

CÁRLOS HENRIQUE WESTPHAL

SBI-IFUSP



305M810T0526

TRANSIÇÕES DE FASE EM  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$   
UM ANTIFERROMAGNETO COM ANISOTROPIA CONTROLÁVEL

Tese de doutoramento apresentada  
ao Instituto de Física da Univer  
sidade de São Paulo.



*Carlos Henrique Westphal*  
*Luís de A. A. G. de Oliveira*  
*Roberto de A. A. G. de Oliveira*

*Silvia Helena Dalina*  
*Fernando Caldeira*

SÃO PAULO

1980

## AGRADECEMOS

- Ao Prof. Dr. Carlos Castilla Becerra pela dedicação na orientação deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Carlos J.Á. Quadros, Nei Fernandes de Oliveira Jr. e Angelo Piccini pelo apoio e sugestões.
- Ao Prof. Dr. Fernando Galebeck pelas valiosas suges tões quanto as análises químicas.
- Aos companheiros do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica pelo apoio e estímulo sem dúvida necessários a realização deste trabalho.
- Ao pessoal técnico do laboratório sempre atencioso e eficiente.
- A Marli e Nanci pela datilografia.
- A FAPESP, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro e insti tucional.
- A Marcia, Carla, Cristina e minha mãe pelo constante incentivo, apoio e carinho.



A B S T R A C T

Differential magnetic susceptibility measurements were performed on single crystals of the mixed system  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , at temperatures (T) above 0.3 K and in the presence of an external magnetic (H) field. We studied the dependence of the Néel temperature, the critical fields and the magnetic phase diagram in the T vs. H plane on the concentration x. The results indicate that the anisotropy of the mixed systems can be changed between the values of the anisotropy of the Chloride and the Bromide by changing the concentration x of the Chloride. We used this fact to perform an experimental study of the dependence of the phase diagrams on temperature, magnetic field and anisotropy.

## R\_E\_S\_U\_M\_O

Neste trabalho fizemos um estudo do diagrama de fase no plano campo magnético (H) vs. temperatura (T) e a temperatura acima de 0,3 K dos sistemas mistos  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A técnica experimental utilizada foi a medida da susceptibilidade magnética diferencial. Estudamos a dependência da temperatura de Néel, dos campos críticos e do diagrama de fase em função da concentração  $x$ . Os resultados mostram que alterando a concentração  $x$  de Cloro podemos controlar a anisotropia do sistema entre as anisotropias do Cloreto e Brometo puros. Desta maneira pudemos fazer um estudo experimental dos diagramas de fase em função do campo magnético, da temperatura e da anisotropia do sistema.

# I N D I C E

pág.

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I	
1. DIAGRAMA DE FASE DE UM ANTIFERROMAGNETO .....	3
2. HAMILTONIANA PARA UM SISTEMA ORTORRÔMBICO E SUAS SOLUÇÕES .....	6
3. DIAGRAMAS DE FASE NO PLANO $H \times T$ .....	9
4. DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO CAMPO MAGNÉTICO E DA ANISOTROPIA DO SISTEMA .....	14
5. CARACTERÍSTICAS DOS DIAGRAMAS DE FASE DOS COMPOSTOS $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ e $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ .....	16
CAPÍTULO II	
1. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ E $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ .....	20
2. PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ .....	21
3. ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	22
4. TÉCNICA EXPERIMENTAL .....	28
a) O Sistema Criogênico .....	28
b) Medida da Suscetibilidade .....	30
c) Campo Magnético .....	30
d) Medida de Temperatura .....	31
e) O Porta Amostra .....	32
f) Orientação da Amostra .....	32
g) Incertezas na Determinação dos Campos Críticos ..	33
CAPÍTULO III	
1. CURVAS EXPERIMENTAIS .....	35

	pág.
2. DIAGRAMAS DE FASE .....	41
3. TEMPERATURA DE NÉEL .....	45
4. DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE TRANSIÇÃO SF-P PARA $T \rightarrow 0$ .	47
 CAPÍTULO IV	
1. POSSÍVEL INFLUÊNCIA DA DESORIENTAÇÃO DA AMOSTRA NAS FRONTEIRAS DE FASE .....	51
2. INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DO CAMPO DE MODULAÇÃO NOS CAM- POS DE TRANSIÇÃO .....	54
3. TEMPERATURA DE NÉEL .....	55
4. COMPORTAMENTO DO CAMPO CRÍTICO $H_{SF-P}$ EM FUNÇÃO DE X	61
5. COMPORTAMENTO DO CAMPO CRÍTICO $H_{AF-SF}$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO .....	64
6. DIAGRAMAS DE FASE - CAMPOS DE EXCHANGE E ANISOTROPIA	65
 CONCLUSÃO .....	 71
 APÊNDICE I .....	 72
 APÊNDICE II .....	 89
 BIBLIOGRAFIA .....	 99

## INTRODUÇÃO

O estudo de Transições de Fase induzidas por um campo magnético externo em sistemas antiferromagnéticos tem sido uma das principais linhas de pesquisa do Laboratório de Baixas Temperaturas e Altos Campos Magnéticos do Departamento de Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP. Devido as facilidades experimentais disponíveis neste Laboratório em que temperaturas inferiores a 1 K e campos magnéticos de até 140 kG podem ser obtidos, é possível ter acesso experimental ao diagrama de fase no plano temperatura (T) vs. campo magnético (H) de um grande número de sistemas que se ordenam espontaneamente abaixo de 4 K. Dentro dessa linha de pesquisa fazemos neste trabalho um estudo do diagrama de fase no plano T vs. H e a temperaturas acima de 0.3 K dos sistemas mistos  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ . Neles são estudados a dependência da temperatura de Néel, dos campos críticos e do diagrama de fase em função da concentração x. Os cristais de  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  foram crescidos por nós e este é o primeiro estudo realizado nestes sistemas mistos. A análise dos resultados experimentais revelou que os sistemas possuem características próprias e que a sua anisotropia pode ser variada entre as anisotropias do Cloreto e Brometo. Isto permitiu pela primeira vez neste trabalho o estudo experimental dos diagramas de fase de antiferromagnetos em função da temperatura, campo magnético e anisotropia do sistema.

No Capítulo I o problema é situado teoricamente, sendo discutida a Hamiltoniana do sistema suas soluções e a dependência dos diagramas de fase com a anisotropia do sistema, campo magnético e temperatura.

No Capítulo II são apresentados alguns dados relevan-

tes sobre o Cloreto e Brometo de Manganês, as técnicas experimentais e a aparelhagem utilizada.

Os dados experimentais bem como os principais resultados obtidos pela análise destes são apresentados no Capítulo III. No Capítulo IV estes resultados são analisados e discutidos.

No Apêndice I são apresentadas algumas deduções das expressões teóricas na Aproximação do Campo Molecular.

No Apêndice II são apresentados os diagramas de fase dos vários sistemas estudados experimentalmente.



## CAPÍTULO I

### I. DIAGRAMA DE FASE DE UM ANTIFERROMAGNETO

Um antiferromagneto de duas subredes e de baixa anisotropia, quando submetido a ação de um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) aplicado ao longo da direção de fácil magnetização (eixo fácil), apresenta abaixo de sua temperatura de ordenamento  $T_N$  (Temperatura de Néel), três fases magnéticas distintas. Uma fase em que os "spins" se ordenam longitudinalmente em relação ao eixo fácil e antiparalelamente entre si conhecida como fase antiferromagnética (AF); outra induzida pela presença de um campo externo e na qual os "spins" tendem a se ordenar perpendicularmente em relação ao eixo fácil conhecida como fase "spin-flop" (SF) e uma terceira fase, esta desordenada, chamada de fase paramagnética (P). Estas três fases estão esquematicamente representadas na figura 1. Elas coexistem em um ponto multicrítico ( $T_b, H_b$ ) denominado ponto bicrítico.

As fronteiras que, separam as fases na fig. 1, correspondem às transições devidas a "reordenação" dos "spins" por efeito de campo ( $\vec{H}$ ) e da temperatura (T). A fronteira que se estende de  $T = 0$  até o ponto bicrítico separando as fases AF e SF corresponde a transições de primeira ordem nas quais os "spins" passam descontinuamente de um ordenamento longitudinal ao eixo fácil (fase AF) para um ordenamento predominantemente transversal a esse eixo (fase SF). As fronteiras que separam as fases AF-P e SF-P correspondem a transições de segunda ordem nas quais os "spins" se reordenam continuamente de uma configuração para a outra, embora por processos diferentes. Na fase SF o ângulo que os "spins" formam com a direção do campo aplicado

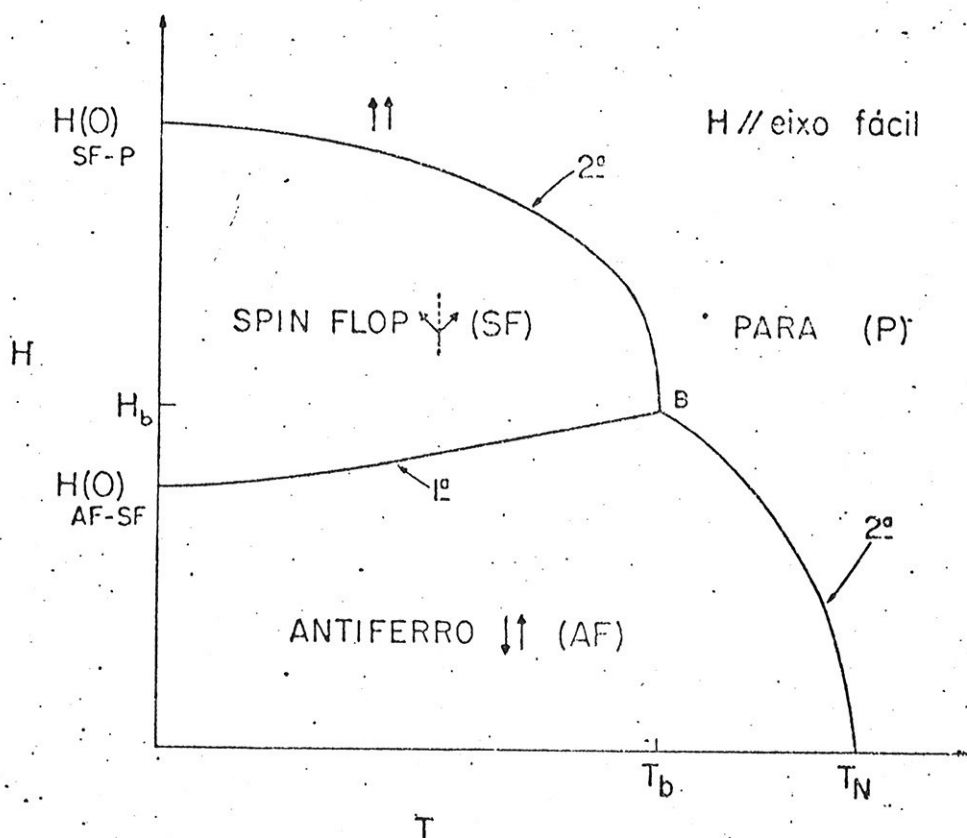


FIGURA 1 - Diagrama de fase no plano  $H \times T$  para um antiferro magneto de duas subredes e baixa anisotropia com o campo magnético externo aplicado ao longo da direção de fácil magnetização.

vai diminuindo continuamente com o aumento da intensidade do campo magnético, até se anular, na fronteira SF-P. Na fase AF e acima de  $T_b$  a reordenação dos "spins" devido ao campo magnético externo da origem a uma variação na magnetização média das subredes cujo comportamento está esquematizado na figura 2. As setas cheias e pontilhadas representam respectivamente a magnetização das subredes orientadas paralela e antiparalelamente ao campo magnético aplicado. A transição ocorre para o campo em que as duas magnetizações se igualam.

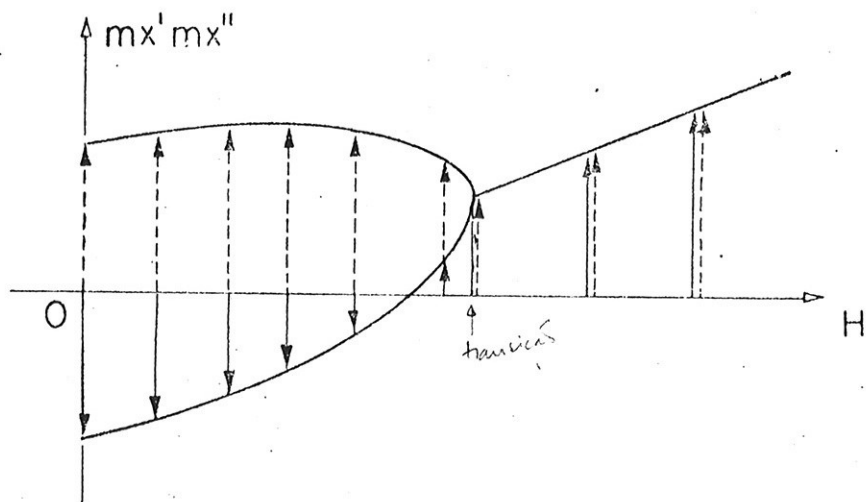


FIGURA 2 - As curvas mostram uma variação típica das magnetizações das subredes com o campo magnético externo para uma temperatura  $T$ ,  $T_b < T < T_N$  e com o campo magnético externo paralelo ao eixo fácil  $x$ . As setas representam as magnetizações  $m_x'$  e  $m_x''$ . A transição ocorre no menor campo para o qual  $m_x' = m_x''$ . A figura é adaptada da referência (9).

A temperatura de transição entre as fases AF e P a campo externo nulo é a temperatura de Néel ( $T_N$ ). Os campos de transição entre as fases AF e SF e SF e P, a temperatura nula são respectivamente os campos críticos  $H_{AF-SF}(0)$  e  $H_{SF-P}(0)$ .

O valor dos campos de transição  $H_{AF-SF}$  e  $H_{SF-P}$  depende fortemente da relação entre as energias de "exchange" e anisotropia do sistema, conforme será visto adiante. A medida que a anisotropia do sistema aumenta, aumenta o valor do campo de transição  $H_{AF-SF}$  e simultaneamente o campo  $H_{SF-P}$  tem o seu valor reduzido. Isso acarreta uma redução da região do plano  $H \times T$  em que a fase SF existe. Esta fase deixa totalmente de existir quando a energia de anisotropia supera a de "exchange" isotrópico. Neste caso o sistema passa diretamente da fase antiferromagnética para a fase paramagnética.

## 2. HAMILTONIANA PARA UM SISTEMA ORTORRÔMBICO E SUAS SOLUÇÕES

Consideremos um sistema magnético com duas subredes e descrito por uma Hamiltoniana do tipo

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ \sum j_{\alpha} s'_{\alpha} s''_{\alpha} - \sum d_{\alpha} s'_{\alpha} s'_{\alpha} - \sum d_{\alpha} s''_{\alpha} s''_{\alpha} - \gamma_{\alpha} \sum s'_{\alpha} - \gamma_{\alpha} \sum s''_{\alpha} \right\} \quad (1)$$

onde os índices (') e (") correspondem a cada uma das subredes. O primeiro termo representa a interação entre as subredes (intersubrede) sendo  $j_{\alpha}$  o parâmetro fenomenológico de interação antiferromagnética ( $j_{\alpha} > 0$ ) que acopla as componentes de "spin" das subredes na direção  $\alpha$ . o segundo termo corresponde a interação dentro de cada subrede (intrasubrede) e  $d_{\alpha}$  é o parâmetro fenomenológico de interação ferromagnética ( $d_{\alpha} > 0$ ) ou antiferromagnética ( $d_{\alpha} < 0$ ) que acopla as componentes de "spin" da subrede na direção  $\alpha$ . Os termos em  $d_{\alpha}$  na realidade são da forma  $d_{\alpha} s'_{\alpha}(\vec{r}) s'_{\alpha}(\vec{r}')$  onde  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  correspondem a posições diferentes dentro da mesma subrede. O último termo corresponde a interação com o campo magnético externo,  $\gamma_{\alpha} = g \mu_B H_{\alpha}$  onde  $H_{\alpha}$  é a componente do campo na direção  $\alpha$ , e  $\mu_B$  o magneton de Bohr. Consideraremos o fator espectroscópico de spin  $g$  como sendo isotrópico o que como veremos é adequado ao nosso problema. No presente tratamento  $j_{\alpha}$  e  $d_{\alpha}$  serão considerados independentes da temperatura.

O estudo desta Hamiltoniana na aproximação do Campo Molecular (ACM) e com o objetivo principal de estudar as transições de fase na presença de um campo magnético externo e em fun

ção da temperatura foi feita por Gorter e seus colaboradores<sup>(1-7)</sup> em uma série de artigos entre 1950 e 1960. O desenvolvimento teórico desse estudo será feito no Apêndice I, aqui vamos apresentar e discutir os principais resultados.

Na aproximação do campo molecular cada ion magnético é suposto sob a ação de um campo efetivo constituído pelo campo magnético externo e pelos campos criados pela outra subrede e pela própria subrede que contém o ion.

Assim temos os campos efetivos

$$\lambda'_x = \gamma_x - J_x M''_x + D_x M'_x \quad (2a)$$

$$\lambda''_x = \gamma_x - J_x M'_x + D_x M''_x \quad (2b)$$

e expressões análogas para as direções  $y$  e  $z$ . Os parametros  $J_\alpha$  e  $D_\alpha$  estão respectivamente relacionados aos parametros fenomenológicos  $j_\alpha$  e  $d_\alpha$  através da relação (4a) do Apêndice I.

As magnetizações das subredes têm as expressões

$$m'_x = g \mu_B S B_S (\beta \lambda' S) \frac{\lambda'_x}{\lambda'} = g \mu_B M'_x \quad (3a)$$

$$m''_x = g \mu_B S B_S (\beta \lambda'' S) \frac{\lambda''_x}{\lambda''} = g \mu_B M''_x \quad (3b)$$

e expressões análogas para outras direções.  $B_S(\beta \lambda' S)$  e  $B_S(\beta \lambda'' S)$  são as funções de Brillouin e

$$\lambda' = \sqrt{\sum \lambda'^2_\alpha} \quad ; \quad \lambda'' = \sqrt{\sum \lambda''^2_\alpha} \quad (4)$$

Consideramos que o sistema esta sujeito às seguintes restrições:

$$J_x + D_x > J_y + D_y \quad ; \quad J_z + D_z$$

$$J_x > 0$$

$$J_y + D_y > J_z + D_z$$

Estas implicam respectivamente em que:

- (i)  $x$  é o eixo de fácil magnetização
- (ii) o arranjo a campo nulo é antiferromagnético
- (iii) os spins permanecem confinados ao plano  $xy$  quando sujeitos a ação de um campo externo aplicado ao longo do eixo fácil ( $x$ ).

Os campos efetivos (2) e as magnetizações das subredes (3) constituem um conjunto de equações as quais admitem um grande número de soluções. Feitas as restrições acima e considerando o campo magnético externo aplicado ao longo da direção  $x$  (eixo fácil), serão relevantes para o nosso problema apenas três soluções. (\*)

A primeira solução possível é a paramagnética (P) que corresponde a situação na qual as magnetizações na direção do eixo fácil são iguais nas duas subredes, sendo nulas em outras direções.

$$m'_x = m''_x \tag{5}$$

$$m'_y = m''_y = m'_z = m''_z = 0$$

A segunda solução corresponde a situação em que as magnetizações das duas subredes na direção do eixo fácil são diferentes e nulas em outras direções. Esta é a solução antiferromagnética (AF)

$$m'_x \neq m''_x \tag{6}$$

$$m'_y = m''_y = m'_z = m''_z = 0$$

---

(\*) Outras soluções foram discutidas por Becerra<sup>(8)</sup> em sua tese de Doutorado as quais corresponderiam a situação na qual  $D_y$  e  $J_x$  são muito grandes e são aparecem em casos muito especiais.

Finalmente temos a solução "spin-flop" (SF). Nela as magnetizações das duas subredes têm o mesmo módulo e formam com o eixo fácil ângulos iguais dando origem as componentes

$$\begin{aligned} m'_x &= m''_x & e & & m'_z &= m''_z &= 0 \\ m'_y &= -m''_y \end{aligned} \quad (7)$$

### 3. DIAGRAMAS DE FASE NO PLANO $H \times T$

Vamos analisar as soluções apresentadas acima em termos de energia, campo magnético externo e temperatura.

Consideremos inicialmente o caso em que  $T = 0$ . No Apêndice I mostramos que as energias das diferentes configurações são dadas por:

$$\begin{aligned} E_P &= (J_x - D_x) S^2 - 2 \gamma S \\ E_{AF} &= - (J_x + D_x) S^2 \\ E_{SF} &= - (J_y + D_y) S^2 - \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)} \end{aligned}$$

Para um dado valor do campo magnético externo, a configuração de spins termodinamicamente estável será aquela à qual corresponde a energia mais baixa. A figura 3 mostra a variação da energia em função do campo magnético externo de cada uma dessas fases a  $T=0$ . A fase (AF) irá subsistir portanto até um valor do campo no qual a sua energia se iguala a da fase SF. Neste ponto ocorre uma transição, e a fase à qual corresponde a mais baixa energia passa a ser a fase (SF). Esta transição é de primeira ordem pelo

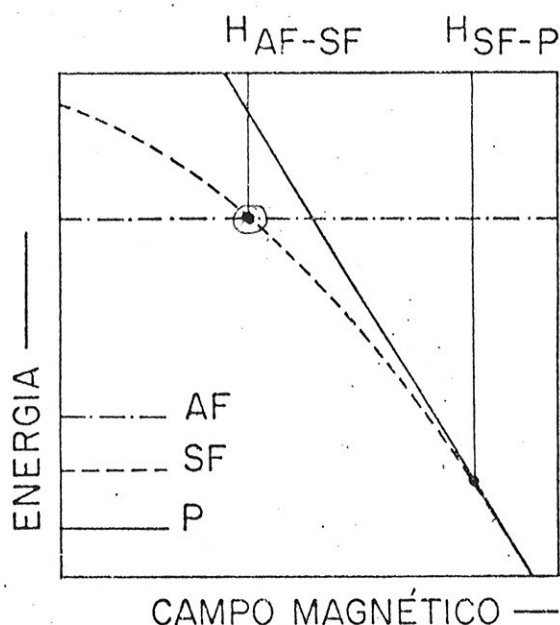


FIGURA 3 - Energia, em função do campo magnético externo, de cada uma das fases a  $T=0$  e com o campo paralelo ao eixo fácil.

critério de Ehrenfest, pois a derivada da energia em função do campo apresenta uma descontinuidade o que implica numa descontinuidade da magnetização. Uma nova transição ocorre quando a energia da fase (SF) se iguala a energia da fase (P). Esta é uma transição de segunda ordem pois as derivadas da energia em função do campo se igualam, ou seja a magnetização varia continuamente na transição. A essas duas transições correspondem os campos críticos  $H_{AF-SF}(0)$  e  $H_{SF-P}(0)$ . Estes campos se expressam em função dos parâmetros fenomenológicos através das relações

$$H_{AF-SF}(0) = \frac{S}{g\mu_B} \left\{ (J_x + J_y - D_x + D_y) (J_x - J_y + D_x - D_y) \right\}^{1/2} \quad (9a)$$

e

$$H_{SF-P}(0) = \frac{S}{g\mu_B} (J_x + J_y - D_x + D_y) \quad (9b)$$

Uma análise das expressões acima mostra que esses campos críticos dependem da anisotropia do sistema. Para melhor esclarecer esta afirmação vamos considerar a situação em que a in-



teração entre primeiros vizinhos é isotrópica ou seja  $J_x = J_y = J_z = J$  e que a anisotropia do sistema está contida na interação dentro de uma subrede ou seja  $D = D_x - D_y \neq 0$ . Definindo os campos de "exchange" isotrópico  $H_E$  e de "exchange" anisotrópico  $H_A$  pelas relações

$$H_E = \frac{J S}{g\mu_B} \quad (10a)$$

$$H_A = \frac{D S}{g\mu_B} \quad (10b)$$

os campos críticos podem ser escritos

$$H_{AF-SF}^{(0)} = \frac{S}{g\mu_B} \left[ (2J - D) (D) \right]^{1/2} = \left[ (2H_E - H_A) H_A \right]^{1/2} \quad (10c)$$

$$H_{SF-P}^{(0)} = \frac{S}{g\mu_B} (2J - D) = 2 H_E - H_A \quad (10d)$$

A figura 4 mostra os campos de estabilidade termodinâmica entre as fases em função da relação  $H_A/H_E$  entre os campos de exchange isotrópico e anisotrópico para  $T = 0$

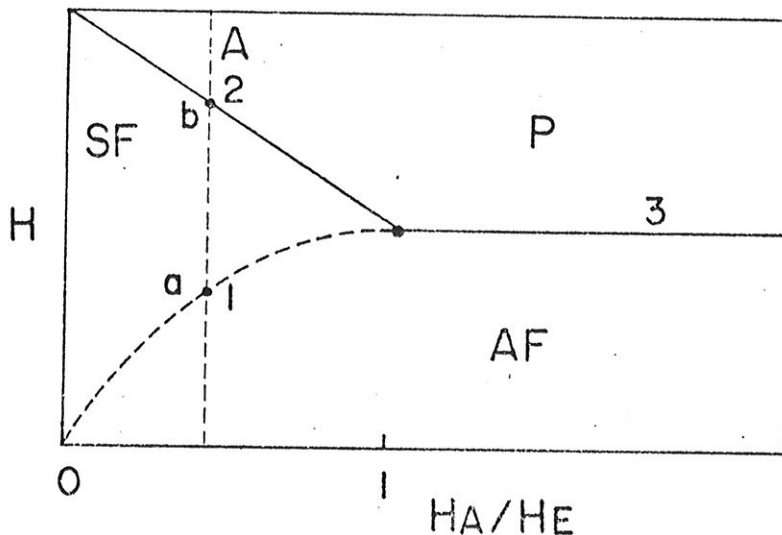


FIGURA 4 - Campos de estabilidade termodinâmica entre as fases em função da relação  $H_A/H_E$  entre os campos de exchange isotrópico e anisotrópico para  $T = 0$ .

Na figura as curvas 1 e 3 correspondem respectivamente a transições de primeira ordem entre as fases antiferromagnética e "spin-flop" e entre as fases antiferromagnética e paramagnética. A curva 2 corresponde a transição de segunda ordem entre as fases "spin-flop" e "paramagnética". Analisando esta figura para diversos valores da relação entre o campo de anisotropia e o campo da "exchange", vemos que para valores da relação  $H_A/H_E$  menores que 1, o sistema passa por duas transições a medida que o campo externo vai aumentando de intensidade. Uma transição da primeira ordem entre as fases antiferromagnética e "spin-flop", (ponto a na figura), e uma transição de segunda ordem entre as fases "spin-flop" e paramagnética. (ponto b na figura). Esses dois campos correspondem respectivamente a  $H_{AF-SF}(0)$  e  $H_{SF-P}(0)$  para esse valor da relação  $H_A/H_E$ . A medida que a relação  $H_A/H_E$  se aproxima de um, observa-se que o campo crítico  $H_{AF-SF}(0)$  aumenta ao passo que o campo crítico  $H_{SF-P}(0)$  diminui. Isto leva a redução da região de campos onde a fase "spin-flop" é termodinamicamente estável. Esta fase desaparece totalmente quando  $H_A = H_E$ . Quando a relação  $H_A/H_E$  é maior que 1, o sistema passa diretamente da fase antiferromagnética para a fase paramagnética. Esta transição é de primeira ordem em  $T = 0$ . Este último tipo de comportamento é usualmente chamado metamagnético.

Consideremos a seguir a situação em que a temperatura não é nula. Expressões para a energia em função da temperatura para as diferentes fases foram obtidas no Apêndice I. Vamos nos ater aqui as alterações do gráfico da energia em função do campo magnético externo quando  $T \neq 0$ . Isto será feito através do estudo comparativo das figuras 5a, 5b e 5c.

