UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

TRANSIÇÃO DE FASE NUM MODELO METAMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

SÉRGIO SEITSI UDA

AGOSTO - 1985

TRANSIÇÃO DE FASE NUM MODELO METAMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL

SÉRGIO SEITSI UDA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

PROF. WAGNER FIGUEIREDO, Dr.
ORIENTADOR

PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

PROF. WAGNER FIGUEIREDO, Dr.

V. K. Saxena
PROF. VIRENDRA KUMAR SAXENA, Dr.

PROF. SAID SALEM SUGUI JUNIOR, Dr.

A minha esposa, Luiza e aos meus filhos: Pablo, Eduardo e Patrícia, com amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wagner Figueiredo, pela valiosa e dedicada orientação e pela confiança em mim depositada.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina

Ao José Cupertino, Elpídio e Jadir pelo auxílio na elaboração gráfica deste trabalho.

Aos colegas da Pós-Graduação e a todos que direta ou indiretamente contribuiram para a realização deste trabalho.

R E S U M O

Neste trabalho, consideramos um modelo de Ising com duas sub-redes para estudar as transições de fase em sistemas metamagnéticos compressíveis. Nosso Hamiltoniano modelo contém interações de intercâmbio competitivas ferro e antiferromagnéticas que dependem da distância interiônica, interações elásticas entre os íons magnéticos, como também o efeito da pressão externa. O modelo magneto-elástico é tratado no ensemble de pressões e obtém-se dessa forma um Hamiltoniano efetivo de spins, onde as interações de intercâmbio são agora dependentes da pressão externa. Utilizando a aproximação de campo médio, via desigualdade de Bogoliubov e teoria de Landau das transições de fase contínuas, determinamos o diagrama de fase no plano campo magnético versus temperatura, para vários valores da tensão externa. A temperatura de Néel e o ponto tricrítico são determinados explicitamente em função da pressão. Mostramos que o comportamento tricrítico só é possível a partir de uma dada pressão crítica. Nossos resultados são aplicados ao metamagneto $FeCl_2$, e descrevem razoavelmente bem as medidas encontradas na literatura.

ABSTRACT

We consider in this work a two sublattice Ising model to study the phase transitions in compressible metamagnetic systems. Our model Hamiltonian exibits competing ferro and antiferromagnetic exchange interactions which depend on interionic distance, elastic interactions between magnetic ions and the effect of an external pressure. The magneto-elastic model is studied in the pressure ensemble and we get an effective spin Hamiltonian, where the exchange interactions are now dependent on external pressure. By using a mean field approximation, through Bogoliubov's ineguality and Landau's theory of continuous phase transitions, we determined the phase diagram in the magnetic field-temperature plane, for several values of the external tension. The Néel temperature and the tricritical point are explicitly determined as a function of the pressure. We show that the tricritical behavior appears only for a given critical pressure. Our results are applied to the metamagnet $FeCl_2$, and fit reasonably well the experimental points found in the literature.

S U M Á R I O

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A designação "metamagneto" foi introduzida pela primeira vez por Kramers para caracterizar as substâncias ferromagnéticas ou antiferromagnéticas que se comportavam de uma forma não convencional[1]. Posteriormente, Jacobs e Lawrence[2] conservaram este nome para denominar sistemas antiferromagnéticos, do tipo do $FeCl_2$, $Ni(NO_3)_2 2H_2O$, etc., que apresentam alta anisotropia e que, na presença de um campo magnético externo aplicado ao longo do eixo fácil e na região de baixas temperaturas, sofrem uma transição de fase descontínua (primeira ordem), de uma fase de baixa magnetização para uma fase de magnetização relativamente alta[3]. Quando esta e outras propriedades destes sistemas foram descobertas, as então teorias existentes do ferromagnetismo não explicavam este novo comportamento magnético. Entretanto, este comportamento pode ser explicado pelas atuais teorias do antiferromagnetismo.

Néel, em 1932, propôs a primeira teoria do antiferromagnetismo[4]. Assumindo a hipótese de uma constante de intercâmbio negativa, ele pôde explicar a "anomalia" nas medidas da susceptibilidade magnética de alguns materiais que apresentavam uma temperatura de Curie negativa. Ele definiu a temperatura de Néel (T_N), como sendo aquela na qual ocorre uma transição da fase paramagnética (fase com alinhamento dos spins predominantemente paralelos ao eixo de anisotropia) para uma fase antiferromagnética (fase com alinhamento dos momentos magnéticos predominantemente antiparalelos entre si) na ausência de um campo magnético externo.

Entretanto, na presença de um campo magnético externo, o diagrama de fase no plano H x T de um antiferromagneto forte mente anisotrópico, em altas temperaturas (porém inferiores a T_N), apresenta uma fase paramagnética e uma fase antiferromagnética (AF) separadas por uma linha de transição contínua (esta linha também é denominada de linha de Néel ou linha λ)[1]. No entanto, quando aplicamos um campo magnético em baixas temperaturas, a transição a partir da fase AF para a fase paramagnética é de primeira ordem. A linha de transição contínua e a linha de transição de primeira ordem encontram-se num ponto particular do diagrama, o qual hoje é comumente chamado de ponto tricrítico (veja figura 1). Segundo Griffiths[5,6] este é um ponto de encontro de três linhas de transição: a linha de Néel e duas linhas de pontos críticos. Também, é o ponto no qual três fases coexistentes, duas das quais AF e uma paramagnética, tornam-se idênticas.

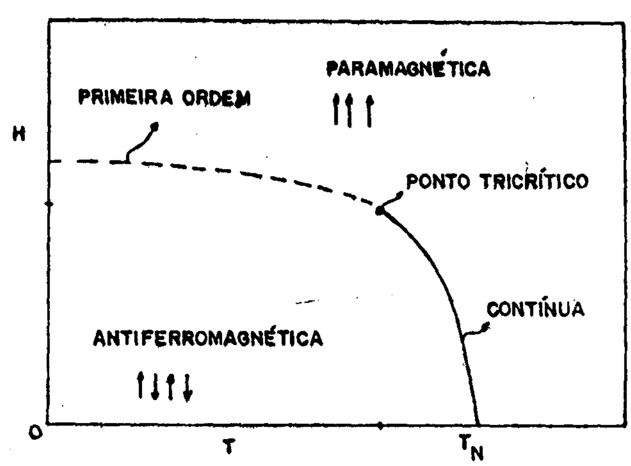

Figura 1 - Diagrama de fase esquemático de um metamagneto. H é o campo magnético e T é a temperatura. As linhas tracejadas e sólida denotam, respectivamente, transições de primeira ordem e contínuas.

O comportamento metamagnético foi primeiramente observado por Starr, Bitter e Kaufmann[7] no $FeCl_2$ em 1940. Este é sem dúvida um dos metamagnetos cujas propriedades magnéticas têm sido mais intensamente estudadas. Atualmente, o metamagnetismo é explica do, pelo menos em alguns materiais, por um modelo antiferromagnético de duas sub-redes (veja figura 2), com uma forte anisotropia uniaxial. É de fundamental importância a existência de uma competição entre a interação ferromagnética (J_1) entre os spins de uma mesma sub-rede e a interação antiferromagnética (J_2) entre os spins localizados em sub-redes diferentes para explicar o diagrama de fase característico dos sistemas metamagnéticos.

É bom salientar que as duas propriedades microscópicas citadas anteriormente - forte anisotropia e interações competitivas - são as características essenciais de um metamagneto. O modelo mais simples, mas que possui estas propriedades, é o modelo de Ising com interações de intercâmbio competitivas entre primeiros e segundos vizinhos no qual os spins são "forçados" a se manterem paralelos ou antiparalelos em relação ao eixo fácil.

Convém lembrar que a relativa simplicidade do modelo de Ising, não traduz as complexidades matemáticas que surgem ao se tentar resolvê-lo. Tanto é que só existem soluções exatas em uma dimensão, ou em duas dimensões na ausência do campo externo[8]. Evidentemente, o modelo de Ising, tridimensional, só pode ser tratado por métodos aproximados. Neste caso, a aproximação mais simples que se encontra na literatura, é a aproximação de campo médio[9] que oferece resultados qualitativos os quais exibem as características globais mais importantes dos sistemas metamagnéticos.

Kincaid e Cohen[1], num artigo de revisão sobre metamagnetismo, fizeram um exaustivo estudo teórico baseado no Hamiltoniano de Ising e na aproximação de campo médio. Neste trabalho, investigaram a existência de diversos tipos de pontos críticos que caracterizam o final da linha de transições contínuas. Esses pontos críticos que separam a linha de transições contínuas da linha de transições de primeira ordem são determinados pelo valor da razão entre as interações competitivas ferro e antiferromagnéticas.

Vettier, Alberts e Bloch[10] utilizando medidas da magnetização em função do campo magnético, da temperatura e da pressão hidrostática, puderam determinar o comportamento dos pontos tricríticos para os metamagnetos $FeCl_2$ e $FeBr_2$. Além disso, determinaram experimentalmente os respectivos diagramas de fase H x T para várias pressões.

A existência de medidas experimentais recentes acerca dos efeitos da pressão externa sobre o diagrama de fase de diversos metamagnetos (veja por exemplo, S.S. Sugui Jr. [11], Vettier , Alberts e Bloch[10] e Stryjewski e Giordano[3]) motivou-nos a desenvolver este trabalho. A partir de um Hamiltoniano de Ising com interações elásticas entre os íons e sob o efeito de uma força tensora λ, pudemos derivar um Hamiltoniano efetivo de spins, dependente da força λ, no ensemble de forças[12]. Utilizando a aproximação de campo médio, via desigualdade de Bogoliubov[13] e teoria de Landau das transições de fase contínuas[1,14], determinamos as linhas das transições de primeira ordem e contínuas em função da força externa no plano H (campo magnético) versus T (Temperatura).

No capítulo 2 definimos o modelo metamagnético- elástico e consideramos que os termos elásticos possam ser tratados na aproximação harmônica. Assumimos também, uma dependência linear do parâmetro de intercâmbio com a distância interiônica. Desprezamos os efeitos da tensão de cisalhamento que aparece naturalmente na expansão dos potenciais elásticos[15] e introduzimos o parâmetro físico de interesse, a força λ, ao tratar o modelo no ensemble de forças. Desta forma obtivemos o Hamiltoniano efetivo de Ising dependente da tensão externa.

Em seguida, no capítulo 3, determinamos a energia livre de Gibbs do modelo metamagnético compressível, utilizando basicamente a aproximação de campo médio, através de um esquema variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov.

No capítulo 4, estudamos as transições de fase contínuas do modelo proposto sob o ponto de vista da teoria de Landau das transições de fase contínuas, analisando o comportamento do potencial termodinâmico obtido próximo das transições. Desta forma, obtivemos expressões para a linha de transições contínuas em função da força externa, bem como, expressões para a temperatura de Néel (T_N) e para a temperatura tricrítica (T_t) em função de λ.

No capítulo 5 determinamos a linha de transições de primeira ordem através da condição da igualdade das energias livres das fases antiferromagnética e paramagnética. Construimos o diagrama de fase H x T para vários valores da força externa e aplicamos os resultados obtidos neste trabalho ao $FeCl_2$.

CAPÍTULO 2

O MODELO MAGNETO - ELÁSTICO E O HAMILTONIANO EFETIVO DE SPINS

Neste capítulo, vamos derivar um Hamiltoniano efetivo de spins para um modelo magnético-elástico, com o objetivo de se estudar o diagrama de fase de um sistema metamagnético compressível. Nosso modelo consiste de planos de spins onde são consideradas as interações de intercâmbio entre spins localizados num mesmo plano (ferromagnéticas) e interações entre spins localizados em planos adjacentes (antiferromagnéticas), conforme a figura abaixo.

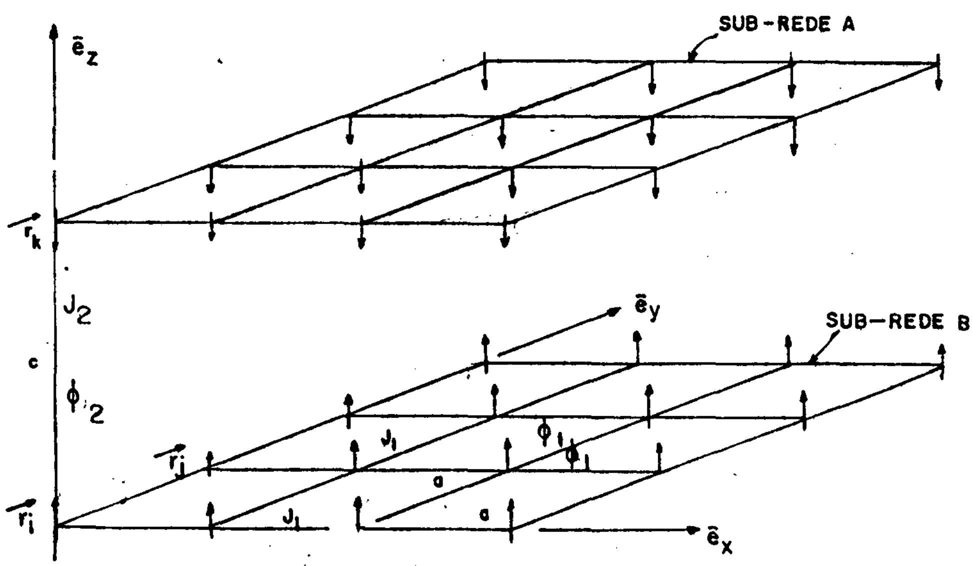

Figura 2 - Rede tetragonal com parâmetros (a,a,c) sendo $c > a$. J_1 representa a interação de intercâmbio intraplano entre um íon e os seus 4 vizinhos mais próximos, e J_2 a interação interplanos com 2 vizinhos mais próximos de um dado íon.

