\right| > 1K$ no mínimo. Para esse valor $2+e^{-D/k_BT_N(P)}=2,8\simeq 3$ o valor quando $\frac{D}{k_B}\to 0$, e nesse caso a Eq. II.27 para T_N é uma boa aproximação.

se D/k_B diminui em valor absoluto, e concorda qualitativamente com a experiência. Supomos exageradamente que $|D/k_B| << T_N$ para 6kbar, de forma que a Eq. II.27 se aplica, simplesmente para evidenciar o efeito. Na verdade, poderíamos ser mais exagerados e supor o caso de um sistema com "spin" 1/2 a P=0 evoluindo para um sistema com "spin" 1 para P=6kbar, isso pelo menos em torno da temperatura tricrítica. Representamos a última previsão por um triângulo aberto para P=0, e um comportamento possível nessa

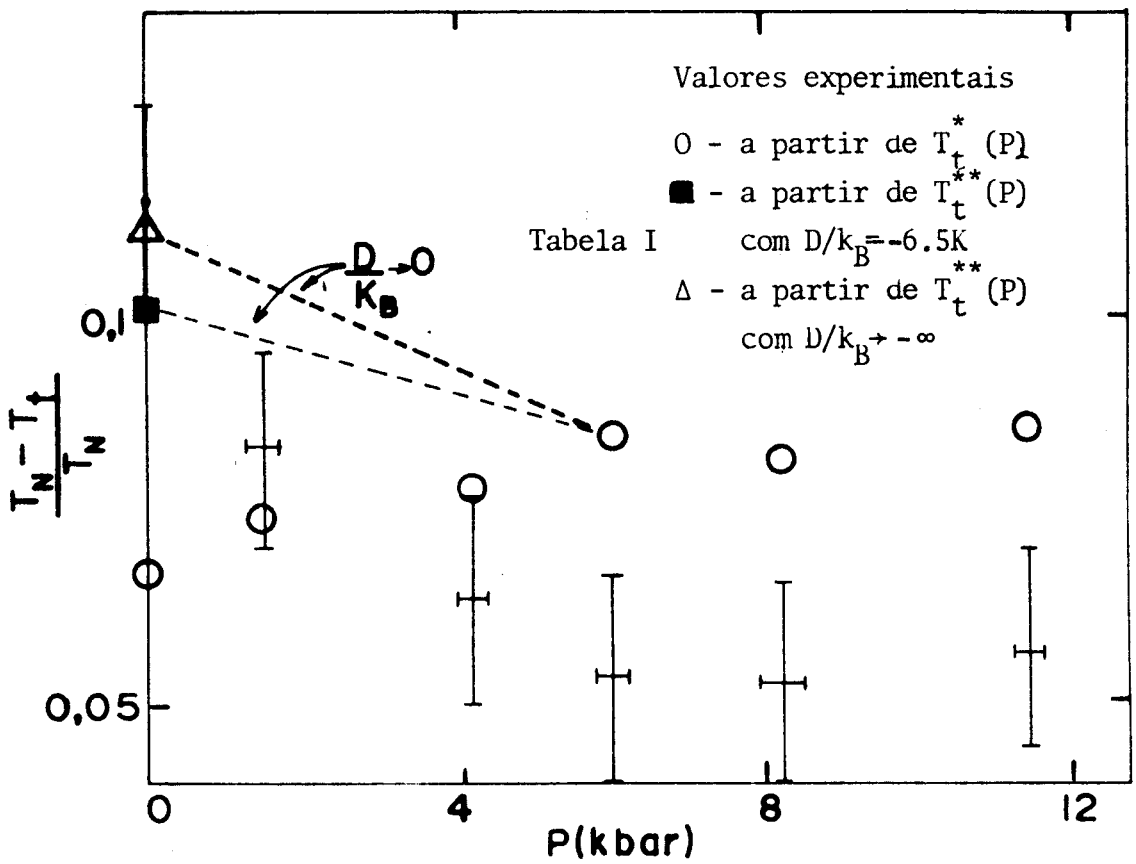


Figura 34 - Diagrama $(T_N-T_t)/T_N$ para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Os pontilhados indicam como o sistema deve evoluir se $\left|\frac{D}{k_B}\right| \to 0$ gradativamente, conforme nos aproximamos de P=6.0kbar.

evolução, pelo pontilhado mais forte entre o triângulo e o círculo a P=6kbar. Podemos notar que neste caso a concordância teoria-experiência melhora muito. Na Figura 33, os círculos abertos representam os valores de T_t^* previstos pela teoria quando obtemos J*(P) ajustando $T_N(P)$ à Eq. II.27 (Veja Tabela 1) enquanto que o triângulo representa o valor de T_t^{**} previsto pela teoria quando ajustamos o valor de $T_N(O)$ à Eq. II.63, com D/k_B= -6.5K. O pontilhado mais fraco unindo o triângulo aberto (P=0) ao círculo aberto em P=6kbar representa a possivel evolução discutida acima, e cujo comportamento está em melhor acordo com a experiência.