A situação esquematizada na figura 5a corresponde ao caso em que  $T = 0$ , e foi analisada anteriormente. Entretanto,

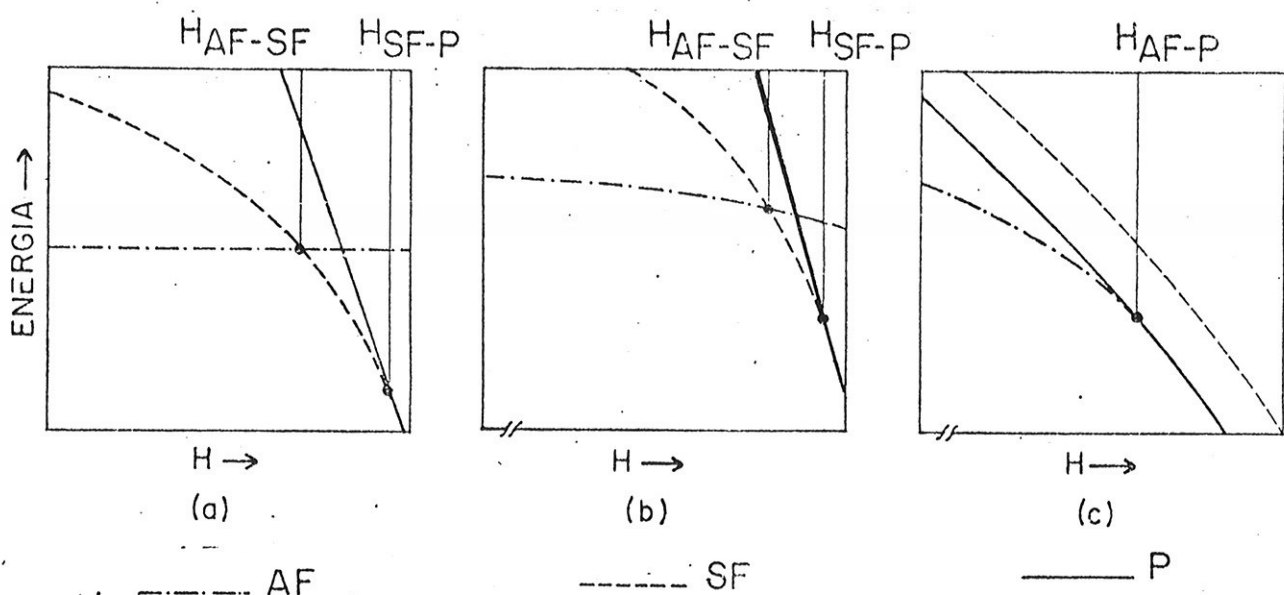


FIGURA 5 - Energia das fases AF, SF e P em função do campo magnético aplicado para: (a)  $T=0$ ; (b)  $0 < T < T_b$  e (c)  $T_b < T < T_N$ . As figuras foram baseadas nas referências 3 e 7.

queremos ressaltar o fato da energia correspondente a configuração antiferromagnética ser independente do campo magnético externo e, a energia correspondente a configuração paramagnética variar linearmente com este.

Para  $T \neq 0$  as curvas de energia para cada uma das três fases têm sua dependência com o campo alterada. Isso acarreta uma alteração no valor dos campos críticos  $H_{AF-SF}(T)$  e  $H_{SF-P}(T)$ . A figura 5k mostra o comportamento típico dessas curvas para uma temperatura  $T$  menor que  $T_b$ . A medida que a temperatura aumenta partindo de  $T = 0$ , o valor do campo  $H_{AF-SF}(T)$  aumenta ligeiramente enquanto o campo  $H_{SF-P}(T)$  decresce. Entretanto a ordem das transições não se altera. Este último ponto é ilustrado pelo comportamento das curvas de energia. Vemos que as curvas correspondentes às configurações antiferromagnética e "spin-flop" se cruzam formando um ângulo o que implica numa descontinuidade na magnetização e portanto numa transição de primeira ordem, enquanto que as curvas de energia correspondentes as configurações "spin-flop" e paramagnética se tangenciam, caracterizando uma transi-

ção de segunda ordem. Quando a temperatura atinge o valor crítico  $T_b$  a energia das tres configurações tem o mesmo valor. Este ponto multicrítico é denominado, ponto bicrítico.

Para temperaturas  $T$  compreendidas no intervalo  $T_b < T < T_N$ , a fase "spin-flop" deixa de ser termodinamicamente estável. Neste caso as energias correspondentes as configurações antiferromagnética e paramagnética passam a ser sempre menores que a energia da fase (SF) conforme é ilustrado na figura (5c). A competição ocorre apenas entre essas duas fases sendo a primeira estável abaixo do campo crítico  $H_{AF-P}$  e a segunda acima deste. A transição entre as duas fases é de 2<sup>a</sup> ordem. Finalmente para temperaturas superiores a  $T_N$  (temperatura de Néel) o sistema se encontra na configuração paramagnética qualquer que seja o campo magnético externo. Um diagrama de fase no plano  $H$  vs.  $T$  é mostrado na figura 1.

#### 4. DIAGRAMA DE FASE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO CAMPO MAGNÉTICO E DA ANISOTROPIA DO SISTEMA

As principais conclusões apresentadas nos paragrafos precedentes podem ser resumidas através de um diagrama de fase em função do campo externo aplicado, da temperatura e relação  $H_A/H_E$  entre os campos de anisotropia e "exchange" isotrópico. Na figura 6, as superfícies de transição de fase foram representadas no espaço  $H \times T \times \frac{H_A}{H_E}$ .

Os pontos  $T_N^0$ ,  $T_N^1$  e  $H_C^1$  delimitam uma superfície ( $S_1$ ) de transições de fase de segunda ordem entre as fases antiferromagnética e paramagnética. A superfície ( $S_2$ ) delimitada pelos

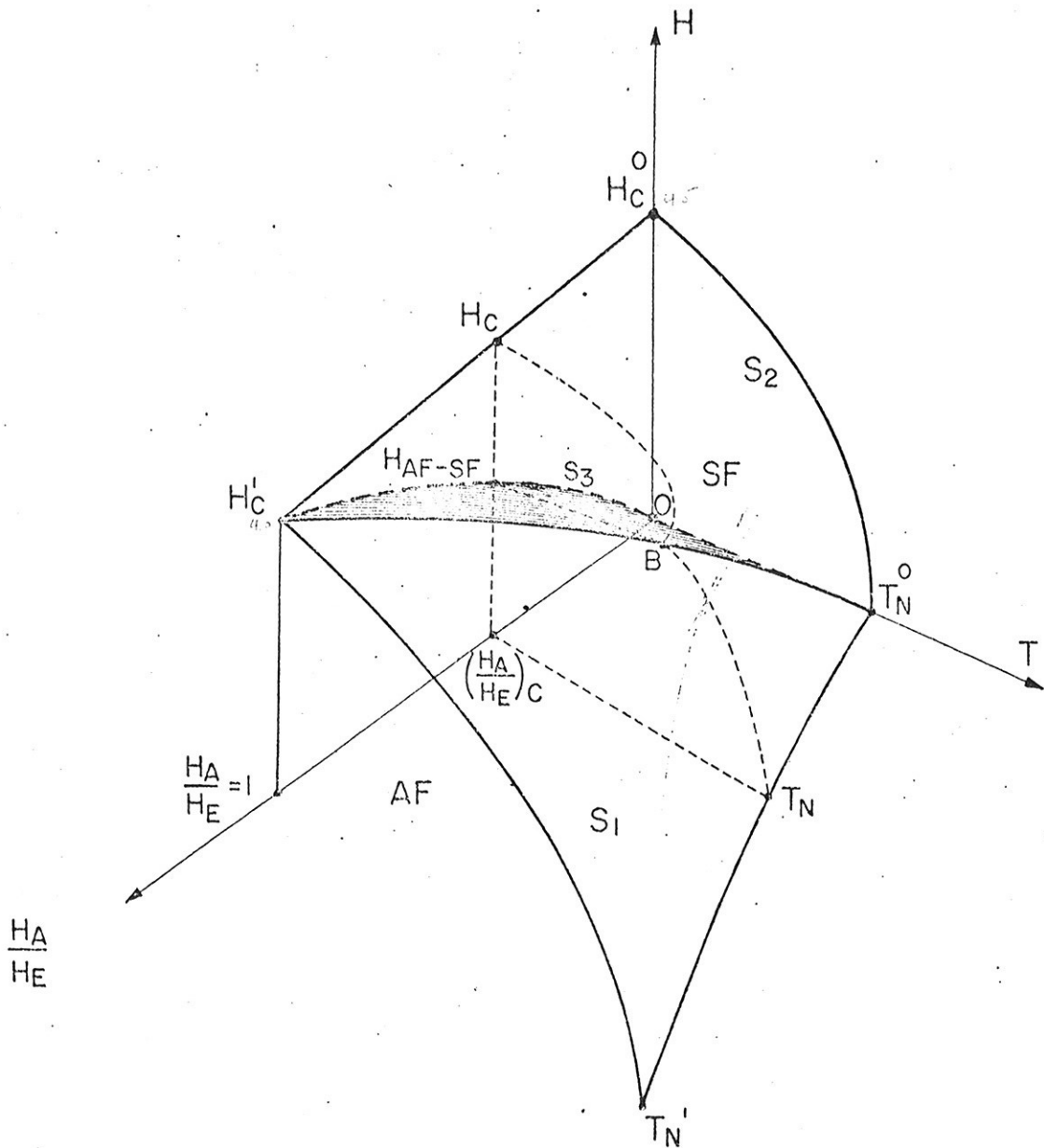


FIGURA 6 - Superfícies de transição de fase representadas no espaço  $H$  vs.  $T$  vs.  $\frac{H_A}{H_E}$ . As curvas tracejadas representam um diagrama de fase típico no plano  $H$  vs.  $T$  para  $\frac{H_A}{H_E} < 1$ .

pontos  $H_C^0$ ,  $H_C^1$  e  $T_N^0$  também corresponde a uma superfície de transição de fase de segunda ordem entre as fases "spin-flop" e paramagnética. Entre as fases antiferromagnética e "spin-flop" temos uma superfície delimitada pelos pontos  $0$ ,  $T_N^0$  e  $H_C^1$  através da qual ocorrem transições de primeira ordem entre estas duas fases. A "costura" entre as superfícies  $S_1$  e  $S_2$  corresponde portanto a uma linha de pontos bicríticos<sup>(10)</sup>.

Um diagrama de fase típico no plano  $H \times T$  para um sistema com um determinado valor da relação  $(H_A/H_E) < 1$  é representado na figura 6 pelas curvas tracejadas entre os pontos  $H_C$ ,  $B$ ,  $T_N$ ,  $H_{AF-SF}$ .

## 5. CARACTERÍSTICAS DOS DIAGRAMAS DE FASE DOS COMPOSTOS



Os compostos  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se ordenam antiferromagneticamente a  $T_N = 1,62$  e  $T_N = 2,12$  K respectivamente.<sup>(11-13)</sup> Os cristais possuem simetria monoclinica<sup>(14)</sup> e os estudos de raios X e difração de neutrons revelaram que possuem estruturas cristalinas e magnéticas idênticas<sup>(15)</sup>. Foi também determinado que os spins se alinham colinearmente aproximadamente ao longo da direção cristalografia  $c$ .<sup>(16-17)</sup> Entretanto, apesar desse isomorfismo estrutural e magnético os seus diagramas de fase no plano  $H \times T$  apresentam características substancialmente diferentes como podemos visualizar pelas figuras 7 e 8.<sup>(8)</sup>

O diagrama de fase do cloreto exibe as características discutidas no item anterior ou seja uma fase antiferromagneticamente ordenada abaixo de  $1,62$  K, uma fase "spin-flop" indu

zida por campo externo acima de  $H_{SF} = 7$  kG e a temperatura abaixo de 1,1 K, e a fase desordenada ou paramagnética que a  $T = 0$  é induzida por um campo magnético externo de aproximadamente 19 kG.

No Brometo de Manganês entretanto, a fase antiferromagnética, ocupa uma fração considerável das regiões magneticamente ordenadas no plano  $H \times T$ . A região correspondente a fase "spin-flop" foi sensivelmente reduzida, sendo que o campo de transição entre as fases "spin-flop" e paramagnética ocorre entorno de 17 kG, um valor portanto inferior ao do cloreto, apesar de sua temperatura de Néel ser mais elevada. Neste último há ainda indicação da existência de um determinado tipo de fase intermediária entre as fases antiferromagnética e "spin-flop". Esta fase foi interpretada por Becerra e outros<sup>(18)</sup> em termos de uma instabilidade das subredes.

A partir dos dados obtidos por Becerra<sup>(8)</sup> para os campos de transição a  $T = 0$ , para o Cloreto de Manganês podemos determinar os campos de "exchange" e anisotropia, usando as relações (10a) e (10b) da seção (3). Obtemos assim para o Cloreto,  $H_E = 10,64$  kG e  $H_A = 2,63$  kG o que implica numa relação  $\frac{H_A}{H_E} = 0,25$ . No caso do Brometo, podemos efetuar uma análise semelhante se ignorarmos a existência da fase intermediária e considerarmos que a transição "spin-flop" é induzida por um campo externo acima de 12 kG. Usando como campos críticos  $H_{AF-SF}(0) = 12$  kG e  $H_{SF-P}(0) = 16,43$  kG obtidos a partir dos dados de Becerra<sup>(19)</sup> encontramos,  $H_E = 12,60$  kG e  $H_A = 8,76$  kG e portanto, uma relação  $H_A/H_E \sim 0,69$ .

Os resultados acima mostram que o campo de "exchange" isotrópico do Cloreto para o Brometo varia de aproximadamente 18% ao passo que o campo de anisotropia triplica. Isto nos sugere que a maior temperatura de Néel observada para o Brometo é possivelmente devida à sua forte anisotropia.

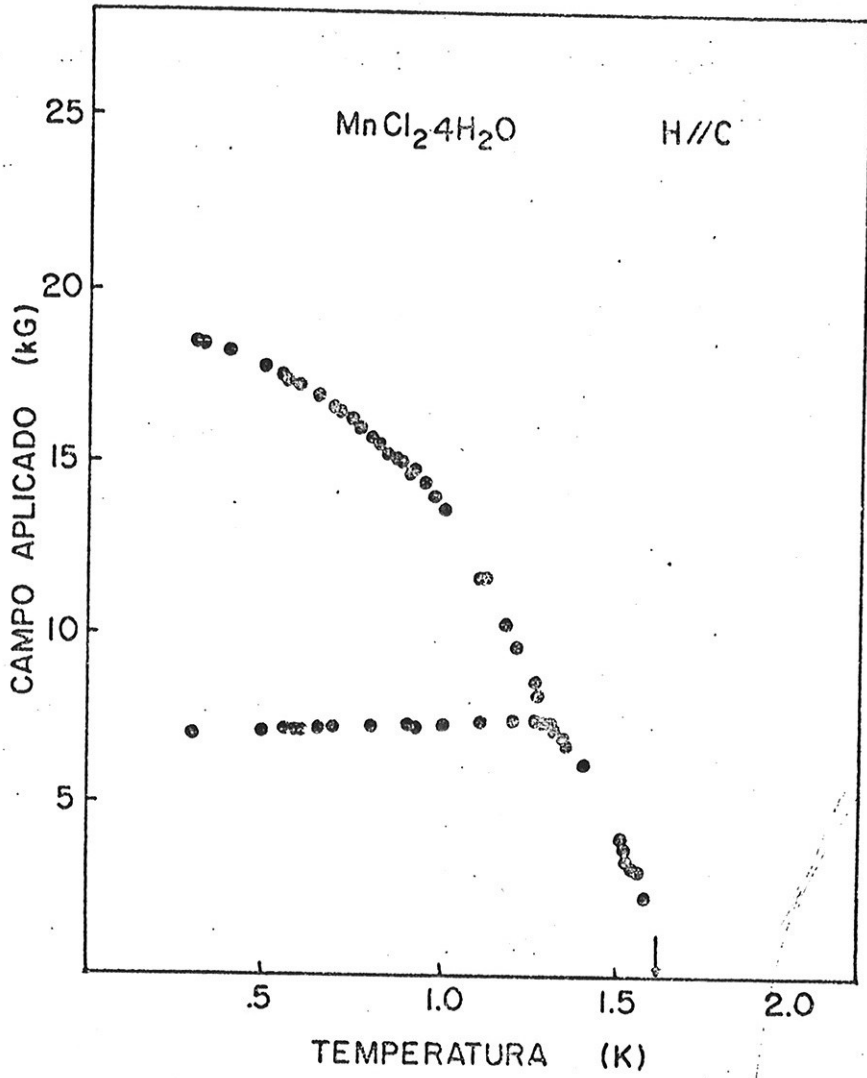
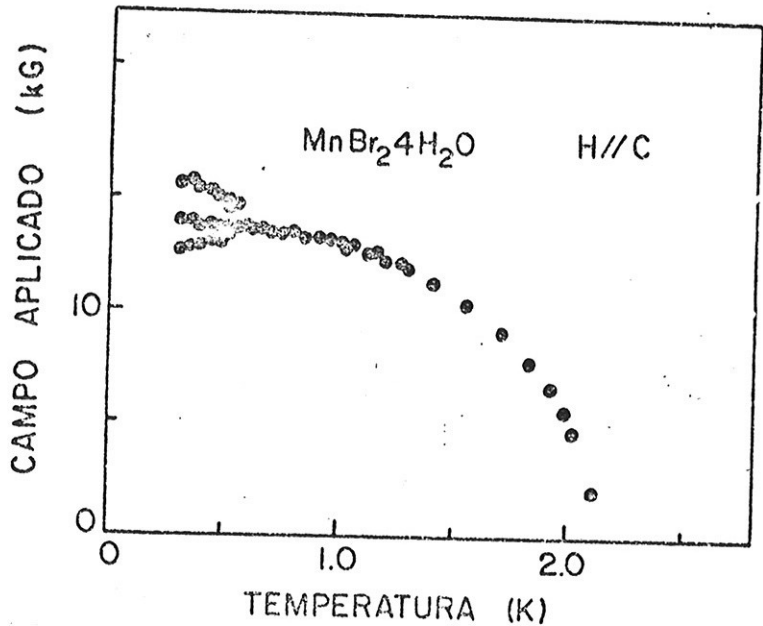


FIGURA 7 -  
Diagrama de fase no plano H vs. T do MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O com eixo fácil paralelo ao campo magnético externo.

FIGURA 8 -

Diagrama de fase no plano H vs. T do MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O com o eixo fácil paralelo ao campo magnético externo.





A discussão feita na seção 3 e 5 mostrando a forte dependência das fronteiras de fase com a anisotropia do sistema, e os dados experimentais para os diagramas de fase do Cloreto e do Brometo de Manganês sugerem que esses materiais possuem diagramas de fase que correspondem na figura 6 a cortes paralelos ao plano  $H$  vs.  $T$  para diferentes valores da relação  $H_A/H_E$ . Seria portanto extremamente interessante o estudo experimental de um sistema cuja anisotropia pudesse ser variada continuamente entre esses dois valores da relação  $H_A/H_E$ . Esta possibilidade surge experimentalmente com o sistema misto  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  o qual é objeto de estudo nesta tese.

## CAPÍTULO II

### 1. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ E $MnBr_2 \cdot 4H_2O$

O cloreto e o Brometo de Manganês tetrahidratado cristalizam no sistema monoclínico<sup>(14)</sup>. Estudos de suas estruturas cristalinas por meio de raios X realizados por Zalkin e outros<sup>(20)</sup> e Spooner e outros<sup>(15)</sup> respectivamente, revelam que os materiais são isomorfos. Eles pertencem ao grupo espacial  $P2_1/n$ <sup>(20)</sup> e possuem em quatro moléculas por célula unitária. O Manganês está envolvido por um octaedro distorcido constituído pelas moléculas de água e os íons de Cloro ou Bromo respectivamente, estes últimos, situando-se em vértices adjacentes do octaedro. As distâncias entre os íons de Manganês são maiores no Brometo do que no Cloreto em cerca de cinco por cento<sup>(15)</sup>.

Estudos de difração de nêutrons realizados a 1,2 K por Spooner e outros<sup>(15)</sup> revelaram que a configuração de spins é a mesma no Cloreto e Brometo e que a direção colinear dos spins é similar nos dois compostos. Previamente Gijsman e outros<sup>(21)</sup> através de medidas magnéticas determinaram que tanto o Cloreto como o Brometo possuíam o seu eixo de fácil magnetização ao longo da direção cristalográfica  $c$ . Posteriormente Schelleng e Friedberg<sup>(22)</sup> sugeriram que para o Brometo o eixo fácil deveria estar próximo ao eixo  $c'$  que é perpendicular ao plano  $ab$  e forma um ângulo de  $9,6^\circ$  com o eixo  $c$ . Em 1975 Altman e outros<sup>(16)</sup> através de estudos de difração de nêutrons concluíram que para o Cloreto a direção em que os spins se alinham colinearmente está próxima ao eixo  $c$  e forma um ângulo de aproximadamente  $7^\circ$  com este.

Recentemente, entretanto, Butera e Rutter,<sup>(17)</sup> analisando o comportamento das fronteiras de fase próximas ao ponto bicrítico do  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , concluíram que os seus dados experimentais se ajustam melhor às previsões teóricas para esse tipo de ponto multicrítico quando o campo magnético externo é aplicado ao longo da direção  $c$ . Esta última informação nos leva a concluir que este deveria ser o eixo fácil do Cloreto ao menos para valores do campo aplicado próximos ao campo bicrítico. Vemos, portanto, que não temos um consenso quanto a direção correta do eixo fácil desses compostos. O que sabemos é que ele está próximo ao eixo  $c$  e que no máximo forma um ângulo de  $10^\circ$  com este. Veremos mais adiante que um conhecimento muito preciso do eixo fácil não é relevante para as principais conclusões deste trabalho.

## 2. PREPARAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

As amostras de  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foram obtidas a partir dos compostos puros  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Utilizamos  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de alta pureza obtido comercialmente (Baker Analised Reagent) e  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obtido pela reação de  $\text{MnCO}_3$  (Carlo Erba) com ácido Bromídrico (Baker Analised Reagent). Foram preparadas soluções saturadas a uma mesma temperatura  $T$  para cada um desses compostos e a partir destas foi preparada uma solução de volume  $V_0$  para o sistema misto. Nesta última um volume  $xV_0$  da solução de Cloreto foi adicionada a um volume  $(1-x)V_0$  de solu

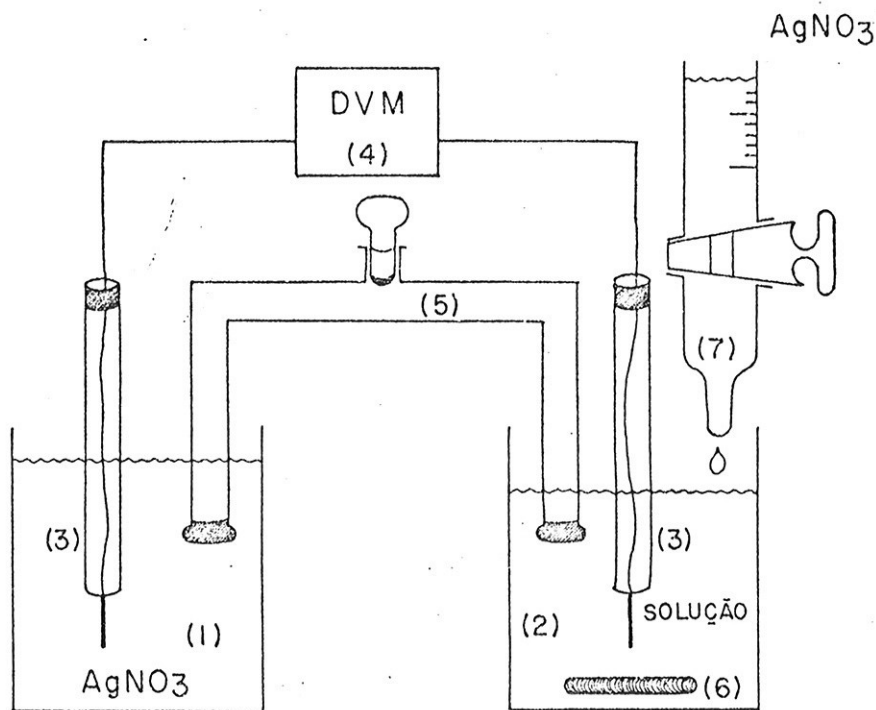
ção de Brometo. Monocristais de  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foram obtidos a partir de seu crescimento nessas soluções mistas, por concentração e posterior resfriamento das mesmas a  $10^\circ\text{C}$ .

Os monocristais obtidos são morfológicamente idênticos aos cristais do Cloreto de Manganês e do Brometo de Manganês. Em vista dessa semelhança admitimos que o  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  também seja estruturalmente isomorfo a esses dois compostos e que seu eixo de fácil magnetização esteja também próximo a direção cristalográfica  $c$ . Esta última hipótese se revelou válida em vista dos resultados experimentais obtidos e que serão descritos no capítulo seguinte.

### 3. ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A proporção de Cloro e Bromo nos cristais mistos  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  não é a mesma que nas soluções utilizadas em seu crescimento. Isto torna necessária a análise química dos mesmos para determinar a proporção correta de Cloro e Bromo que se estabelece no cristal. Com esta finalidade utilizamos o método da titulação potenciométrica<sup>(23)</sup>. O processo consiste em medir a força eletromotriz de uma célula eletroquímica quando um titulador de concentração conhecida é adicionado a solução a ser titulada.

A figura (9) mostra a célula eletroquímica que construímos para a análise das amostras. Esta é constituída por um Bequer (1) contendo uma solução de  $\text{AgNO}_3$  a 0,01 Molar e outro (2) contendo a solução a ser titulada. ( $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  diluído aproximadamente a 0,01 M) Em cada um destes colocamos um eletrodo de platina recoberto por prata pura (3). Estes são ligados a um voltímetro digital (4) com uma resolução de centési



mo de milivolt. O circuito é fechado por uma ponte salina (5) contendo uma solução de  $\text{NaNO}_3$  a 0,1 M. Para uniformizar a reação de titulação é usado um agitador magnético (6). O volume do titulador ( $\text{AgNO}_3$  a 0,05 M) adicionado a solução é controlado por uma bureta (7) cuja graduação permite medir variações de volumes de décimo de mililitro.

O método pode ser aplicado a qualquer reação de titulação desde que possamos dispor de um eletrodo que siga a atividade química de no mínimo uma das substâncias envolvidas. O ponto crucial do método está na determinação do ponto de equivalência da titulação<sup>(23)</sup> aquele em que as quantidades das espécies reagentes se equivalem, e a titulação pode ser considerada encerrada. Este ponto corresponde ao ponto de inflexão da curva de titulação potenciométrica.

Esta curva é construída anotando na abscissa o volume do titulador adicionado à solução e na ordenada a força eletrom

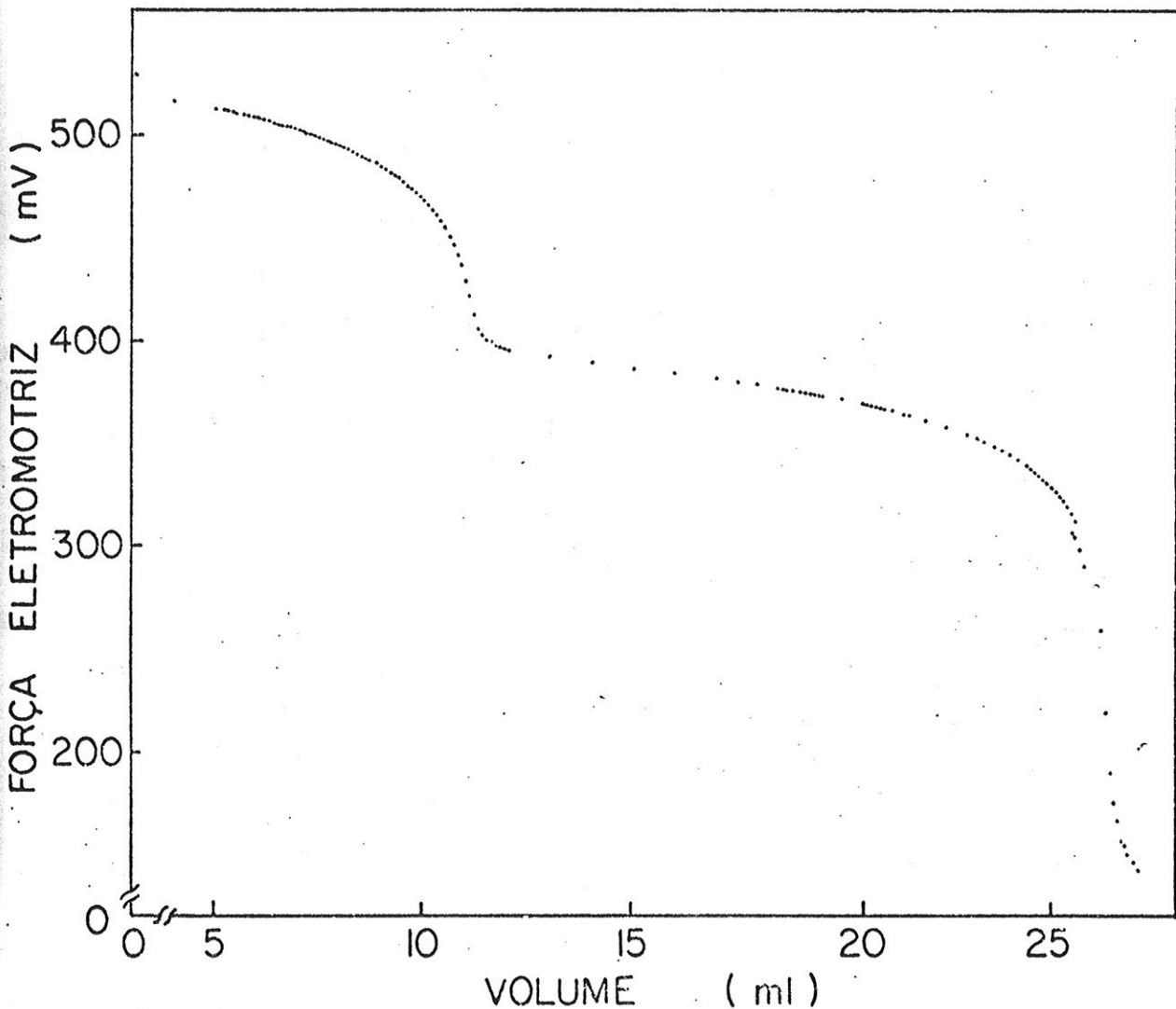


FIGURA 10 - Curva obtida na titulação potenciométrica de um cristal misto  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  crescido em uma solução com  $x = 0,40$  em volume de Cloro. Proporção de Cloro no cristal determinada com os dados da figura  $x = 0,60$ .

triz correspondente da célula eletroquímica. Se tivermos uma mistura de substâncias teremos uma sucessão de pontos de equivalência os quais se ordenam na ordem crescente da eletronegatividade das substâncias que estão sendo tituladas. Uma curva típica é ilustrada na figura (10). Nela a primeira inflexão corresponde ao ponto de equivalência da titulação do Bromo e a segunda ao do Cloro. Como já havíamos adiantado e podemos visualizar pela figura, a determinação do ponto de equivalência é crítica. Para melhor localização do mesmo calcula-se a derivada segunda da curva de titulação potenciométrica.