O modelo metamagnético-elástico que consideramos em nosso problema pode ser descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{(i,j)\\ \text{intraplanos}}} \phi_1(|\vec{r}_{i,j}|) + \sum_{\substack{(i,k)\\ \text{interplanos}}} \phi_2(|\vec{r}_{i,k}|) - \tag{2.1}$$

$$- \sum_{\substack{(i,j)\\ \text{intraplanos}}} J_1(|\vec{r}_{i,j}|)\sigma_i\sigma_j - \sum_{\substack{(i,k)\\ \text{interplanos}}} J_2(|\vec{r}_{i,k}|)\sigma_i\sigma_k - g\mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \, ,$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética devido às pequenas oscilações dos íons; o segundo e terceiro termos descrevem, respectivamente, a energia de interação elástica entre os íons dentro do mesmo plano e entre planos vizinhos; o quarto e quinto termos representam, respectivamente, as interações de intercâmbio entre spins no mesmo plano e interplanos, e, finalmente, o último termo representa a interação dos spins com um campo magnético externo aplicado na direção de anisotropia, que denominaremos de direção z.

Para os termos elásticos assumiremos, devido às pequenas oscilações, a aproximação harmônica, ou seja,

$$\phi_1(|\vec{r}_{i,j}|) = \phi_{01} + \frac{G_1}{2}\left(|\vec{r}_{i,j}| - a_0\right)^2$$

e

$$\phi_2(|\vec{r}_{i,k}|) = \phi_{02} + \frac{G_2}{2}\left(|\vec{r}_{i,k}| - c_0\right)^2 \, ,$$

onde a_0 e c_0 representam as distâncias interiônicas médias, respectivamente, no plano e entre planos, numa dada temperatura T_0.

Chamando de a e c as distâncias interiônicas médias numa dada temperatura T, podemos expandir os potenciais acima em torno dessas posições de equilíbrio. Obtemos então:

$$\phi_1(|\vec{r}_{i,j}|) = \phi_{01} + \frac{G_1}{2}\left[(a-a_0)^2 + 2(a-a_0)\mu_{i,j}^{\alpha} + (\mu_{i,j}^{\alpha})^2 + \left(1-\frac{a_0}{a}\right)\sum_{\beta\neq\alpha}(\mu_{i,j}^{\beta})^2\right]$$

e (2.2a)

$$\phi_2(|\vec{r}_{i,k}|) = \phi_{02} + \frac{G_2}{2}\left[(c-c_0)^2 + 2(c-c_0)\mu_{i,k}^{\gamma} + (\mu_{i,k}^{\gamma})^2 + \left(1-\frac{c_0}{c}\right)\sum_{\beta\neq\gamma}(\mu_{i,k}^{\beta})^2\right] ,\qquad (2.2b)$$

onde ϕ_{01} , ϕ_{02}, G_1, G_2 são constantes positivas; $\alpha = x,y$ e $\beta = x,y,z$ designam as componentes cartesianas dos deslocamentos relativos.

Para os íons magnéticos que interagem num mesmo plano, tomaremos o valor da constante de intercâmbio $J_1(|\vec{r}_{i,j}|)$, como uma função linear da distância entre vizinhos mais próximos;

$$J_1(|\vec{r}_{i,j}|) = J_{01} + j_1\left[|\vec{r}_{i,j}| - a_0\right] ,\qquad (2.3a)$$

de acordo com a aproximação de pequenas oscilações no termo elástico. Considerando também as interações entre os íons que se encontram em planos adjacentes teremos:

$$J_2(|\vec{r}_{i,k}|) = J_{02} + j_2\left[|\vec{r}_{i,k}| - c_0\right] ,\qquad (2.3b)$$

onde assumimos uma dependência linear análoga à interação intraplano.

É razoável supor que com o decréscimo da separação interiônica, haja um aumento no módulo da constante de intercâmbio. Dessa forma, se $J_{01} > 0$ (ferromagnética), temos que $j_1 < 0$. Analogamente, se $J_{02} < 0$ (antiferromagnética), devemos assumir $j_2 > 0$.

Na expansão dos potenciais, equações (2.2 a e b), observamos a presença da tensão de cisalhamento, a qual não permite uma solução analítica imediata da função de partição do sistema . Porém , mesmo que se resolva a função de partição, o sistema é mecanicamente instável, pois os coeficientes dos termos de cisalhamento podem ser negativos, no caso em que $a < a_o$ e $c < c_o$. Entretanto, para eliminarmos esta instabilidade deveríamos levar em conta na energia de interação elástica, os acoplamentos entre vizinhos mais distantes[12]. Porém, neste caso, o cálculo da função de partição torna-se extremamente complicado. Aqui, simplesmente desprezamos os termos correspondentes às tensões de cisalhamento, ou seja, neste modelo simplificado, eliminamos os acoplamentos perpendiculares das oscilações de cada íon, permitindo assim, que as oscilações dos íons numa dada direção, sejam independentes das oscilações nas duas outras direções.

Em mecânica estatística, a escolha do ensemble normalmente é efetuada de acordo com as condições de contorno do problema. Por exemplo, no trabalho de Baker e Essam[15] foi utilizado o ensemble canônico, uma vez que levaram em conta apenas os efeitos das oscilações em torno das posições de equilíbrio fixas e mantendo o volume do sistema constante.

Neste trabalho, consideramos nosso sistema magneto - elástico no ensemble de forças, pois desejamos estudar o diagrama de fase do metamagneto compressível em função da tensão externa. Como mostramos no apêndice 1, para um modelo de Ising unidimensional, a função de partição calculada no ensemble canônico é equivalente à função de partição determinada no ensemble de forças, que doravante também chamaremos de ensemble λ.

Vamos admitir em nossos cálculos que os íons situados no primeiro plano perpendicular à direção espacial X sejam imóveis. Análogamente, a mesma suposição é feita para os íons localizados nos planos semelhantes, perpendiculares às direções Y e Z. Além disso, vamos supor que uma força constante λ seja aplicada ao longo de cada uma das cadeias de íons da rede, permitindo-se dessa forma, variações no volume do sistema.

A partir das considerações efetuadas anteriormente , podemos escrever o Hamiltoniano do sistema na forma:

$$\mathcal{H}\;(T,\lambda,H,N) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \tag{2.4}$$

onde,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 = {} & (N-n)\left[\phi_{01} + \frac{G_1}{2}(a-a_0)^2 + a\lambda\right] - \left[J_{01} + (a-a_0)j_1\right]\sum_{\nu=1}^{n}\sum_{i=1}^{(N_1-1)} \sigma_i^{\nu}\sigma_{i+1}^{\nu} + \\ & + (N-n)\left[\phi_{01} + \frac{G_1}{2}(a-a_0)^2 + a.\lambda\right] - \left[J_{01} + (a-a_0)j_1\right]\sum_{\nu'=1}^{n}\sum_{j=1}^{(N_1-1)} \sigma_j^{\nu'}\sigma_{j+1}^{\nu'} + \\ & + (N-n)\left[\phi_{02} + \frac{G_2}{2}(c-c_0)^2 + c\lambda\right] - \left[J_{02} + (c-c_0)j_2\right]\sum_{\nu''=1}^{n}\sum_{K=1}^{(N_1-1)} \sigma_K^{\nu''}\sigma_{K+1}^{\nu''} - \\ & - g\mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \quad ,\end{aligned} \tag{2.4a}$$

é o Hamiltoniano do sistema rígido e,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1 = {} & \sum_{\nu=1}^{n}\sum_{i=1}^{(N_1-1)}\left\{\frac{(P_i^{x,\nu})^2}{2m} + \frac{G_1}{2}\left[2(a-a_0)\mu_{i,i+1}^{x,\nu} + (\mu_{i,i+1}^{x,\nu})^2\right] - j_1\mu_{i,i+1}^{x,\nu}\sigma_i^{\nu}\sigma_{i+1}^{\nu} + \lambda\mu_{i,i+1}^{x,\nu}\right\} + \\ & + \sum_{\nu'=1}^{n}\sum_{j=1}^{(N_1-1)}\left\{\frac{(P_j^{y,\nu'})^2}{2m} + \frac{G_1}{2}\left[2(a-a_0)\mu_{j,j+1}^{y,\nu'} + (\mu_{j,j+1}^{y,\nu'})^2\right] - j_1\mu_{j,j+1}^{y,\nu'}\sigma_j^{\nu'}\sigma_{j+1}^{\nu'} + \lambda\mu_{j,j+1}^{y,\nu'}\right\} + \\ & + \sum_{\nu''=1}^{n}\sum_{K=1}^{(N_1-1)}\left\{\frac{(P_K^{z,\nu''})^2}{2m} + \frac{G_2}{2}\left[2(c-c_0)\mu_{K,K+1}^{z,\nu''} + (\mu_{K,K+1}^{z,\nu''})^2\right] - j_2\mu_{K,K+1}^{z,\nu''}\sigma_K^{\nu''}\sigma_{K+1}^{\nu''} + \lambda\mu_{K,K+1}^{z,\nu''}\right\} \; ,\end{aligned} \tag{2.4b}$$

é a parte do Hamiltoniano correspondente às oscilações dos íons.

As seguintes observações se fazem necessárias:

1) N, n, e N_1 representam, respectivamente, o número de íons no volume, num plano e numa linha.

2) $\mu_{i,i+1}^{\nu} = \mu_{i+1}^{\nu} - \mu_i^{\nu}$, representa a oscilação relativa entre íons vizinhos dentro de uma mesma linha ν .

3) A posição do N_1-ésimo íon de uma dada linha ν , é escrita na forma:

$$r_{N_1}^{\nu} = \sum_{i=1}^{(N_1-1)} \left[a + \left(\mu_{i,i+1}^{\nu} \right) \right]$$

4) O termo $\lambda . \mu_{i,i+1}^{\nu}$ que aparece em $\mathcal{H}_1$, pode ser interpretado como o trabalho realizado pela força tensora λ sobre a linha ν de íons.

No ensemble λ, a função de partição para o Hamiltoniano descrito em (2.4) é calculada pela expressão:

$$Z(T,\lambda,H,N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\prod_{\nu=1}^{n} \prod_{i=1}^{(N_1-1)} dP_i^{x,\nu} \, d\mu_{i,i+1}^{x,\nu} \prod_{\nu'=1}^{n} \prod_{j=1}^{(N_1-1)} dP_j^{y,\nu'} \, d\mu_{j,j+1}^{y,\nu'} \right. \cdot$$

$$\left. \cdot \prod_{\nu''=1}^{n} \prod_{k=1}^{(N_1-1)} dP_k^{z,\nu''} \, d\mu_{k,k+1}^{z,\nu''} \exp\left(-\beta \mathcal{H}(T,\lambda,H,N)\right) \right] , \qquad (2.5)$$

onde a soma é efetuada sobre todas as configurações possíveis dos spins, e as integrais sobre todo o espaço de fase.

As integrais nas variáveis de momento podem ser facilmente calculadas, pois além de serem separáveis, são integrais gaussianas. Análogamente, as integrais nas variáveis relativas de posição são separáveis. Após completarmos os quadrados nessas variáveis, ficamos com integrais gaussianas. Resolvendo-se todas essas integrais, obtemos a seguinte função de partição que depende agora apenas das configurações dos spins:

$$Z(T,\lambda,H,N) = \left[\left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^6 \frac{m^3}{G_2 (G_1)^2} \right]^{(N-n)/2} \exp \left\{ \beta (N-n) \left[2 \left(-\phi_{01} + \frac{(j_1)^2}{2G_1} - a_0 \lambda + \frac{\lambda^2}{2G_1} \right) + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \left(-\phi_{02} + \frac{(j_2)^2}{2G_2} - c_0 \lambda + \frac{\lambda^2}{2G_2} \right) \right] \right\} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left\{ -\beta \left[-J_1(a_\lambda) \sum_{\substack{(i,j) \\ \text{intra}}} \sigma_i \sigma_j - \right. \right.$$

$$\left. \left. - J_2(c_\lambda) \sum_{\substack{(i,k) \\ \text{inter}}} \sigma_i \sigma_k - g \mu_B H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \right] \right\} . \qquad (2.6)$$

Ficamos agora com um modelo de Ising numa rede rígida, onde os parâmetros de intercâmbio são funções lineares da força externa λ. Na expressão (2.6), $\beta = 1/K_B T$

$$J_1(\lambda) = J_1(a_\lambda) = J_{01} - \frac{J_1}{G_1}\lambda , \tag{2.7a}$$

$$J_2(\lambda) = J_2(c_\lambda) = J_{02} - \frac{J_2}{G_2}\lambda , \tag{2.7b}$$

e o espaçamento interiônico modificado, depende do parâmetro físico λ,

$$a_\lambda = a_0 - \frac{\lambda}{G_1}$$

$$c_\lambda = c_0 - \frac{\lambda}{G_2} .$$

O Hamiltoniano efetivo de Ising que resulta é dado por:

$$\mathcal{H}_I^{efet.} = -J_1(\lambda)\sum_{\substack{(i,j)\\ intra}} \sigma_i\sigma_j - J_2(\lambda)\sum_{\substack{(i,k)\\ inter}} \sigma_i\sigma_k - g\mu_B H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i . \tag{2.8}$$

Como as forças de cisalhamento não foram levadas em consideração em nossos cálculos, o Hamiltoniano efetivo de spins obtido é essencialmente o de Ising com interações entre primeiros e segundos vizinhos. Entretanto, a inclusão das forças de cisalhamento tornariam o nosso problema extremamente complexo, devido ao fato de não ser possível separar os graus de liberdade vibracionais. Porém, no caso extremo em que a tensão de cisalhamento tende a infinito , como por exemplo, num modelo de planos rígidos sob a ação de uma pressão uniaxial, é possível mostrar que além do Hamiltoniano de Ising, surge um termo no Hamiltoniano efetivo que leva em conta as interações de quatro spins (veja por exemplo, o modelo de Jasnow e Wagner[16]).