Durante toda a discussão supomos que o valor de J' determinado a partir do valor experimental de $H_c(0)$ na Eq. II.38 com S=1/2 não muda com a temperatura. A mesma suposição para J não parece tão ruim, já que T_t é próximo de T_N. A preocupação aparece pois a T próximo de zero, como $|D/k_B| >> T$, o "spin" efetivo é meio, e a temperaturas da ordem de $|D/k_B|$ o "spin" efetivo é 1. Também desconhecemos trabalhos que expliquem o comportamento de uma tal interação de "exchange" quando o "spin" é dependente da temperatura. Porém, se uma possível analogia entre o Nitrato de Níquel e o $FeCl_2$ pode ser feita (ambos têm "spin" efetivo 1, devido à campo cristalino), podemos esperar que estas constantes de interação J e J' não mudem muito com a temperatura, como é o caso para o $FeCl_2$, conforme as medidas de difração de neutrons de Vettier e Yelon[76] (1975). Neste trabalho, os campos de "exchanges" e de anisotropia são determinados como função da temperatura a partir de relações de dispersão de magnons (para uma pressão hidrostática de 4kbar), obtidas a partir de uma Hamiltoniana semelhante àquela apresentada na parte teórica (veja Eq. II.57) contendo o termo de anisotropia de um íon, DS_z^2. Olhando a Figura 27 poderíamos esperar um comportamento para H_t análogo ao de T_t, porém, como não conhecemos os diagramas (M,T,P), não podemos descontar os efeitos de desmagnetização e assim nada podemos afirmar sobre este comportamento. Conforme discutimos na parte teórica, a comparação dos valores experimentais de $\alpha(P)$ com a teoria (Eq. II.69), poderia dar, juntamente com a discussão para T_t acima, alguma ordem de grandeza da variação de D/k_B. No entanto, conforme já vimos, nossos dados não têm a precisão necessária, e mesmo a brusca variação de $\alpha(P)$ entre 6 e 8kbar (veja Tabela 1) pode, para uma correta correção dos efeitos de desmagnetização, desaparecer, pois como vimos, o coeficiente $\alpha(P)_{exp}$ se mostrou muito sensível a essas correções. Somen

te em mãos de diagramas (M,T,P) para as pressões estudadas poderíamos obter o real comportamento de $\alpha(P)$, como coeficiente então de campos internos, como exigem as Eqs. II.37 e II.69.

Por último, mostramos na Figura 35 isotermas de diagramas (H_{ap},P) com pressões em kbar, obtidas através dos diagramas (H_{ap},T) para as diversas pressões (Figura 21). Nesta figura os triângulos abertos representam medidas onde a transição foi de 1ª ordem e assim, a linha de transições que une dois triângulos é de 1ª ordem. Os círculos representam medidas onde a transição foi de 2ª ordem (λ) e os triângulos cheios representam pontos tricríticos (localizados conforme discussão) para cada um dos diagramas estudados. A linha que une um círculo a um triângulo aberto, deve conter um ponto tricrítico (ou crítico) que é o encontro das linhas de 2ª e 1ª ordem. Algo que fica evidente para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ é o metamagnetismo (transição de 1ª ordem) induzido por pressão, previsto pela teoria desenvolvida, quando o valor de ε aumenta com a pressão, ou seja, quando T_t caminha no sentido de T_N, e que se deve à maior variação proporcional da constante de interação ferromagnética entre 0 e 6kbar (veja Figura 34). Para P>8kbar, onde a variação proporcional da constante antiferro é maior, não há metamagnetismo induzido por pressão. Como nos diagramas (H_{ap},T) da Figura 27, também nos diagramas da Figura 35 podemos ver uma pequena anomalia em T_t, que se manifesta em forma de um ponto de inflexão onde as duas linhas de diferentes ordens e diferentes concavidades se encontram. Infelizmente, como não conhecemos os diagramas (M,T,P), não pudemos corrigir os efeitos de desmagnetização e assim verificar se a inflexão desaparece num diagrama (H_{int},P). Deixamos a possibilidade de tal experiência, e a comparação com a previsão da teoria aqui desenvolvida para o metamagnetismo induzido por pressão, para um trabalho futuro. Uma tentativa no sentido