Para testar o processo foram preparadas várias soluções com quantidades previamente pesadas de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  e  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ , portanto com quantidades conhecidas de Cloro e Bromo. Os resultados mostraram boa reprodutividade apresentando um desvio máximo de 2,2% entre os valores calculados e determinados experimentalmente. Convém ressaltar que o Cloreto e o Brometo são higroscópicos o que ocasiona uma incerteza na pesagem, a qual está incluída no desvio de 2,2%. A figura (11) mostra uma das curvas obtidas no teste do método.

Na tabela I são apresentados os resultados das análises para a determinação da proporção de Cloro nas amostras dos sistemas mistos.

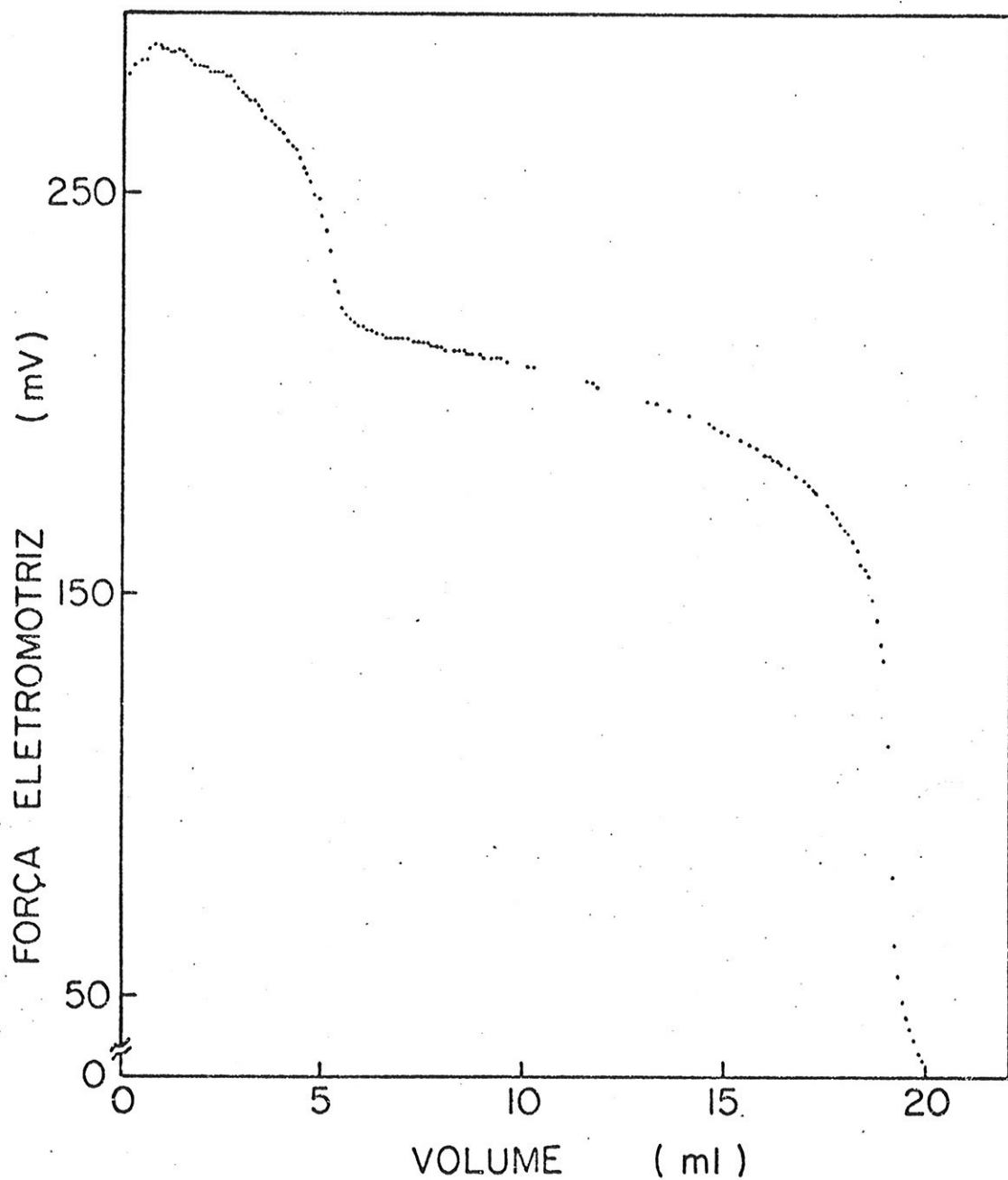


FIGURA 11 - Curva de titulação potenciométrica de uma solução preparada com 0,13669 gr de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  e 0,07656 gr de  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ . Teoricamente a relação entre átomos de Bromo e Cloro é 0,388. Relação determinada com os dados da figura 0,379.



TABELA 1

EM VOLUME		CONCENTRAÇÃO X DE CLORO								
		0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
DETERMINADA POR AMOSTRA	A <sub>1</sub>	0.070	0.158	0.261	0.429	0.576	0.725	0.828	0.896	0.951
	A <sub>2</sub>	—	0.157*	0.261*	—	—	0.723*	—	0.900*	0.953
	B	0.067*	—	—	—	0.601*	0.729	0.825*	0.901	0.954*
	C	—	—	0.246	0.437*	—	—	—	—	—

A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> indicam análises realizadas em frações da mesma amostra

A e B amostras diferentes, porém crescidas na mesma solução.

C amostras crescidas em soluções diferentes.

Os valores com asterisco (\*) correspondem as amostras de cristais utilizadas nas experiências.

A análise dos resultados da tabela acima mostra que a reprodutibilidade é bastante boa. Análises diferentes realizadas em frações da mesma amostra oscilam em menos do que 1%. Amostras diferentes crescidas na mesma solução, ou soluções diferentes apresentam uma variação ligeiramente maior nos resultados.

#### 4. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Neste trabalho estudamos as transições de fase magnéticas nos compostos mistos  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  utilizando como técnica experimental a medida da suscetibilidade magnética diferencial ( $\frac{dM}{dH}$ ). Em geral as transições de fase magnética são detectadas experimentalmente, por anomalias nas funções termodinâmicas (picos, máximos, descontinuidades, etc.). Efetuamos medidas de  $dM/dH$  em função do campo magnético externo  $H$  e a temperatura constante  $T$ . As transições de fase aparecem nestas curvas marcadas por singularidades, e do conjunto destas curvas obtidas a diferentes temperaturas, foi possível obter o diagrama de fase ( $H \times T$ ). Para cada temperatura  $T$  os valores experimentais da suscetibilidade magnética diferencial e do campo magnético externo foram registrados continuamente por um registrador XY, sendo a suscetibilidade no eixo Y e o campo magnético no eixo X.

##### a) O Sistema Criogênico:

O sistema criogênico utilizado para obtenção de baixas temperaturas consiste de tres "dewars" concêntricos sendo que no interior do "dewar" externo esta instalada a bobina supercondutora. Um segundo "dewar", este de temperatura variável, dá acesso a região que corresponde a espaço útil da bobina. Este "dewar" é alimentado com hélio proveniente do banho em que está a bobina através de uma válvula cuja operação é comandada externamente. No interior deste último "dewar" é colocado um terceiro "dewar" ao qual está adaptado o conjunto das bobinas (primário e secundário) necessárias para medir a suscetibilidade

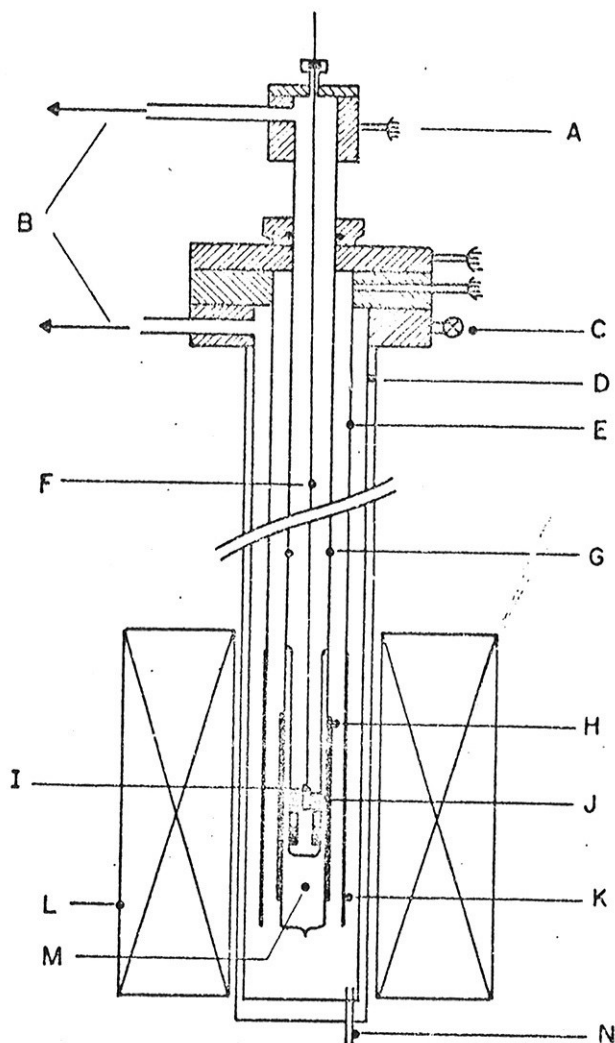


FIGURA 12 - A figura ilustra o sistema criogênico sendo:  
A - terminais elétricos; B - saída para o vácuo; C - válvula de controle da admissão de gás He; D - dewar de inox; E - tubo de sustentação do "coil-foil" ; F - haste de sustentação do porta amostra; G - junção metal vidro; H - primário; I - porta amostra ; J - secundário; K - coil-foil; L - bobina supercondutora; M - dewar de vidro; N - válvula de admissão de He líquido do banho da bobina supercondutora.

magnética. Este dewar é de vidro Pyrex e é semelhante ao descrito por Oliveira e Quadros<sup>(24)</sup> Nele pode ser liquefeito  $\text{He}^4$  ou  $\text{He}^3$  de acordo com a faixa de temperaturas em que se deseja operar. No caso utilizamos  $\text{He}^4$  para operar entre 1,2 e 4,2 K e  $\text{He}^3$  para operar até 0.3 K. Na figura (12) temos uma ilustração deste conjunto de dewars.

b) *Medida da Suscetibilidade:*

A suscetibilidade magnética foi medida pelo método da mútua indutância. Para isto foi utilizada uma ponte de Hartshorn cujos detalhes de construção e operação se encontram descritos no trabalho de Paduan<sup>(25)</sup> O secundário é constituído por duas bobinas enroladas em sentidos opostos numa base de resina epoxy, cada uma com 12 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro interno, e um total de 4500 espiras. Estas bobinas estão montadas na parte interna do dewar de vidro. O primário, foi montado na parte externa deste dewar. Ele, tem 10 cm de comprimento, 1,8 cm de diâmetro interno e um total de 5000 espiras.

No nosso trabalho utilizamos um campo de prova no primário da ordem de 5 Gauss pico a pico numa frequência de 1550 Hz. A escolha desta frequência foi operacional, pois realizamos medidas variando a frequência de oscilação do campo de prova desde 50 Hz. Para todas as frequências os resultados foram consistentes, porém na frequência escolhida a relação sinal-ruído mostrou-se mais favorável. O efeito da frequência nos resultados experimentais será discutido no capítulo IV.

c) *Campo Magnético:*

Para obtenção do campo magnético foi utilizada uma bo

bina supercondutora de Nb Ti. À temperatura do He<sup>4</sup>, o campo criado pela bobina pode atingir até 70 kG com homogeneidade superior a 10<sup>-2</sup>%, em uma esfera de uma polegada de diâmetro. O valor do campo magnético é obtido medindo-se a corrente na bobina. Esta é proporcional ao campo. A razão campo-corrente é dada pelo fabricante.

d) Medida de Temperatura:

A temperatura foi detectada através da medida da resistência de um resistor de carvão Allen-Bradley, montado no corpo do secundário. Este resistor foi calibrado entre 4,2 e 1,2 K contra a pressão de vapor do He<sup>4</sup>, e em toda faixa entre 0.3 e 4.2 K contra a suscetibilidade magnética dos sais paramagnéticos: Nitrato de Cerio Magnésio e Sulfato de Manganês e Amonia. A relação entre a suscetibilidade e a temperatura magnética foi determinada pela lei de Curie-Weiss.

Com todos os valores de temperatura e correspondente resistência foi construída uma curva de calibração ajustada segundo a lei empírica.

$$\ln R + \frac{K}{\ln R} = A + \frac{B}{T}$$

O ajuste das constantes foi feito por intervalo de temperatura, e são apresentados na tabela II

TABELA II

INTERVALO DE TEMPERATURA (K)	A	B	K	DESVIO MÁXIMO $\Delta T(K)$
2,7 a 1,5	2,351	1,008	1,538	0,02
1,5 a 0,9	2,824	0,860	2,444	0,002
0,9 a 0,3	4,198	0,612	5,714	0,02

## e) O Porta Amostra

O porta amostra é uma pequena cápsula cilíndrica, de 5,5 mm de diâmetro externo e 15 mm de comprimento, feita com a mesma resina epoxy do carretel do secundário. Com a amostra convenientemente montada em seu interior a cápsula é fixada a extremidade de uma haste. A haste pode ser movida verticalmente através de uma flange que a sustenta na parte superior do criostato, permitindo o deslocamento da amostra no espaço experimental. Esta liberdade de movimento é importante na centralização da amostra no interior do secundário, a qual é determinada maximizando a resposta da ponte, e também permite a retirada da amostra da região do secundário de modo que possa ser efetuada uma determinação do zero da ponte.

## f) Orientação da Amostra

Em vista do isomorfismo entre o cristal misto e os cris

tais de Cloreto e Brometo puros e pelo fato destes últimos terem aproximadamente o mesmo eixo de fácil magnetização, supusemos que o eixo de fácil magnetização do cristal misto também, esteja próximo ao eixo  $c$ . A identificação dessa direção pode ser feita visualmente tomando por base as informações morfológicas para o Cloreto e Brometo fornecidas por Groth<sup>(14)</sup> Os cristais foram orientados com o eixo  $c$  paralelo ao campo de prova e ao campo magnético externo produzido pela bobina supercondutora. Os efeitos nos resultados experimentais de um possível desalinhamento, entre o eixo fácil e o campo magnético externo, será discutido no Capítulo IV.

#### *g) Incertezas na Determinação dos Campos Críticos*

A determinação experimental dos campos críticos  $H_c(T)$  e da sua extrapolação para  $T \rightarrow 0$  possui uma incerteza que se origina; (1) da determinação dos campos críticos nas curvas experimentais  $dM/dH$  vs.  $H$ ; (2) do desconhecimento do valor preciso do fator de desmagnetização das amostras; (3) do processo de extrapolação para  $T \rightarrow 0$ . Estimamos que o erro na determinação dos campos críticos a partir das curvas experimentais é de  $\pm 50$  G. A correção de desmagnetização pode ser estimada a partir dos dados de suscetibilidade a campo nulo para os sais puros e de uma avaliação aproximada das dimensões típicas da amostra, assim, estimamos que a correção devida ao campo de desmagnetização seja da ordem de 1 a 2% do campo aplicado. Entretanto é o processo de extrapolação que envolve a maior incerteza, uma vez que os dados experimentais se estendem até 0,3 K e há necessidade da sua extrapolação para  $T \rightarrow 0$ . Estimamos em média que essa incerteza é de 300 G. Os dados experimentais apresentados neste trabalho não estão corrigidos pelo campo de desmagnetização e os campos indi-

dicados se referem a campos aplicados. Uma quarta possível fonte de incerteza é um possível desalinhamento das amostras da direção fácil, este ponto será abordado no Capítulo IV.



### CAPÍTULO III

#### 1. CURVAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os dados experimentais obtidos para o sistema misto  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$ , considerando diversos valores da concentração  $x$ . A técnica experimental utilizada foi a medida da suscetibilidade magnética diferencial  $(\frac{dM}{dH})$  em função do campo magnético externo e a uma temperatura constante. Estas medidas foram feitas em monocristais com o campo externo e de modulação orientados paralelamente ao eixo cristalográfico  $c$ .

Na figura 13 apresentamos, curvas típicas da suscetibilidade magnética diferencial em função do campo magnético externo, em diferentes temperaturas, para uma amostra com concentração  $x = 0,60$ . As características globais das curvas obtidas para outros valores da concentração  $x$  são semelhantes. A descrição feita abaixo dessas características se aplica assim a todas as concentrações estudadas, exceto quando for especificamente mencionado.

A curva 1, da figura 13, corresponde a uma temperatura  $T = 1.75$  K muito próxima, porém acima de  $T_N$ . O ligeiro máximo observado entorno de 4 kG é devido a efeitos de correlação de curto alcance na fase paramagnética. Este aspecto foi discutido por C.C. Becerra em sua tese de doutoramento<sup>(8)</sup> e não é relevante para este trabalho. Reduzindo a temperatura, esse máximo arredondado se acentua conforme mostra a figura 14. Entretanto, para  $T < T_N$  a transição entre a fase antiferromagnética e a fase paramagnética começa a se evidenciar nas curvas  $(\frac{dM}{dH})$  vs.  $H$ . Inicialmente ela se manifesta como uma ligeira mudança de curva-

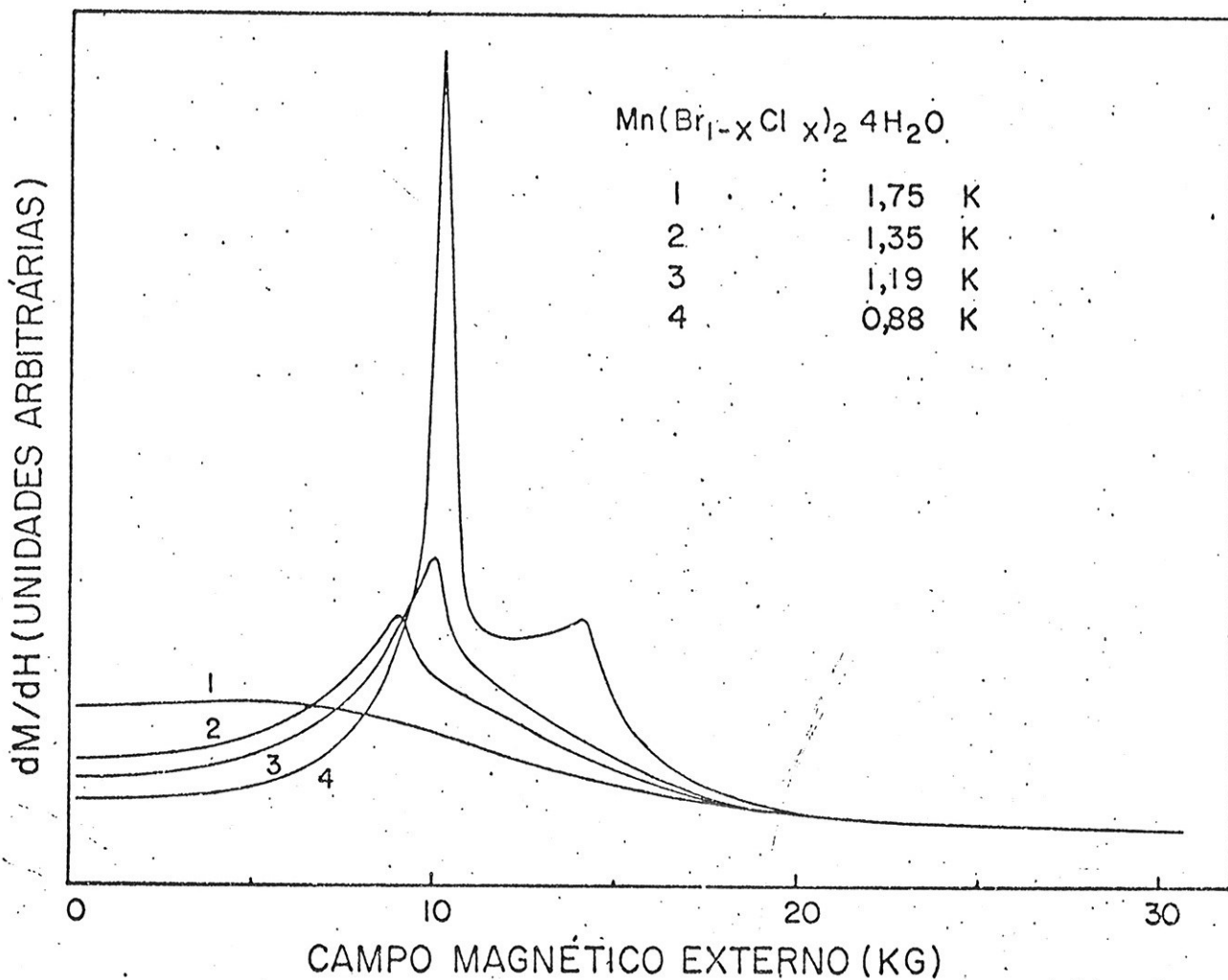


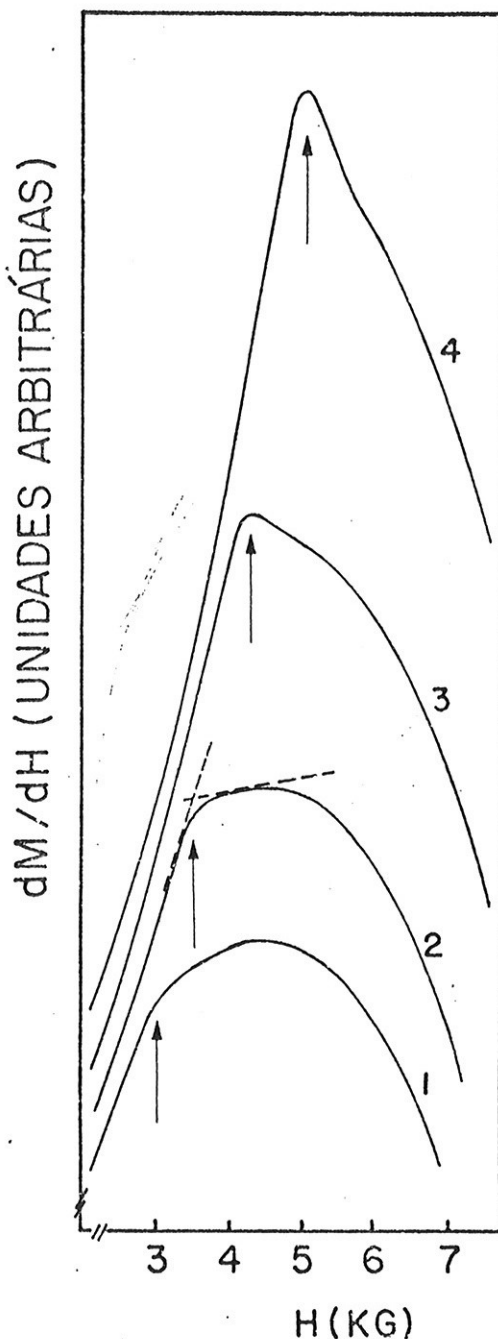
FIGURA 13 - Curvas típicas da suscetibilidade magnética diferencial em função do campo magnético externo, em diferentes temperaturas, para uma amostra com concentração  $x = 0,60$ .

tura nas curvas a qual vai se transformando num pico bem definido (isto é mostrado na figura 14 onde a transição está indicada por uma seta). Este pico aumenta de intensidade e se desloca para maiores valores de campo a medida que a temperatura decresce. Isso é ilustrado na figura 14 e pelas curvas 2 e 3 da figura 13, estas duas últimas correspondendo respectivamente as temperaturas  $T = 1,35$  e  $T = 1,19$  K. Simultaneamente com o decréscimo da tem

peratura há uma redução da suscetibilidade a campo zero. Este fato demonstra que realmente neste sistema o eixo da fácil magnetização coincide ou é muito próximo da direção cristalográfica  $c$  conforme antecipado no capítulo anterior.

FIGURA 14 -

Curvas  $dM/dH$  vs.  $H$  para uma amostra com concentração  $x = 0,72$  e correspondentes as temperaturas : (1) 1,70 K; (2) 1,68 K; (3) 1,66 K; (4) 1,62 K. As setas indicam a transição entre a fase antiferromagnética e a fase paramagnética.



A curva 4, da figura 13, corresponde a temperatura de 0,8 K, e apresenta duas anomalias. Um pico agudo bastante acentuado e um segundo pico este mais suave e que ocorre a um campo mais alto. A medida que a temperatura decresce a separação entre esses dois picos aumenta sendo que a posição do primeiro se mostra mui

pouco  
to (sensível a temperatura. O valor da suscetibilidade na região entre os dois picos se mostra praticamente independente do campo e da temperatura. Esse comportamento é exatamente o esperado para a fase "spin-flop" onde a suscetibilidade deve se comportar como a suscetibilidade perpendicular de um antiferromagneto. O primeiro pico corresponde portanto a transição de primeira ordem entre as fases antiferromagnéticas e "spin-flop", onde ocorre um salto na magnetização e, portanto, um pico muito acentuado em sua derivada que é a que medimos experimentalmente. O segundo pico corresponde a uma anomalia do tipo lambda e marca a transição de segunda ordem entre as fases "spin-flop" e paramagnética. O aparecimento da fase "spin-flop" reforça ainda o fato que o eixo cristalográfico  $c$  do cristal misto é o de fácil magnetização

Nas figuras 15 e 16 apresentamos curvas experimentais das medidas da suscetibilidade magnética diferencial em função do campo magnético externo para o cloreto e o brometo puros e para o sistema misto no caso em que  $x = 0,60$ . A temperatura em que cada uma das curvas foi obtida é aproximadamente igual. Estas figuras evidenciam que cada um dos sistemas (cloreto, brometo e cristal misto) possuem características próprias. Observemos inicialmente que nas figuras os picos do sistema misto ocupam posições intermediárias entre os picos correspondentes dos sistemas puros. Outra evidência importante é a largura dos picos que nos três sistemas é aproximadamente igual. Caso o sistema misto fosse constituído por domínios, ("clusters") de Cloreto e de Brometo, teríamos possivelmente um alargamento acentuado dos picos correspondentes as transições. Portanto o fato das transições se apresentarem com picos "estritos", poderia ser interpretado como consequência de um alto grau de homogeneidade no sistema misto (uma distribuição aleatória dos íons de Cloro e Bromo).