CAPÍTULO 3

ENERGIA LIVRE DO MODELO METAMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL

No capítulo anterior obtivemos o Hamiltoniano efetivo de spins para um sistema metamagnético compressível. A dependência dos parâmetros de intercâmbio na tensão externa é do maior interesse, pois o diagrama de fase no plano H (campo magnético) versus T (temperatura) pode ser determinada para vários valores da força tensora e os resultados comparados com algumas medidas existentes na literatura. Neste capítulo, vamos derivar a energia livre para o metamagneto compressível, descrito pela equação (2.8), através da desigualdade de Bogoliubov[13].

O Hamiltoniano efetivo de spins, dado pela equação (2.8), exibe as seguintes características:

1) - O sistema é formado por duas sub-redes (planos) interpenetrantes, denotados aqui por A e B (veja figura 2), cada uma das quais possuindo N/2 spins e caracterizadas por planos alternados da rede tetragonal com spins para cima e para baixo. As variáveis de spin assumem apenas os valores $\pm$ 1.

2) - As interações entre um determinado spin e os seus primeiros vizinhos localizados num mesmo plano (mesma sub-rede) são ferromagnéticas ($J_1(\lambda) > 0$).

3) - As interações entre um dado spin e os seus primeiros vizinhos localizados em planos adjacentes (interações inter sub-redes) são antiferromagnéticas ($J_2(\lambda) < 0$). Os parâmetros de intercâmbio J_1 e J_2 variam linearmente com a força externa.

4) - Os spins sofrem a ação de um campo magnético externo H, aplicado na direção do eixo fácil.

O diagrama de fase magnético de um sistema descrito pelo Hamiltoniano (2.8) pode ser obtido a partir da função de partição $Z(T,\lambda,H,N)$, visto que a energia livre magnética é dada pela relação:

$$G(T,\lambda,H,N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T,\lambda,H,N) \,, \tag{3.1}$$

onde

$$Z(T,\lambda,H,N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[-\beta \mathcal{H}_I^{efet}(T,\lambda,H,N)\right], \tag{3.2}$$

e $\sum_{\{\sigma_i\}}$ denota a soma sobre todas as possíveis configurações dos spins.

Como não é possível encontrar uma solução exata para a função de partição (3.2), calculamos a energia livre do sistema, usando um método variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov[13].

A desigualdade de Bogoliubov,

$$G(\mathcal{H}_I^{efet}) \leq \left[G_0(\mathcal{H}_0) + \langle \mathcal{H}_I^{efet} - \mathcal{H}_0 \rangle_{\mathcal{H}_0}\right] = \Phi \,, \tag{3.3}$$

estabelece um limite superior Φ para a energia livre do nosso sistema. Na expressão acima $\mathcal{H}_0$ é um Hamiltoniano tentativa, dado pela seguinte equação:

$$\mathcal{H}_0 = -\eta_A \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_i^A - \eta_B \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_i^B \,, \tag{3.4}$$

onde η_A e η_B são parâmetros variacionais correspondentes às sub-redes A e B respectivamente.

Escolhemos o Hamiltoniano tentativa $\mathcal{H}_0$ na forma mais simples possível, pois assim podemos calcular imediatamente a função de partição correspondente, isto é,

$$Z_0 = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[-\beta \mathcal{H}_0\right] = \mathrm{Tr}\left[\exp\left(-\beta \mathcal{H}_0\right)\right],$$

ou seja,

$$Z_0 = \left[2\cosh(\beta\eta_A)\, 2\cosh(\beta\eta_B)\right]^{N/2} \qquad (3.5)$$

Portanto, a energia livre calculada com $\mathcal{H}_0$ é:

$$G_0(\mathcal{H}_0) = -\frac{N}{2\beta}\left[\ln\left(2\cosh(\beta\eta_A)\right) + \ln\left(2\cosh(\beta\eta_B)\right)\right] \qquad (3.6)$$

Temos ainda que:

$$\left\langle \mathcal{H}_I^{efet} - \mathcal{H}_0 \right\rangle_{\mathcal{H}_0} = \frac{1}{Z_0}\, \mathrm{Tr}\left[\left(\mathcal{H}_I^{efet} - \mathcal{H}_0\right)\exp\left(-\beta\mathcal{H}_0\right)\right],$$

ou simplesmente,

$$\begin{aligned}\left\langle \mathcal{H}_I^{efet} - \mathcal{H}_0 \right\rangle_{\mathcal{H}_0} = & -\frac{N z_1}{4} J_1(\lambda)\left[\mathrm{tgh}^2(\beta\eta_A) + \mathrm{tgh}^2(\beta\eta_B)\right] - \\ & -\frac{N z_2}{2} J_2(\lambda)\, \mathrm{tgh}(\beta\eta_A)\,\mathrm{tgh}(\beta\eta_B) - \frac{N}{2}\left(g\mu_B H - \right. \\ & \left. -\eta_A\right)\mathrm{tgh}(\beta\eta_A) - \frac{N}{2}\left(g\mu_B H - \eta_B\right)\mathrm{tgh}(\beta\eta_B),\end{aligned} \qquad (3.7)$$

ou seja, $\left\langle \mathcal{H}_I^{efet} - \mathcal{H}_0 \right\rangle_{\mathcal{H}_0}$ é a média estatística calculada através do Hamiltoniano tentativa. Na expressão acima, z_1 e z_2 representam, respectivamente, o número de vizinhos mais próximos de caráter ferro e antiferromagnético.

A magnetização total de cada sub-rede L (L = A,B) é dada por:

$$M_L = g\mu_B \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_i^L \right\rangle_{\mathcal{H}_0} = \frac{g\mu_B}{Z_0} \, Tr\left[\sum_{i=1}^{N/2} \sigma_i^L \exp(-\beta \mathcal{H}_0) \right] .$$

Temos portanto:

$$M_L = \frac{N}{2} \, g\mu_B \, tgh(\beta \eta_L)$$

Desta forma, a magnetização reduzida por spin de cada sub-rede é dada por:

$$m_A = 2M_A / N g\mu_B = tgh(\beta \eta_A) \qquad (3.8a)$$

$$m_B = 2M_B / N g\mu_B = tgh(\beta \eta_B) \qquad (3.8b)$$

A aproximação considerada neste método variacional, consiste em tomar como a energia livre real do sistema, $G(\mathcal{H}_I^{efet.})$, o valor da função Φ minimizada em relação aos parâmetros variacionais η_A e η_B.

Portanto, da condição de minimização:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_A} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_B} = 0 \quad , \qquad (3.9)$$

obtemos que:

$$\eta_A = g\mu_B H_A \quad \text{e} \quad \eta_B = g\mu_B H_B \quad .$$

Sendo assim, as equações (3.8) podem ser escritas na forma:

$$m_A = \mathrm{tgh}\,(\beta g \mu_B H_A) \tag{3.10a}$$

$$m_B = \mathrm{tgh}\,(\beta g \mu_B H_B)\quad , \tag{3.10b}$$

sendo que,

$$g\mu_B H_A = z_1 J_1(\lambda) m_A + z_2 J_2(\lambda) m_B + g\mu_B H \tag{3.11a}$$

e

$$g\mu_B H_B = z_1 J_1(\lambda) m_B + z_2 J_2(\lambda) m_A + g\mu_B H \quad . \tag{3.11b}$$

Portanto, a energia livre por spin pode ser expressa na seguinte forma:

$$g(T,\lambda,H,m_A,m_B) = \Phi_{min.} = -\frac{1}{2\beta}\left\{\ln\left[2\cosh(\beta g\mu_B H_A)\right] + \ln\left[2\cosh(\beta g\mu_B H_B)\right]\right\} -$$
$$-\frac{z_1 J_1(\lambda)}{4}\left(m_A^2 + m_B^2\right) - \frac{z_2 J_2(\lambda)}{2} m_A . m_B - \frac{1}{2}\left[g\mu_B(H-H_A)m_A + g\mu_B(H-H_B)m_B\right]$$
$$(3.12)$$

A energia livre $g(T,\lambda,H,m_A,m_B)$ não é descrita por uma equação analítica fechada, pois ela depende explicitamente das magnetizações por spin de cada sub-rede; entretanto, estas magnetizações só podem ser determinadas através da resolução numérica ou gráfica do sistema de equações transcendentais acopladas (3.10) e (3.11).

CAPÍTULO 4

TRANSIÇÃO DE FASE CONTÍNUA NO MODELO METAMAGNÉTICO COMPRESSÍVEL

No presente capítulo, estudaremos o modelo compressível apresentando-o primeiramente sob o ponto de vista da teoria de Landau das transições de fase contínuas.

Segundo esta teoria apresentada por Landau[1,14], a transição de fase contínua é caracterizada pela mudança contínua de um parâmetro de ordem, o qual se anula na fase de alta temperatura, ou seja, na fase mais simétrica e menos ordenada e possui um valor não nulo na fase de baixa temperatura, isto é, na fase mais ordenada e menos simétrica. Portanto, o parâmetro de ordem caracteriza o ordenamento e a simetria das diferentes fases.

Nos modelos metamagnéticos a fase menos simétrica é a antiferromagnética, onde podemos observar a existência de duas sub-redes bem ordenadas com magnetizações não nulas e distintas. A fase mais simétrica é a paramagnética, onde as magnetizações das duas sub-redes são idênticas e não há, desta forma, qualquer distinção entre as sub-redes. Portanto, a magnetização alternada, m_s (definida como $m_s = (m_A - m_B)/2$), surge naturalmente como o parâmetro de ordem do sistema metamagnético, por ser não nula na fase antiferromagnética (menos simétrica) e nula na fase paramagnética (mais simétrica).

O sistema descrito pelo Hamiltoniano (2.8) apresenta uma simetria peculiar, pois ele é invariante perante a permutação das duas sub-redes. Esta simetria será quebrada ao introduzirmos um campo magnético alternado (H_s) em nosso Hamiltoniano, além do que, como mostraremos posteriormente, este campo é a variável termodinamicamente conjugada ao parâmetro de ordem m_s. O campo magnético alternado é um campo fictício, no sentido de que não é possível criá-lo num laboratório, não tendo dessa forma, um significado físico imediato. Porém, ele é imprescindível no tratamento de Landau para metamagnetos. Ele é definido como sendo um campo que aponta num determinado sentido numa dada sub-rede e em sentido oposto, na outra sub rede, destruindo dessa forma, a simetria existente entre elas, visto que as referidas sub-redes, nesta situação, deixam de ser equivalentes. No entanto, como veremos adiante, os nossos resultados terão uma interpretação física adequada, pois sempre os tomaremos no plano físico, ou seja, $H_s = 0$.

Introduzindo o campo alternado H_s no Hamiltoniano efetivo obtido anteriormente, equação (2.8), temos:

$$\mathcal{H}_I^{efet}(T,\lambda,H,H_s,N) = -J_1(\lambda)\sum_{\substack{(i,j)\\ \text{intraplanos}}}\sigma_i\sigma_j - J_2(\lambda)\sum_{\substack{(i,k)\\ \text{interplanos}}}\sigma_i\sigma_k - g\mu_B(H+H_s)\sum_{i=1}^{N/2}\sigma_i^A -$$

$$- g\mu_B(H-H_s)\sum_{i=1}^{N/2}\sigma_i^B \qquad (4.1)$$

Utilizando o método variacional através da desigualdade de Bogoliubcv, calculamos a energia livre da mesma maneira que no capítulo 3. Tomando o Hamiltoniano tentativa como sendo o mesmo da equação (3.4), obtemos agora a seguinte média estatística:

$$\langle \mathcal{H}_I^{efet}(T,\lambda,H,H_s,N) - \mathcal{H}_0 \rangle_{\mathcal{H}_0} = -\frac{N z_1}{4} J_1(\lambda)\left[tgh^2(\beta\eta_A) + tgh^2(\beta\eta_B)\right] -$$

$$- \frac{N z_2}{2} J_2(\lambda)\, tgh(\beta\eta_A)\, tgh(\beta\eta_B) - \frac{N}{2}\left[g\mu_B(H+H_s) - \eta_A\right] tgh(\beta\eta_A) -$$

$$- \frac{N}{2}\left[g\mu_B(H-H_s) - \eta_B\right] tgh(\beta\eta_B) , \qquad (4.2)$$

que só difere da expressão (3.7) por conter o termo do campo alternado. Portanto, o limite superior Φ da energia livre do nosso sistema é escrito na forma:

$$\Phi(T,\lambda,H,H_S,\eta_A,\eta_B,N) = -\frac{N}{2\beta}\left\{\ln\left[2\cosh(\beta\eta_A)\right]+\ln\left[2\cosh(\beta\eta_B)\right]\right\} -$$

$$-\frac{N z_1}{4} J_1(\lambda)\left(m_A^2+m_B^2\right) - \frac{N z_2}{2} J_2(\lambda)\, m_A m_B - \frac{N}{2}\left[g\mu_B\left(H+H_S\right)-\eta_A\right] m_A -$$

$$-\frac{N}{2}\left[g\mu_B\left(H-H_S\right)-\eta_B\right] m_B \quad . \tag{4.3}$$