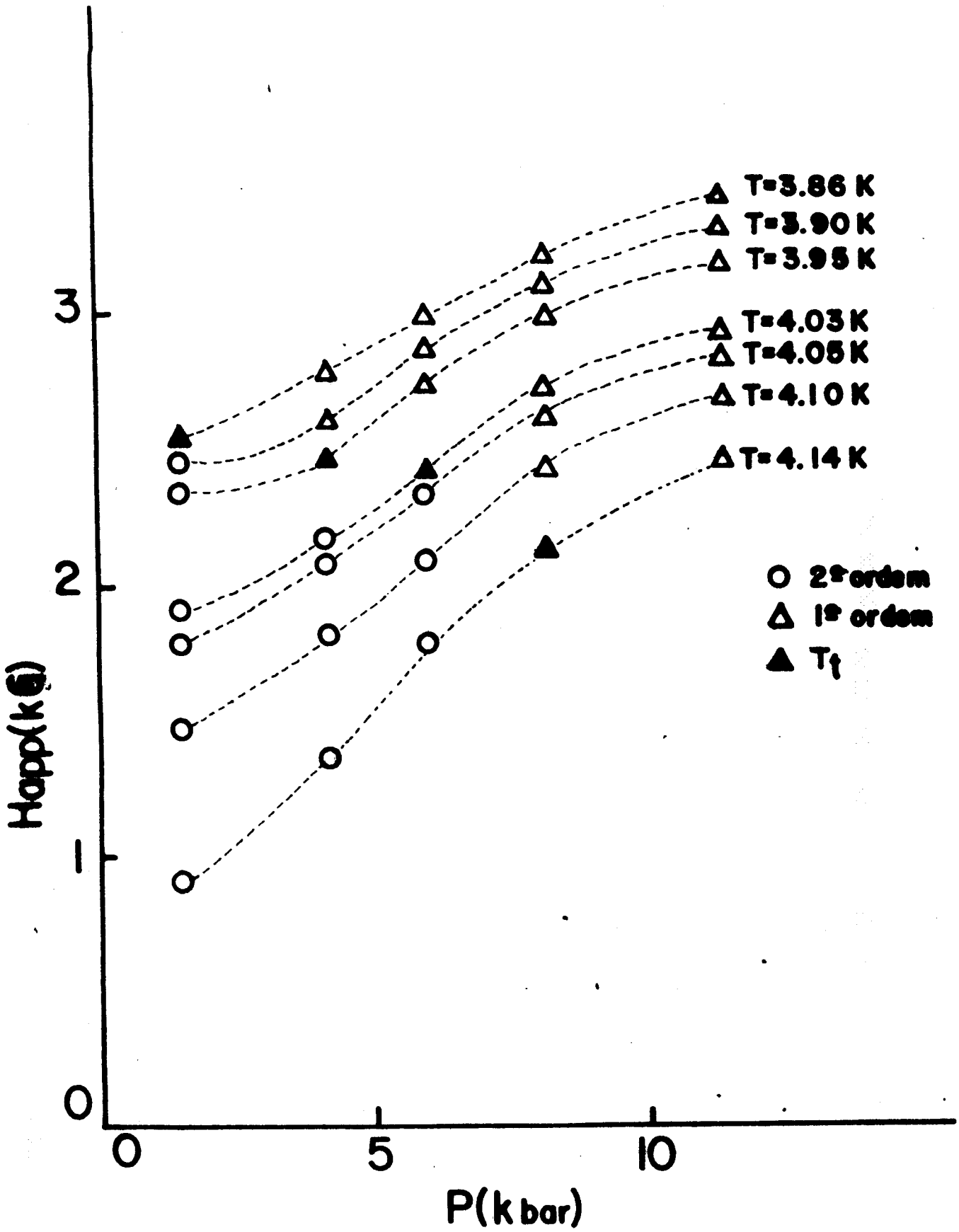


Figura 35 - Isotermas de diagramas (H_{ap},P) obtidas dos diagramas (H_{ap},T,P) da Figura 21

O metamagnetismo induzido por pressão fica evidente, já que um ponto crítico separa duas diferentes linhas em todos diagramas. Podemos notar também que diferentes linhas, tem diferentes concavidades o que sugere um ponto de inflexão para este ponto (tri) crítico.

de determinar um diagrama (H_{int},P) para uma temperatura T constante, exibindo um ponto tricrítico foi feita, porém, a complexidade computacional e o tempo que seria envolvido se mostrou além dos objetivos deste trabalho. A possibilidade de uma nova experiência, então numa amostra com campo de desmagnetização pequeno, também deve esperar por uma nova célula de pressão, onde possamos variar a pressão quase continuamente. Uma célula de pressão de dimensões maiores poderia ser apropriada.

3.4 - Comentários e Conclusões

Embora a idéia original do trabalho fosse eminentemente experimental, podemos dizer que dividimos em horas de trabalho as partes experimental e teórica. Pode então ter parecido um excesso de discussão teórica, frente aos dados experimentais, porém todas se justificam. A discussão sobre o valor do "spin" efetivo a baixas temperaturas começou a tomar forma quando lemos no artigo de Jacobs e Lawrence[5] (1967) que anisotropia de "exchange" e de campo cristalino eram equivalentes num modelo metamagnético, algo contraditório a uma discussão feita por Jongh e Miedema[11] (1974). Ficou então claro que havia um mal entendido quando, por exemplo, Schmidt e Friedberg[24] (1970), em mãos de uma Hamiltoniana levando em conta o termo DS_z^2 com "exchange" isotrópico, faziam S=1 para T=0 contradizendo a própria previsão do modelo. Com S=1/2, o valor previsto de T_t, ficava em melhor acordo com nosso valor (3.70K) experimental.

A discussão a respeito de efeitos devidos a interações "spin-rede", que pareciam responder pela mudança de T_t em diferentes amostras de $DyPO_4$, nos chamou a atenção já que também no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ (com até então só três amostras medidas: uma por Schmidt e Friedberg[24] com $T_t \simeq 3.85K$, a segunda por Paduan-Filho[33] com $T_t=3.70K$ e uma por nós com $T_t=3.70K$) não estava claro se os efeitos também eram importantes. Decidimos por estudar uma amostra em forma de agulha para a qual reencontramos $T_t=3.70K$, obtendo-se assim o mesmo valor para três amostras diferentes sujeitas a diferentes tratamentos.

Do confronto experiência-teoria, pudemos verificar que a teoria sempre prevê qualitativamente bem o comportamento metamagnético, tanto para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ como para o $FeCl_2$ e o $FeBr_2$ (Vettier et al.[77] 1973). Também a expansão de J(x) e J'(x) só até termos de primeira ordem em x, que fizemos no início, responsável pela variação linear de $H_c(0)$ e T_N com λ, pareceram adequadas às dimensões das pressões usadas. Desta comparação, pudemos verificar que a concordância melhora muito quando consideramos que o termo de campo cristalino varia com a pressão, D=D(P), diminuindo em valor absoluto. Sem esta condição o comportamento $(T_N - T_t)/T_N$ com T_t previsto pela teoria discorda completamente do comportamento experimental.

Pudemos, na teoria, obter o comportamento com pressão de $H_c(0)$ e de T_N, assim como da linha λ (2ª ordem), onde para $T \lesssim T_N$ pudemos observar o comportamento $T_c(H) = T_N(1+\alpha(P)H^2)$, isto para um sistema de S=1. Obtivemos o mesmo tipo de comportamento num modelo com S=1 contendo o termo de anisotropia de um íon, DS_z^2, porém com uma expressão modificada para $\alpha(P)$. Também pudemos determinar expressões analíticas fechadas para T_t, num sistema Ising com S=1 na aproximação de campo médio.