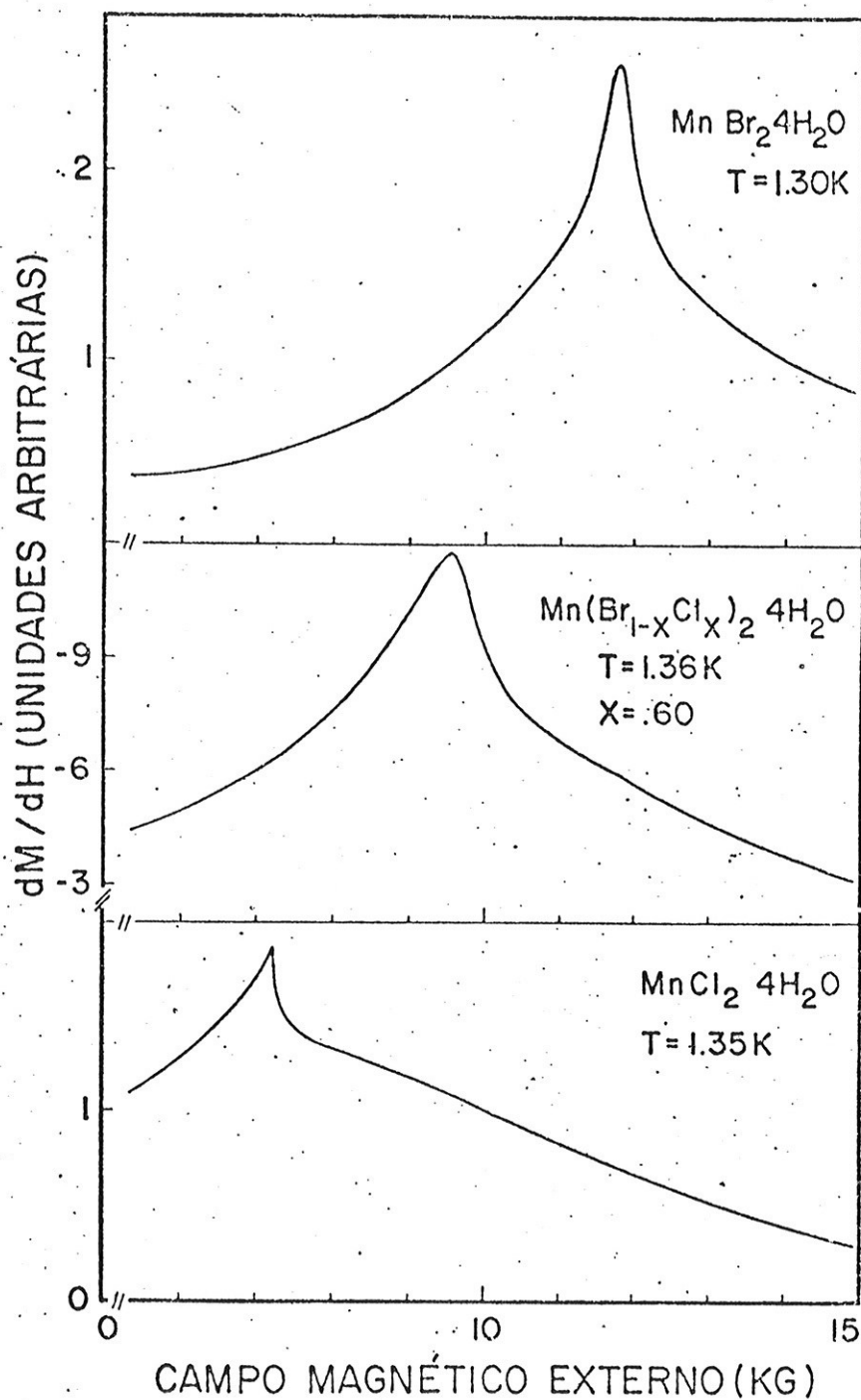


FIGURA 15 - Curvas  $\frac{dM}{dH}$  vs.  $H$  para o Cloreto puro, Brometo pu  
 ro, e uma amostra com  $x = 0,60$ . As curvas foram ob  
 tidas aproximadamente a mesma temperatura e exibem  
 o pico correspondente a transição entre as fases an  
 tiferromagnética e paramagnética.

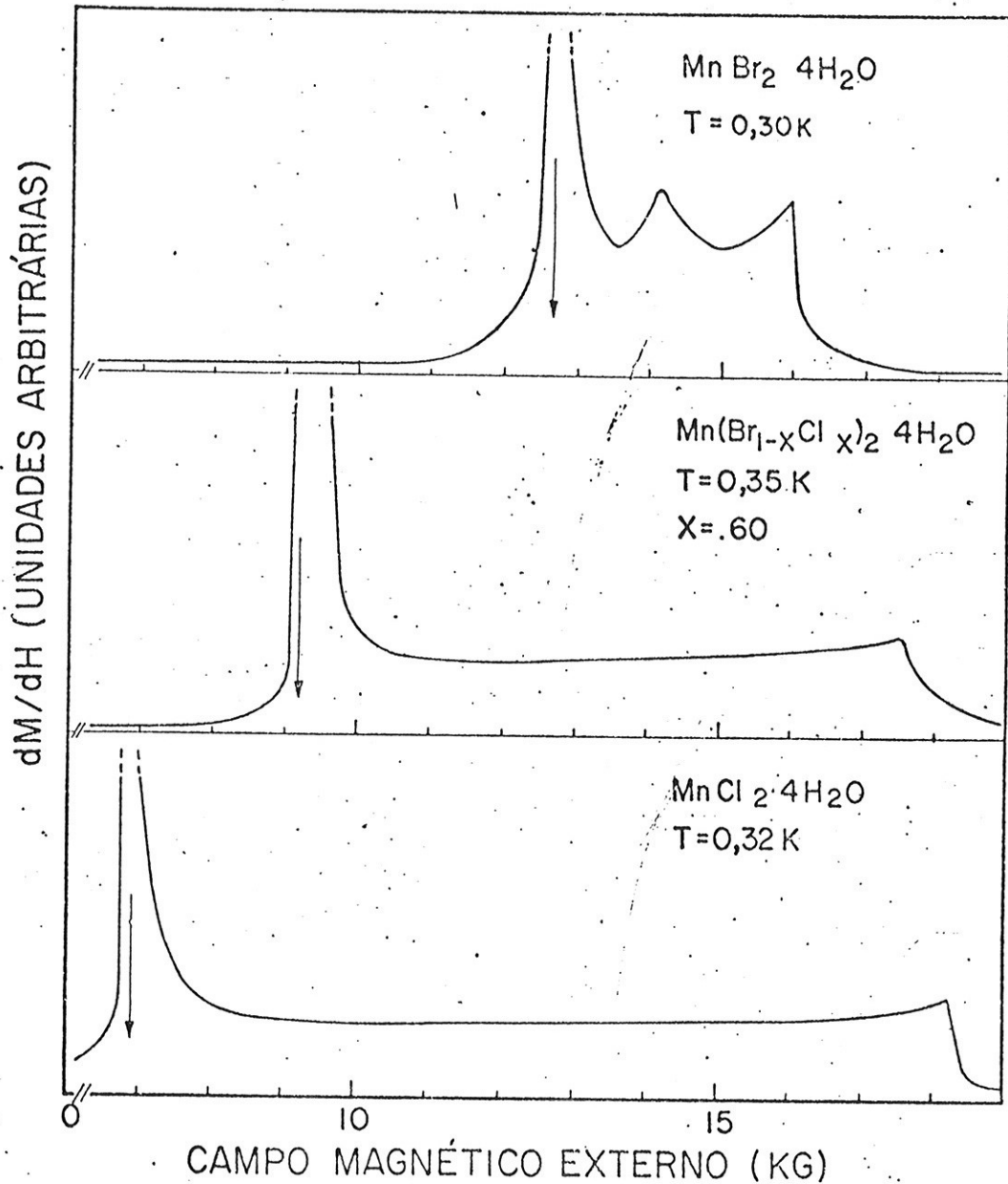


FIGURA 16 - Curvas  $\frac{dM}{dH}$  vs.  $H$  para o Cloreto puro, Brometo puro, e uma amostra com  $x = 0,60$ . Todas as curvas foram obtidas a uma temperatura entorno de 0,30 K.

Na figura 16 está particularmente evidenciado o fato de estarmos diante de um sistema novo. Nela o primeiro pico do sistema misto correspondente a transição entre as fases AF e SF aparece entorno de 9 kG, e, analisando a curva experimental do Brometo verificamos que para este valor do campo a suscetibilidade

dé é praticamente nula, ao passo que o Cloreto, para este valor do campo, está definitivamente na fase "spin-flop". Portanto, o pico do sistema misto não tem relação aparente com os picos correspondentes dos sistemas puros Cloreto e Brometo. A mesma observação pode ser aplicada ao segundo pico da curva experimental do sistema misto, que marca a transição de segunda ordem entre as fases "spin-flop" e paramagnética.

Uma observação a ser feita é que as curvas experimentais ( $\frac{dM}{dH}$ ) vs. H correspondentes a todas as amostras apresentam, a temperatura abaixo de  $T_b$  (temperatura correspondente ao ponto bicrítico), picos da transição antiferromagnética "spin-flop" cuja largura varia entre 0,5 a 1,0 kG. Somente a amostra com  $x = 0,26$  apresentou um pico cuja largura é superior a 2 kG. Inicialmente atribuímos o fato a um problema de alinhamento da amostra. Porém, medidas em outros cristais do sistema misto com mesma concentração de Cloro mostraram a mesma característica. Não nos ativemos a esse problema porque o objetivo deste trabalho é a determinação das fronteiras da fase. Acreditamos entretanto que seria interessante no futuro uma investigação mais detalhada deste ponto.

## 2. DIAGRAMAS DE FASE

Os picos que aparecem nas curvas experimentais ( $\frac{dM}{dH}$ ) vs. H evidenciam as transições de fase e permitem determinar os campos críticos H que correspondem as mesmas. Para cada valor de x, do sistema misto  $Mn(Br_{1-x}Cl)_2 \cdot 4H_2O$ , foram traçadas uma média de 40 curvas experimentais ( $\frac{dM}{dH}$ ) vs. H, cada uma correspondendo a um valor bem determinado da temperatura T. O critério

utilizado na determinação dos campos críticos a partir das curvas experimentais foi o seguinte:

- i) quando a transição na curva se apresenta como pico bem definido, tomamos o valor do campo no pico como sendo o campo de transição;
- ii) quando a transição na curva se apresenta como um "joelho" ou como uma mudança de curvatura, tomamos o campo correspondente a intersecção das tangentes de um lado e de outro dessa anomalia. (Isto é ilustrado pelas tangentes tracejadas na curva 2 da figura (14)).

Com os campos críticos  $H$ , obtidos das curvas experimentais, e as respectivas temperaturas  $T$  foram construídos os diagramas de fase no plano  $H \times T$  que são apresentados nas figuras 17 e do Apêndice II. Na figura 17 procuramos mostrar um aspecto global do comportamento desses diagramas de fase construídos com esses dados. Os diagramas estão dispostos segundo a direção  $X$ . A distância da origem ao longo de  $X$  é proporcional à concentração de Bromo no Sistema Misto, Na figura 17  $X = 1-x$  onde  $x$  é a concentração de Cloro. Observamos nesta figura que a medida que cresce a concentração de bromo diminui a área correspondente a fase "spin-flop" nos diversos diagramas de fase. Este comportamento relacionado ao que foi discutido no Capítulo inicial e ao que foi mostrado na figura 6 sugere a importância da presença do bromo na anisotropia do sistema.

Queremos salientar que nas curvas experimentais  $\frac{dM}{dH}$  vs.  $H$  da amostra de  $X = 0,07$  foi observado no pico correspondente a transição antiferromagnética "spin-flop", e a temperaturas inferiores a  $0,47$  K, uma protuberância conforme é ilustrado pela figura 18. Esta anomalia, situada logo após o extremo do pico, se acentua com a redução da temperatura e está muito provavel



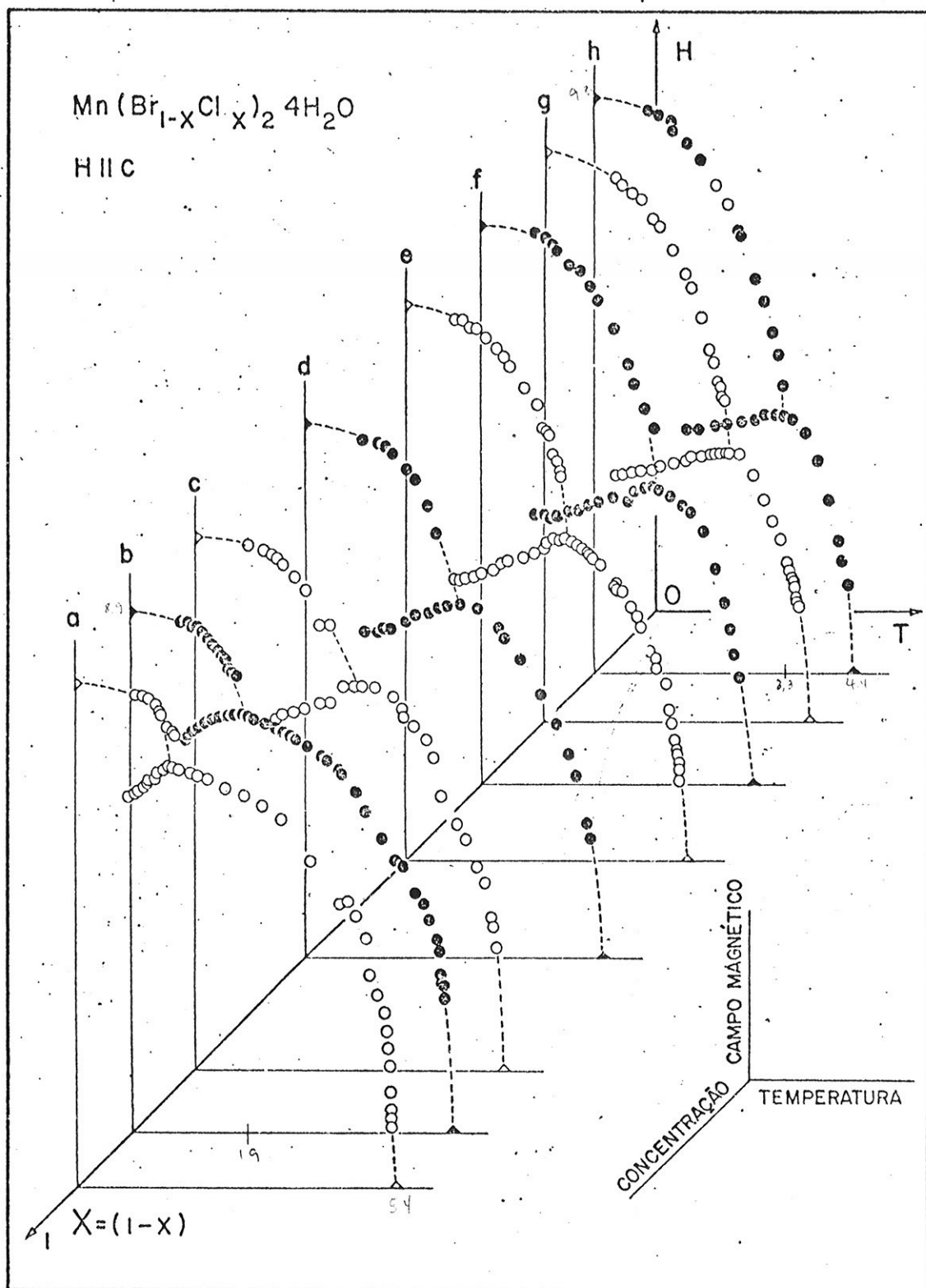


FIGURA 17 - Aspecto global do comportamento dos diagrams de fase. Os diagrams estão dispostos na direção X. A distância da origem ao longo de X é proporcional a concentração de Bromo no Sistema Misto.  $X = 1-x$  onde  $x$  é a concentração de Cloro.

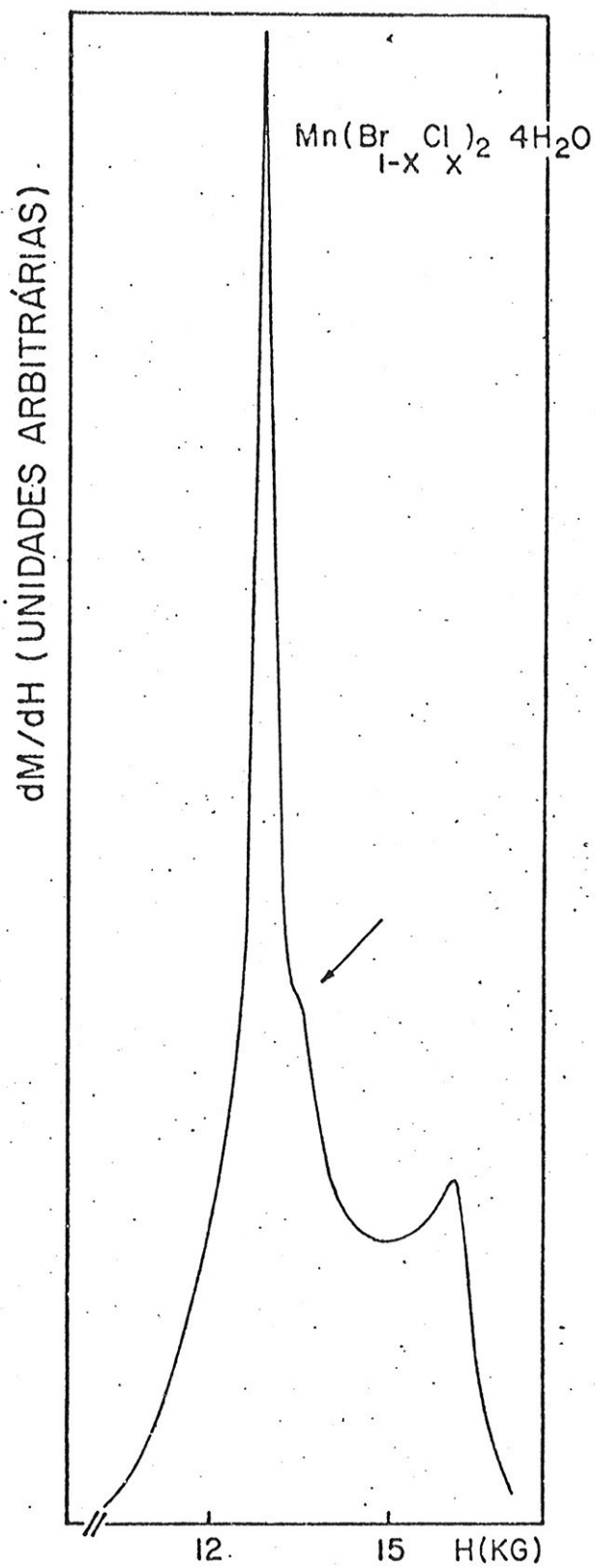


FIGURA 18 - A anomalia indicada pela seta deve provavelmente estar relacionada com o pico intermediário observado no  $MnBr_2 4H_2O$  ilustrado na figura (16).

mente relacionada ao pico intermediário observado no  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (vide figura 16). No entanto estas singularidades não estão representadas nos diagramas de fase das figuras 17 e do Apêndice II.

### 3. TEMPERATURA DE NÉEL

A temperatura de Néel é determinada experimentalmente pela extrapolação da fronteira entre as fases antiferromagnética e paramagnética, para o campo  $H$  tendendo a zero.

Na figura 19 as temperaturas de transição  $T_C(x)$ , entre as fases antiferromagnética e paramagnética observadas experimentalmente a temperaturas próximas a  $T_N(x)$ , foram representadas graficamente em função de  $H^2$ . Notemos que para cada valor de

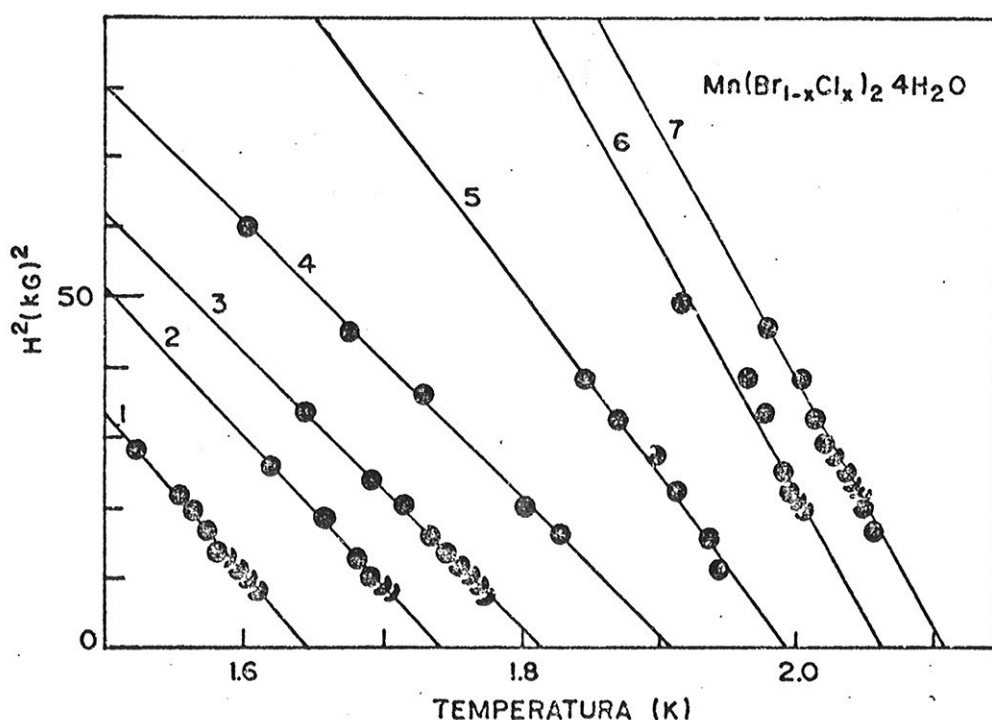


FIGURA 19 - Fronteira de fase AF-P próximo a  $T_N$  dos sistemas mistos  $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com concentrações: 1)  $x=0,95$ ; 2)  $x=0,72$ ; 3)  $x=0,60$ ; 4)  $x=0,44$ ; 5)  $x=0,26$ ; 6)  $x=0,16$ ; 7)  $x=0,07$ . As retas indicam o ajuste de mínimos quadrados

x uma dependência quadrática da fronteira com o campo é evidente.

Este comportamento da fronteira antiferromagnética-paramagnética com o campo magnético é previsto na Aproximação do Campo Molecular<sup>(27)</sup> e este fato foi utilizado na extrapolação das curvas para  $H=0$  e na conseqüente determinação de  $T_N(x)$ . As retas na figura representam o ajuste de mínimos quadrados para cada valor de  $x$ . Os valores de  $T_N(x)$  obtidos estão relacionados na Tabela II.e na figura 20.

TABELA II

X	0,07	0,16	0,26	0,44	0,60	0,72	0,82	0,90	0,95
$T_N(x)$	2,10	2,06	1,99	1,91	1,81	1,74	1,73	1,68	1,65

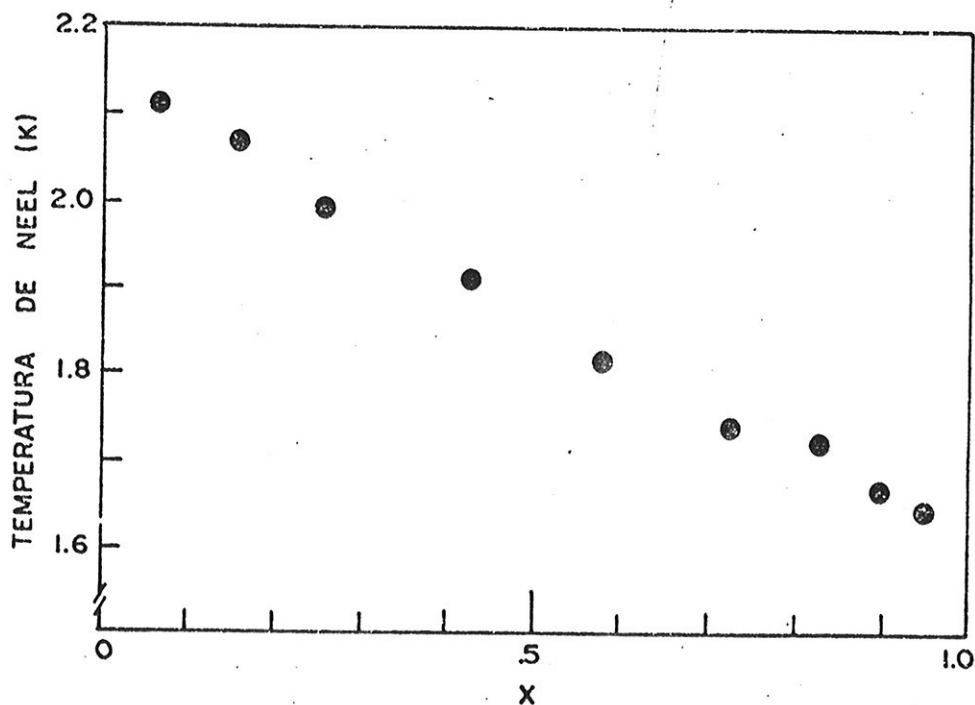


FIGURA 20 - Temperatura de Néel dos sistemas mistos em função da concentração x de Cloro.

4. DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE TRANSIÇÃO SF-P PARA  $T \rightarrow 0$ 

Na figura 21 estão representados, para cada valor de  $x$ , os pontos experimentais obtidos para a fronteira  $H_{SF-P}(T)$  entre as fases "spin-flop" e paramagnética. A dependência com a temperatura desta fronteira de fase para o  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  foi discutida por Rives e outros.<sup>(26)</sup> Estes autores mostraram que neste composto  $H_{SF-P}(T)$  é proporcional a  $T^{5/2}$ . Adotamos essa dependência como um critério para uniformizar o tratamento dos dados, salientamos entretanto que essa dependência deve ser encarada apenas como um critério adotado para todos os compostos.

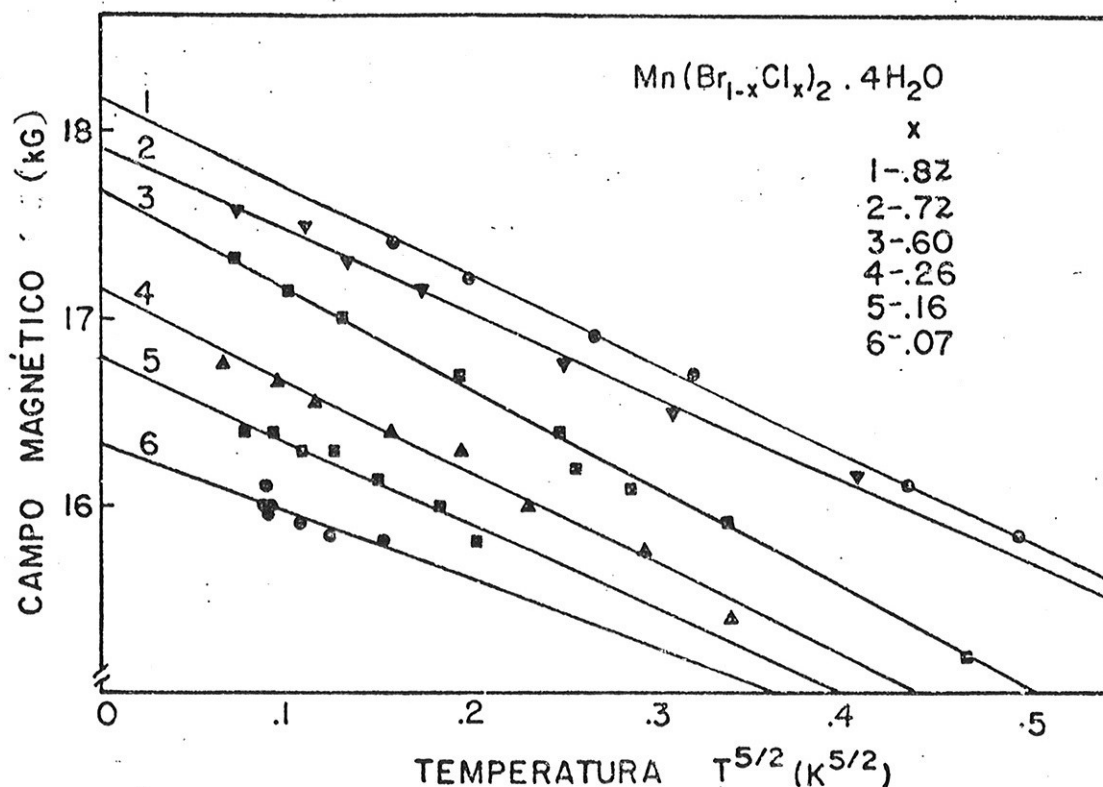


FIGURA 21 - Representação dos pontos experimentais obtidos para a fronteira entre as fases spin-flop e paramagnética. As retas representam um ajuste de mínimos quadrados assumindo uma dependência do campo crítico com  $T^{5/2}$ . As concentrações de Cloro das amostras estão indicadas na figura.