Como no capítulo anterior, a energia livre real do sistema, $G(T,\lambda,H,H_S,m_A,m_B,N)$, é aquela correspondente ao valor da função Φ minimizada em relação aos parâmetros η_A e η_B. Logo, a partir das condições (3.9), obtemos:

$$\eta_A = g\mu_B\left(H_A + H_S\right) \qquad \text{e} \qquad \eta_B = g\mu_B\left(H_B - H_S\right) ,$$

onde $g\mu_B H_A$ e $g\mu_B H_B$ estão definidas em (3.11). Além disso, as magnetizações reduzidas devem satisfazer ao seguinte sistema de equações:

$$m_A = \operatorname{tgh}\left[\beta g\mu_B\left(H_A + H_S\right)\right] \tag{4.4a}$$

e

$$m_B = \operatorname{tgh}\left[\beta g\mu_B\left(H_B - H_S\right)\right] \quad . \tag{4.4b}$$

Definindo-se a magnetização média por spin e a magnetização alternada, respectivamente, pelas relações $m = (m_A + m_B)/2$ e $m_S = (m_A - m_B)/2$, as equações anteriores podem ser expressas na forma:

$$m = \frac{\operatorname{senh}\left[2\beta\left(g\mu_B H - \delta(\lambda)\, m\right)\right]}{\cosh\left[2\beta\left(g\mu_B H - \delta(\lambda)\, m\right)\right] + \cosh\left[2\beta\left(g\mu_B H_S + \gamma(\lambda)\, m_S\right)\right]} \tag{4.5a}$$

$$m_S = \frac{\operatorname{senh}\left[2\beta\left(g\mu_B H_S + \gamma(\lambda)\, m_S\right)\right]}{\cosh\left[2\beta\left(g\mu_B H - \delta(\lambda)\, m\right)\right] + \cosh\left[2\beta\left(g\mu_B H_S + \gamma(\lambda)\, m_S\right)\right]} \tag{4.5b}$$

onde definimos que:

$$\delta(\lambda) = -\left[\mathfrak{z}_1 J_1(\lambda) + \mathfrak{z}_2 J_2(\lambda)\right]$$

e (4.6)

$$\gamma(\lambda) = \mathfrak{z}_1 J_1(\lambda) - \mathfrak{z}_2 J_2(\lambda) \quad .$$

Obtida a energia livre por spin $g(T,\lambda,H,H_s,m_A,m_B) = \Phi_{minimizada}$, podemos mostrar que a quantidade termodinamicamente conjugada a H_s é a magnetização alternada m_s, pois

$$m_s = \frac{1}{g\mu_B}\left(-\frac{\partial g(T,\lambda,H,H_s,m_A,m_B)}{\partial H_s}\right)_{T,\lambda,H} = (m_A - m_B)/2 \tag{4.7}$$

Quando o parâmetro de ordem do metamagneto (m_s) vai continuamente a zero, caracterizando dessa forma a transição de fase contínua, podemos supor que seja arbitrariamente pequeno. Desta forma, é possível obter uma expansão da energia livre do sistema numa série de potências do parâmetro de ordem, em torno do ponto de transição.

Porém, para efetuarmos a expansão mencionada acima, é necessário que a nossa energia livre dependa explicitamente de m_s. Como a referida energia livre depende do campo magnético alternado, e não do parâmetro de ordem m_s, devemos então fazer uma transformada de Legendre do potencial termodinâmico $g(T,\lambda,H,H_s,m_A,m_B)$ para um novo potencial $\psi(T,\lambda,H,m_s,m_A,m_B)$ não acarretando nesse procedimento nenhuma perda de informação nas propriedades termodinâmicas do sistema.

Escrevemos então que:

$$\Psi(T,\lambda,H,m_s) = g(T,\lambda,H,H_s) + g\mu_B H_s \cdot m_s \tag{4.8}$$

Diferenciando esta nova função em relação a H_s, e usando a equação (4.7) para eliminar H_s, a energia livre pode ser escrita na seguinte forma integral:

$$\psi(T,\lambda,H,m_s) = \psi_0 + g\mu_B \int H_s \, dm_s \quad , \tag{4.9}$$

onde ψ_0 é uma constante de integração. Note que,

$$H_s = \frac{1}{g\mu_B}\left(\frac{\partial\psi}{\partial m_s}\right)_{T,\lambda,H} \tag{4.10}$$

Para obtermos explicitamente ψ em função de m_s, precisamos expandir o campo alternado H_s numa série de potências em torno de $m_s = 0$. A expansão de H_s em função de m_s, pode ser obtida através das equações (4.5), as quais mostram que $H_s(m_s)$ é uma função impar de m_s e que $m(m_s)$ é uma função par de m_s. Próximo da linha de transição contínua, onde o parâmetro m_s é muito pequeno, as expansões de H_s e m tomam a seguinte forma:

$$g\mu_B H_s = 2am_s + 4bm_s^3 + 6cm_s^5 + 8dm_s^7 + \ldots \tag{4.11}$$

e

$$m = \alpha_0 + \alpha_2 m_s^2 + \alpha_4 m_s^4 + \alpha_6 m_s^6 + \ldots \tag{4.12}$$

onde todos os coeficientes de m_s são funções de T,λ e H.

Finalmente, a expansão desejada para a energia livre ψ torna-se:

$$\psi(T,\lambda,H,m_s) = \psi_0 + a(T,\lambda,H)m_s^2 + b(T,\lambda,H)m_s^4 + c(T,\lambda,H)m_s^6 + d(T,\lambda,H)m_s^8 + \ldots \tag{4.13}$$

As expressões para os coeficientes $a,b,c,\ldots,\alpha_0$,

$\alpha_2, \ldots\ldots$, são funções complicadas de T, λ e H e podem ser obtidas explicitamente, substituindo as expansões (4.11) e (4.12) nas equações (4.5). Efetuando-se as devidas manipulações algébricas para se obter o desenvolvimento em série de potências de m_s no lado direito das equações (4.5), finalmente esses coeficientes podem ser determinados. Como as expressões para esses coeficientes são muito longas, eles estão escritos explicitamente no apêndice 2.

O comportamento da energia livre $\psi(T,\lambda,H,m_s)$, conforme Landau[1,14], pode ser descrito em termos dos sinais e da magnitude dos coeficientes a,b,c,d ..., possibilitando dessa forma, efetuarmos o estudo da transição de fase contínua entre as fases paramagnética $(m_s = 0)$ e a antiferromagnética $(m_s \neq 0)$. Uma vez que estes coeficientes dependem de T,λ e H, podemos determinar as condições físicas para a ocorrência das transições de fase e dos pontos críticos de interesse nos sistemas metamagnéticos. A dependência em nosso modelo da força externa λ, através do parâmetro $\varepsilon(\lambda) = \dfrac{-z_1 J_1(\lambda)}{z_2 J_2(\lambda)}$, sugere que podemos variar a razão de competição entre as interações ferro e antiferromagnéticas.

Inicialmente, notamos que se $a > 0$ e $b, c \ldots \gtrless 0$, a única fase possível para o metamagneto é a fase mais simétrica, pois a energia livre $\psi(T,\lambda,H,m_s)$ apresenta um mínimo para $m_s = 0$. Portanto, $\dfrac{1}{g\mu_B}\left(\dfrac{\partial \psi}{\partial m_s}\right)_{T,\lambda,H} = H_s = 0$ implica que $m_s = 0$, o que caracteriza a fase paramagnética.

Quando $a < 0$, $b, c \ldots > 0$, os estados de equilíbrio estável da energia livre podem ser obtidos minimizando-se o potencial termodinâmico $\psi(T,\lambda,H,m_s)$ em relação a m_s. Encontramos que duas fases com magnetizações alternadas $\pm\, m_s(0)$ coexistem no plano físico $H_s = 0$, onde

$$m_s^2(0) = \frac{-b + \left(b^2 - 3ac\right)^{1/2}}{3c} \quad . \qquad (4.14)$$

Fica assim caracterizada a fase menos simétrica ($m_s \neq 0$), neste caso, a fase antiferromagnética. As duas fases que coexistem tornam-se idênticas quando,

$$a(T,\lambda,H) = 0 \ , \ b(T,\lambda,H) > 0 \quad e \quad H_s = 0 \qquad (4.15)$$

Essa equação define no plano $H_s = 0$, para um dado valor de H e λ, uma temperatura crítica na qual ocorre a transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética.

Na figura 3, vemos a linha de pontos críticos na qual as duas fases antiferromagnéticas tornam-se idênticas. Essa linha de pontos críticos é chamada na literatura de linha de Néel[1,3]; abaixo desta linha temos a superfície de coexistência das fases antiferromagnéticas. Ao longo da linha de valores fixos de T,λ e H que passa através da superfície de coexistência, a magnetização alternada é uma função bem comportada de H_s, exceto na própria superfície; passando através da superfície de coexistência, m_s passa de $+m_s(0)$ para $-m_s(0)$, o que caracteriza uma transição de primeira ordem.

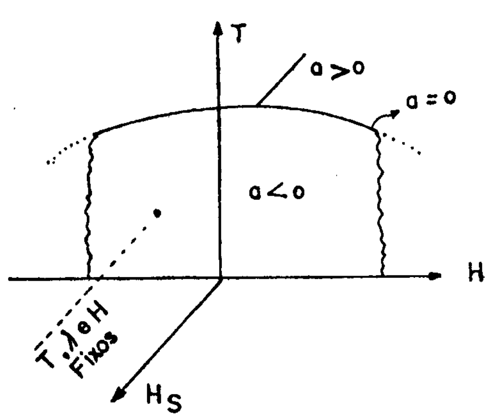

Figura 3 - Linha de pontos críticos e superfície de coexistência. Não estamos representando o eixo relativo à força externa λ.

Observamos que se a = 0, a equação (4.14) dá o seguinte valor para a magnetização alternada:

$$m_s^2(0) = \frac{-b+|b|}{3c} \quad , \quad c > 0 \ . \tag{4.16}$$

Obviamente se $b > 0$, as magnetizações da fase antiferromagnética tornam-se iguais à zero na linha de transição, o que caracteriza uma transição contínua para a fase paramagnética. A transição é contínua até o ponto no qual b = 0. Portanto, as condições:

$$a(T,\lambda,H) = 0 \ , \ b(T,\lambda,H) = 0 \quad e \quad c(T,\lambda,H) > 0 \ , \tag{4.17}$$

determinam no plano físico $H_s = 0$, e para cada valor de λ, um ponto no qual termina a linha de Néel; esse ponto é denominado na literatura de ponto tricrítico[5,6].

Pode-se mostrar que no caso em que $b < 0$, $a,c,d... > 0$, duas fases antiferromagnéticas com magnetizações alternadas $m_s(0) = \pm (\frac{-b}{2c})^{1/2}$, podem coexistir com uma fase paramagnética, o que caracteriza uma transição de primeira ordem ao longo de uma linha tripla[1]. Essas três fases se tornam idênticas no ponto tricrítico definido anteriormente.

Outro ponto crítico de interesse, surge das seguintes condições:

$$m_s(0) = \pm\left(\frac{-c}{2d}\right)^{1/2} \ , \quad H_s = 0 \ ;$$

$$c^2 = 4bd \ ; \tag{4.18}$$

$$a = 0 \ ; \ c < 0 \ ; \ b \ , d > 0$$

É o chamado ponto crítico final[1]. Neste ponto duas fases antiferromagnéticas com magnetizações alternadas dadas pela equação (4.18) coexistem com uma fase paramagnética.

Podemos agora construir os diagramas para as transições de fase contínuas em função da força externa λ, nos planos HxT e m x T. A equação (4.15), juntamente com a expressão para o coeficiente $a(T,\lambda,H)$ dada no apêndice 2, nos fornece a equação que determina a linha das transições de fase contínuas no plano H x T, na seguinte forma:

$$g\mu_B H_c(\lambda,T) = \frac{1}{2} K_B T \ln\left[\frac{1+m_c(\lambda)}{1-m_c(\lambda)}\right] + \frac{1-\varepsilon(\lambda)}{1+\varepsilon(\lambda)} m_c(\lambda)\,\gamma(\lambda)\,, \tag{4.19}$$

onde

$$m_c(\lambda,T) = \left[1 - \frac{K_B T}{\gamma(\lambda)}\right]^{1/2} . \tag{4.20}$$

Essa última equação mostra como a magnetização varia ao longo da linha de Néel em função da temperatura e da força externa. Porém, a existência da linha de transições contínuas é garantida somente quando $b > 0$. Conseqüentemente, fazendo-se uso da expressão (A 2.2) do apêndice 2, a referida linha existirá somente acima de uma dada temperatura, ou seja,

$$K_B T_c(\lambda) > \left[1 - \frac{1}{3\varepsilon(\lambda)}\right] \gamma(\lambda) \quad . \tag{4.21}$$

O parâmetro de "competição" $\varepsilon(\lambda)$ pode ser escrito na seguinte forma:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\varepsilon_0 + \xi_1 \lambda}{1 - \xi_2 \lambda} \tag{4.22}$$

onde,

$$\varepsilon_o = -z_1 J_{o1} / z_2 J_{o2} \quad , \tag{4.23a}$$

$$\xi_1 = (z_1 j_1 / z_2 J_{o2}) . (1/G_1) \quad , \tag{4.23b}$$

$$\xi_2 = (z_2 j_2 / z_2 J_{o2}) . (1/G_2) \quad . \tag{4.23c}$$

Se $\lambda = 0$, obtemos $\varepsilon(o) = \varepsilon_o$, que corresponde ao parâmetro da rede rígida.

Como podemos observar, as equações (4.19), (4.20) e (4.21) dependem da força externa λ, através do parâmetro $\gamma(\lambda)$, que pode ser escrita explicitamente na forma:

$$\gamma(\lambda) = \gamma_o - z_2 J_{o2} (\xi_1 - \xi_2) \lambda \quad , \tag{4.24}$$

onde $\gamma_o = z_1 J_{o1} - z_2 J_{o2}$, corresponde à soma dos parâmetros de intercâmbio na rede rígida.