Na experiência, demos continuidade à técnicas de medidas com pressão, desta vez com medidas de susceptibilidade isotérmica no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Determinamos assim diagramas de fases $(H_{ap},T)_P$ para pressões hidrostáticas de até 11kbar. Nestes diagramas pudemos observar o comportamento quadrático da temperatura de transição com o campo crítico H_c para a linha λ, do qual pudemos obter T_N, cujo comportamento linear com a pressão também concordou com a previsão da teoria desenvolvida. Desenvolvemos um novo método de determinar temperaturas tricríticas (ou críticas) em metamagnetos que não se amoldem à forma elipsoidal, com uma técnica que não envolve medidas diretas de magnetização.

A partir desta técnica, foi possível determinar T_t para todas as medidas com pressões no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Pudemos verificar que medidas de susceptibilidade a baixas frequências diferem daquelas obtidas a altas frequências (conforme citam Groenendijk e Duyneveldt[49] 1980) nas regiões próximas de domínios e que as primeiras, para frequências menores que as que caracterizam os processos de relaxação nos domínios, correspondem a um processo quase estático de medir susceptibilidade. Pudemos determinar os contornos H^- e H^+ da fase mista nas isotermas de susceptibilidade a baixas temperaturas e assim determinar $H_{int}(P)$ e $H_c(0,P)$ por extrapolação. O comportamento linear de $H_c(0,P)$ com a pressão concordou com a previsão teórica. A partir do entendimento que uma teoria de campo médio deve explicar melhor uma interação de longo alcance, concluimos que T_t, e não T_N, deve ser ajustado à expressão da previsão desta teoria para a obtenção da constante de interação ferro. A partir de tal ajuste, determinamos os valores de J(P) para o $Ni(NO_3)_2.2H_2O$. Verificamos que o método de determinar T_t a partir de medidas de altura de pico da susceptibilidade a altas frequências ($5x10^3$ Hz) também pode ser usado à baixas frequências (f~30Hz), embora os efeitos sejam menos evidentes. Apresentamos um método alternativo na verificação do comportamento linear dos contornos M^+, M^-, M_λ em torno de (T_t,M_t) para um metamagneto, que então observado pode decidir pela existência de um ponto tricrítico. O comportamento aproximadamente linear das quantidades $\frac{M^+ + M^-}{2}$ e M_λ em torno de T_t, para P=0, que observamos neste trabalho, juntamente com o valor ϕ=2 para o expoente de "crossover" determinado por Paduan Filho[33] (1981), pode então decidir pela existência de um ponto tricrítico no diagrama de fases magnéticas do $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ à pressão atmosférica.

Pudemos ainda observar de uma forma mais clara, através da construção de diagramas $(H_{ap},P)_T$ o metamagnetismo induzido no $Ni(NO_3)_2.2H_2O$ até pressões hidrostáticas de 8kbar, em acordo com a previsão teórica, quando $\frac{d\varepsilon}{dP} > 0$. Nestes diagramas, o possível ponto tricrítico parece coincidir com um ponto de inflexão que então une as duas diferentes linhas, com diferentes concavidades. A possibilidade de obter tal diagrama e os contornos próximos do ponto tricrítico (ou crítico) $(H_t,P_t,M_t)_T$ no modelo aqui desenvolvido se mostra então bem interessante.

APÊNDICE 1

Vamos reproduzir aqui parte do apêndice do artigo de Bappandu e Yung-Li[34] (1974), onde é mostrada a correspondência entre os coeficientes da expansão da energia livre numa teoria de Landau das transições de fase de 2ª ordem e aqueles da expansão de h (o campo magnético) usada primeiramente por Kanamori *et al.*[7] (1953). Se m_s é o parâmetro de ordem, as energias livres de Gibbs e de Helmholtz podem ser expandidas como:

$$G = G_0 + G_2 m_s^2 + G_4 m_s^4 + G_6 m_s^6 + \ldots$$

$$F = F_0 + F_2 m_s^2 + F_4 m_s^4 + F_6 m_s^6 + \ldots$$

onde

$$G = F - mh,$$

$$m = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T, \quad \text{e}$$

$$m = m_0 + m_2 m_s^2 + m_4 m_s^4 + m_6 m_s^6 + \ldots$$

A minimização de G, para h e T fixos, é obtida fazendo-se

$$\frac{\partial G}{\partial m_s} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 G}{\partial m_s^2} > 0$$

Para a transição contínua (linha λ), a condição de extremo $\left(\frac{\partial G}{\partial m_s} = 0\right)$ é satisfeita se

$$G_2 = 0 \quad , \quad G_4 > 0$$

Lembrando que $G = F - hm$, e fazendo $\frac{\partial G}{\partial m_s} = 0$ temos:

$$\frac{\partial F}{\partial m_s} - h\,\frac{\partial m}{\partial m_s} = 0,$$

que nos dá

$$h = \frac{(F_2 + 2F_4 m_s^2 + 3F_6 m_s^4 + \ldots)}{(m_2 + 2m_4 m_s^2 + 3m_6 m_s^4 + \ldots)}$$

Como m_s é pequeno, podemos escrever

$$h = \frac{F_2}{m_2} + \left(\frac{2F_4}{m_2} - \frac{2F_2 m_4}{m_2^2}\right) m_s^2 + \left(\frac{3F_6}{m_2} - \frac{4m_4F_4}{m_2^2} - \frac{3m_6F_2}{m_2} + \frac{4m_4^2F_2}{m_2^3}\right) m_s^4 + O(m_s^6),$$

ou seja:

$$h = h_0 + h_2 m_s^2 + h_4 m_s^4 + h_6 m_s^6 + \ldots$$

O ponto tricrítico é definido quando

$$F_2 = F_4 = 0 \quad \text{e} \quad F_6 > 0,$$

que equivale a $h_0 = h_2 = 0$ e $h_4 = \frac{3F_6}{m_2}$.