Para melhor clareza, na figura 21, foram considerados os pontos experimentais correspondentes apenas a alguns valores de  $x$ . E para cada valor de  $x$  além do critério fixado acima foram considerados os pontos experimentais correspondentes as temperaturas  $T \lesssim 0,7 T_b$ , onde  $T_b$  é a temperatura correspondente ao ponto bicrítico. Esta é a faixa de temperaturas abaixo da qual Rives<sup>(26)</sup> observou esse comportamento para o  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ . As retas na figura representam ajuste de mínimos quadrados para cada valor de  $x$ , e sua extrapolação para  $T=0$  permite a determinação dos campos críticos correspondentes as transições entre as fases "spin-flop" e paramagnética. Os valores de  $H_{SF-P}^{(0)}$  obtidos para os diversos valores de  $x$  estão relacionados na Tabela III.

TABELA III

X	0,07	0,16	0,26	0,44	0,60	0,72	0,82	0,90	0,95
$H_{SF-P}^{(0)}$ (kG)	16,3	16,8	17,1	17,2	17,7	18,0	18,3	18,5	18,6

##### 5. DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE TRANSIÇÃO AF-SF A $T=0$

Rives<sup>(26)</sup> em seu trabalho para o  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  analisou o comportamento da fronteira antiferromagnética-spin-flop, usando os resultados da teoria de onda de "spin"<sup>(29-30)</sup> porém para que esta análise fosse válida seria necessário que os campos de estabilidade dinâmica e termodinâmica coincidissem a  $T=0$  e ainda tivessem a mesma dependência com a temperatura, isto porque o modelo de ondas de "spin" só permite determinar campos de esta

bilidade dinâmica e os dados experimentais a que temos acesso estão relacionados aos campos de estabilidade termodinâmica. Assim sendo procuramos ajustar os pontos experimentais da fronteira considerando dependências do campo com a temperatura do tipo  $T$ ,  $T^2$  e  $T^{3/2}$ . Como nenhum dos casos se mostrou particularmente favorável e considerando que o objetivo principal do trabalho é o estudo do comportamento global dos diagramas da fase com a anisotropia do sistema, adotamos um critério o qual tem apenas o intuito de uniformizar o tratamento de dados. Assim sendo adotamos como campo crítico correspondente a transição entre as fases antiferromagnética e "spin-flop", a temperatura  $T=0$ , a média dos campos obtidos pela extrapolação da fronteira considerando as dependências  $T$ ,  $T^2$  e  $T^{3/2}$ .

A tabela IV mostra os valores de  $H_{AF-SF}(0)$  correspondentes aos vários valores de  $x$  com os respectivos desvios, os quais englobam a dispersão do campo devido aos vários critérios de extrapolação adotados.

TABELA IV

$x$	0,07	0,16	0,26	0,44	0,60	0,72	0,82	0,90	0,95
$H_{AF-SF}(0)$	$11,6 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,4$	$10,7 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$

Na figura 22 estão representados os pontos experimentais obtidos para a fronteira de fase AF-SF. As retas indicam o ajuste de mínimos quadrados assumindo uma dependência linear do campo crítico com a temperatura.

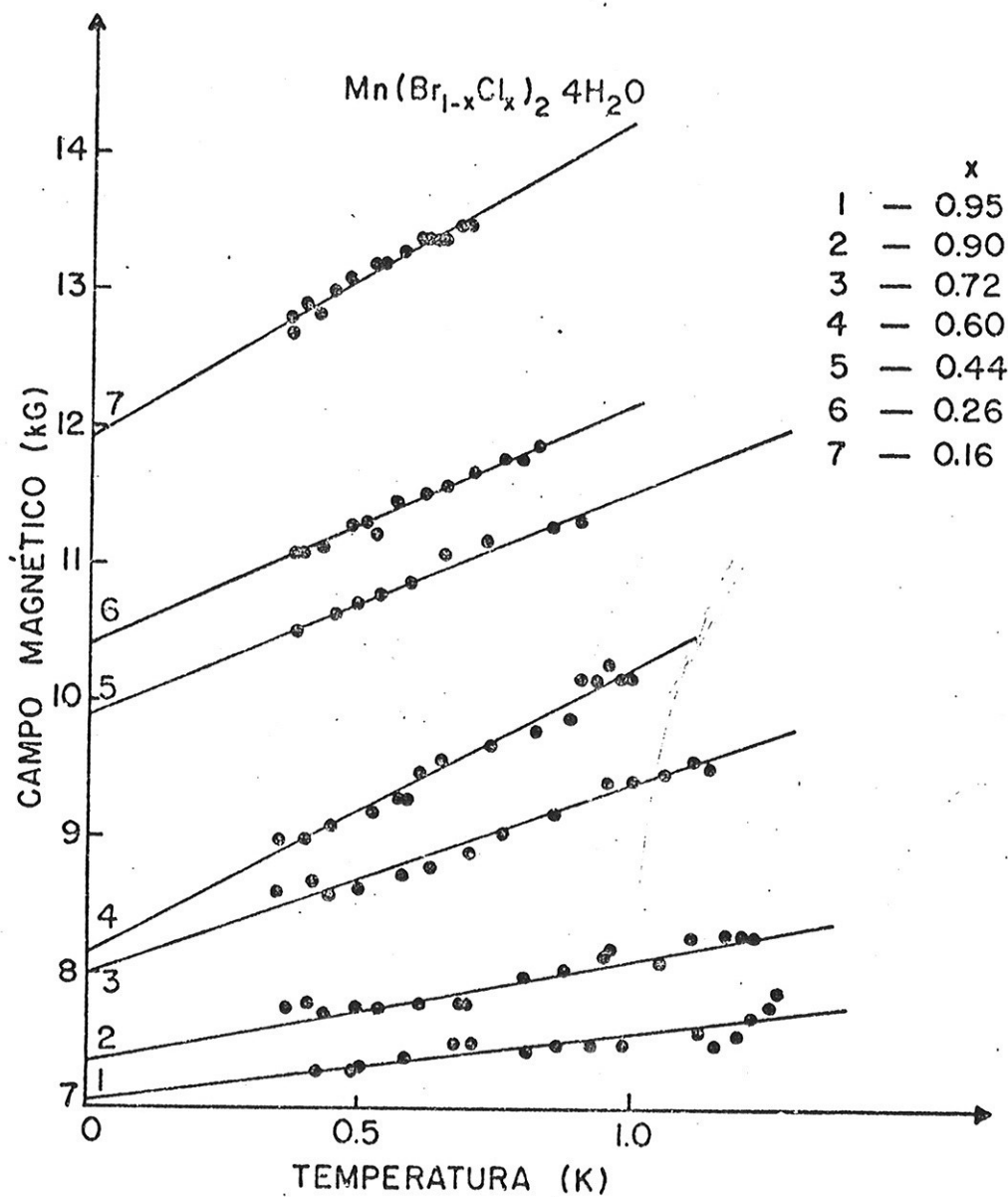


FIGURA 22 - Pontos experimentais obtidos para a fronteira de fase AF-SF. As retas indicam o ajuste de mínimos quadrados assumindo uma dependência linear do campo crítico com a temperatura.



## CAPÍTULO IV

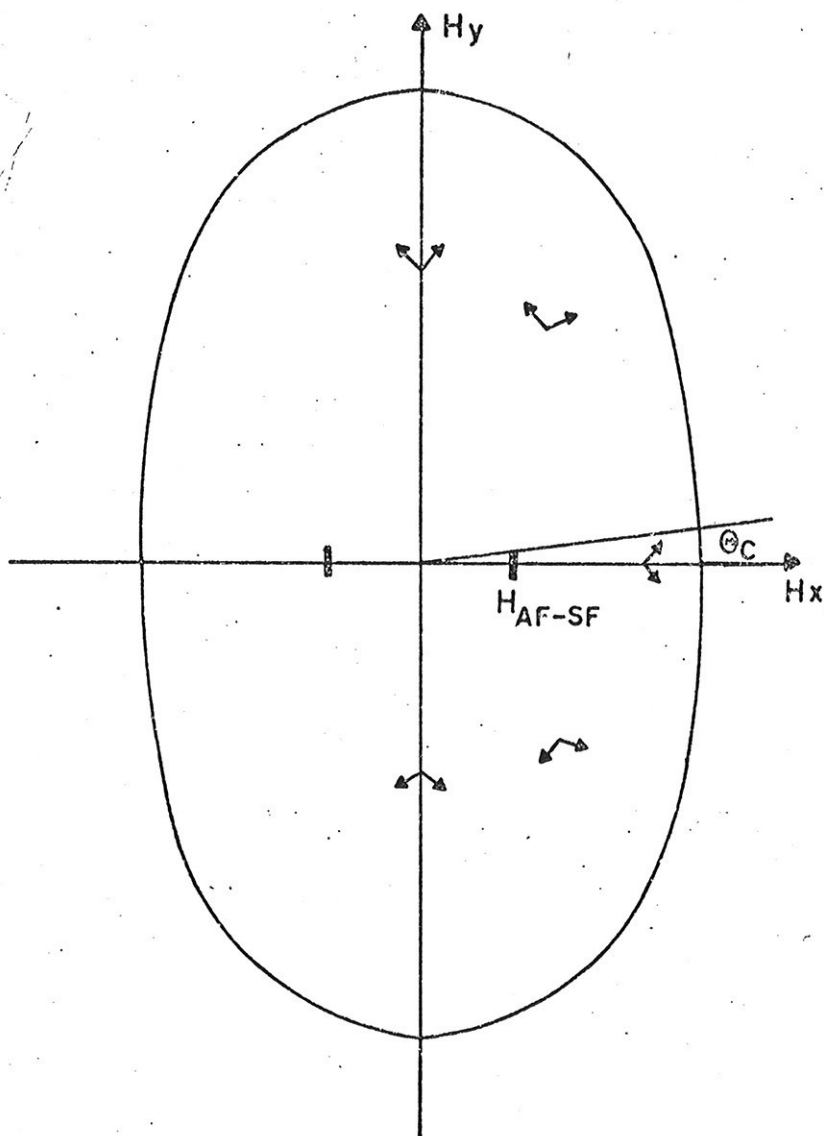
Neste capítulo faremos a discussão dos dados experimentais obtidos para as fronteiras de fase das amostras com diversas concentrações  $x$  de Cloro. Entretanto antes de iniciarmos essa discussão vamos examinar qual seria a influência de uma eventual desorientação das amostras em relação ao eixo fácil, pois conforme vimos no Capítulo II não há um consenso quanto a determinação precisa desse eixo. Também examinaremos a influência da frequência do campo de modulação nessas fronteiras.

### 1. POSSÍVEL INFLUÊNCIA DA DESORIENTAÇÃO DA AMOSTRA NAS FRONTEIRAS DE FASE

Chepurnykh<sup>(34)</sup> e Rohrer e Thomas<sup>(35)</sup> mostraram que se o ângulo formado entre a direção do campo magnético externo e o eixo de fácil magnetização ultrapassar um determinado valor crítico a transição de primeira ordem entre as fases antiferromagnética e spin-flop deixa de ser observada. Este fato é ilustrado pela figura 23 a qual mostra os campos críticos no plano  $(H_x, H_y)$  a  $T=0$ .  $H_x$  é a componente do campo na direção de fácil magnetização, a curva externa corresponde a transição de segunda ordem para a fase paramagnética e os dois segmentos paralelos a direção  $H_y$  correspondem a transição de primeira ordem para a fase spin-flop. Para o campo magnético externo  $H = (H_x, H_y, 0)$  formando um pequeno ângulo  $\theta$  em relação ao eixo de fácil magnetização ( $\theta < \theta_c$ ) observa-se uma transição de primeira ordem para a fase spin-flop e uma transição de segunda ordem para a fase pa

FIGURA 23 -

Campos críticos no plano  $(H_x, H_y)$  a  $T=0$ .  $x$  é a direção de fácil magnetização, a curva externa corresponde a transição de segunda ordem para a fase paramagnética e os dois segmentos paralelos a  $H_y$  correspondem a transição de primeira ordem para a fase spin-flop.  $\theta_c$  é o ângulo crítico.



ramagnética. Quando o ângulo  $\theta$  é maior porém próximo a  $\theta_c$  as magnetizações das subredes giram continuamente da configuração antiferromagnética para a configuração spin-flop. Entretanto essa mudança ocorre com a suficiente rapidez para induzir uma substancial variação na magnetização em um pequeno intervalo de campo. Isso origina o aparecimento de um máximo acentuado nas curvas  $\frac{dM}{dH}$  vs.  $H$ , persistindo portanto um pico na região de campo onde para  $\theta < \theta_c$  ocorre o pico correspondente a transição de primeira ordem entre as fases AF e SF. Isto foi observado por Becer

ra<sup>(8)</sup> no  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Esta pseudo transição observada para  $\theta \gtrsim \theta_c$  não é a primeira vista facilmente distinguível de uma transição de primeira ordem. Assim, caso a amostra esteja fora do ângulo crítico  $\theta_c$  o pico correspondente a pseudo transição poderá ser utilizado para a determinação da fronteira da fase spin-flop com uma pequena margem de erro.

Na aproximação do campo molecular e a  $T=0$  o ângulo crítico é dado por<sup>(35)</sup>

$$\text{tg } \theta_c (T=0) \cong \frac{D_x - D_y}{2J_x - (D_x - D_y)} \quad (11)$$

onde  $J_x$ ,  $D_x$  e  $D_y$  são os parâmetros fenomenológicos definidos no Capítulo I e Apêndice I.

O ângulo crítico  $\theta_c$  varia com a temperatura sendo máximo para  $T=0$  e vai diminuindo com o aumento de  $T$  se anulando a temperatura  $T_b$ , a qual corresponde ao ponto bicrítico.

Portanto, se eventualmente cometessemos um erro de  $10^\circ$  ao orientar a amostra, vimos que a pseudo transição que seria observada nos permitiria determinar ainda a posição<sup>em</sup> que a fronteira spin-flop estaria caso a amostra estivesse perfeitamente alinhada. Quanto a posição correta da fronteira spin-flop-paramagnética, a figura (23) mostra que o campo crítico correspondente a essa transição tem uma dependência inicialmente lenta com o ângulo  $\theta$ , portanto o erro cometido deve ser pequeno.

O ângulo crítico  $\theta_c$  pode ser estimado para o Cloreto e Brometo puros usando a relação (11) e os valores numéricos  $J_x(\text{Cl}) = 7,9 \times 10^{-17}$  erg  $J_x(\text{Br}) = 9,3 \times 10^{-17}$  erg  $D_x(\text{Cl}) - D_y(\text{Cl}) = 1,99 \times 10^{-17}$  erg  $D_x(\text{Br}) - D_y(\text{Br}) = 6,5 \times 10^{-17}$  erg os quais serão calculados adiante. Com estes valores temos  $\theta_c(\text{Cl}) \cong 8^\circ$  e  $\theta_c(\text{Br}) \cong 20^\circ$ .

## 2. INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DO CAMPO DE MODULAÇÃO NOS CAMPOS DE TRANSIÇÃO

A suscetibilidade medida pelo método da mútua indutância não é necessariamente a suscetibilidade isotérmica  $\chi_T = \left(\frac{dM}{dH}\right)_T$ . Para que esta seja medida o período do campo de modulação deve ser muito maior do que o tempo de relaxação da amostra, ou seja muito maior que o tempo envolvido na transferência de energia do sistema de spins para a rede e desta para o meio externo (banho de  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$ ). Se esta condição não estiver satisfeita o que estará sendo medido, será a suscetibilidade adiabática  $\chi_{ad} = \left(\frac{dM}{dH}\right)_s$  ou algum valor compreendido entre  $\chi_T$  e  $\chi_{ad}$  dependendo da frequência do campo de modulação. Este ponto foi discutido por Duyneveld e outros.<sup>(33)</sup> Estes autores<sup>(33)</sup> determinaram o tempo de relaxação de alguns antiferromagnetos, em particular do  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e do  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e verificaram que o tempo de relaxação apresenta fortes anomalias nas transições de fase atingindo nestas valores da ordem de  $10^{-1}$  e  $10^4$  s, dependendo se a transição é de primeira ou segunda ordem. Assim se na medida de  $\chi$  a frequência do campo de modulação não for compatível com os tempos de relaxação envolvidos o que se observa experimentalmente é uma redução na altura do pico nas curvas  $\frac{dM}{dH}$  vs. H e uma redução no valor da suscetibilidade, sem porém haver uma mudança na posição (em campo) dos picos correspondentes as transições.<sup>(33)</sup> Portanto a frequência do campo de modulação, em nosso trabalho, não é crítica pois para construirmos os diagramas de fase utilizamos os campos críticos correspondentes as transições. Como já salientamos no Capítulo II realizamos medidas variando a frequência do campo de modulação desde 50 Hz a 2000 Hz não tendo sido observada nenhuma alteração na posição dos picos corresponden

tês as transições, escolhemos então como frequência do campo de modulação aquela cuja relação sinal-ruído mostrou-se mais favorável.

### 3. TEMPERATURA DE NÉEL

O comportamento da fronteira antiferromagnética paramagnética  $H_{AF-P}(T)$  próximo de  $T_N$  na aproximação do campo molecular foi estudado por Heller,<sup>(27)</sup> e mostra uma dependência quadrática com o campo.

$$T_N - T = \alpha H^2$$

Quando o campo magnético externo é paralelo a direção de fácil magnetização o coeficiente  $\alpha$  é dado por<sup>(9)</sup>

$$\alpha = \frac{g^2 \mu_B^2 (2S^2 + 2S + 1)}{40 k^2 T_N}$$

As fronteiras  $H_{SF-P}(T, x)$  próximas a  $T_N(x)$  estão representadas na figura 19 no plano  $H^2$  vs.  $T$ . As retas representam ajustes de mínimos quadrados aos pontos experimentais, a sua extrapolação a  $H \rightarrow 0$  determina  $T_N(x)$ , e o seu coeficiente angular está portanto relacionado com o coeficiente  $\alpha$  acima. Vemos nesta figura que para uma mesma variação de campo amostras com maior  $T_N(x)$  apresentam uma menor variação de  $T_N(x) - T$  o que está qualitativamente de acordo com a previsão de aproximação do campo molecular.

Os resultados experimentais apresentados na figura 20 do Capítulo III indicam que o comportamento da temperatura de Néel em função da concentração  $x$  de Cloro, para os sistemas mistos, é aproximadamente linear. Este comportamento pode ser descrito fe

nomenclologicamente por

$$T_N(x) = xT_N(\text{Cl}) + (1-x)T_N(\text{Br}) .$$

Por outro lado utilizando o modelo da aproximação do campo molecular, a temperatura de Néel pode ser relacionada com os parâmetros fenomenológicos  $J_x$  e  $D_x$ , através da expressão (A-24)

$$T_N = \frac{S(S+1)}{3k} (J_x + D_x)$$

A aproximação do campo molecular é um modelo que como é do conhecimento geral, superestima o valor da temperatura crítica. Porém considerando a relação entre os valores experimentais da temperatura de Néel do Cloreto e do Brometo, temos

$$\frac{T_N(\text{Cl})}{T_N(\text{Br})} = \frac{1,62}{2,13} = 0,76$$

Na aproximação do campo molecular a mesma relação é dada por

$$\frac{T_N(\text{Cl})}{T_N(\text{Br})} = \frac{J_x(\text{Cl}) + D_x(\text{Cl})}{J_x(\text{Br}) + D_x(\text{Br})}$$

Os parâmetros fenomenológicos estão relacionados com os campos críticos pelas relações (9a) e (9b)

$$H_{\text{SF-P}} = \frac{S}{g\mu_B} \left( 2J_x - (D_x - D_y) \right)$$

$$H_{\text{AF-SF}} = \frac{S}{g\mu_B} \left\{ \left( 2J_x - (D_x - D_y) \right) \left( D_x - D_y \right) \right\}^{1/2}$$

e com a temperatura de Weiss através da relação (A-25)

$$\theta_x = - \frac{S(S+1)}{3k} (J_x - D_x)$$

Das três expressões acima podemos obter  $J_x$  e  $D_x$  através das relações

$$J_x = \frac{H_{AF-SF}^2 + H_{SF-P}^2}{2 S H_{SF-P}} \cdot g \mu_B$$

e

$$D_x = - \frac{\theta_x 3k}{S(S+1)} + J_x$$

Com os valores dos campos críticos correspondentes ao Cloreto e ao Brometo obtidos por Becerra<sup>(8)</sup> e as respectivas temperaturas de Weiss obtidos por Gijsman<sup>(21)</sup> chegamos aos seguintes valores:

para o Cloreto  $J_x(\text{Cl}) = 7,9 \times 10^{-17}$  erg

$$D_x(\text{Cl}) = 0,8 \times 10^{-17}$$
 erg

e para o Brometo  $J_x(\text{Br}) = 9,3 \times 10^{-17}$  erg

$$D_x(\text{Br}) = 3,2 \times 10^{-17}$$
 erg

resultando numa relação entre as temperaturas de Néel

$$\frac{T_N(\text{C})}{T_N(\text{Br})} = \frac{7,9 + 0,8}{9,3 + 3,2} = 0,70$$

A comparação entre a relação das temperaturas de Néel do Cloreto e Brometo obtidas experimentalmente, e da relação derivada a partir de  $J_x$  e  $D_x$  utilizando o valor experimental dos campos críticos e da temperatura de Weiss, sugerem portanto que realmente há uma dependência de  $T_N$  com a soma  $J_x + D_x$ , e que o parâmetro de exchange anisotrópico  $D_x$  contribui substancialmente para a variação de  $T_N$  conforme antecipamos inicialmente. Assim nos sistemas mistos uma forma plausível para  $T_N$  vs.  $x$  seria:

$$T_N(x) = A \frac{S(S+1)}{3k} \left\{ \left[ J_x(Cl) + D_x(Cl) \right] (x) + \left[ J_x(Br) + D_x(Br) \right] \cdot (1-x) \right\}$$

onde  $A$  é uma constante menor que um para compensar o fato que o  $T_N$  é superestimado pela teoria da A.C.M.

O mesmo problema poderia ser analisado considerando um outro enfoque. As temperaturas próximas a  $T_N$  individualmente os sais  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  e  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$  devido a sua anisotropia podem ser considerados como sistemas de Ising. E o sistema misto  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  pode ser visualizado como um sistema misto de Ising desordenado no qual as unidades magnéticas são grupos  $MnX_2 \cdot 4H_2O$  com  $(X = Cl, Br)$ , que se distribuem aleatoriamente no cristal, ocupando posições bem definidas e independentes da temperatura. Sistemas deste tipo foram tratados genericamente por Eggarter<sup>(28)</sup> na aproximação de Bethe-Peierls para um modelo de Ising desordenado. Em particular para um sistema contendo apenas duas unidades magnética A e B distintas, Eggarter obteve a seguinte relação que permite descrever o comportamento da temperatura de Néel em função da concentração  $x$  de um dos componentes



$$\left[1 - (Z-1)x t_{AA}\right] \left[1 - (Z-1)(1-x)t_{BB}\right] - (Z-1)^2 x(1-x)t_{AB} = 0 \quad (12)$$

no qual  $Z$  é o número de vizinhos mais próximos e  $t_{ij} = \tanh\left(\frac{J_{ij}}{kT_N}\right)$  com  $i, j = A, B$  onde  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  e  $J_{AB}$  são os parâmetros fenomenológicos de exchange relacionados com a interação entre as unidades magnéticas. No caso do sistema misto  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  as interações entre as unidades magnética se dão via os ligantes  $Cl-Cl$ ,  $Br-Br$  ou  $Cl-Br$  vamos chamar de  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  e  $J_{AB}$  respectivamente os parâmetros fenomenológicos de exchange relacionados com estas interações. Os parâmetros  $J_{AA}$  e  $J_{BB}$  podem ser facilmente determinados com o auxílio da equação anterior usando os valores de  $T_N$  e  $Z$ . Os valores de  $Z$  foram obtidos com os dados de Altman e outros.<sup>(16)</sup>

Para o Cloreto puro ( $x=1$ ) temos, com  $Z=6$  e  $T_N=1,62$  K,

$$1 - (Z-1) \tanh \frac{J_{AA}}{kT_N} = 0 \quad \therefore \quad \frac{J_{AA}}{k} = 0,328 \text{ K}$$

Para o Brometo puro ( $x=0$ ) temos, com  $Z=6$  e  $T_N=2,13$  K,

$$1 - (Z-1) \tanh \frac{J_{BB}}{kT_N} = 0 \quad \therefore \quad \frac{J_{BB}}{k} = 0,432 \text{ K}$$

O valor de  $J_{AB}$  não pode ser determinado diretamente porém é de se esperar que sua variação esteja compreendida no intervalo  $J_{AA} < J_{AB} < J_{BB}$ . As linhas tracejadas na figura 24 correspondem a equação (12) nos casos limites em que  $J_{AB} = J_{AA}$ ,  $J_{BB}$ . A linha tracejada superior é descrita pela equação no limite em que  $J_{AB} = J_{BB}$  e a linha tracejada inferior corresponde aos valores da equação quando  $J_{AB} = J_{AA}$ . Estas linhas mostram que o comportamento

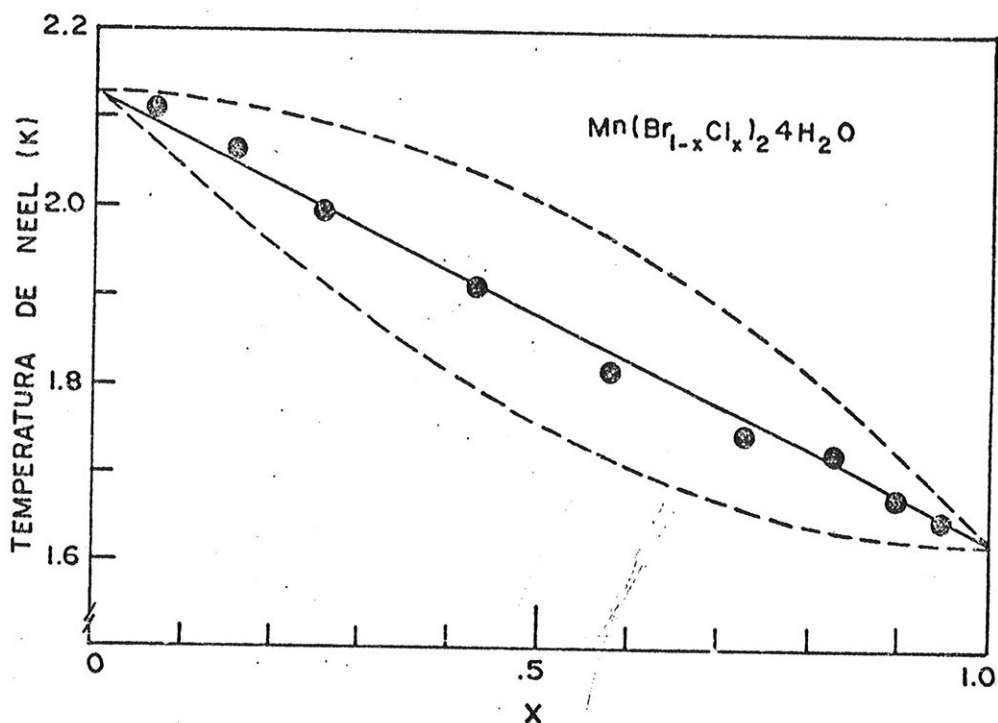


FIGURA 24 - Temperatura de Nêel em função da concentração  $x$ . A linha tracejada superior corresponde a solução da equação 12 quando  $\frac{J_{AB}}{k} = \frac{J_{BB}}{k} = 0,432 \text{ K}$ , a linha tracejada inferior corresponde a solução da equação  $\frac{J_{AB}}{k} = \frac{J_{AA}}{k} = 0,328 \text{ K}$  e a linha cheia corresponde a solução quando  $\frac{J_{AB}}{k} = \frac{J_{AA} + J_{BB}}{2k} = 0,380 \text{ K}$ .

da curva descrita pela equação é bastante sensível ao valor do parâmetro de interação  $J_{AB}$ . A linha cheia a qual dá uma descrição consistente do comportamento observado na figura 24, foi construída utilizando os valores dos parâmetros  $\frac{J_{AA}}{k}$  e  $\frac{J_{BB}}{k}$  cal

culados acima e tomando o parâmetro  $\frac{J_{AB}}{k}$  como sendo a média dos parâmetros  $\frac{J_{AA}}{k}$  e  $\frac{J_{BB}}{k}$  isto é  $\frac{J_{AB}}{k} = \frac{J_{AA} + J_{BB}}{2k} = 0,380 \text{ K}$ . Portanto vemos que esta relação bastante simples descreve o comportamento de  $T_N$  vs.  $x$  de uma maneira satisfatória.