Novamente, para uma força externa nula, $\lambda = 0$, temos que $\gamma(o) = \gamma_o$, isto é, quando não há uma força externa aplicada sobre o sistema, os diagramas de fase obtidos são essencialmente os mesmos encontrados na literatura (veja por exemplo, Stryjewski e Giordano[3], Kincaid e Cohen[1]).

Através das equações (4.20); (A 2.5) e (A 2.9) do apêndice 2, podemos facilmente obter a temperatura de Néel dependente da força λ a campo magnético nulo. Ela é dada pela equação:

$$K_B T_N(\lambda) = \gamma(\lambda)$$

ou seja,

$$T_N(\lambda) = T_N(0) + \Lambda\,(\xi_1 - \xi_2)\,\lambda\,, \tag{4.25}$$

onde $\Lambda = -z_2 J_{o2}/K_B$ e $T_N(0) = \gamma_o/K_B$ é a temperatura de Néel na rede rígida.

Observamos desta forma que variando-se a força tensora sobre o sistema, a temperatura de Néel cresce linearmente com **esta** força. Embora esse resultado tenha sido deduzido de uma maneira simples, utilizando uma teoria de campo médio, ele corrobora algumas medidas experimentais recentemente obtidas (veja por exemplo, Sugui Jr., S.S.[11]).

A partir das equações (4.17); (A 2.1) e (A 2.2) do apêndice 2 podemos determinar uma expressão para o ponto tricrítico em função da força externa λ. Temos então que:

$$K_B T_t(\lambda) = \left(1 - \frac{1}{3\varepsilon(\lambda)}\right) K_B T_N(\lambda) \tag{4.26}$$

Levando-se em conta que o ponto tricrítico encontra-se sobre a linha de transições contínuas, podemos determinar a magnetização e o campo magnético neste ponto, ou seja:

$$m_t(\lambda) = \frac{1}{(3\varepsilon(\lambda))^{1/2}}\,, \tag{4.27}$$

e

$$g\mu_B H_t(\lambda) = \frac{1}{2} K_B T_t \ln\left[-\frac{1+(3\varepsilon(\lambda))^{1/2}}{1-(3\varepsilon(\lambda))^{1/2}}\right] + \frac{1-\varepsilon(\lambda)}{1+\varepsilon(\lambda)}\, m_t(\lambda)\,\gamma(\lambda)\,. \tag{4.28}$$

Como foi dito anteriormente, a existência do ponto tricrítico será garantida somente quando a condição $c(T,\lambda,H) > 0$ for satisfeita. Desta forma, podemos verificar que somente para valores do parâmetro $\varepsilon(\lambda) > \frac{3}{5}$, o diagrama de fase do metamagneto compressível apresentará um ponto tricrítico. Se $\varepsilon(o) = \varepsilon_o > \frac{3}{5}$, ou seja, te mos um ponto tricrítico no sistema rígido, e a seguinte condição é satisfeita:

$$\frac{\gamma_1 \mathring{J}_1}{G_1} < \frac{3}{5} \frac{\gamma_2 \dot{J}_2}{G_2} \quad , \tag{4.29}$$

notamos que o ponto tricrítico persistirá até uma determinada força tensora crítica λ_c, dada pela seguinte expressão:

$$\lambda_c = \left(\frac{3}{5} - \varepsilon_o\right) / \left(\xi_1 + \frac{3}{5}\xi_2\right) \quad . \tag{4.30}$$

Portanto, ao se comprimir o metamagneto, o ponto tricrítico deixará de existir para forças $\lambda > \lambda_c$. Acima desta força crítica, surge o chamado ponto crítico final, pois neste caso teremos $a = 0$, $c < 0$, $b,d > 0$, de acordo com a equação (4.18).

Por outro lado, se os parâmetros do sistema satisfazem às seguintes condições:

$$\frac{|\gamma_1 \dot{J}_1|}{G_1} > \frac{3}{5} \frac{|\gamma_2 \dot{J}_2|}{G_2} \quad , \tag{4.31a}$$

e

$$|\gamma_1 J_{01}| < \frac{3}{5} |\gamma_2 J_{02}| \quad , \tag{4.31b}$$

então o sistema na ausência de tensões externas não apresenta ponto tricrítico, pois $\varepsilon_o < \frac{3}{5}$. Porém, aumentando-se a tensão a partir de $\lambda = 0$, atingiremos uma tensão crítica λ_c a partir da qual o metamagneto apresentará um ponto tricrítico. O valor de λ_c é dado pela mesma expressão apresentada anteriormente. Portanto, dependendo dos parâmetros do sistema em estudo, é possível a obtenção de pontos tricríticos submetendo-o a pressões externas convenientes.

No próximo capítulo apresentaremos alguns diagramas ilustrativos dessas situações e, em particular, estudaremos o diagrama de fase do $FeCl_2$ que apresenta regiões de altas e baixas pressões com comportamentos críticos distintos.

CAPÍTULO 5

DIAGRAMA DE FASE DE UM METAMAGNETO

O diagrama de fase de um sistema antiferromagnético que possui uma forte anisotropia uniaxial, apresenta um ponto peculiar denominado de ponto tricrítico, o qual separa a linha de transições contínuas da linha de transições de primeira ordem[3]. Tendo já estudado no capítulo anterior a transição contínua e determinado onde esta linha termina, isto é, localizado o referido ponto tricrítico analiticamente, resta-nos então determinar os pontos de transição de primeira ordem, para podermos construir o diagrama de fase completo do nosso modelo compressível.

Como a transição de primeira ordem é descontínua, ou seja, coexistem duas fases com magnetizações distintas, nós só poderemos obtê-la através de métodos gráficos ou numéricos. Em nosso trabalho, obtemos a fronteira de fase de primeira ordem por meio da condição da igualdade das energias livres nas fases antiferromagnética e paramagnética. Entretanto, poderíamos construir o diagrama de fase completo utilizando somente este procedimento, pois como constatamos, os resultados analíticos obtidos através da teoria de Landau para as transições contínuas são consistentes com a condição da igualdade das energias livres obtidas numericamente.

Procedendo como no capítulo 3, e levando em consideração que a fase paramagnética é a fase mais simétrica, ou seja, as duas sub-redes são idênticas, e, portanto, a magnetização alternada é nula, uma vez que $m_A = m_B = m$, a energia livre por spin na fase paramagnética pode ser expressa na forma:

$$g_P(T,\lambda,H,m) = -\frac{1}{\beta}\ln\left[2\cosh(\beta g\mu_B H_P)\right] + \frac{1}{2}\left[z_1 J_1(\lambda) + z_2 J_2(\lambda)\right] m^2 , \quad (5.1)$$

onde

$$g\mu_B H_p = \left[\gamma_1 J_1(\lambda) + \gamma_2 J_2(\lambda)\right] m + g\mu_B H \quad , \tag{5.2}$$

e a magnetização por spin da fase paramagnética é escrita na forma:

$$m = \operatorname{tgh}\left(\beta g \mu_B H_p\right) \tag{5.3}$$

Escrevendo as equações (3.11), (3.12), (5.1) e (5.2) em termos das seguintes variáveis reduzidas:

$$\frac{K_B T}{\gamma(\lambda)} = t(\lambda) \quad \text{e} \quad \frac{g\mu_B H}{\gamma(\lambda)} = h(\lambda) \quad , \tag{5.4}$$

a energia livre por spin da fase antiferromagnética é dada por:

$$g_{AF}(t,\lambda,h,m_A,m_B) = -\frac{t(\lambda)}{2}\left[\ln\left(2\cosh\left(\beta g\mu_B H_A\right)\right) + \ln\left(2\cosh\left(\beta g\mu_B H_B\right)\right)\right] + \\ + \frac{\varepsilon(\lambda)}{4\left[1+\varepsilon(\lambda)\right]}\left(m_A^2 + m_B^2\right) - \frac{1}{2\left[1+\varepsilon(\lambda)\right]}\, m_A \cdot m_B \quad , \tag{5.5}$$

onde

$$\beta g\mu_B H_A = \frac{1}{t(\lambda)}\left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{1+\varepsilon(\lambda)} m_A - \frac{1}{1+\varepsilon(\lambda)} m_B + h(\lambda)\right] , \tag{5.6a}$$

$$\beta g\mu_B H_B = \frac{1}{t(\lambda)}\left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{1+\varepsilon(\lambda)} m_B - \frac{1}{1+\varepsilon(\lambda)} m_A + h(\lambda)\right] , \tag{5.6b}$$

$$m_A = \operatorname{tgh}\left(\beta g\mu_B H_A\right) \quad , \tag{5.7a}$$

$$m_B = \operatorname{tgh}\left(\beta g\mu_B H_B\right) \quad , \tag{5.7b}$$

e a energia livre por spin da fase paramagnética através da equação:

$$g_p(t,\lambda,h,m) = -t(\lambda)\ln\left[2\cosh\left(\beta g\mu_B H_p\right)\right] + \frac{\varepsilon(\lambda)-1}{2\left[1+\varepsilon(\lambda)\right]}\cdot m^2 , \qquad (5.8)$$

onde

$$\beta g\mu_B H_p = \frac{1}{t(\lambda)}\left[\frac{\varepsilon(\lambda)-1}{1+\varepsilon(\lambda)}\cdot m + h(\lambda)\right] . \qquad (5.9)$$

Como um exemplo de aplicação, vamos tomar os seguintes parâmetros em nosso problema: $\xi_1 = 0.008$, $\xi_2 = -0.02$ e $\varepsilon(0)=1$, os quais satisfazem à condição (4.29), ou seja, na ausência da tensão externa ($\lambda = 0$) o metamagneto apresenta um ponto tricrítico. Podemos determinar a linha de transição entre as fases antiferromagnética e paramagnética para um dado valor da força λ, ao se encontrar numericamente valores de $t(\lambda)$ e $h(\lambda)$ que satisfaçam às equações (5.7) e (5.3), e que por sua vez satisfaçam à condição de igualdade das energias livres sobre a fronteira, ou seja,

$$g_{AF}(t,\lambda,h,m_A,m_B) - g_p(t,\lambda,h,m) = 0$$

Observamos que abaixo de uma determinada temperatura t_t, coexistem duas fases, uma antiferromagnética com $m_s \neq 0$ e outra paramagnética com $m_s = 0$, o que caracteriza uma transição de fase de primeira ordem. Acima da temperatura t_t, a transição torna-se contínua, uma vez que a única solução possível na transição é $m_s = 0$ nas fases antiferromagnética e paramagnética. Na figura 4, exibimos esquematicamente o diagrama da magnetização versus temperatura.

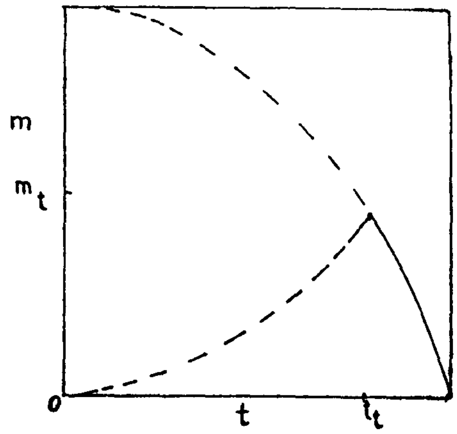

Figura 4 - Diagrama da magnetização total por spin versus temperatura. Na linha de primeira ordem (tracejada), observa-se a coexistência de duas fases com magnetizações diferentes, $m_A \neq m_B$. Na linha de transições contínuas(sólida), temos que $m = m_A = m_B$.

Para os parâmetros definidos anteriormente e tomando-se $T_N(0) = 5$, construimos o diagrama de fase H x T (figura 5), determinando numericamente a linha de primeira ordem (curva tracejada) e, analiticamente, via Teoria de Landau, a linha de transições contínuas (curva sólida). O comportamento das linhas de transições dependem criticamente do valor da força externa λ.