Como m_0 é a magnetização na transição ($m_s=0$), e $m \leq m_0$, podemos garantir que $m_2<0$ (i.e., $m=m_0-|m_2|m_s^2+\ldots$), e segue que, nessa expansão (Kanamori et al.[7] 1953), $h_4<0$. Também para transições de mais altos graus ($F_6=0$, $F_8>0$ etc.) a correspondência existe, como podemos observar comparando as expansões de h de Kanamori[7] (1953) e da energia livre, de Kincaid e Cohen[9] (1975), ambas para S=1/2. Como a obtenção da estabilidade do ponto tricrítico via expansão de h envolve um trabalho algébrico bem menor (no caso de S=1/2 é quase direto) optamos por esse método. Como

Kanamori[7] (1953) iremos obter essa condição a partir de $\frac{\partial h}{\partial m_s}$. O ponto tricrítico que já determinamos por outro método (Bidaux et al.[8] 1967), como veremos, pode também aqui ser obtido das condições $h_0=h_2=0$, sendo que o par $h_0=0$ e $h_2<0$ define a linha λ. Para nossa expansão teremos

$$\frac{\partial h}{\partial m_s} = 2h_2 m_s + 4h_4 m_s^3 + \mathcal{O}(m_s^5) \tag{1}$$

Para isso usamos a expressão para $\frac{\partial h}{\partial m_s}$ da Eq.(II.56) juntamente com a expansão para t (Eq. II.50) obtida a partir de (II.46) isolando m_s nas funções hiperbólicas.

Aqui a linha λ pode ser escrita como $F(u) = t$, ou

$$\frac{2\cosh u}{1+2\cosh u} = t + m^2 \tag{2}$$

Como os coeficientes das expansões aparecem como complicadas funções de senhu e coshu, chamamos senhu=A(u) e coshu=B(u), que na linha λ podem sempre ser escritos como função de (2). As expansões em $F^+(u^+)$ e $F^-(u^-)$ são escritas como

$$F^+(u^+)+F^-(u^-) = 2F(u) + \frac{d^2(F(u)}{du^2}\frac{m_s^2}{t^2} + \frac{1}{12}\frac{d^4F(u)}{du^4}\frac{m_s^4}{t^4}$$

$$F^+(u^+) - F^-(u^-) = \frac{2dF(u)}{du}\frac{m_s}{t} + \frac{1}{3}\frac{d^3F}{du^3}\frac{m_s^3}{t^3}$$

Estas expansões, juntamente com a expansão para t, dada em II.50, onde

$$H(u) = \frac{m^4}{2} + (t-1/2)\, m^2 + t/6 - t^2/2 \,, \quad \text{e}$$

$$G(u) = \frac{B(u)}{60(1+2B(u))} - \frac{B^2(u)}{2(1+2B(u))^2} + \frac{2B^3(u)}{(1+2B(u))^3} + \frac{7A^2(u)B(u)}{(1+2B(u))^3} - \frac{36A^2(u)B^2(u)}{(1+2B(u))^4} +$$

$$+ \frac{96A^4(u)B(u)}{(1+2B(u))^5} - \frac{8}{15}\frac{A^2(u)}{(1+2B(u))^2} - \frac{16A^4(u)}{(1+2B(u))^4} - \frac{64A^6(u)}{(1+2B(u))^6}$$

levam, por uma simples substituição em $\frac{\partial h}{\partial m_s}$, à determinação dos coeficientes $2h_2(u,\varepsilon)$ e $4h_4(u,\varepsilon)$ conforme a expansão em (1), onde $\varepsilon=\frac{ZJ}{Z'J'}$. Para um dado ε, substituindo em $h_4(u,\varepsilon)$ o valor do ponto tricrítico obtido para o mesmo ε com a condição $h_2=h_0=0$ (ou via as equações II.54 e II.55), podemos observar a estabilidade termodinâmica deste ponto (quando $h_4<0$)

Outra forma de obter os coeficientes da expansão da energia livre $F(T,N,h)$ é escrever F como

$$F = F_0 + \int h_s \, dm_s \quad , \quad \text{onde}$$

h_s é o campo "staggered", conjugado termodinâmico do parâmetro de ordem m_s:

$$h_s = \frac{\partial F}{\partial m_s} \quad ,$$

e $h_s=2F_2m_s + 4F_4m_s^3 + 6F_6m_s^5 + \ldots$. Portanto, basta para um dado problema encontrar h_s como função de m_s. Isto pode ser feito somando à Hamiltoniana o termo $\left[-h_s \sum_{i=1}^{N} (S_{iA}^z - S_{iB}^z)\right]$, onde h_s é o campo que aponta ao longo de cada subrede, e no plano físico $h_s=0$. Dessa forma: $m_A=m_A(h_s)$ e $m_B=m_B(h_s)$, e podem ser escritos como função de $2m_s=m_A-m_B$ e $2m=m_A+m_B$. Assim, como fizemos para $\frac{\partial h}{\partial m_s}$, fazemos para $\frac{\partial h_s}{\partial m_s} = 2F_2+12F_4m_s^2 + 30F_6m_s^4$, o que permite obter os coeficientes da expansão da energia livre.

APÊNDICE II

Vamos discutir aqui um modelo compressível mais geral, onde, como veremos, a aproximação feita no início, na qual tratamos as oscilações independentemente, aparece como um caso particular. Também notaremos que o caso mais geral não muda substancialmente os resultados encontrados para $T_N(\lambda)$ e $H_c(0,\lambda)$ ou para $T_t(\lambda)$ (λ é a força tensora) na aproximação dos termos quadráticos serem desprezíveis.