#### 4. COMPORTAMENTO DO CAMPO CRÍTICO $H_{SF-P}$ EM FUNÇÃO DE $x$

A determinação dos campos críticos  $H(0)_{SF-P}$  correspondentes aos diversos valores da concentração  $x$ , feita através da extrapolação da fronteira, entre as fases "spin-flop" e paramagnética para  $T=0$ , foi discutida no item 4 do Capítulo anterior. Naquele item foi ressaltado que a dependência  $H$  com  $T^{5/2}$  foi adotada como critério geral embora tenha sido verificada por Rives<sup>(26)</sup> para o Cloreto puro. A dependência desta fronteira com a temperatura  $T$ , no limite  $T \rightarrow 0$ , foi calculada na teoria de ondas de spin por Feder e Pytte.<sup>(29)</sup> Os cálculos teóricos mostram que o comportamento assintótico desta fronteira é do tipo

$$H_c(T) = H(0) (1 - aT^{3/2} - bT^{5/2}) + \dots$$

onde os coeficientes  $a$  e  $b$  dependem da estrutura do cristal e do spin do sistema. Portanto, no limite  $T \rightarrow 0$  espera-se um comportamento do tipo  $T^{3/2}$ . Este mesmo comportamento ( $T^{3/2}$ ) foi também obtido por Anderson e Callen<sup>(30)</sup> usando técnicas de Função de Green e por Falk<sup>(31)</sup> usando um método variacional. A aparente contradição entre o comportamento previsto e o observado por Rives para o  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  foi elucidado por Oliveira e outros<sup>(32)</sup> que mostraram que os pontos experimentais da fronteira spin-flop paramagnética correspondentes as temperaturas mais baixas, no in

intervalo  $0,07 \leq T \leq 0,25 T_N$ , tem uma evidente dependência com  $T^{3/2}$  conforme previsto pela teoria. Porém os pontos experimentais correspondentes as temperaturas  $0,25 < T < 0,7 T_N$  mostraram um comportamento assintótico com uma dependência com  $T^{5/2}$ . Estes resultados sugerem que a dependência  $T^{5/2}$  determinada por Rives<sup>(26)</sup> se deve ao fato de não terem sido obtidos valores experimentais a temperaturas suficientemente baixas (os dados de Rives correspondem a temperaturas até  $0,2 T_N$ ). Como nossos valores experimentais correspondem aproximadamente ao mesmo intervalo de temperatura que os de Rives,<sup>(26)</sup> adotamos a dependência de H com  $T^{5/2}$ . Para sistemas mistos com maior porcentagem de Bromo é possível que essa dependência não seja válida, entretanto na ausência de outro critério fisicamente justificável, também adotamos nestes casos.

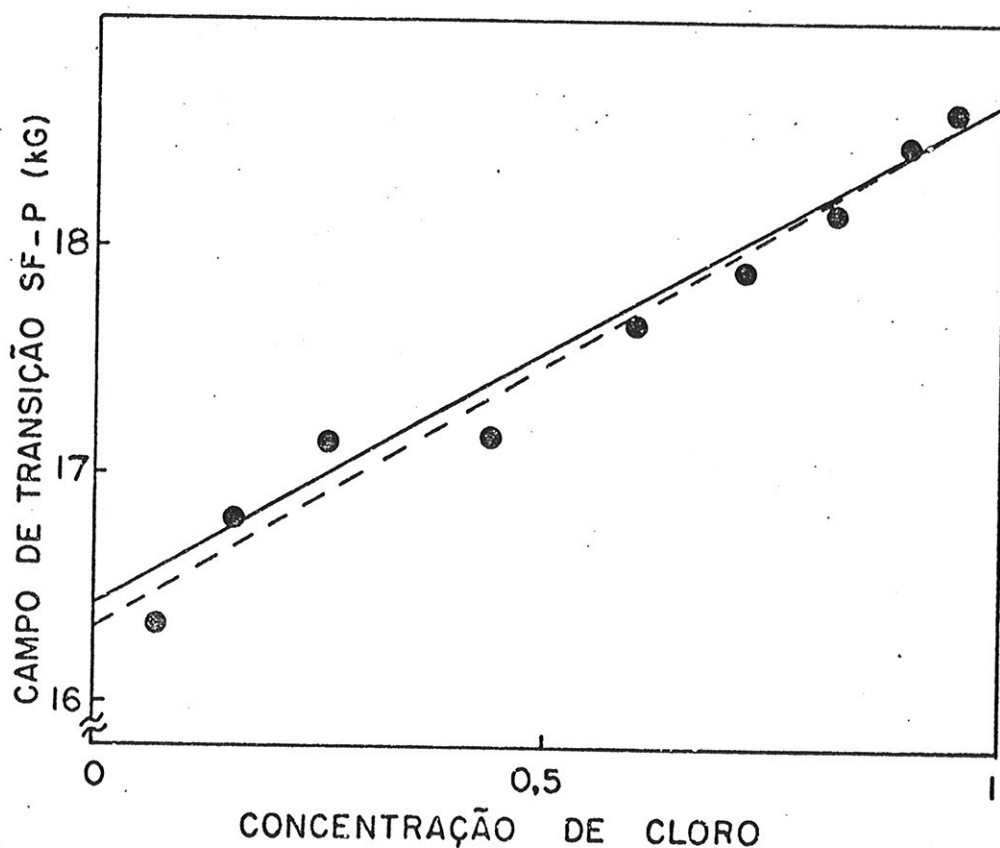


FIGURA 25 - Campos de transição  $H_{SF-P}^{(0)}$  em função da concentração de Cloro. A linha cheia corresponde ao ajuste da equação (14). A linha tracejada corresponde ao ajuste linear de mínimos quadrados.

Na figura 25 estão representados os campos críticos  $H_{SF-P}$  em função da concentração  $x$ . Estes pontos apresentam um comportamento aproximadamente linear o que sugere, em analogia ao discutido no item anterior para a temperatura de Néel, uma descrição fenomenológica do tipo:

$$H_{SF-P}(x) = \left[ H_{SF-P}(Cl)x + H_{SF-P}(Br)(1-x) \right] \quad (13)$$

onde  $H_{SF-P}(Cl)$  e  $H_{SF-P}(Br)$  são os campos críticos correspondentes a transição entre as fases spin-flop paramagnética a  $T=0$ , do Cloreto e do Brometo puros respectivamente. Esta mesma relação pode ser expressa em termos dos parâmetros fenomenológicos  $J_x$  e  $D = (D_x - D_y)$  correspondentes aos sistemas puros Cloreto e Brometo. Na aproximação do campo molecular o campo  $H_{SF-P}$  é dado por

$$H_{SF-P} = \frac{S}{\mu_B g} \left( 2J_x - D \right)$$

Portanto, em termos dos parâmetros  $J_x(Cl)$ ,  $J_x(Br)$ ,  $D(Cl)$  e  $D(Br)$  a expressão (13) é

$$H_{SF-P}(x) = \frac{S}{\mu_B g} \left\{ \left[ 2J_x(Cl) - D(Cl) \right] x + \left[ 2J_x(Br) - D(Br) \right] (1-x) \right\} \quad (14)$$

Na figura 25 a linha cheia representa a relação (14) e a reta tracejada corresponde ao ajuste linear de mínimos quadrados, dos pontos experimentais.

5. COMPORTAMENTO DO CAMPO CRÍTICO  $H_{AF-SF}$  EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO

Na apresentação dos dados experimentais no Capítulo III chamamos a atenção para o fato de não termos encontrado um critério particularmente favorável para a extrapolação das fronteiras na determinação dos campos críticos de transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop a  $T=0$ . Em vista disso adotamos a média dos campos, obtidos pelos vários critérios de extrapolação usados, como o campo de transição entre estas fases. Os

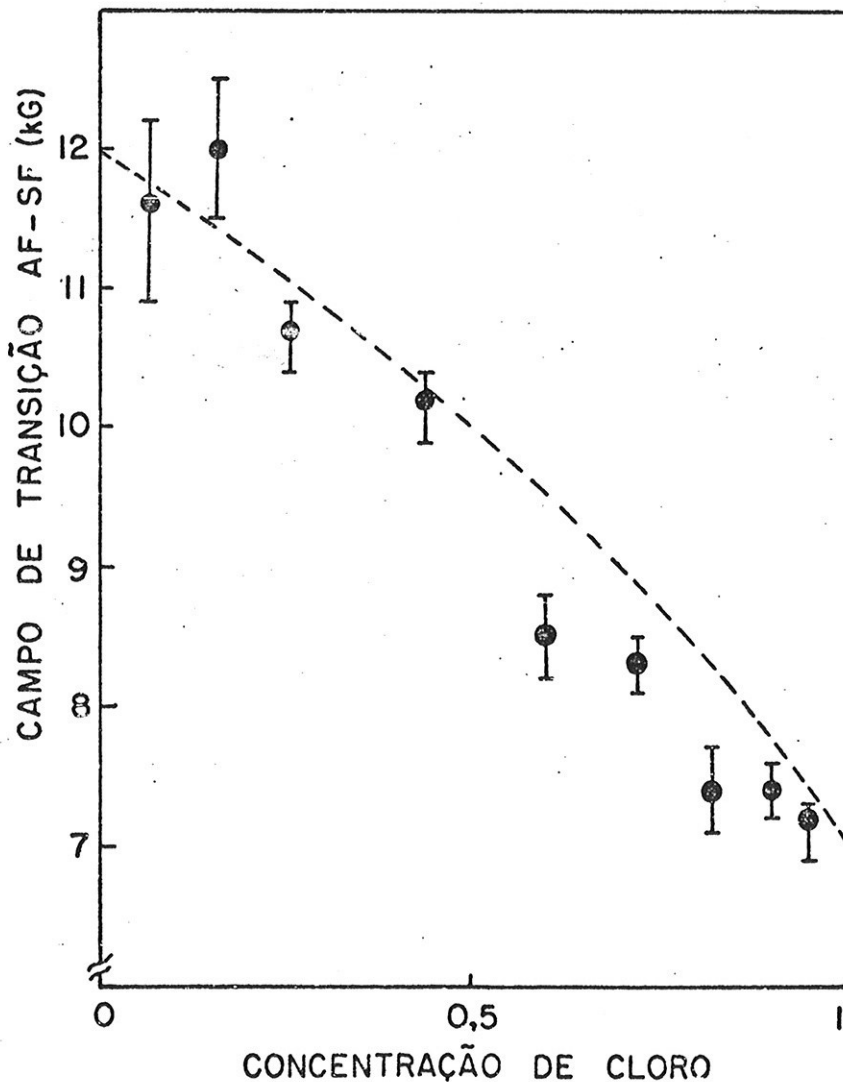


FIGURA 26 - Campos de transição  $H_{AF-SF}(0)$  em função da concentração de Cloro. A linha pontilhada corresponde ao ajuste dado pela equação (15) usando os valores de  $J_x$  e  $D$  calculados com as equações (16).

campos  $H_{AF-SF}(x)$  estão apresentados na figura (26). As barras de erro englobam os valores dos campos obtidos segundo os vários critérios. Acreditamos que esta seria a melhor maneira de representar a incerteza nos campos pois qualquer critério estatístico não teria sentido em vista do número de pontos.

Em termos dos parâmetros  $J_x$  e  $D = D_x - D_y$  o campo  $H_{AF-SF}$  é dado por

$$H_{AF-SF}(0) = \left[ (2J_x - D)D \right]^{1/2} \frac{s}{g\mu_B} \quad (15)$$

Seguindo a mesma linha de análise empreendida no item 3 para a temperatura de Néel e no item 4 para o campo crítico  $H_{SF-P}(0)$  podemos expressar  $H_{AF-SF}(0, x)$  em termos da concentração  $x$  e dos parâmetros fenomenológicos do Cloreto e do Brometo puros, fazendo a substituição

$$J_x = J_x(Cl)x + J_x(Br)(1-x) \quad (16)$$

$$D = D(Cl)x + D(Br)(1-x)$$

na expressão para  $H_{AF-SF}(0)$ . Os valores assim obtidos estão representados na figura (26) pela curva tracejada. Vemos, portanto que os dados experimentais disponíveis, embora mostrando uma acentuada variação com  $x$  não sugerem a dependência indicada pelo tipo de análise adotado. Também podemos notar que um ajuste linear do tipo  $H_{AF-SF}(x) = H_{AF-SF}(Cl)x + H_{AF-SF}(Br)(1-x)$  aparentemente se ajusta melhor aos valores experimentais.

## 6. DIAGRAMAS DE FASE - CAMPOS DE EXCHANGE E ANISOTROPIA

As discussões, apresentadas no item 1 do Capítulo III,

das características das curvas experimentais  $\frac{dM}{dH} \times H$  evidenciam que os sistemas mistos constituem novos sistemas magnéticos com características próprias. Os diagramas de fase construídos com os dados correspondentes as transições observadas nessas mesmas curvas experimentais, e apresentados no Apêndice II se alteram com a concentração  $x$  de Cloro o que evidencia uma dependência das propriedades magnéticas dos sistemas mistos com esta concentração. Os valores numéricos, apresentados no Capítulo III, correspondentes aos campos críticos  $H(0)_{AF-SF}$ ,  $H(0)_{SF-P}$  e a temperatura de Néel obtidos dos diagramas de fase pela extrapolação de suas fronteiras a  $T=0$  e  $H=0$  respectivamente, exemplificam a dependência acima referida.

Analisando os diagramas de fase observamos uma redução da área correspondente a fase "spin-flop" acompanhada de uma redução do campo crítico  $H(0)_{SF-P}$  e um aumento do campo crítico  $H(0)_{AF-SF}$  a medida que diminui a concentração de Cloro, fato que já havia sido ressaltado no Capítulo III.

A seguir vamos fazer uma análise do comportamento, com a concentração  $x$  de Cloro, dos parâmetros fenomenológicos  $J_x$  e  $D = D_x - D_y$  e dos campos de exchange  $H_E$  e anisotropia  $H_A$ . Com os valores numéricos dos campos críticos  $H(0)_{AF-SF}$  e  $H(0)_{SF-P}$  para as diversas concentrações  $x$  podemos calcular os valores numéricos de  $J_x$ ,  $D$ ,  $H_E$  e  $H_A$  fazendo uso das relações (9a), (9b), (10a) e (10b). Considerando a interação entre primeiros vizinhos isotrópica e toda a anisotropia do sistema contida no termo  $D$  temos a partir das relações (9a) e (9b)

$$J_x = \frac{g\mu_B (H_{AF-SF}^2 + H_{SF-P}^2)}{2 H_{SF-P}} \quad (17)$$



$$D = 2J_x - \frac{g\mu_B H_{SF-P}}{S} \quad (18)$$

as duas outras relações são:

$$H_E = \frac{S}{g\mu_B} J_x \quad e \quad H_A = \frac{SD}{g\mu_B}$$

Nas figuras 27 e 28 estão representados os pontos que correspondem aos valores numéricos obtidos com as relações acima. As barras de erro dão uma estimativa da incerteza nos valores numéricos de  $J_x$ ,  $D$ ,  $H_E$  e  $H_A$  devido a incerteza introduzida pela extrapolação dos campos críticos  $H_{AF-SF}(T)$  e  $H_{SF-P}(T)$  quando  $T \rightarrow 0$ . Estas figuras ressaltam a evidente dependência de  $J_x$ ,  $D$ ,  $H_E$  e  $H_A$  com a concentração de Cloro  $x$ .

Seguindo a mesma linha de análise adotada nos itens anteriores podemos determinar as expressões para  $H_E$  e  $H_A$  em função dos parâmetros fenomenológicos  $J_x$  e  $D$  correspondentes ao Cloreto e Brometo puros. As relações (10a) e (10b) mostram que  $H_E$  e  $H_A$  são diretamente proporcionais aos parâmetros fenomenológicos, portanto podemos escrever

$$H_E(x) = H_E(Cl)x + H_E(Br)(1-x) \quad (19)$$

$$H_A(x) = H_A(Cl)x + H_A(Br)(1-x) \quad (20)$$

A reta tracejada nas figuras 27 e 28 representa estas equações. Os dados experimentais sugerem entretanto um comportamento não linear principalmente para os valores correspondentes as amostras com maior concentração de Cloro.

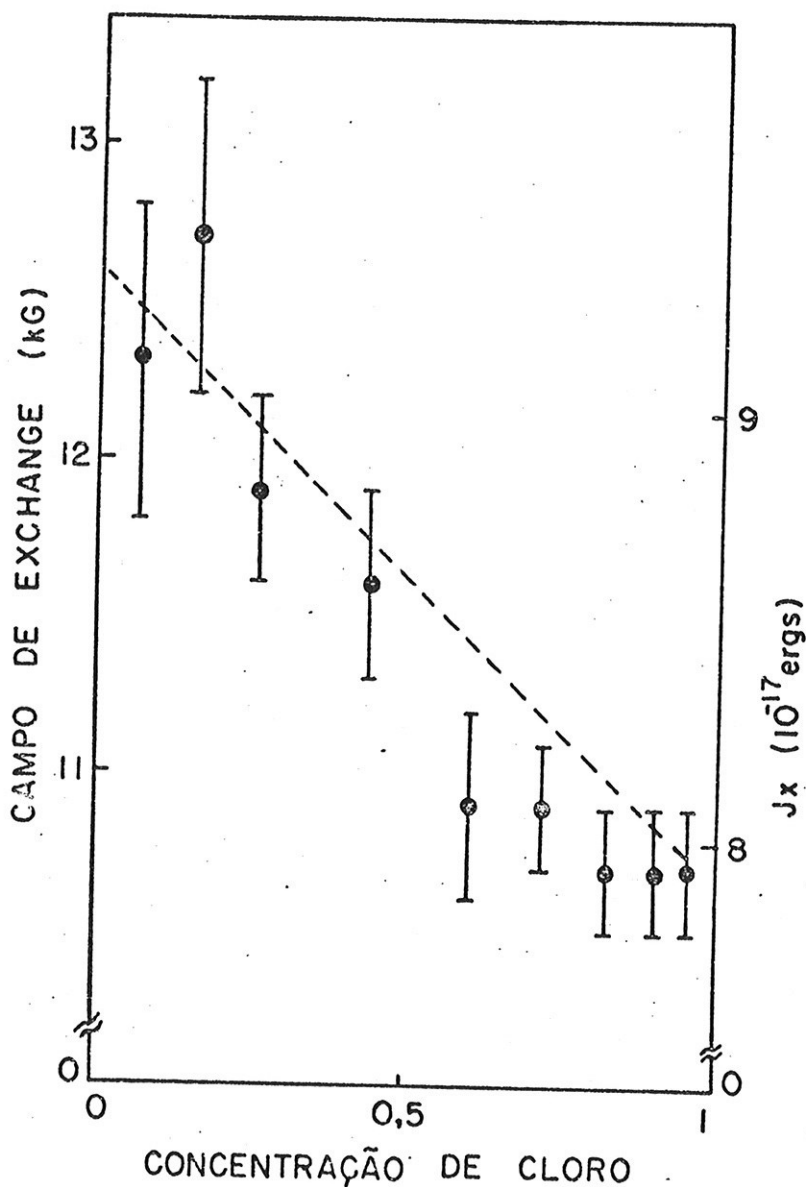


FIGURA 27 - Os pontos representam os valores numéricos de  $J_x$  e  $H_E$  obtidos das relações 17 e 10a. A linha pontilhada corresponde ao ajuste dado pela equação 19.

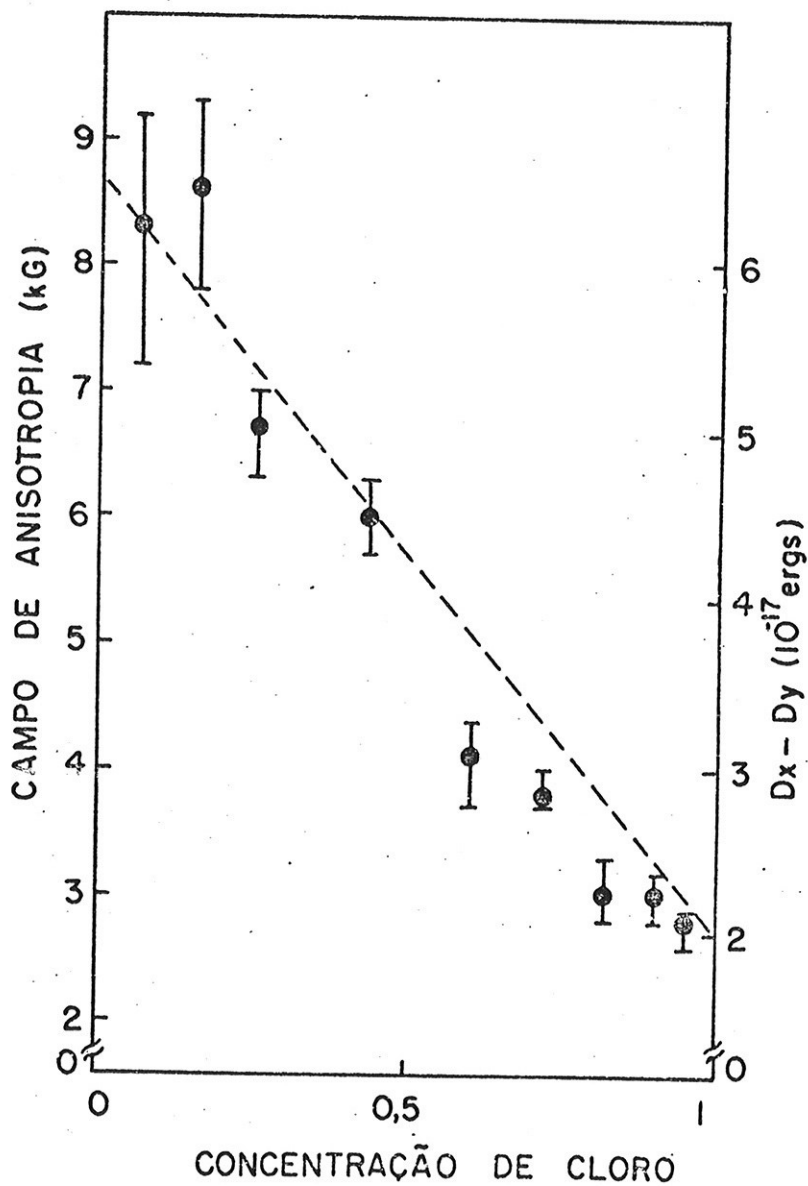


FIGURA 28 - Os pontos representam os valores numéricos de  $H_A$  e  $D$  obtidos das relações 10b e 18. A linha pontilhada corresponde ao ajuste dado pela equação 20.

Analisando ainda os valores obtidos dos dados experimentais verificamos que enquanto  $J_x$  e  $H_E$  sofrem uma variação da ordem de 18%, os valores de  $D$  e  $H_A$  praticamente triplicam com o aumento da concentração de Bromo. Este fato evidencia a relação entre a anisotropia do sistema e a concentração de Bromo no mesmo, e a dependência da fase spin-flop com a anisotropia conforme sugerido no ítem 2 do Capítulo III e ilustrado pelas figuras 17 e Apêndice II.

Convém ressaltar ainda que o conjunto de curvas representadas na figura 17 correspondem a uma "fatia" da figura 6 compreendida entre os valores de  $H_A/H_E$  0,25 e 0,69 correspondentes ao Cloreto e Brometo puros respectivamente.

### CONCLUSÃO

Neste trabalho fizemos um estudo do diagrama de fase dos sistemas mistos  $Mn(Br_{1-x}Cl_x)_2 \cdot 4H_2O$  em função do campo magnético externo  $H$  e da temperatura  $T$ . Este é o primeiro estudo realizado nesses sistemas mistos. A análise dos resultados experimentais revelaram que os sistemas possuem características próprias e que a sua anisotropia pode ser variada entre as anisotropias do Cloreto e Brometo puros. Isto permitiu pela primeira vez neste trabalho o estudo experimental dos diagramas de fase de antiferromagnetos em função da temperatura, campo magnético e anisotropia do sistema. O comportamento qualitativo dos campos críticos para  $T=0$  e da temperatura de Néel em função da concentração de Cloro.  $x$  pode ser descrito por um modelo bastante simples o qual envolve os parâmetros fenomenológicos do Cloreto e Brometo puros.

APÊNDICE IA1 - HAMILTONIANA

Um sistema magnético de duas subredes com simetria ortorrômbica pode ser descrito pela Hamiltoniana

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ \sum j_{\alpha} s'_{\alpha} s''_{\alpha} - \sum d_{\alpha} s'_{\alpha} s'_{\alpha} - \sum d_{\alpha} s''_{\alpha} s''_{\alpha} - \gamma_{\alpha} \sum s'_{\alpha} - \gamma_{\alpha} \sum s''_{\alpha} \right\} \quad (1)$$

onde os índices (') e (") correspondem a cada uma das subredes. O parâmetro  $j_{\alpha}$ , está relacionado a interação entre as subredes. É um parâmetro fenomenológico de interação que acopla as componentes de spins das subredes na direção  $\alpha$ . O parâmetro  $d_{\alpha}$ , está relacionado a interação dentro de cada subrede. Este parâmetro fenomenológico acopla as componentes de spin de uma mesma subrede na direção  $\alpha$ . Os dois últimos termos representam a interação de Zeeman em cada uma das subredes sendo  $\gamma_{\alpha} = g \mu_B H_{\alpha}$  com  $H_{\alpha}$  representando a componente do campo magnético externo na direção  $\alpha$ . O fator  $g$  foi considerado isotrópico o que é apropriado para os sistemas em estudo.

Vamos estudar esta Hamiltoniana, na aproximação do campo molecular, com o objetivo de estudar as transições de fase num campo magnético externo.

A idéia geral é determinar a energia do sistema e as configurações de spin que minimizam a mesma. Para cada uma destas configurações calcula-se a energia em função do campo  $H$  e da temperatura  $T$ ; comparando as energias de cada configuração entre si, determina-se a fase termodinamicamente estável como sendo aquela de menor energia a um dado campo e temperatura.

Isto possibilita em um plano  $H \times T$  definir as regiões em que cada uma das fases é termodinamicamente estável e consequentemente as fronteiras entre elas.

Para determinar a energia do sistema vamos usar um método variacional que envolve a utilização da desigualdade de Bogoliubov<sup>(36)</sup>. O método consiste em se partir de uma Hamiltoniana tentativa,  $H_0$ , a qual corresponde uma energia livre  $F_0$  dependente de um certo número de parâmetros variacionais  $\lambda_\alpha$ . A escolha dessa Hamiltoniana tentativa é feita de tal maneira que a sua função de partição  $Z_0$  e a média  $\langle H - H_0 \rangle_0$ , calculada em relação a Hamiltoniana  $H_0$ , possam ser obtidas de uma maneira simples. Pela desigualdade de Bogoliubov

$$F \leq \phi \quad (2)$$

onde  $F$  é a energia livre do sistema e

$$\phi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (3)$$

é uma função obtida da Hamiltoniana tentativa e a correspondente energia livre. Em seguida a função  $\phi$  é minimizada em relação aos parâmetros variacionais  $\lambda_\alpha$  e a função  $\phi_{\min}$  assim obtida é uma cota superior para a energia livre  $F$  correspondente ao Hamiltoniano real do sistema. Na aproximação do campo molecular o sistema de spins é suposto estatisticamente independente isto sugere que a Hamiltoniana tentativa adequada para essa aproximação será

$$H_0 = \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ -\lambda'_\alpha \sum S'_\alpha - \lambda''_\alpha \sum S''_\alpha \right\}$$

onde  $\lambda_\alpha$  são os parâmetros variacionais.

A média calculada em relação a Hamiltoniana  $H_0$  será

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \frac{\text{Tr} (H - H_0) e^{-\beta H_0}}{Z_0}$$

onde

$$Z_0 = T_r e^{-\beta H_0} \quad e \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

portanto

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 = \frac{N}{2} \sum_{\alpha} \left\{ J_{\alpha} M'_{\alpha} M''_{\alpha} - \frac{1}{2} D_{\alpha} (M'^2_{\alpha} + M''^2_{\alpha}) \right. \\ \left. - (\gamma_{\alpha} - \lambda'_{\alpha}) M'_{\alpha} - (\gamma_{\alpha} - \lambda''_{\alpha}) M''_{\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

onde

$$J_{\alpha} = \frac{2}{N} \sum j_{\alpha} \quad (4a)$$

$$D_{\alpha} = \frac{4}{N} \sum d_{\alpha}$$

$$M'_{\alpha} = \langle S'_{\alpha} \rangle_0 \quad (4b)$$

$$M''_{\alpha} = \langle S''_{\alpha} \rangle_0$$

A energia livre  $F_0$  correspondente a Hamiltoniana  $H_0$  será

$$F_0 = -kT \ln Z_0$$

considerando o fato que os spins estão desacoplados a função de partição pode ser escrita, considerando  $N/2$  átomos por subrede,

$$Z_0 = \left[ \sum_{-S}^S e^{\beta \lambda' S_{\alpha}} \right]^{N/2} \left[ \sum_{-S}^S e^{\beta \lambda'' S_{\alpha}} \right]^{N/2}$$

onde cada parcela corresponde a soma de  $2S + 1$  termos de uma série geométrica na qual o primeiro termo é  $e^{-\beta \lambda' S}$  ou  $e^{-\beta \lambda'' S}$



e a razão é  $e^{\beta\lambda'}$  ou  $e^{\beta\lambda''}$  respectivamente.