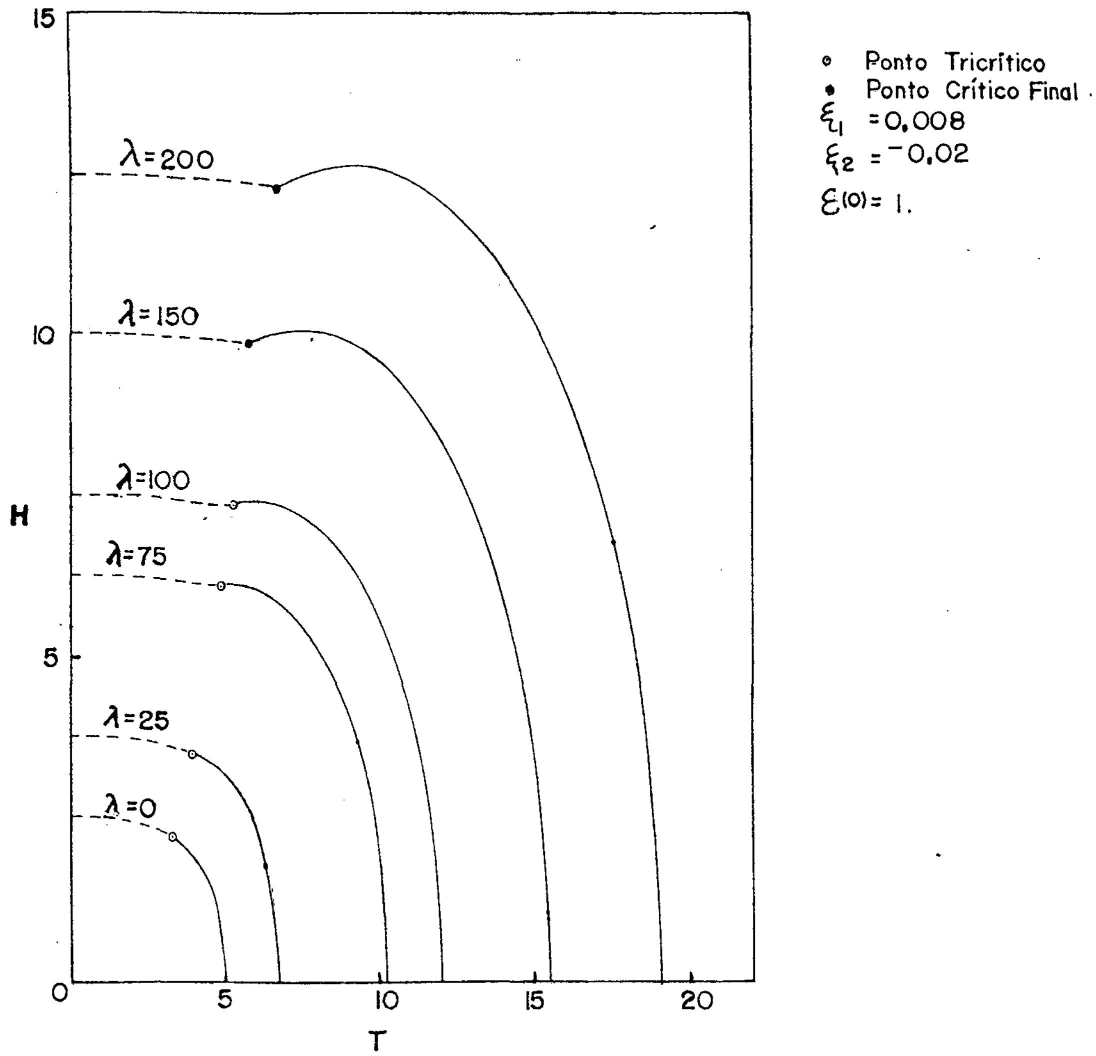

Figura 5 - Diagrama de fase de um metamagneto compressível para diferentes valores da tensão externa. H (campo magnético) e T (temperatura) estão representados em unidades arbitrárias.

De acordo com a equação (4.30), o diagrama de fase do metamagneto apresenta ponto tricrítico até uma força externa crítica $\lambda_c = 100$ e acima desta tensão, passa a apresentar apenas o chamado ponto crítico final[1].

O sistema, na ausência de força externa ou sob a ação de baixas tensões, apresenta um diagrama de fase idêntico ao encontrado na literatura[1], uma vez que a inclinação da curva é sempre negativa, ou seja, $(dH/dT) < 0$. Porém, para tensões ligeiramente inferiores que a tensão crítica, o comportamento do diagrama de fase em torno do ponto tricrítico não apresenta mais esta característica, pois nesta região observa-se que a inclinação da curva passa a ser positiva $((dH/dT) > 0)$. Apesar disto, verifica-se que no diagrama de fase, a passagem da transição de primeira ordem para a transição contínua, nas vizinhanças do ponto tricrítico, é suave e lisa, ou seja, a inclinação da curva é a mesma nos dois lados do ponto tricrítico. Este aspecto é consistente com a literatura existente[3].

Podemos mostrar que se

$$\ln\left[\frac{\sqrt{3\varepsilon(\lambda)}+1}{\sqrt{3\varepsilon(\lambda)}-1}\right] < \frac{2}{1+\varepsilon(\lambda)} \cdot \sqrt{3\varepsilon(\lambda)} , \qquad (5.10)$$

for satisfeita, a inclinação da curva H x T do diagrama de fase será negativa no ponto tricrítico $((dH/dT)_{t_t} < 0)$. Em vista disso, obtemos que a condição (5.10) será satisfeita somente para valores de λ inferiores a λ_c, ou seja, tal que $\varepsilon(\lambda) \geq 3{,}48/5$. Entretanto, isso não implica que para $\frac{3}{5} \leq \varepsilon(\lambda) \leq \frac{3{,}48}{5}$ o sistema não apresente o ponto tricrítico, pois conforme vimos anteriormente, se $\varepsilon(\lambda)$ é maior que 3/5, o diagrama de fase apresenta o referido ponto. Porém, devemos mencionar que para o intervalo de $\varepsilon(\lambda)$ indicado acima, o comportamento do diagrama que apresenta o ponto tricrítico é semelhante ao diagrama que exibe o chamado ponto crítico final (veja Kincaid e Cohen[1]).

No limite extremo em que T = 0, os spins, na presença de um campo magnético externo, estão orientados antiparalelamente na fase antiferromagnética e paralelamente na fase paramagnética. Portanto, as energias por spin nessas fases podem ser escritas na forma:

$$\frac{E_{AF}(\lambda,H,T=0)}{N} = -\frac{\gamma_1 J_1(\lambda)}{2} + \frac{\gamma_2 J_2(\lambda)}{2},$$

$$\frac{E_P(\lambda,H,T=0)}{N} = -\frac{\gamma_1 J_1(\lambda)}{2} - \frac{\gamma_2 J_2(\lambda)}{2} - 2g\mu_B H.$$

Na transição de fase, a condição $E_{AF} = E_P$ deve ser satisfeita. Então, o campo magnético crítico para uma dada força λ e à temperatura nula é dado por:

$$g\mu_B H_c(\lambda,T=0) = -\frac{1}{2}\cdot\gamma_2 J_2(\lambda), \tag{5.11}$$

que pode ainda ser escrito na forma:

$$H_c(\lambda,T=0) = \frac{K_B}{2g\mu_B}\cdot\frac{T_N(\lambda)}{[1+\varepsilon(\lambda)]}. \tag{5.12}$$

Evidentemente, conhecendo-se os valores experimentais de $H_c(\lambda, T = 0)$, da temperatura de Néel e do ponto tricrítico , podemos determinar os parâmetros de intercâmbio, dentro do modelo proposto.

A figura 6 ilustra o comportamento da temperatura de Néel em função da tensão externa λ, calculada através da aproximação de campo médio (equação (4.25)). Este comportamento é consistente com algumas medidas experimentais existentes[10,11].

A temperatura tricrítica e a temperatura crítica final em função da tensão λ estão ilustradas na figura 7. Podemos observar que a linha de temperaturas tricríticas termina na tensão crítica $\lambda_c = 100$; a partir desse ponto, surge uma linha de temperaturas críticas finais.

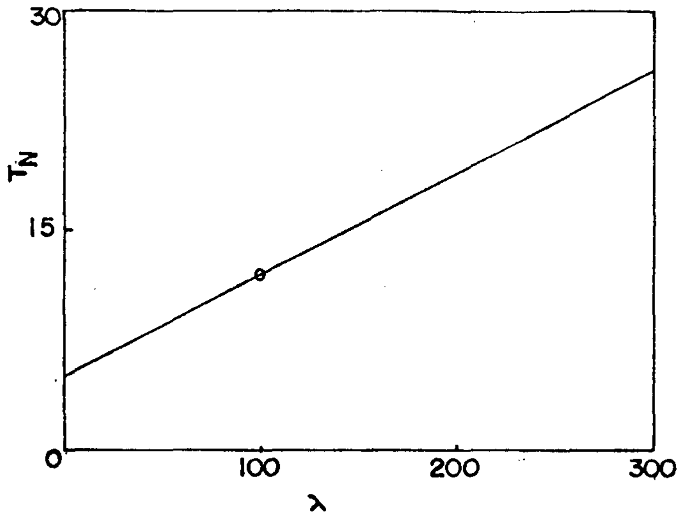

Figura 6 - Temperatura de Nẽel em função da tensão externa.

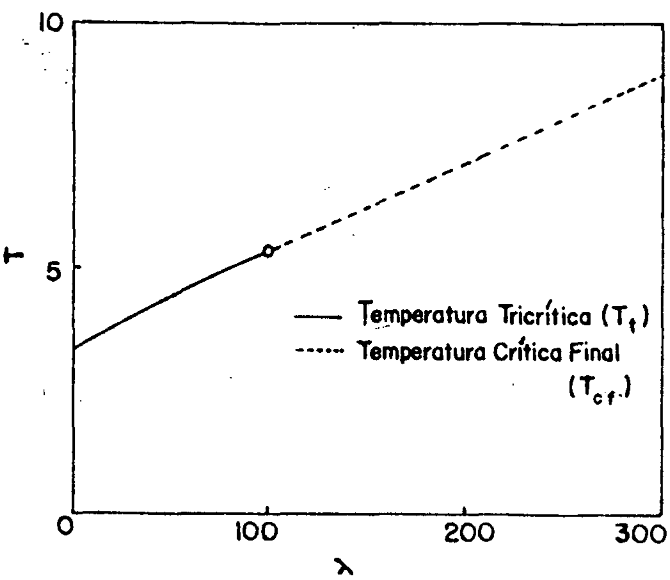

Figura 7 - Temperatura tricrítica (T_t) e temperatura crítica final (T_{cf}), em função da tensão externa λ.

O $FeCl_2$ é um metamagneto bastante estudado na literatura[3]. Devido à existência de medidas acerca do seu diagrama de fase, onde são levados em conta os efeitos da pressão externa[10], nos foi possível construir o referido diagrama (figura 8) ajustando os nossos parâmetros teóricos às medidas experimentais.

Em nosso modelo metamagnético compressível, consideramos a ação de uma força tensora sobre cada uma das linhas de íons do nosso sistema. Levando-se em conta que as medidas experimentais foram realizadas em função de uma pressão externa, inserimos em nossas expressões esse parâmetro (P), como sendo igual à força tensora aplicada sobre a área de uma célula unitária de uma rede cúbica simples, ou explicitamente, escrevemos que:

$$P = \lambda / a^2$$

onde, "a" representa a distância interiônica média.

O $FeCl_2$ apresenta uma peculiaridade, que é a mudança estrutural da fase romboédrica em baixa pressão $(FeCl_2)_{b.p.}$ para uma fase hexagonal em alta pressão $(FeCl_2)_{A.p.}$[3,17,18]. Vettier, Alberts e Bloch[10] determinaram experimentalmente as temperaturas de Néel e tricrítica para vários valores da pressão externa. Através dessas medidas, obtivemos valores para os parâmetros de interesse, ξ'_1 e ξ'_2, utilizando a seguinte expressão, derivada a partir dos resultados do capítulo 4:

$$\frac{T_N(P)}{3\left[T_N(P) - T_t(P)\right]} = \frac{\varepsilon_o + \xi'_1 P}{1 - \xi'_2 P}$$

Desta forma, na região de baixas pressões obtemos:

$(FeCl_2)_{b.p.}$;

$$\xi'_1 = -0.005976 \quad 1/Kbar$$

$$\xi'_2 = -0.275 \quad 1/Kbar$$

$$\Lambda = 0.9363 \ K ,$$

e na região de altas pressões $(FeCl_2)A.p.$:

$$\xi'_1 = 0.06263 \quad 1/Kbar$$

$$\xi'_2 = -0.0654 \quad 1/Kbar$$

$$\Lambda = 5.3 \ K ,$$

onde

$$\xi'_1 = \frac{\gamma_1 \dot{J}_1}{\gamma_2 J_{o2}} \cdot \frac{a^2}{G_1} \quad \text{e} \quad \xi'_2 = \frac{\gamma_2 \dot{J}_2}{\gamma_2 J_{o2}} \cdot \frac{a^2}{G_2}$$

Conhecidos os valores experimentais de $T_N(0)$ e $T_t(0)$ na ausência de pressões, e com os valores dos parâmetros ξ'_1 e ξ'_2 determinados acima para o $FeCl_2$, podemos estudar o comportamento da temperatura de Néel e da temperatura tricrítica em função da pressão através das equações (4.22), (4.25) e (4.26). Além disso, pudemos construir o diagrama de fase para o $FeCl_2$ no plano H x T (veja figura 8), determinando a linha de transições contínuas através da equação (4.19), e a linha de transições de primeira ordem utilizando o método numérico citado anteriormente.

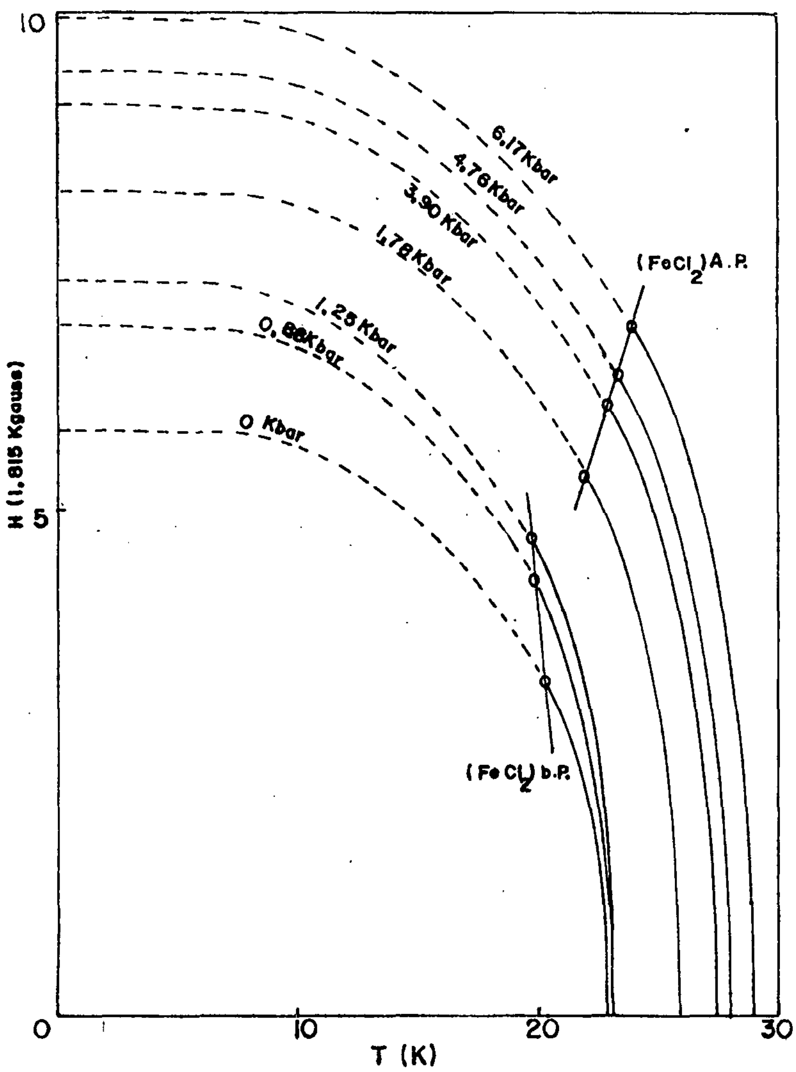

Figura 8 - Diagrama de fase H x T do metamagneto $FeCl_2$ sob a ação de pressões externas. Surge uma mudança estrutural entre 1 e 2 kbar[3,10]. O valor de g = 4,1[18].