Podemos escrever para $\phi(R_i - R_j)$ quando R_i^0 e R_j^0, as coordenadas dos sítios de dois íons, sofrem variações de δR_i e δR_j (Pines[80] 1964)

$$\phi(R_i - R_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta R_i a_{ij} \delta R_j + \phi_0 \quad \text{onde } a_{ij} = \left.\frac{\partial \phi}{\partial R_i \partial R_j}\right|_{R_i^0 R_j^0} \tag{1}$$

A rigor, deveríamos escrever para o "spin" no sítio R_i

$$S(R_i) = S(R_i^0) + \left.\frac{\partial S(R_i)}{\partial R_i}\right|_{R_i^0} \delta R_i \tag{2}$$

mas o segundo termo é nulo pois o valor de "spin" não depende do sítio (pelo menos assumimos isso, o que é razoável se δR_i, δR_j são muito pequenos).

Da mesma forma

$$J_{ij}(R_i) = J_{ij}^0 + \nabla J_{ij} . \delta R_i \tag{3}$$

Somando à energia total do sistema o trabalho realizado pela força tensora λ, teremos

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\delta R_i . a_{ij}\delta R_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j}(J^0_{ij} + \nabla J_{ij}\delta R_i)\ S_i S_j + \lambda\delta R_i \tag{4}$$

onde $\nabla^k J_{ij} = j^k_{ij}$

podemos decompor a Eq.(4) nas k e ℓ componentes de R_i e R_j, com versores a^k e a^ℓ

$$\frac{1}{4}\sum_{i,j}\sum_{k,\ell} x^k_i(2a^k a_{ij}\ a^\ell)x^\ell_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j} J^0_{ij}S_iS_j +$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{k}(j^k_{ij}S_iS_j+\lambda^k)x^k_i \tag{5}$$

chamamos $2a^k a_{ij}\ a^\ell = V^{k\ell}_{ij}$

$$\frac{1}{2}\ j^k_{ij}\ \ S_iS_j+\lambda^k = J^k_{ij} \tag{6}$$

e a função partição $Z(T,\lambda,N)$ para o problema é

$$Z(T,\lambda,N) = \int_{-\infty}^{\infty}\prod_{i,k} dx^k_i\ \exp-\beta\{\sum_{i,j}\sum_{k,\ell}(\frac{1}{4}\ x^k_i V^{k\ell}_{ij}\ \ x^\ell_j + J^k_{ij}x^k_i)\}\ x$$

$$x\ \{e^{-\frac{\beta}{2}\sum_{i,j} J^0_{ij}\ S_iS_j}\} \tag{7}$$

cujo resultado é conhecido da literatura (veja p.ex. Amit 1978)

$$Z=\prod_{i,j} C_{ij}\exp\{\sum_{k,\ell}[(-\beta J^k_{ij})(\beta V^{k\ell}_{ij})^{-1}(-\beta J^\ell_{ij})] -\frac{\beta}{2}\sum_{i,j} J^0_{ij}\ S_iS_j\} \tag{8}$$

onde C_{ij} é uma constante.

Chamamos agora $A_{ij} = \sum_{k,\ell} J^k_{ij} (V^{k\ell}_{ij})^{-1} J^\ell_{ij}$ e

$$A_{ij} = \sum_{k,\ell} (V^{k\ell}_{ij})^{-1} \{\tfrac{1}{4} j^k_{ij} j^\ell_{ij} (S_i S_j)^2 + \tfrac{1}{2} j^k_{ij} \lambda_\ell S_i S_j + \tfrac{1}{2} j^\ell_{ij} \lambda_k S_i S_j + \lambda_k \lambda_\ell\} \tag{9}$$

Podemos agora fazer algumas hipóteses:

a) só consideramos interações entre primeiros vizinhos,

b) consideramos $j^x_{ij} = J^y_{ij} = J$ e $J^z_{ij} = J'$ e $\nabla^k J^\ell_{ij} = j^k_{ij} \delta_{k\ell}$ e

$$\frac{\partial J}{\partial x(y)} = j; \quad \frac{\partial J}{\partial z} = j'$$

Com essas aproximações teremos por exemplo para uma cadeia de íons ao longo de $\underline{x}$, $j_{ij}=2j_{i,i-1}$, onde multiplicamos por $\underline{2}$ para levar em conta o termo $j_{i-1,i}$ (note que em Eq. (4), o fator $\frac{1}{2}$ que acompanha o termo de "spin" permite que se conte duas vezes a mesma interação), isso permite escrever para A_{ij}, com $\lambda_k=\lambda\,(k=x,y,z)$, já fazendo a soma em $\underline{k}$ e $\underline{\ell}$ e somente mantendo os termos contendo "spin", como

$$\{(V^{x^2}_{i,i-1}) j^2 + (V^{y^2}_{i,i-1})^{-1} j^2 + 2(V^{xy}_{i,i-1})^{-1} j^2 + 2(V^{xz}_{i,i-1})^{-1} jj' +$$

$$2(V^{yz}_{i,i-1})^{-1} jj' + (V^{z^2}_{i,i-1})^{-1} j'^2\} (S_i S_{i-1})^2 + (12j\lambda + 6j'\lambda) S_i S_{i-1} \tag{10}$$

Comparando a Eq. (10) com a Eq. (II.12) podemos verificar que ao tratarmos as oscilações independentemente, com $\phi_2 = (V^{x^2(y^2)}_{i,i-1})/2$ (veja definição em Eq. (6)), esta aproximação eliminou os termos fora da diagonal que, como citamos no começo deste apêndice, não implica em nenhuma mudança substancial dos resultados encontrados para $T_N(\lambda)$, $H_c(0,\lambda)$ e para $T_t(\lambda)$, onde desprezamos os termos

em $(S_i S_{i-1})^2$ na obtenção das expressões para essa quantidade.