Obteremos portanto

$$F_0 = -kT \ln \left[ e^{-\beta\lambda'S} \frac{1 - e^{(2S+1)\beta\lambda'}}{1 - e^{\beta\lambda'}} \right]^{N/2} \left[ e^{-\beta\lambda''S} \frac{1 - e^{(2S+1)\beta\lambda''}}{1 - e^{\beta\lambda''}} \right]^{N/2}$$

ou

$$F_0 = -kT \ln \left[ \frac{\text{Sh} \frac{(2S+1)}{2} \beta\lambda'}{\text{Sh} \frac{1}{2} \beta\lambda'} \right]^{N/2} \left[ \frac{\text{Sh} \frac{(2S+1)}{2} \beta\lambda''}{\text{Sh} \frac{1}{2} \beta\lambda''} \right]^{N/2} \quad (5)$$

onde

$$\lambda' = \sqrt{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}'^2} \quad \lambda'' = \sqrt{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}''^2}$$

Substituindo as relações 4 e 5 na relação 3 teremos

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{N}{2\beta} \left\{ \ln \text{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta\lambda' - \ln \text{Sh} \frac{1}{2} \beta\lambda' + \ln \text{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta\lambda'' \right. \\ & \left. - \ln \text{Sh} \frac{1}{2} \beta\lambda'' \right\} + \frac{N}{2} \sum_{\alpha} \left\{ J_{\alpha} M_{\alpha}' M_{\alpha}'' - \frac{1}{2} D_{\alpha} (M_{\alpha}'^2 + M_{\alpha}''^2) \right. \\ & \left. - (\gamma_{\alpha} - \lambda_{\alpha}') M_{\alpha}' - (\gamma_{\alpha} - \lambda_{\alpha}'') M_{\alpha}'' \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

As magnetizações das subredes  $m_{\alpha}$  podem ser calculadas a partir da função de partição  $Z_0$  pela relação

$$m_{\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial H_{\alpha}} (\ln Z_0) = kT g \mu_B \frac{\partial}{\partial \lambda_{\alpha}} (\ln Z_0)$$

definindo

$$M_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{g \mu_B} \quad \text{teremos} \quad M_{\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \lambda_{\alpha}} (\ln Z_0)$$

portanto

$$M'_{\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \lambda'_{\alpha}} \left( \ln \sum_{-S}^S e^{\beta \lambda' S'_{\alpha}} \right)$$

$$M''_{\alpha} = kT \frac{\partial}{\partial \lambda''_{\alpha}} \left( \ln \sum_{-S}^S e^{\beta \lambda'' S''_{\alpha}} \right)$$

Por conveniência vamos chamar  $m_{\alpha}$  e  $M_{\alpha}$  de magnetização das subredes lembrando porém que no cálculo da susceptibilidade magnética é necessário considerar o fator  $g \mu_B$ .

As expressões acima se reduzem a:

$$M'_{\alpha} = S B_S (\beta \lambda' S) \frac{\lambda'_{\alpha}}{\lambda'} \quad (7)$$

$$M''_{\alpha} = S B_S (\beta \lambda'' S) \frac{\lambda''_{\alpha}}{\lambda''}$$

onde

$$B_S (\beta \lambda' S) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cotgh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda' - \frac{1}{2S} \operatorname{cotg} h \frac{1}{2} \beta \lambda' \quad (8)$$

é a função de Brillouin.

Os parâmetros variacionais  $\lambda_{\alpha}$  são obtidos minimizando-se a função  $\phi$  (expressão 6) em relação a  $\lambda_{\alpha}$ .

Da condição  $\frac{\partial \phi}{\partial \lambda_{\alpha}} = 0$  obtemos

$$\lambda_{\alpha}' = \gamma_{\alpha} - J_{\alpha} M_{\alpha}'' + D_{\alpha} M_{\alpha}' \quad (9)$$

$$\lambda_{\alpha}'' = \gamma_{\alpha} - J_{\alpha} M_{\alpha}' + D_{\alpha} M_{\alpha}''$$

Substituindo as relações (9) em (6) obtemos a função  $\Phi_{\min}$  a qual será adotada como a energia livre correspondente a Hamiltoniana do sistema real.

O conjunto de seis equações constituídas pelas equações (9), mais a equação (6) e as equações da magnetização das sub-redes (7) permitem resolver totalmente o sistema dentro da aproximação do campo molecular. Os parâmetros variacionais  $\lambda_{\alpha}$  são os campos efetivos segundo a linguagem desse modelo.

## A2 - POSSÍVEIS SOLUÇÕES PARA O SISTEMA

O conjunto de equações que acabamos de enumerar admite um grande número de soluções, o qual procuraremos reduzir fazendo algumas restrições.

Considerando o eixo  $x$  como o de fácil magnetização do cristal teremos na configuração de mais baixa energia, e na ausência de campo externo:

$$J_x + D_x > J_y + D_y, \quad J_z + D_z \quad (10)$$

Para que essa configuração seja antiferromagnética é necessário que  $J_x > 0$ . Adotaremos o campo magnético externo aplicado na direção  $x$ , portanto  $H = (H_x, 0, 0)$ . Finalmente imporemos a condição

$$J_y + D_y > J_z + D_z \quad (11)$$

a qual implica que os spins permanecem confinados no plano quando o campo externo na direção  $x$  é aplicado.

Nestas condições temos as seguintes possibilidades:

Solução paramagnética que corresponde a situação na qual as magnetizações na direção do eixo fácil são iguais nas duas subredes, sendo nulas em outras direções

$$M'_x = M''_x = M_x \quad (12)$$

$$M'_y = M''_y = M'_z = M''_z = 0$$

(em particular se  $H = 0$   $M_x = 0$ )

Para esta configuração as equações anteriores (7), (9) e (6) se reduzem as equações:

$$M_x = SB_S (S \beta \lambda_x) \quad (13a)$$

$$\lambda_x = \gamma - (J_x - D_x) M_x \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} \phi = & - \frac{N}{\beta} \left\{ \ln \operatorname{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda_x - \ln \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta \lambda_x \right\} \\ & - \frac{N}{2} (J_x - D_x) M_x^2 \end{aligned} \quad (13c)$$

Solução antiferromagnética que corresponde a situação em que as magnetizações das duas subredes na direção do eixo fácil são diferentes e nulas em outras direções

$$M'_x \neq M''_x \quad (14)$$

$$M'_y = M''_y = M'_z = M''_z = 0$$

(em particular se  $H = 0$   $M'_x = -M''_x$ , figura 2)

Para esta configuração as equações anteriores (7), (9) e (6) se reduzem as equações:

$$M'_x = S B_S (S \beta \lambda'_x) \quad (15a)$$

$$M''_x = S B_S (S \beta \lambda''_x)$$

$$\lambda'_x = \gamma - J_x M''_x + D_x M'_x \quad (15b)$$

$$\lambda''_x = \gamma - J_x M'_x + D_x M''_x$$

$$\begin{aligned} \Phi = & - \frac{N}{2\beta} \left\{ \ln \operatorname{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda'_x - \ln \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta \lambda'_x + \ln \operatorname{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda''_x \right. \\ & \left. - \ln \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta \lambda''_x \right\} - \frac{N}{2} \left\{ J_x M'_x M''_x - \frac{1}{2} D_x (M'^2_x + M''^2_x) \right\} \end{aligned} \quad (15c)$$

Solução "spin-flop" na qual embora as magnetizações nas duas subredes tenham o mesmo módulo formam com o eixo fácil ângulos iguais dando origem as componentes

$$\begin{aligned} M'_x &= M''_x \\ M'_y &= -M''_y \end{aligned} \quad (16)$$

$$M'_z = M''_z = 0$$

que substituindo nas equações (7), (9) e (6) nos dão as equações:

$$\begin{aligned} M_x &= S B_S (\beta \lambda S) \frac{\lambda_x}{\lambda} \\ M_y &= S B_S (\beta \lambda S) \frac{\lambda_y}{\lambda} \end{aligned} \quad \lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 \quad (17a)$$

$$\lambda_x = \gamma - J_x M_x + D_x M_x \quad (17b)$$

$$\lambda_y = + J_y M_y + D_y M_y$$

$$\begin{aligned} \Phi = & - \frac{N}{\beta} \left\{ \ln \operatorname{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda - \ln \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta \lambda \right\} \\ & - \frac{N}{2} (J_x - D_x) M_x^2 + \frac{N}{2} (J_y + D_y) M_y^2 \end{aligned} \quad (17c)$$

Outras soluções, discutidas por Becerra<sup>(8)</sup> corresponderiam a situações nas quais  $D_y$  e  $J_x$  são muito grandes e só apareceriam em casos muito especiais que não são relevantes para o nosso estudo, portanto não foram consideradas.

Das soluções termodinamicamente estáveis, paramagnética antiferromagnética e spin-flop, para cada ponto do plano  $H$  vs.  $T$  será observada fisicamente aquela de mais baixa energia conforme foi discutido no parágrafo 3 do Capítulo I.

### A3 - DEDUÇÃO DOS CAMPOS CRÍTICOS EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS FENOMENOLÓGICOS

Vamos determinar inicialmente as energias correspondentes as diferentes configurações a  $T = 0$ .

Para a temperatura  $T$  tendendo a zero,  $\beta$  tende a infinito, nestas condições temos:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\ln \operatorname{Sh} a \beta}{\beta} = a$$

e as magnetizações

$$M_{\alpha} = \langle S \rangle_0 = S \quad \text{pois} \quad B(S \beta \lambda) = 1$$

O que resulta nas seguintes expressões para  $\Phi$ .

### A3.1 - Solução Paramagnética

$$\Phi_P(0) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \Phi(T) = -N \left\{ \frac{2S+1}{2} \lambda_x - \frac{1}{2} \lambda_x \right\} - \frac{N}{2} (J_x - D_x) S^2$$

$$\Phi_P(0) = -\frac{N}{2} \left\{ 2S \lambda_x + (J_x - D_x) S^2 \right\}$$

mas  $\lambda_x = \gamma - (J_x - D_x) S$

portanto 
$$E_P = \frac{2\Phi_P(0)}{N} = (J_x - D_x) S^2 - 2\gamma S \quad (18)$$

### A3.2 - Solução Antiferromagnética

Neste caso para  $T = 0$  teremos  $M'_x = -M''_x$  e

portanto 
$$M'_x = S \quad \text{e} \quad M''_x = -S$$

logo 
$$\lambda'_x = \gamma + J_x M'_x + D_x M'_x$$

$$\lambda''_x = \gamma - J_x M''_x - D_x M''_x$$

sendo importante ressaltar que  $\lambda'' < 0$ , portanto no limite pa-

ra  $\beta \rightarrow \infty$  os senos hiperbólicos que aparecem no conjunto de equações (15) podem ser substituídos pela exponenciais de argumento positivo visto que as de argumento negativo tendem a zero, logo

$$\begin{aligned} \Phi_{AF}(0) = & -\frac{N}{2} \left\{ \frac{2S+1}{2} \lambda'_x - \frac{1}{2} \lambda'_x - \frac{2S+1}{2} \lambda''_x + \frac{1}{2} \lambda''_x \right\} \\ & - \frac{N}{2} \left\{ -J_x S^2 - D_x S^2 \right\} \end{aligned}$$

ou substituindo as expressões para  $\lambda_x$  e  $M_x$

$$\Phi_{AF}(0) = -\frac{N}{2} \left\{ (J_x + D_x) S^2 \right\}$$

$$E_{AF} = - (J_x + D_x) S^2 \quad (19)$$

onde  $E_{AF} = \frac{2}{N} \Phi_{AF}(0)$

### A3.3 - Solução Spin-Flop

Considerando as relações

$$M_x^2 + M_y^2 = S^2 B_S^2 (S\beta\lambda) \quad \text{com} \quad \lambda = \left[ \lambda_x^2 + \lambda_y^2 \right]^{1/2}$$

$$M_x = \frac{\gamma}{(J_x + J_y - D_x + D_y)}$$

Podemos reescrever a expressão para a energia livre



$$\Phi(T) = -\frac{N}{\beta} \left\{ \ln \operatorname{Sh} \frac{2S+1}{2} \beta \lambda - \ln \operatorname{Sh} \frac{1}{2} \beta \lambda \right\} - \frac{N}{2} \left\{ \frac{(J_x - D_x) \gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)^2} - (J_y + D_y) \cdot \left[ S^2 B_S^2 (S \beta \lambda) - \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)^2} \right] \right\}$$

Passando ao limite

$$\Phi(0) = -N \left\{ \frac{2S+1}{2} \lambda - \frac{1}{2} \lambda \right\} - \frac{N}{2} \left\{ \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)} - (J_y + D_y) S^2 \right\}$$

mas

$$\left. \begin{aligned} \lambda_Y &= M_Y (J_Y + D_Y) \\ M_Y &= S B_S (S \beta \lambda) \frac{\lambda_Y}{\lambda} \end{aligned} \right\} \lambda = S B_S (S \beta \lambda) (J_Y + D_Y)$$

mas para  $T=0$

$$\lambda = S (J_Y + D_Y)$$

portanto, substituindo teremos

$$\Phi_{SF}(0) = -\frac{N}{2} \left\{ 2 S^2 (J_Y + D_Y) - S^2 (J_Y + D_Y) + \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)} \right\}$$

$$E_{SF} = \frac{-\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)} - S^2 \cdot (J_y + D_y) \quad (20)$$

onde  $E_{SF} = \frac{2}{N} \Phi_{SF}(0)$

A3.4 - O campo crítico que corresponde a transição entre as fases antiferromagnética e spin-flop é aquele em que as energias se igualam

$$-(J_x + D_x)S^2 = -S^2 (J_y + D_y) - \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)}$$

$$\gamma^2 = S^2 (J_x + J_y - D_x + D_y) (J_x - J_y + D_x - D_y)$$

$$H_{AF-SF}^{(0)} = \frac{S}{g\mu_B} \left[ (J_x + J_y - D_x + D_y) (J_x - J_y + D_x - D_y) \right]^{1/2} \quad (21)$$

A3.5 - O campo crítico que corresponde a transição entre as fases spin-flop e paramagnética é aquele em que suas energias se igualam

$$-S^2 (J_y + D_y) - \frac{\gamma^2}{(J_x + J_y - D_x + D_y)} = S^2 (J_x - D_x) - 2\gamma S$$

$$\gamma = S (J_x + J_y - D_x + D_y)$$

$$H_{SF-P}(0) = \frac{S}{g \mu_B} (J_x + J_y - D_x + D_y) \quad (22)$$

A3.6 - E analogamente para a transição entre as fases antiferromagnética e paramagnética teremos

$$-(J_x + D_x) S^2 = (J_x - D_x) S^2 - 2 \gamma S$$

$$\gamma = S J_x$$

$$H_{AF-P}(0) = \frac{S}{g \mu_B} J_x \quad (23)$$

#### A4 - DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO DA TEMPERATURA DE NÉEL EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS FENOMENOLÓGICOS

Nas vizinhanças de  $T_N$ ,  $H$  tende a zero, e as magnetizações das subredes  $M'_x$  e  $M''_x$  dadas pelas expressões (7) podem ser expandidas em vista da função de Brillouin nestas con-

dições ter argumento pequeno. Expandindo a função de Brillouin em série de Taylor temos  $B(x) = \frac{1}{3} \frac{S+1}{S} x + \dots$ . Considerando o primeiro termo da expansão teremos:

$$M'_x = S \frac{1}{3} \frac{S+1}{S} \cdot S \beta \lambda' \cdot \frac{\lambda' x}{\lambda'}$$

$$M''_x = S \frac{1}{3} \frac{S+1}{S} S \beta \lambda'' \cdot \frac{\lambda'' x}{\lambda''}$$

Além disso

$$M'_x \approx -M''_x$$

portanto os campos efetivos podem ser escritos

$$\lambda'_x \approx \gamma + M'_x J_x + M'_x D_x$$

$$\lambda''_x \approx \gamma + M''_x J_x + M''_x D_x$$

Substituindo nas relações anteriores teremos

$$M'_x = \frac{1}{3} (S+1) S \beta (\gamma + M'_x J_x + M'_x D_x)$$

$$M''_x = \frac{1}{3} S(S+1) \beta (\gamma + M''_x J_x + M''_x D_x)$$

Portanto

$$M'_x = \frac{1}{3} (S+1) S \beta H \left[ 1 - \frac{1}{3} (S+1) S \beta (J_x + D_x) \right]^{-1}$$

$$M''_x = \frac{1}{3} (S+1) S \beta H \left[ 1 - \frac{1}{3} (S+1) S \beta (J_x + D_x) \right]^{-1}$$

e como  $M'_x \sim -M''_x$

$$1 - \frac{1}{3} (S+1) S \beta (J_x + D_x) = - \left[ 1 - \frac{1}{3} (S+1) S \beta (J_x + D_x) \right]$$

para que a igualdade seja verdadeira as duas parcelas devem ser nulas

$$1 - \frac{1}{3} (S + 1) S \beta (J_x + D_x) = 0$$

no limite  $\beta = \frac{1}{kT_N}$  portanto teremos

$$T_N = \frac{(S+1)S}{3k} (J_x + D_x) \quad (24)$$

#### A5 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE WEISS EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS FENOMENOLÓGICOS

Na fase paramagnética as magnetizações das subredes e os campos efetivos são iguais

$$M'_x = M''_x \quad e \quad \lambda'_x = \lambda''_x$$

para  $H$  pequeno o argumento da função de Brillouin é pequeno o que permite expandi-la em série de Taylor.

Considerando-se o primeiro termo da expansão teremos:

$$\begin{aligned} M_x &= S \frac{1}{3} \frac{S+1}{S} \beta \lambda S \frac{\lambda'_x}{\lambda} \\ &= \frac{1}{3} S(S+1) \beta \lambda_x \end{aligned}$$

mas

$$\lambda_x = \gamma - J_x M_x + D_x M_x$$

Substituindo

$$M_x = \frac{1}{3} (S+1) S \beta \left[ \gamma - M_x (J_x - D_x) \right]$$

$$M_x = \frac{1}{3} \frac{(S+1) S}{kT} \frac{\gamma}{1 + \frac{1}{3} \frac{(S+1) S}{kT} (J_x - D_x)}$$

$$M_x = \frac{(S+1) S}{3k} \frac{\gamma}{\left\{ T - \left[ - \frac{(S+1) S}{3k} (J_x - D_x) \right] \right\}}$$

portanto teremos para a susceptibilidade

$$\chi_x = \frac{m}{H} = \frac{C}{T - \theta}$$

que é a lei de Curie Weiss onde

$$C = \frac{S(S+1)}{3k} g^2 \mu_B^2 \quad \text{é constante de Curie específica}$$

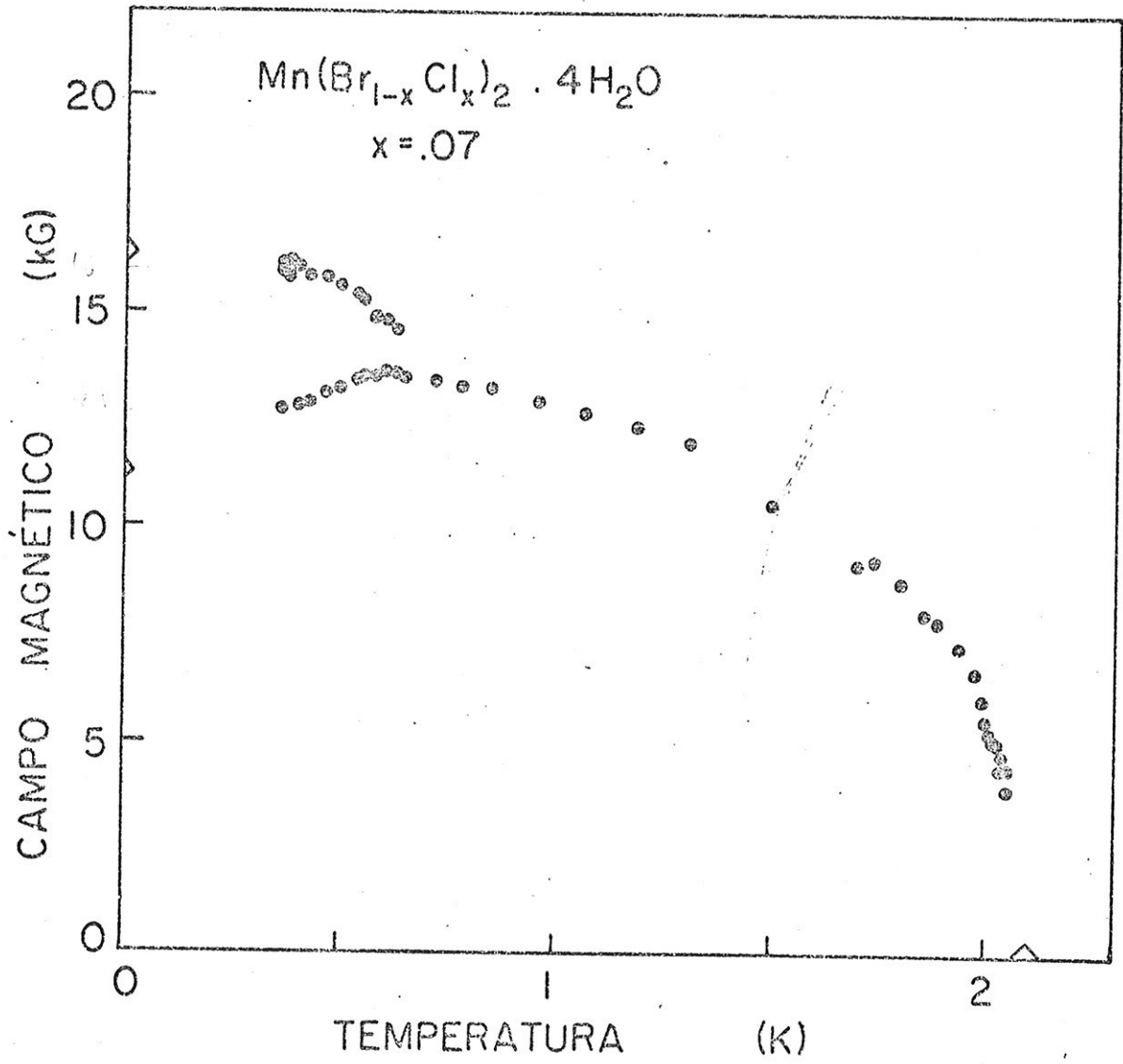
e

$$\theta = - \frac{(S+1) S}{3k} (J_x - D_x) \quad (25)$$

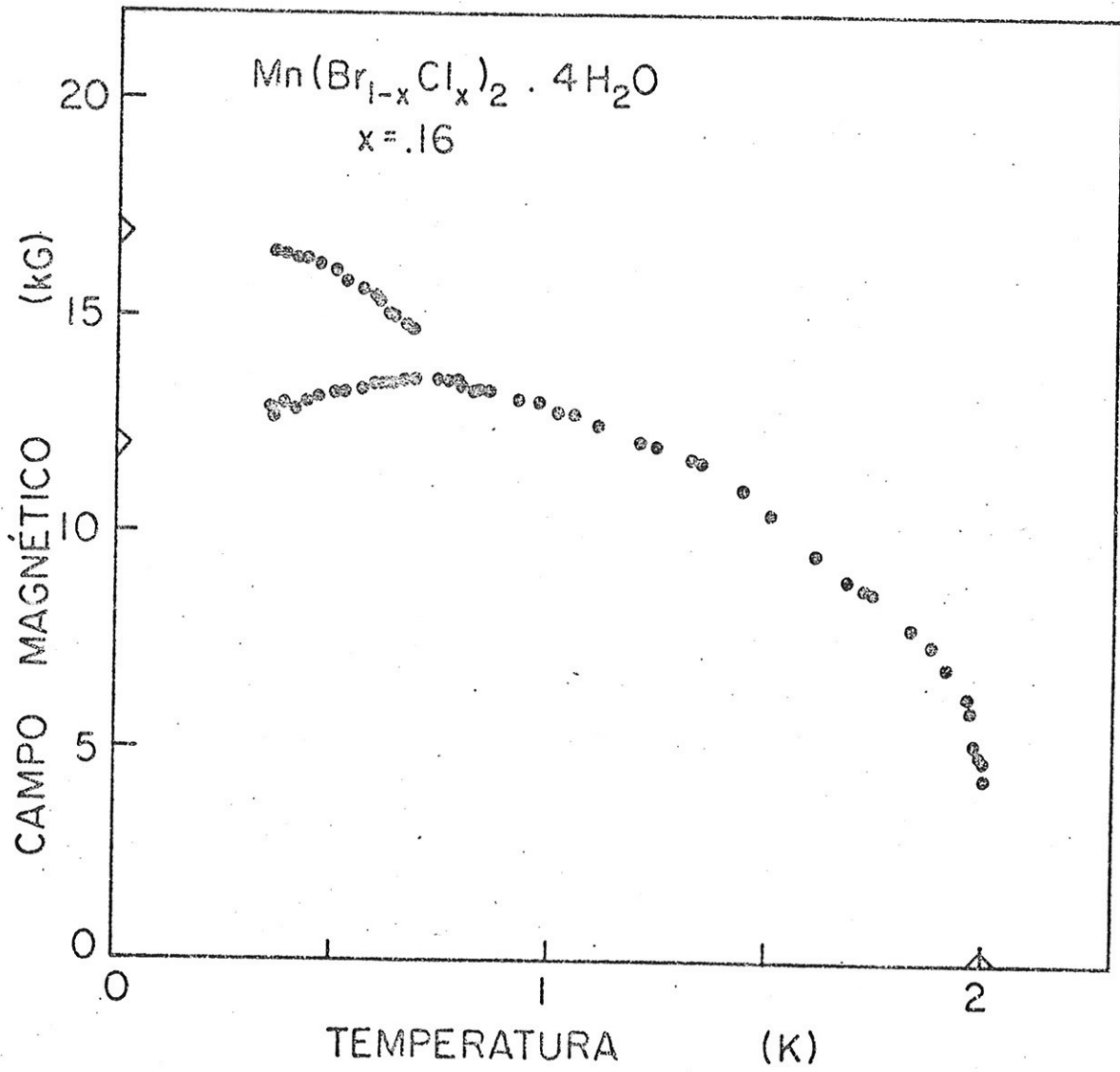
é a temperatura de Weiss.