Para o sistema na ausência de pressões, e utilizando a equação (5.11), obtemos os seguintes valores para os parâmetros de intercâmbio:

$(FeCl_2)$b.p.

$$z_2 J_{o2} = -(5{,}817 \, . \, k_B) \;\; K$$

$$z_1 J_{o1} = (17{,}08 \, . \, k_B) \;\; K$$

$(FeCl_2)_{A.p.}$ (* valores extrapolados para P = 0 Kbar)

$$z_2 J^*_{o2} = - (7,519 \, . \, K_B) \;\; K$$

$$z_1 J^*_{o1} = (17,23 \, . \, K_B) \;\; K$$

Estimamos que para os valores da pressão externa acima de 13,66 Kbar, o $(FeCl_2)_{b.p.}$ não deveria apresentar mais o ponto tricrítico, surgindo possivelmente no seu diagrama de fase, o ponto crítico final, uma vez que na região de baixas pressões, os parâmetros de intercâmbio deste metamagneto satisfazem à condição (4.29). Evidentemente, não é possível uma verificação experimental desta mudança no comportamento do ponto tricrítico, visto que nesta pressão crítica, o Cloreto de Ferro já se encontra na fase de alta pressão, e os parâmetros de intercâmbio, assim como os parâmetros do acoplamento spin-rede, são diferentes.

Também podemos estimar teòricamente a pressão crítica para o Cloreto de Ferro na fase estrutural de alta pressão, porém, também não é possível observar experimentalmente o término da linha de pontos tricríticos, pois, quando se atinge a pressão crítica necessária, o $(FeCl_2)_{A.p.}$ já sofreu a mudança estrutural para a fase de baixa pressão.

Como podemos observar na figura 8, a temperatura tricrítica do Cloreto de Ferro na sua fase de baixa pressão, diminui com a pressão, enquanto que na fase de alta pressão, a temperatura tricrítica aumenta com o acréscimo da tensão externa. Este comportamento pode ser explicado dentro do modelo por nós estudado, devido à variação dos parâmetros de acoplamento spin-rede quando ocorre a mudança estrutural. De acordo com os valores para os parâmetros ξ'_1 e ξ'_2, nas regiões de baixas e altas pressões, fica claro que quando ocorre a mudança estrutural neste metamagneto, o acoplamento spin-rede no plano (do tipo ferromagnético) sofre uma mudança no sinal, o que ocasiona o comportamento descrito anteriormente para a temperatura tricrítica.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Vamos tecer algumas considerações gerais acerca dos principais resultados obtidos neste trabalho:

1) Ao se introduzir uma força tensora sobre o sistema metamagnético, verifica-se que a razão entre as interações competitivas ferro e antiferromagnéticas definida pelo parâmetro $\varepsilon(\lambda) = -J_1(\lambda)/J_2(\lambda)$, pode ser alterada em função da tensão externa. Determina-se dessa forma, os diversos comportamentos críticos em seu diagrama de fase.

2) O comportamento de $T_N(\lambda)$ e $T_t(\lambda)$ é, pelo menos qualitativamente, consistente com as medidas experimentais existentes.

3) É possível estimar-se uma pressão crítica, a partir da qual observa-se o desaparecimento do ponto tricrítico e o surgimento do ponto crítico final. Como o metamagneto por nós estudado, o $FeCl_2$, sofre uma mudança estrutural da região de baixa para a de alta pressão, essa pressão crítica não pôde ser observada experimentalmente. No entanto, nossos resultados sugerem que essa pressão crítica poderia ser observada em metamagnetos com razão de competição próxima do valor 3/5.

4) O $FeCl_2$ quando passa da região de baixa para a de alta pressão apresenta uma mudança no comportamento da linha de temperaturas tricríticas em função da pressão. Nossos resultados indicam que isso pode ser explicado em termos do acoplamento spin - rede neste cristal.

No presente trabalho estudamos apenas os aspectos globais do comportamento metamagnético (diagrama de fase). Portanto , para uma melhor compreensão dos sistemas metamagnéticos compressíveis, sugerimos que os seguintes problemas sejam estudados:

1) Avaliar o comportamento crítico nas vizinhanças dos pontos tricríticos e de Néel, através de uma análise mais rigorosa, baseada por exemplo, no esquema do grupo de renormalização.

2) Estender o estudo realizado neste trabalho para outros valores de spin, o que evidentemente seria mais realista para tratar alguns cristais metamagnéticos. Também poderíamos considerar um modelo onde incluíssemos uma anisotropia uniaxial de íon único relativamente alta, e tratá-lo como um sistema de spins de Heisenberg.

3) Determinar o comportamento do metamagneto na região de baixas temperaturas, utilizando-se por exemplo, expansões em onda de spin, para verificar se esta teoria poderia prever no plano H x T, o lento decréscimo da linha de transições com a temperatura, que é observado experimentalmente.

4) Estudar um modelo magneto-elástico que seja mais realista, no sentido de se levar em conta as tensões de cisalhamento finitas existentes entre as cadeias magnéticas.

APÊNDICE 1

EQUIVALÊNCIA ENTRE OS ENSEMBLES CANÔNICO E O DE FORÇAS

Neste apêndice mostraremos a equivalência entre os ensembles canônico e o de forças, calculando a função de partição para um sistema magneto - elástico unidimensional em dois casos distintos:

1º) Manteremos constante o comprimento da cadeia de íons (ensemble canônico).

2º) Permitiremos que o comprimento da cadeia de íons seja variável e submetida a uma tensão externa (ensemble de força).

Calculando-se a função de partição nos dois casos, podemos verificar que os dois ensembles são equivalentes, pois uma função de partição pode ser obtida a partir da outra, através de uma transformada de Laplace.

a) - O modelo magnético-elástico unidimensional

Consideramos um modelo de Ising unidimensional na presença de um campo externo, no qual a interação de intercâmbio entre spins vizinhos depende da distância entre estes. Vamos tomar o seguinte Hamiltoniano modelo:

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{P_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N} \phi(x_j - x_{j-1}) - \sum_{j=1}^{N} J(x_j - x_{j-1})\sigma_j\sigma_{j-1} - g\mu_B H \sum_{j=0}^{N} \sigma_j \, , \tag{A 1.1}$$

onde P_j representa o momento do íon de massa m localizado na posição x_j da cadeia linear e $\phi(x_j - x_{j-1})$ representa a energia de interação elástica entre os íons situados nas posições x_j e x_{j-1} . Assumiremos um potencial harmônico da seguinte forma: $\phi\,(x) = \phi_o + \frac{1}{2}G(x-a_o)^2$, ϕ_o e G sendo constantes positivas. Nessa expressão a_o é a distância média entre os spins na temperatura T_o. Assumiremos também uma aproximação linear para o parâmetro de intercâmbio, ou seja, $J(x) = J_o + J_1(x-a_o)$, com $J_o > 0$ e $J_1 < 0$. As variáveis de spin σ_j, podem assumir apenas os valores $\pm$ 1, e o último termo no Hamiltoniano representa a interação dos spins com o campo magnético H.

Levando-se em conta estas considerações, o Hamiltoniano do modelo proposto assume a seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1 \quad , \tag{A 1.2}$$

onde

$$\mathcal{H}_o = N\left(\phi_o + \frac{G}{2}a_o^2\right) - (J_o - J_1 a_o)\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j-1} - g\mu_B H\sum_{j=0}^{N}\sigma_j \quad , \tag{A 1.3}$$

é o Hamiltoniano do sistema rígido e,

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{j=1}^{N}\frac{P_j^2}{2m} - Ga_o\sum_{j=1}^{N}(x_j - x_{j-1}) + \frac{G}{2}\sum_{j=1}^{N}(x_j - x_{j-1})^2 - J_1\sum_{j=1}^{N}(x_j - x_{j-1})\sigma_j\sigma_{j-1} \quad , \tag{A 1.4}$$

é o Hamiltoniano magneto-elástico.

b) - Íons oscilando numa cadeia de comprimento constante - ensemble canônico

Para efetuarmos uma conexão entre o Hamiltoniano (A 1.2) e as propriedades termodinâmicas do sistema, vamos tratá-lo no ensemble canônico. Como desejamos manter constante o comprimento da cadeia de íons, fixamos o íon de uma das extremidades ($x_0 = 0$) e introduzimos a função δ na função de partição, definida neste ensemble como:

$$Z(T,a,H,N) = \sum_{\{\sigma_j\}} \int \prod_{j=1}^{N} dP_j \prod_{j=1}^{N} dx_j \, \exp[-\beta H] \cdot \delta(x_N - N.a) \quad , \quad \text{(A 1.5)}$$

$\beta = 1/K_B T$, "N.a" é o comprimento da cadeia e "a" representa a distância média entre os pares de íons na temperatura T.

Utilizando a seguinte representação para a função delta:

$$\delta(x_N - Na) = \frac{\beta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \exp\left\{ i\beta k \left(\sum_{j=1}^{N} (x_j - x_{j-1}) - Na \right) \right\} \quad , \quad \text{(A 1.6)}$$

podemos escrever que,

$$Z(T,a,H,N) = \frac{\beta}{2\pi} \sum_{\{\sigma_j\}} \exp[-\beta H_0] \cdot I_1 \cdot I_2 \quad ,$$

onde

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=1}^{N} dP_j \, \exp\left[-\frac{\beta}{2m} \sum_{j=1}^{N} P_j^2 \right] = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{N/2} \quad , \quad \text{(A 1.7)}$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \exp[-i\beta . k . N a] \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=1}^{N} dy_j \, \exp\left[-\sum_{j=1}^{N} (c y_j^2 + d_j y_j) \right] \quad . \quad \text{(A 1.8)}$$

Nas integrais acima, definimos as seguintes variáveis relativas:

$$y_j = x_j - x_{j-1} \quad \text{para} \quad j = 1, 2, \ldots, N. \quad ,$$

$$c = \frac{\beta G}{2} \quad \text{e} \quad d_j = \beta\left(-G a_0 - J_1 \sigma_j \sigma_{j-1} - i k\right) \quad . \tag{A 1.9}$$

Essa mudança de variáveis é possível, pois o Jacobiano da transformação é igual a 1.

Completando-se os quadrados nas coordenadas y_j , as integrais definidas em I_2 tornam-se simplesmente integrais gaussianas nas j-variáveis independentes. Lembrando-se que σ_j assume somente os valores ± 1, e passando o intervalo de integração em K do eixo real para o eixo imaginário, deslocado por uma constante real θ ($\theta \neq 0$), obtemos:

$$Z(T,a,H,N) = \frac{\beta}{2\pi i}\left(\frac{4\pi^2 m}{\beta^2 G}\right)^{N/2} \exp\left\{-\beta\left[N\left(\phi_0 - \frac{J_1^2}{2G}\right)\right]\right\} \cdot$$

$$\cdot \int_{\theta - i\infty}^{\theta + i\infty} ds \, \exp\left\{\beta N\left[(a-a_0)s + \frac{1}{2G}s^2 + \frac{1}{\beta N}\ln Z_I(T,s,H,N)\right]\right\} , \tag{A 1.10}$$

onde,

$$Z_I(T,s,H,N) = \sum_{\{\sigma_j\}} \exp\left[-\beta \mathcal{H}_I(s,H,N)\right] , \tag{A 1.11}$$

$$\mathcal{H}_I(s,H,N) = -J(s)\sum_{j=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j-1} - g\mu_B H \sum_{j=0}^{N} \sigma_j , \tag{A 1.12}$$

$$J(s) = J\left(a_0 - \frac{s}{G}\right) = J_0 - \frac{J_1}{G}s \quad . \tag{A 1.13}$$

Como os coeficientes na integral em S são da ordem do comprimento da cadeia de íons, podemos considerá-los tão grandes quanto necessários, para a resolução da integral em S através do método do ponto de Sela[19]. Resolvendo-se essa integral obtemos:

$$Z(T,a,H,N) = \left(\frac{4\pi^2 m}{\beta^2 G}\right)^{N/2} \exp\left[-\beta N\left(\phi(a) - \frac{J_1^2}{2G}\left(1 + \langle\sigma_1\sigma_{j-1}\rangle^2\right)\right)\right] Z_I(T,a_R,H,N), \tag{A 1.14}$$

onde,

$$Z_I(T,a_R,H,N)=\sum_{\{\sigma_j\}} \exp\left\{-\beta\left[-J(a_R)\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j-1}-g\mu_B H\sum_{j=0}^{N}\sigma_j\right]\right\} \quad ,(A\ 1.15)$$