O que há de novo na Eq. (10) são os termos cruzados com jj' e o aparecimento das constantes $(V^{xz}_{i,i-1})^{-1}$, $(V^{yz}_{i,i-1})^{-1}$. Neste caso a discussão feita para o $DyPO_4$, onde o valor de T_t depende da amostra e de seu tratamento mecânico, fica mais clara, pois uma dessas constantes, ou mesmo $(V^{z^2}_{i,i-1})^{-1}$, podem ser altamente sensíveis a uma tensão externa, dependendo do material. Se o material apresenta tal propriedade e uma dessas constantes varia muito, então T_t deve variar (conforme discussão já feita). Esta última discussão, pode sugerir uma razão para a abrupta variação de T_t no $FeCl_2$ (veja Vettier et al.[77] 1973) quando há a mudança de fase estrutural induzida por pressão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GORTER, C.J. & van PESKI-TINBERGEN, Physica 22, 273,(1956).

2. STRYJEWSKI, E. & GIORDANO, N., Adv. Phys. 26, 5, 487,(1977).

3. STARR, C.; BITTER, F.; KAUFMANN, A.R., Phys.Rev.58,977,(1940).

4. STARR, C., Phys. Rev. 58, 984,(1940).

5. JACOBS, I.S. & LAWRENCE, P.E., Phys. Rev. 164, 2,866,(1967).

6. NEÊL, L., Nuovo Cimento Suppl. 6, 942,(1957).

7. KANAMORI, J.; MOTIZUKI, K.; YOSIDA, K., Busseiron-Kenkyu 63, 28, (1953).

8. BIDAUX, R.; CARRARA, P.; VIVET, B., J. Phys. Chem. Solids, 28, 2453, (1967).

9. KINCAID, J.M. & COHEN, E.G.D., Phys. Reports 22,2,57, (1975).

10. BERGER, L. & FRIEDBERG, S.A., Phys. Rev. 136, A158 (1964).

11. JONGL, L.J. & MIEDEMA, A.R., Advandes Phys. 23, 1, (1974).

12. POLGAR, L.G. & FRIEDBERG, S.A., Phys. Rev. B4, 3110, (1971).

13. STANLEY, H.E., "Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena", Oxford University Press, 1971.

14. GRIFFITHS, R.B., Phys. Rev. Lett. 24, 3, 715 (1970).

15. GRIFFITHS, R.B., in "Critical Phenomena in Alloys Magnets and Superconductors", McGraw Hill, N.Y., 1971.

16. GRIFFITHS, R.B. & WHEELER, J.C., Phys. Rev. A2, 1047,(1970).

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

17. GRIFFITHS, R.B., Phys. Rev. B7, 1, 545, (1973).

18. FISHER, M.E., Rep. Prog. Phys. 30, 615, (1967).

19. RIEDEL, E.K. & WEGNER, F.J., Phys. Rev. Lett 29,349,(1972).

20. WEGNER, F.J. & RIEDEL, E.K., Phys. Rev. B 7, 1, 248,(197).

21. NELSON, D.R. and FISHER, M.E., Phys. Rev. B11, 3, 1030, (1975).

22. BAUGHMAN, R. & JEFFREY, G.A., citado na ref. 24, (1964).

23. SIEVERTS, A. & SCHREINER, L., Anorg. Allgen. Chem. 219, 105 (1934).

24. SCHMIDT, V.A. & FRIEDBERG, S.A., Phys. Rev. B1,5,2250,(1970).

25. HASEDA, T. & DATE, M., J. Phys. Soc. Japan 13,2,175, (1958).

26. WATANABE, T.; J. Phys. Soc. Japan 17, 12, 1856, (1962).

27. WHITE, R.M., "Quantum Theory of Magnetism", McGraw Hill Co. N.Y., 1970.

28. SHMIDT, V.A. & FRIEDBERG, S.A., J. Appl. Phys. 38(13), 5319, (1967).

29. GIORDANO, N. & WOLF, W.P., A.I.P. Conf. Proc.,29,459,(1967).

30. MOTIZUKI, K., J. Phys. Soc. Japan 14, 6, 759, (1959).

31. SKALVO Jr., J. & FRIEDBERG, S.A., Phys. Rev. Lett. 13, 133, (1964).

32. FISHER, M.E., Phil. Mag. 7, 1731, (1962).

33. PADUAN-FILHO, A., "Tese de Livre Docência apresentada ao IFUSP", (1981).

34. BAPPANDU, N.R. & YUNG-LI, W., J. Phys. Chem. Solids 35, 699 (1974).

35. FERT, A.R.; GELARD, J.; CARRARA, P., J. Phys. Chem. Solids 35, 361, (1974).

36. TSALLIS, C., J. de Physique 32, 903, (1971).

37. ORTIZ, W.A. & MISSELL, F.P., Phys. Rev. B24, 7, 4013,(1981).

38. SALINAS, S.R., "Notas informais de Mecânica Estatística", USP, (1981).

39. FALK, H., Am. J. Phys. 38, 858,(1970).

40. ANDRADE, R.F.S., "Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP", (1977).