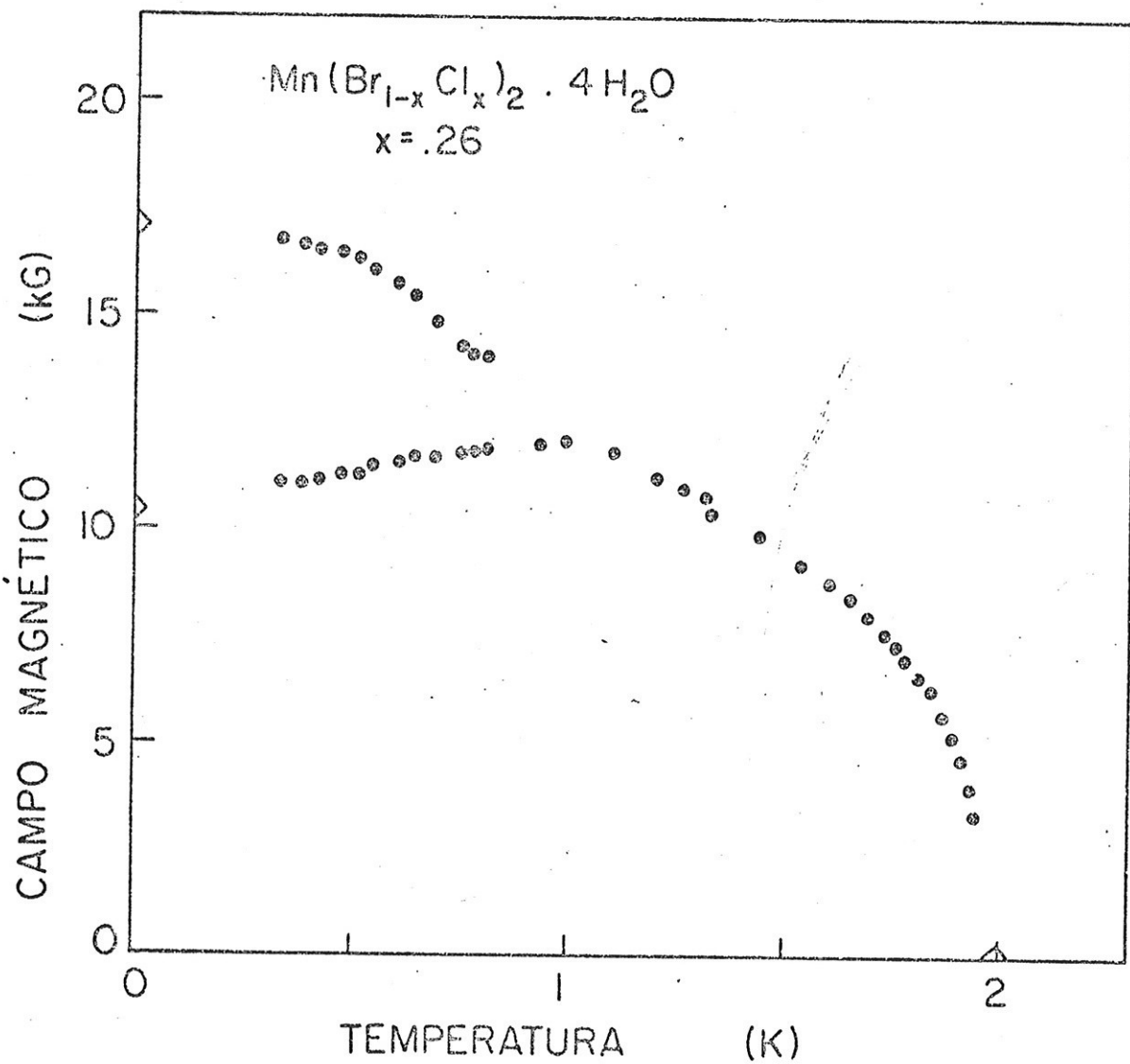
APÊNDICE II

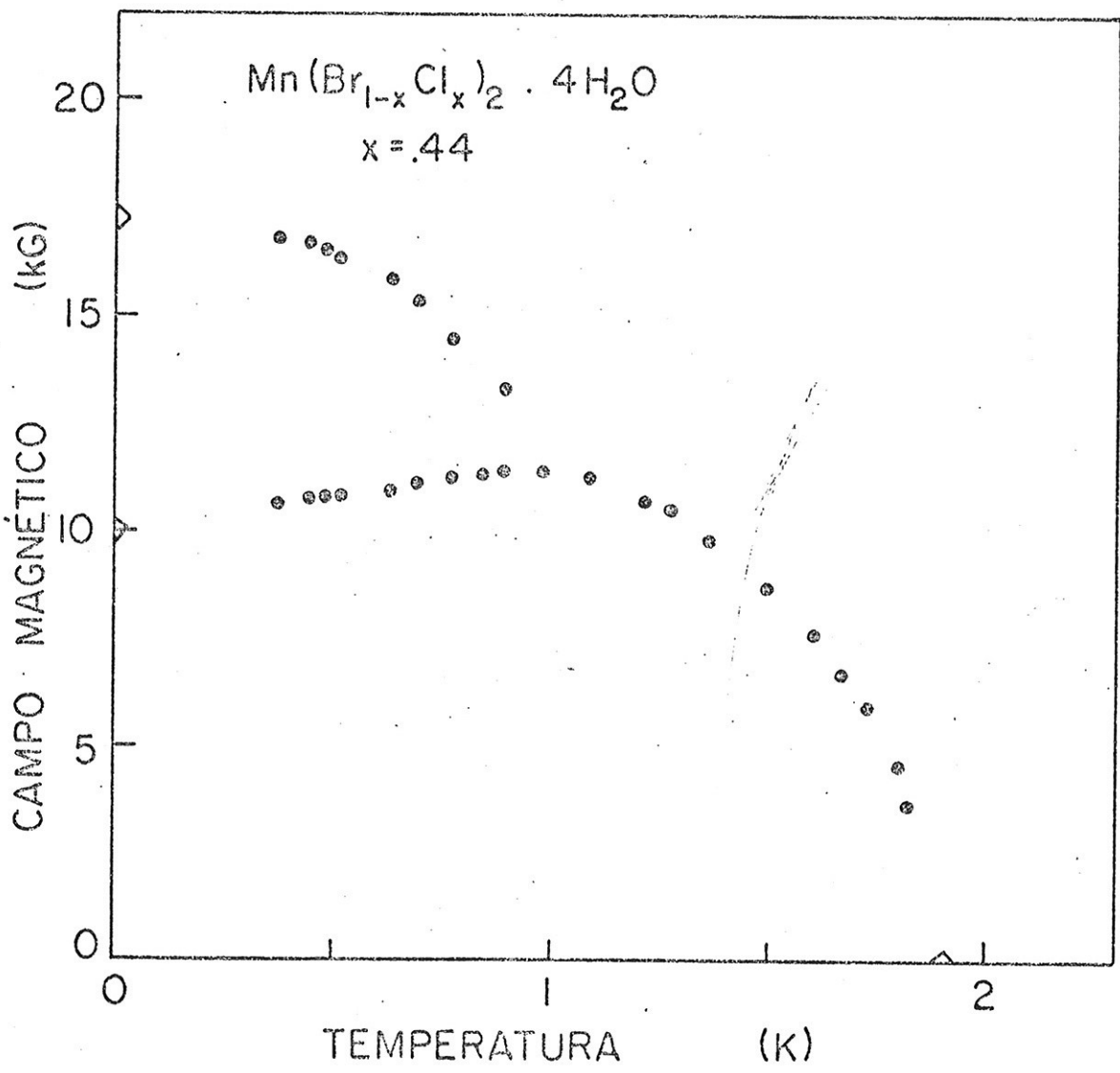
Neste apêndice apresentamos os diagramas de fase no plano H vs. T (campo magnético externo versus temperatura) dos sistemas mistos correspondentes a vários valores da concentração  $x$  de Cloro.

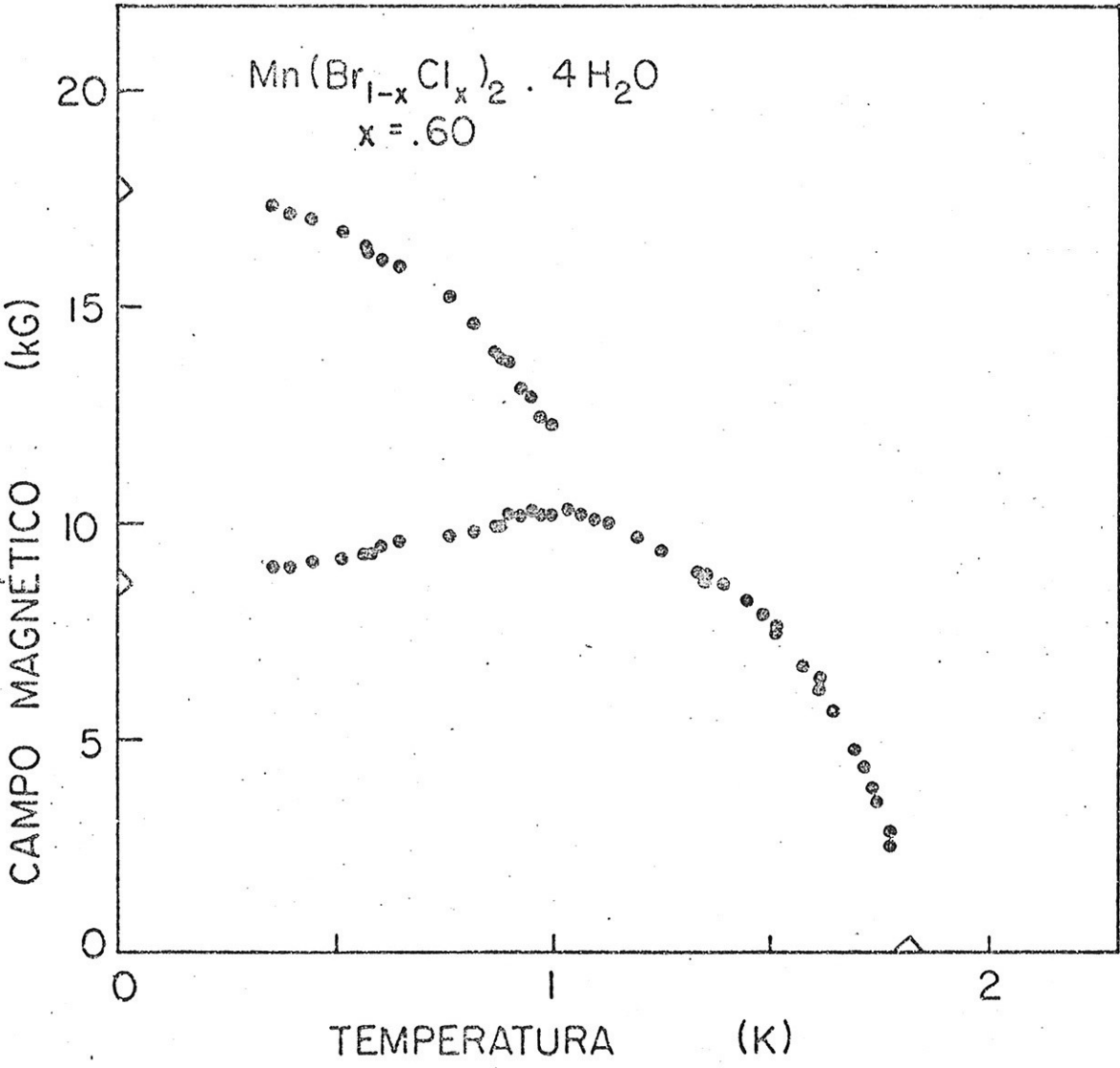


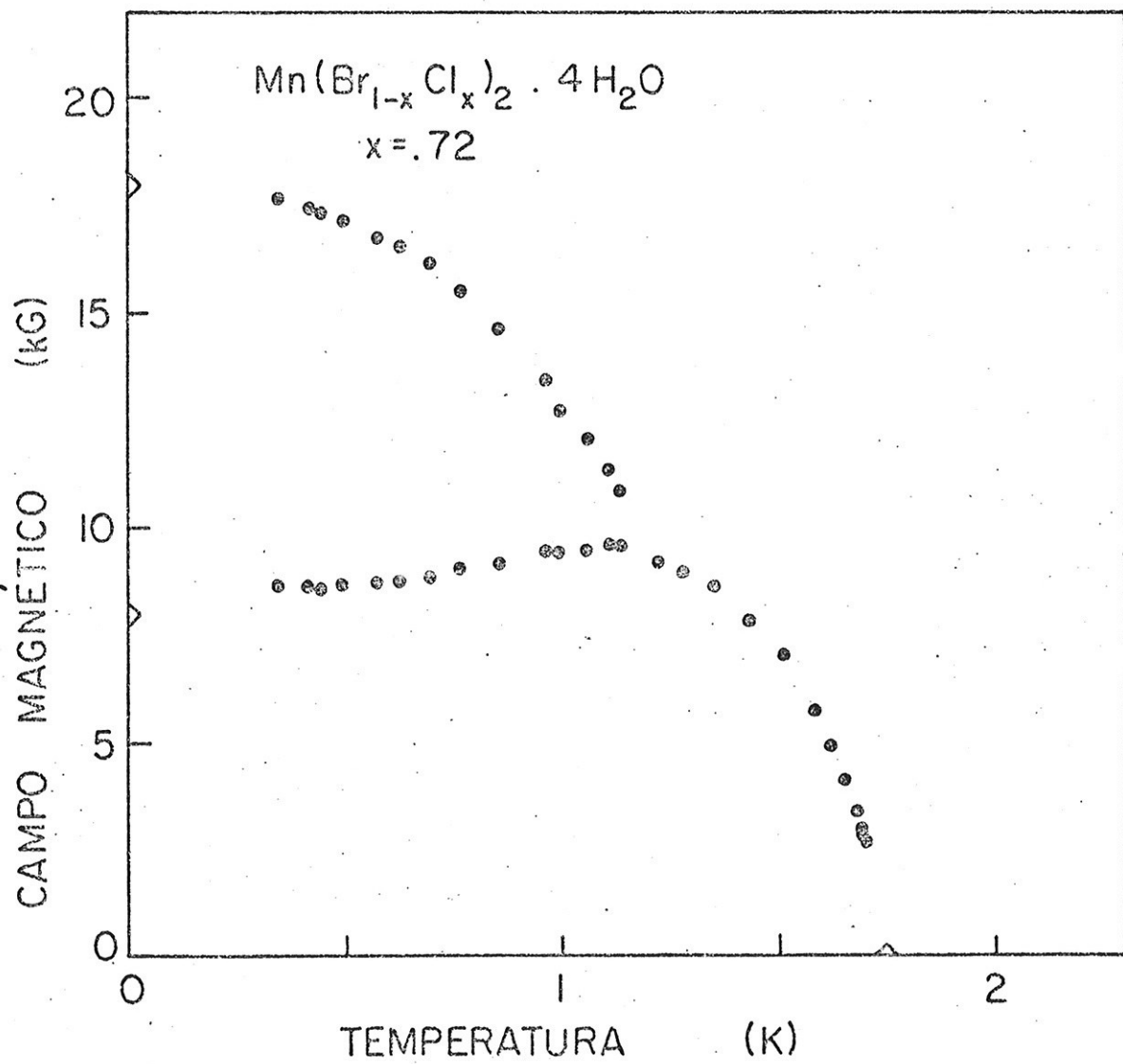


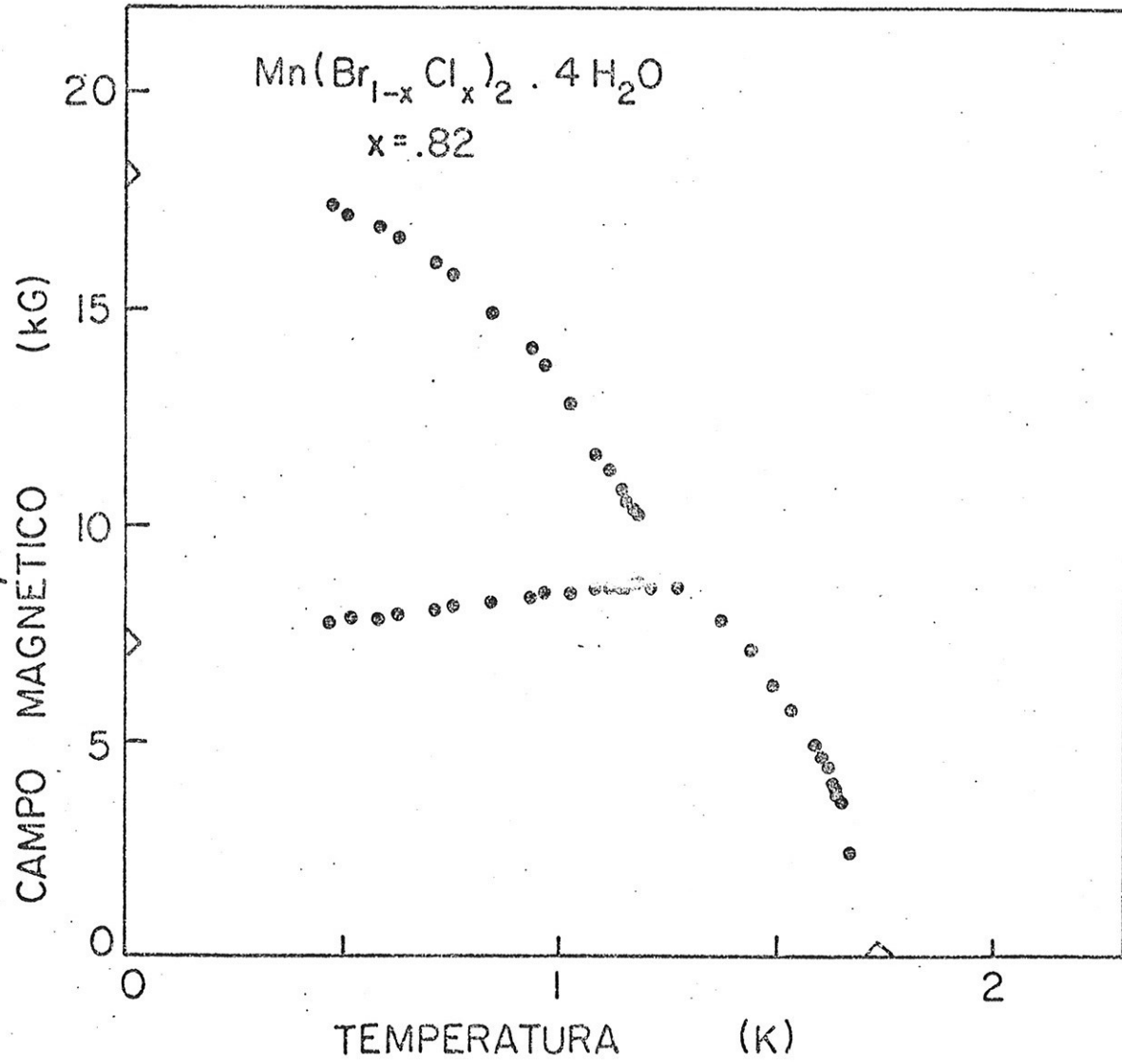


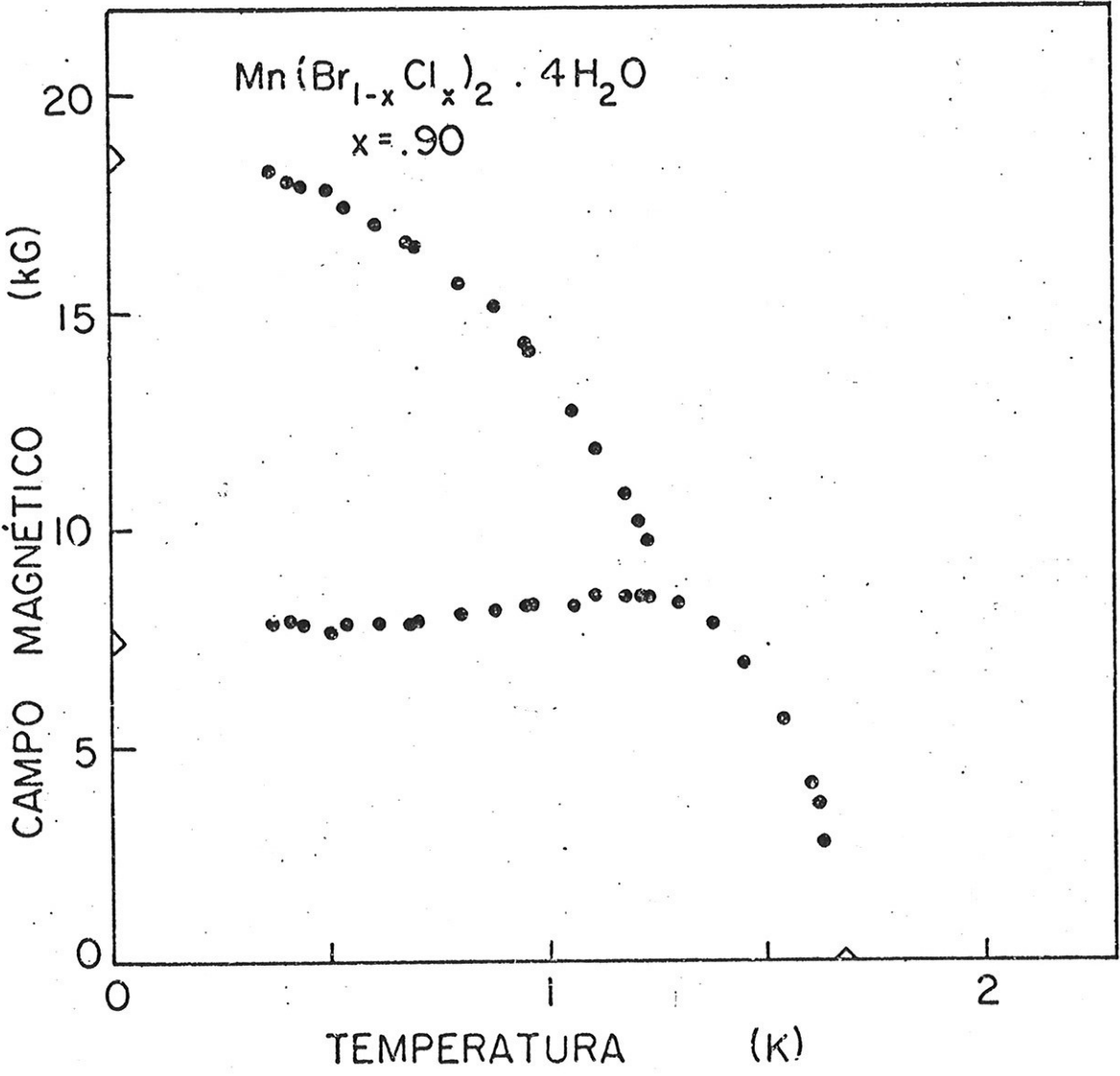


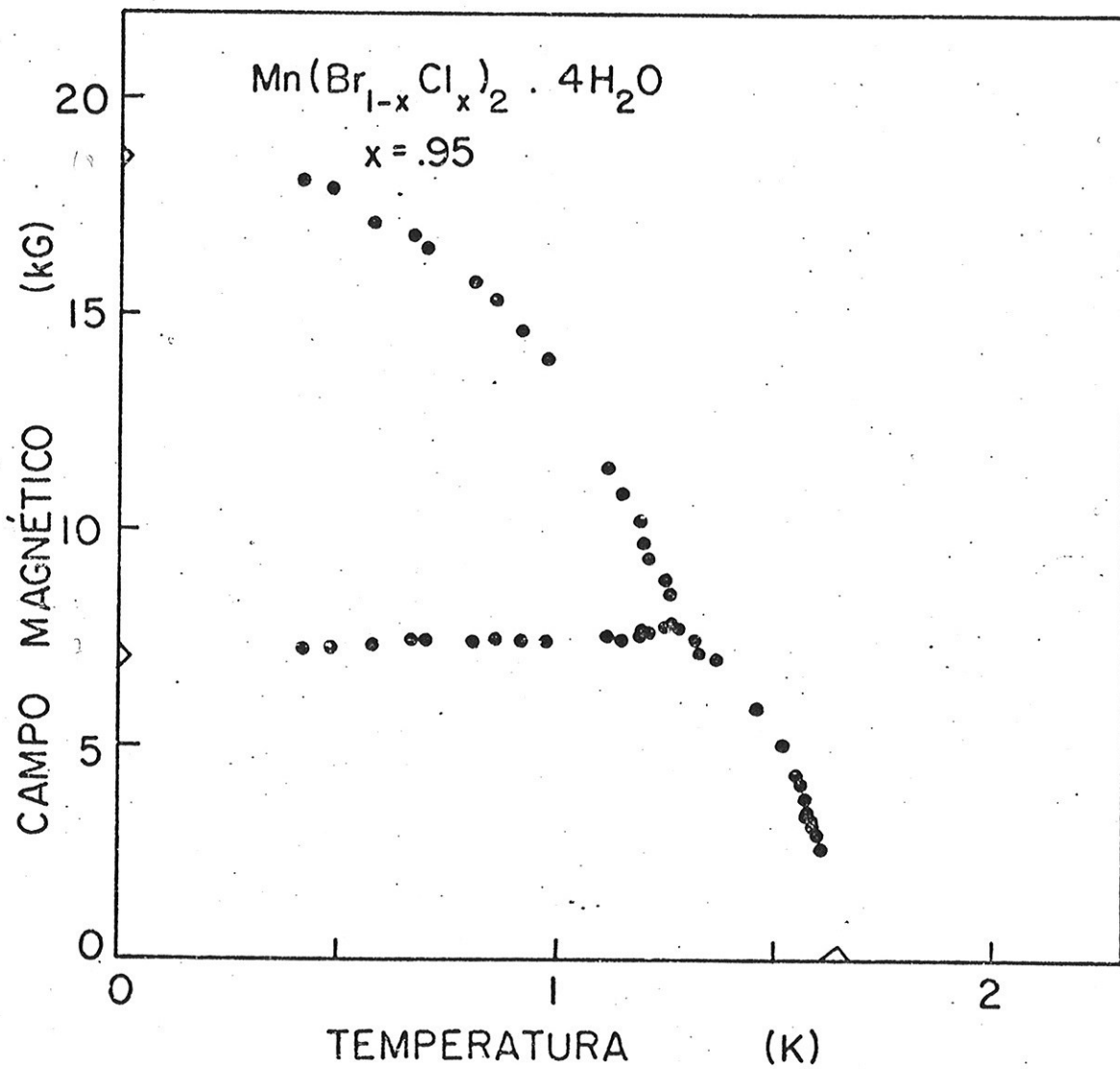














BIBLIOGRAFIA

1. Gorter, C.J.; Hattjes, J., *Physica* 18 (1952) 285.
2. Van Peski-Tinbergen, T.; Gorter, C.J., *Physica* 20 (1954) 592.
3. Gorter, C.J., *Nuovo Cim.*, suppl. vol. VI, (1957) 923.
4. Wier, O.P.V.; Peski-Tinbergen, T.V.; Gorter, C.J., *Physica* 25 (1959) 116.
5. Van den Brock; Gorter, C.J., *Physica* 26 (1960) 638.
6. Poulis, N.J.; Van den Handel, J.; Ubbink, J.; Poulis, J.A.; Gorter, C.J., *Phys. Rev.* 82 (1951) 273.
7. Gorter, C.J.; Van Peski-Tinbergen, T.; *Physica* 22 (1956) 273.
8. Becerra, C.C., Tese de Doutorado - São Paulo (1974).
9. Shapira, Y.; Foner, S., *Phys. Rev. B* 1 (1970) 3083.
10. Tanaka, Y.; Osaki, K; Uryu, N.; *J. Phys. Soc. Japan* 45 (1978) 1457.
11. Friedberg, S.A.; Wasscher, J.D., *Physica* 19 (1953) 1072.
12. Henry, W.E., *Phys. Rev.* 94 (1954) 1146.
13. Kapadnis, D.G., Hartmans, R., *Physica* 22 (1956) 181.
14. Groth, P. *Chemistrie Kristallographie* (Wilhelm, Engleman Leipzig) Vol. 1 (1908).
15. Spooner, S., ; Altman, R.F.; Sudarsanan, K., *American Crystallographic Association Meeting, New York, USA* (1971) 99.
16. Altman, R.F.; Spooner, S.; Landau, D.P.; Rives, J.E. *Phys. Rev. B* 11 (1975) 458.
17. Butera, R.A.; Rutter, D.R., *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1344.
18. Becerra, C.C.; Ferreira, L.G., *J. Phys. Soc. Japan* 37 (1974) 951.

19. Becerra, C.C.; Paduan F., A; Oliveira Jr., N.F., Solid St. Comm. 16 (1975) 791.
20. Zalkin, A., Forrester, J.D.; Templeton, D.H., 3 Inorg. Chem. (1963) 529.
21. Gijsman, H.M.; Poulis, N.J.; Van den Handel, J. Physica 25 (1959) 954.
22. Schelleng, J.H.; Friedberg, S.A., Phys. Rev. 185 (1969) 728.
23. Willard, H.H.; Merritt Jr., L.L.; Dean, J.A., Instrumental Methods of Analysis. (D. van Nostrand Company). (1968).
24. Oliveira Jr., N.F.; Quadros, C.J.A., J. Phys. E 2 (1969) 967.
25. Paduan Filho, A., Tese de Doutorado F.F.C.L. Rio Claro (1973).
26. Rives, J.E.; Benedict, V., Phys. Rev. B 12 (1975) 1908.
27. Heller, P., Phys. Rev. 146 (1966) 403.
28. Eggarter, T.P., J. Stat. Phys. 11 (1974) 363.
29. Feder, J.; Pytte, E., Phys. Rev. 168 (1968) 640.
30. Anderson, F.B.; Callen, H.B., Phys. Rev. 136 (1964) A 1068.
31. Falk, H., Phys. Rev. 133 (1964) A 1382.
32. Oliveira Jr., N.F.; Paduan Filho, A.; Salinas, S.R., Becerra, C.C., Phys. Rev. B 18 (1978) 6165.
33. Duyneveldt, A.J.; Soeteman, J.; Jongh, L.J., J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 481.
34. Chepurnykh, G.K., Sov. Phys. - Solid State, 10 (1968) 1517.  
Kaganov, M.I.; Chepurnykh, G.K., Sov. Phys. - Solid State 11 (1969) 745; 12 (1971) 2411.
35. Rohrer, H.; Thomas, H., J. Appl. Phys. 40 (1969) 1025.
36. A desigualdade de Bogolinbov foi usada na determinação dos diagramas de fase por Tanaka e outros (10) para sistemas com  $S=1/2$  e por Yokoi, C., trabalho a ser publicado, para sistemas com  $S$  qualquer.