é a função de partição do modelo de Ising unidimensional, com um espaçamento interiônico efetivo,

$$a_R = a - \frac{J_1}{G}\langle\sigma_j\sigma_{j-1}\rangle \quad (A\ 1.16)$$

O espaçamento efetivo depende da temperatura através da função de correlação entre os spins vizinhos. A função de partição para esse modelo de Ising unidimensional pode ser resolvida exatamente, empregando-se por exemplo, o método da matriz de transferência[8].

c) - Íons oscilando numa cadeia de comprimento variável - Ensemble de forças

A fim de levarmos em conta a possibilidade de a cadeia iônica ter seu comprimento variável à temperatura T, introduziremos uma força tensora λ que agirá sobre o sistema magneto-elástico unidimensional. Sendo assim, devemos inserir no Hamiltoniano (A 1.2), o trabalho devido a esta força tensora. Portanto,

$$\mathcal{H}(T,\lambda,H,N) = \mathcal{H} + \lambda\cdot x_N \quad (A\ 1.17)$$

Impondo-se a condição que uma das extremidades da cadeia seja fixa, por exemplo, $x_0 = 0$, e escrevendo que,

$$x_N = \sum_{j=1}^{N} (x_j - x_{j-1}) \, ,$$

o Hamiltoniano anterior assume a seguinte forma:

$$\mathcal{H}(T,\lambda,H,N) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2 \, , \qquad \text{(A 1.18)}$$

onde, $\mathcal{H}_0$ está definido pela equação (A 1.3) e,

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{j=1}^{N} \frac{P_j^2}{2m} - (Ga_0 - \lambda) \sum_{j=1}^{N} (x_j - x_{j-1}) + \frac{G}{2} \sum_{j=1}^{N} (x_j - x_{j-1})^2 - J_1 \sum_{j=1}^{N} (x_j - x_{j-1}) \sigma_j \sigma_{j-1} \, . \qquad \text{(A 1.19)}$$

Podemos calcular a função de partição deste modelo no ensemble de pressões, na realidade, ensemble de forças, muito mais facilmente que no caso anterior. Neste caso, a função de partição é dada pela seguinte expressão:

$$Z(T,\lambda,H,N) = \sum_{\{\sigma_j\}} \int \prod_{j=1}^{N} dP_j \prod_{j=1}^{N} dx_j \exp\left[-\beta \mathcal{H}(T,\lambda,H,N)\right] \, . \qquad \text{(A 1.20)}$$

Introduzindo na expressão anterior o Hamiltoniano dado acima, equações (A 1.18), (A 1.19), e efetuando uma mudança de coordenadas do tipo $y_j = x_j - x_{j-1}$, com $x_0 = 0$ e $j = 1, 2, \ldots, N$, e além disso, observando que o Jacobiano da transformação é igual a 1, a função de partição acima, torna-se:

$$Z(T,\lambda,H,N) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{N/2} \sum_{\{\sigma_j\}} \exp\{-\beta \mathcal{H}_0\} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=1}^{N} dy_j \exp\left\{-\sum_{j=1}^{N} \left(c\, y_j^2 + d_j'\, y_j\right)\right\} \, , \qquad \text{(A 1.21)}$$

onde,

$$c = \beta G/2 \quad \text{e} \quad d_j' = \beta(-Ga_0 - J_1 \sigma_j \sigma_{j-1} + \lambda) \, .$$

Resolvendo-se as integrais na equação anterior, obtemos finalmente que:

$$Z(T,\lambda,H,N) = \left(\frac{4\pi^2 m}{\beta^2 G}\right)^{N/2} \exp\left\{-\beta N\left[\phi_0 - \frac{J_1^{\,2}}{2G} + a_0\lambda - \frac{\lambda^2}{2G}\right]\right\} Z_I(T,\lambda,H,N),$$

onde (A 1.22)

$$Z_I(T,\lambda,H,N) = \sum_{\{\sigma_j\}} \exp\left\{-\beta\left[-J(a_\lambda)\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j-1} - g\mu_B H\sum_{j=0}^{N}\sigma_j\right]\right\}, \quad \text{(A 1.23)}$$

é a função de partição do modelo de Ising unidimensional, no qual o parâmetro de intercâmbio depende agora da força tensora através da equação,

$$a_\lambda = a_0 - \lambda/G$$

d) - Equivalência dos ensembles

Podemos mostrar que as funções de partição calculadas anteriormente, equações (A 1.14) e (A 1.22), são equivalentes. Mostraremos que a função de partição do ensemble canônico pode ser obtido a partir da função de partição do ensemble de forças através de uma transformada de Laplace. Portanto, podemos escrever que,

$$L(T,a,H,N) = \frac{\beta}{2\pi i}\int_{\theta-i\infty}^{\theta+i\infty} \exp[\beta.N.a.\lambda]\, Z(T,\lambda,H,N)\, d\lambda \quad , \quad \text{(A 1.24)}$$

onde $L(T,a,H,N)$ é a transformada de Laplace de $Z(T,\lambda,H,N)$.

Temos então:

$$L(T,a,H,N) = \frac{\beta}{2\pi i}\left(\frac{4\pi^2 m}{\beta^2 G}\right)^{N/2} \exp\left\{-\beta N\left(\phi_0 - \frac{J_1^{\,2}}{2G}\right)\right\}\int_{\theta-i\infty}^{\theta+i\infty} d\lambda\, \exp\left\{\beta N\left[(a-a_0)\lambda + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\lambda^2}{2G} + \frac{1}{\beta N}\ln Z_I(T,\lambda,H,N)\right]\right\} \quad . \quad \text{(A 1.25)}$$

A integral em λ é semelhante à integral encontrada na equação (A 1.10). Sendo assim, utilizando o método do ponto de sela, obtemos a seguinte expressão para a transformada de Laplace de $Z(T,\lambda,H,N)$:

$$L(T,a,H,N)=\left(\frac{4\pi^2 m}{\beta^2 G}\right)^{N/2}\exp\left\{-\beta N\left(\phi(a)-\frac{J_1^2}{2G}\left(1+\langle \sigma_j\sigma_{j-1}\rangle^2\right)\right)\right\}Z_I(T,a,H,N). \tag{A 1.26}$$

O resultado obtido acima mostra que $L(T,a,H,N)$ é exatamente igual à função de partição calculada no ensemble canônico, ou seja, as funções de partição calculadas anteriormente são equivalentes.

Para se obter as informações termodinâmicas desejadas, podemos escolher o ensemble no qual os cálculos sejam os mais simples possíveis. Em nosso trabalho, o ensemble de forças foi o escolhido devido à simplicidade dos cálculos envolvidos, assim como também o parâmetro λ, que aparece na transformada de Laplace, pode ser identificado como sendo a força tensora aplicada sobre o sistema.

APÊNDICE 2

EXPRESSÕES DOS COEFICIENTES DAS EXPANSÕES DE $g\mu_B H_s$ e de m

$$a \equiv a(T,\lambda,H) = \frac{1}{4\beta}(1+\cosh\theta) - \frac{\gamma(\lambda)}{2} \quad , \tag{A 2.1}$$

$$b \equiv b(T,\lambda,H) = -\frac{\beta^2}{6}\Omega^3 + \frac{\beta}{4}\Omega^2 - \frac{\delta(\lambda)}{4}\alpha_2 \operatorname{senh}\theta , \tag{A 2.2}$$

$$\begin{aligned} c \equiv c(T,\lambda,H) = &-\frac{\beta^4}{45}\Omega^5 + \frac{\beta^3}{18}\Omega^4 - \frac{4}{3}b\left(\beta^2\Omega^2 - \beta\Omega\right) + \\ &+ \frac{\beta}{6}\delta^2(\lambda)(\alpha_2)^2\cosh\theta - \frac{\delta(\lambda)}{6}\alpha_4 \operatorname{senh}\theta , \end{aligned} \tag{A 2.3}$$

$$\begin{aligned} d \equiv d(T,\lambda,H) = &-\frac{\beta^6}{630}\Omega^7 + \frac{\beta^5}{180}\Omega^6 - \frac{b}{3}\left(\beta^4\Omega^4 - 2\beta^3\Omega^3\right) - \\ &- \frac{3}{2}\beta^2\Omega^2 c + \left(\frac{3}{2}\beta c - 4\beta^2 b^2\right)\Omega + 2\beta b^2 - \\ &- \left(\frac{1}{12}\beta^2\delta^3(\lambda)(\alpha_2)^3 + \frac{\delta(\lambda)}{8}\alpha_6\right)\operatorname{senh}\theta \; + \\ &+ \frac{\beta}{4}\delta^2(\lambda)\alpha_2\alpha_4\cosh\theta \quad , \end{aligned} \tag{A 2.4}$$

$$\alpha_0 \equiv \alpha_0(T,\lambda,H) = \operatorname{senh}\theta \,/\, (1+\cosh\theta) = \operatorname{tgh}\left(\frac{\theta}{2}\right) , \tag{A 2.5}$$

$$\alpha_2 \equiv \alpha_2(T,\lambda,H) = -\frac{2\beta^2\Omega^2}{2\beta\delta(\lambda) + (1+\cosh\theta)} \cdot \alpha_0 \quad , \tag{A 2.6}$$

$$\alpha_4 \equiv \alpha_4(T,\lambda,H) = \frac{1}{2\beta\,\delta(\lambda) + (1+\cosh\Theta)} \Big\{ \Big[\Big(\beta\,\delta(\lambda) + \beta^2 \delta^2(\lambda) \Big) 2\alpha_2 \,\mathrm{senh}\,\Theta - 2\beta^2 \Omega^2 \Big] \alpha_2 - \Big[\frac{2}{3}\beta^4\Omega^4 + 16\beta^2\Omega . b + 2\beta^2 \delta^2(\lambda)(\alpha_2)^2 \cosh\Theta \Big] \alpha_0 \Big\} , \tag{A 2.7}$$

$$\alpha_6 \equiv \alpha_6(T,\lambda,H) = \frac{1}{2\beta\,\delta(\lambda) + (1+\cosh\Theta)} \Big\{ -\Big[\frac{4}{45}\beta^6\Omega^6 + \frac{32}{3}\beta^4\Omega^3 b + 32\beta^2 b^2 + 24\beta^2\Omega . c \Big] \alpha_0 - \Big[\frac{2}{3}\beta^4\Omega^4 + 16\beta^2\Omega b + \Big(2\beta^2\delta^2(\lambda)\cosh\Theta - \frac{4}{3}\beta^3\delta^3(\lambda) \Big)(\alpha_2)^2 \Big] \alpha_2 - \Big[2\beta^2\Omega^2 - 4\Big(\beta^2\delta^2(\lambda)\alpha_0 + \beta\,\delta(\lambda)\,\mathrm{senh}\,\Theta \Big)\alpha_2 \Big] \alpha_4 \Big\} , \tag{A 2.8}$$

onde definimos que:

$$\Theta \equiv \Theta(T,\lambda,H) = 2\beta\left[g\mu_B H - \delta(\lambda)\alpha_0 \right] \tag{A 2.9}$$

$$\Omega \equiv \Omega(T,\lambda,H) = 2a(T,\lambda,H) + \gamma(\lambda) , \tag{A 2.10}$$

sendo $\beta = 1/K_B T$ e as expressões de $\delta(\lambda)$ e $\gamma(\lambda)$ estão definidas na equação (4.6).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. KINCAID, J. M. & COHEN, E.G. D. Phys.Rep., 22(2): 57-143, 1975.

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

03. STRYJEWSKI, E. & GIORDANO, N. Adv. Phys., 26(2): 487-650, 1977.

04. NÉEL, L. Nuovo Cim. Suppl., 6: 942, 1957.

05. GRIFFITHS, R.B. Phys. Rev. Lett., 24(13): 715-17, 1970.

06. GRIFFITHS, R. B. Critical phenomena in allays magnets and superconductors. New York, McGray Hill, 1971, p. 377-91.

07. STARR, C., BITTER, F. & KAUFMANN, A. R. Phys. Rev., 58:977-83, 1940.

08. HUANG, K. Statistical Mechanics, New York, John Wiley & Sons, 1963. p. 346-73.

09. SMART, S., Effective Field Theories of Magnetism, W. B. Saunders, Philadelphia.

10. VETTIER, C.; ALBERTS, H. L. & BLOCH, D. Phys. Rev. Lett., 31(23): 1414-17, 1973.

11. SUGUI JUNIOR, S. S. Metamagnetismo no $Ni(NO_3)_2$ $2H_2O$ e sua dependência com pressão hidrostática. Tese (Dr.), I.F.Q. - São Carlos, USP, São Paulo, 1983.

12. HENRIQUES, V. A ser publicado.

13. FALK, H. Amer. J. Phys., 38(7): 858-69, 1970.

14. LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. Statistical physics. London, Pergamon Press, 1958. p. 430-56.

15. BAKER, G. A. & ESSAM, J. W. Phys. Rev. Lett., 24(9): 447-9, 1970.

16. JASNOW, D. & WAGNER, H. Z. Physik, 249: 101-14, 1971.

17. VETTIER, C. & YELON, W.B. Phys. Rev. B, 11(11), 4700-10, 1975.

18. JOHNSON, K. C. & SIEVERS, A. J. Phys. Rev. B, 7(3): 1081-3, 1973.

19. MORSE, P. M. & FESHBACH, H. Methods of theoretical physics, New York, McGraw-Hill Book Company, 1953. p. 434-41.