41. JAHN, I.R.; FERRÉ, J.; RÉGIS, M.; FARGE, Y., Sol. State Comm. 28, 421, (1978).

42. MARQUES, M.C. & GEHRING, G.A., J.Mag.Mag.Mat., 15-18, 424, (1980).

43. KATSURA, S. & FUGIMORI, S., J. Phys. C7, 2506, (1974).

44. ORTIZ, W.A., "Tese de Doutoramento apresentada ao IFUSP", (1981).

45. SALINAS, S.R., "Tese de Mestrado apresentada ao IFUSP", (1968).

46. PADUAN-FILHO, A., "Tese de Doutoramento apresentada à F.F. C.L.-Rio Claro", (1973).

47. PILLINGER, W.L.; JASTRAN, P.S.; DAUNT, J.G., Rev. Sci.Instr, 29, 159, (1959).

48. GUERTIN, R.P: & FONER, S., Rev.Sci.Instr. 45, 863, (1974).

49. GROENENDIJK, J.A. e van DUYNEVELDT, A.J., J.Mag.Mag. Mat. 15-18, 1032, (1980).

50. WOLF, W.P.; SCHNEIDER, B.; LANDAU, D.P.; KEEN, B.E., Phys. Rev. B5, 4472, (1972).

51. LANDAU, D.P.; KEEN, B.E.; SCHNEIDER, B.; WOLF, W.P., Phys. Rev. B3, 7, 2310, (1971).

52. KOONCE, C.S.; MANGUM, B.W.; THORNTON, D.D., Phys. Rev. B4, 11, 4054, (1971).

53. WYATT, A.F.G., J. Phys. C1, 2, 684, (1968).

54. LEVY, P.M. & LANDAU, D.P., J. Appl. Phys. 39,2,1128,(1964).

55. GIORDANO, N. & WOLF, W.P., Phys. Rev. Lett. 35,12,799, (1975).

56. GIORDANO, N. & WOLF, W.P., Physica 86-88 B, 593, (1977).

57. BIRGENEAU, R.J.; SHIRANE, G.; BLUME, M.; KOEHLER, W., Phys. Rev. Lett. 33, 18, 1098, (1974).

58. TRUNOV, V.A.; YAGUD, A.Z.; EGOROV, A.I.; DMITRIEV, R.P.; Ulyanov, V.A., Soviet. Phys. JETP Lett. 14,146, (1971).

59. GRIFFIN, J.A. & SCHNATTERLY, S.E.; FARGE, Y.; RÉGIS,M.; FONTANA, M.P., Phys. Rev. B10, 5, 1960, (1974).

60. GRIFFIN, J.A. & SCHNATTERLY, S.E., Phys. Rev. Lett. 33, 26, 1576, (1974).

61. BATTISON, J.E.; KASTEN, A.; LEASK, M.J.M.; LOWRY, J.B., Sol. State Comm. 17, 1363, (1975).

62. TRUNOV, V.A.; ULYANOV, V.A.; DMITRIEV, R.P.; ZHUCHENKO, N.K. MALYSHEV, A.L.; KRUTOV, G.A.; KURBAKOV, A.I., Sov. Phys. Solid State 22 (9), 1607, (1981) (em russo set.1980).

63. SHANG, H.T. & SALAMON, M.B., Phys.Rev. B22, 9, 4401, (1980).

64. MA, S.K., "Modern Theory of Critical Phenomena", Benjamin Cummings Comp. Inc.-Mass, 1976.

65. DILLON, J.F.; CHEN, E. Yi; GUGGENHEIM, Sol. State Comm. 16, 371, (1975).

66. GIORDANO, N. & WOLF, W.P., Phys.Rev.Lett.39, 6, 342, (1977).

67. SHANG, H.T.; HUANG, C.C.; SALAMON, M.B., J. Appl. Phys. 49 (3), 1366, (1978).

68. TUTHILL, G.F.; HARBUS, F.; STANLEY, H.E., Phys. Rev. Lett. 31, 8, 527, (1973).

69. BLUME, M.; CORLISS, L.M.; HASTINGS, J.M.; SCHILLER, E., Phys. Rev. Lett. 32, 10, 544, (1974).

70. OLIVEIRA Jr., N.F.; PADUAN-FILHO, A.; SALINAS, S.R.; BECERRA, C., Phys. Rev. B18, 6165, (1978).

71. CHANG, T.S.; HANKEY, A.; STANLEY, H.E., Phys. Rev., B8, 346, (1973).

72. RIEDEL, E.K., Phys. Rev. Lett. 28, 675, (1972).

73. GIORDANO, N., Phys. Rev. B14, 7, 2927, (1976).

74. CARLIN, R.L. & van DUYNEVELDT, A.J., Acc. Chem. Res. 13, 231 (1980).

75. SALEN-SUGUI Jr., S.; ORTIZ, W.A.; PADUAN-FILHO, A.; MISSEL, F.P., J. Appl.Phys. 11(53),7945 (1982), and Proc.of Intermag-MMM Conf. Montreal, (1982).

76. VETTIER, C. & YELON, W.B., Phys. Rev. B11, 11,4700,(1975).

77. VETTIER, C.; ALBERTS, H.L.; BLOCH, D., Phys. Rev. Lett. 31, 23, 1414, (1973).

78. ORTIZ, W.A.; PADUAN-FILHO, A.; MISSEL, F.P., J. Mag.Mag.Mat. 24, 67, (1981).

79. LOOSE, D.B.; McELEARNEY, J.N.; SHANKLE, G.E.; CARLIN, R.L.; CRESSWELL, P.J.; ROBINSON, W.T., Phys.Rev. B8, 5, 2185, (1973).

80. PINES, D., "Elementary Excitation in Solids", Academic Press, 1964.

81. AMIT, D.J., Fied Theory, Ren. Group and Critical Pnehomena, McGraw Hill, Inc., 1978.