

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

CAMPO DE REAÇÃO EM CADEIAS DE SPINS LOCALIZADOS*

Mercedes Loguercio Vieira Gusmão

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Claudio Scherer e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1978

Para meus pais

Pompilio Vieira Junior

e

Marieta Loguercio Vieira

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Claudio Scherer agradeço por todos os conhecimentos e pela constante orientação, transmitidos durante a realização deste trabalho.

A Miguel Angelo Gusmão meu especial agradecimento pelo apoio e pelas proveitosas discussões que mantivemos sobre vários aspectos importantes dessa dissertação.

Agradeço, também,
a Zuleika Berto, pela pronta colaboração na pesquisa bibliográfica;
a Ana Neri J. Nunes, pelo eficiente trabalho de datilografia;
aos membros do Centro de Processamento de Dados da UFRGS, pela assistência durante a utilização do computador;
a todos os colegas e amigos do Instituto de Física pelo incentivo constante que muito colaborou na concretização deste trabalho.

Porto Alegre, abril de 1978.

Mercedes V. Gusmão

RESUMO

Um método de aproximação usado no estudo teórico das propriedades magnéticas de sistemas de spins localizados e interagentes, conhecido por RFA (Aproximação de Campo de Reação), é aplicado a um modelo de Hamiltoniano que contém, além de uma interação de troca anisotrópica e da interação dipolar magnética entre os spins, um termo de anisotropia de partícula única. RFA é especialmente interessante quando os átomos magnéticos do cristal estão arranjados em cadeias lineares na rede cristalina com uma forte interação entre átomos vizinhos na mesma cadeia e uma interação muito mais fraca entre vizinhos em cadeias distintas. Uma revisão das propriedades e exemplos destes sistemas, também conhecidos como quase-unidimensionais, é apresentada aqui. Como aplicação da teoria é apresentado um estudo da susceptibilidade magnética do CsNiF_3 . São obtidas as susceptibilidades perpendicular e paralela ao eixo c do referido composto em função da temperatura e comparadas com dados experimentais.

ABSTRACT

An approximation method, used in the theoretical study of the magnetic properties of interacting localized spins systems, known as RFA (Reaction Field Approximation) is applied to a model Hamiltonian having a single particle anisotropy term besides the anisotropic exchange interaction and the magnetic dipolar interaction between the spins. RFA is specially interesting when the magnetic atoms of the crystal are arranged in linear chains in the crystalline lattice, with a strong interaction between neighbour atoms in the same chain and a much weaker interaction between neighbours in different chains. A review of the properties and some examples of these systems, also known as quasi-unidimensional, are given. As an application of the theory, a study of the magnetic susceptibility of CsNiF_3 is presented. The temperature dependence of the parallel and perpendicular susceptibilities, with respect to the c axis, are obtained and compared with experimental data.

I N D I C E

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
II - SISTEMAS QUASE-UNIDIMENSIONAIS DE MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS	6
II.1 Tipos de Interação - Modelos	6
II.2 Características da Unidimensionalidade Magnética - Materiais	10
II.3 Soluções Exatas	15
III - RFA EM SISTEMAS ANISOTRÓPICOS	18
III.1 O Hamiltoniano de Um Sistema Anisotrópico	18
III.2 A Aproximação de Campo de Reação	20
IV - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DO CsNiF_3	30
IV.1 Susceptibilidade Perpendicular	31
IV.2 Susceptibilidade Paralela	39
V - CONCLUSÕES	49
APÊNDICE A	51
APÊNDICE B	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

I - INTRODUÇÃO

A teoria do magnetismo dos materiais estuda, essencialmente, o comportamento estático e dinâmico dos momentos magnéticos elementares. Os momentos magnéticos eletrônicos são, tipicamente, três ordens de grandeza maiores que os nucleares e, portanto, as propriedades magnéticas dos sólidos são devidas essencialmente aos elétrons neles presentes. Os estados eletrônicos nos sólidos podem ser divididos, sem muito rigor, em dois grupos: estados ligados ou localizados nos átomos e estados de banda, que permitem aos elétrons se moverem em todo o cristal. Os momentos magnéticos dos elétrons ligados nos sítios atômicos são conhecidos como momentos localizados, enquanto que os associados aos elétrons de condução são chamados de momentos itinerantes. Dependendo do sólido em questão, as propriedades magnéticas podem ser dominadas pelos momentos localizados pelos itinerantes ou por ambos. Nos sólidos isolantes não existem elétrons de condução e, portanto, as propriedades magnéticas serão devidas somente aos momentos localizados. Nesta dissertação trataremos apenas deste caso.

O momento magnético de um íon num cristal depende em geral do composto. Nos compostos de terras raras, a contribuição do momentum angular orbital é muito importante para as propriedades magnéticas. Neste caso, o momento magnético é proporcional ao momentum angular eletrônico, que pode ser escrito na forma $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, onde \vec{L} é o momentum angular orbital e \vec{S} o spin

total dos elétrons na camada 4f. Nos compostos de metais de transição, o momento magnético é usualmente proporcional ao spin total \vec{S} dos elétrons da camada d incompleta. Por isso, falaremos frequentemente de "sistema de spins" e "interação spin-spin" em vez de sistema de momentos magnéticos e interação entre momentos magnéticos.

Existe na natureza um número muito grande de sistemas magnéticos, nos quais os íons magnéticos interagem predominantemente com vizinhos que são arranjados em cadeias lineares. Em uma primeira aproximação podemos considerar tais sistemas como unidimensionais, ou seja, propor para o estudo de suas propriedades magnéticas um modelo onde a rede magnética tem apenas uma dimensão, o que corresponde a desprezar a fraca interação entre as cadeias.

O comportamento termodinâmico dos sistemas unidimensionais apresenta uma característica comum a todos eles, a saber, a ausência de ordem de longo alcance para qualquer temperatura finita. No entanto, todos os cristais conhecidos que possuem momentos magnéticos atômicos apresentam uma fase ordenada a temperaturas suficientemente baixas. A temperatura de transição para esta fase ordenada chamamos de temperatura crítica (T_c). Conclui-se, portanto, que nos cristais reais, mesmo quando a interação entre os momentos magnéticos é predominantemente ao longo de cadeias lineares, existe também uma interação inter-cadeias, responsável pela transição de fase. Por isso, é mais apropriado chamar os cristais deste tipo de quase-unidimensionais. Para temperaturas bem acima de T_c ($T \gg T_c$) tais sistemas se comportam como um perfeito sistema unidimensional, como ve-

remos no Capítulo IV.

O número de materiais conhecidos que exibem um comportamento unidimensional, no sentido acima, tem crescido muito nos últimos tempos, o que gera um interesse cada vez maior pelo estudo destes materiais. Do ponto de vista da física matemática, os sistemas unidimensionais constituem um interessante objeto de estudo. Por exemplo, é possível obter soluções exatas de modelos em uma dimensão, enquanto que nenhum modelo tridimensional de spins interagentes é exatamente solúvel. Assim, os sistemas unidimensionais servem como teste das técnicas de aproximação, que quando usadas para modelos exatamente solúveis devem reproduzir em boa aproximação as soluções exatas.

O método de aproximação mais usado para calcular as propriedades estáticas e dinâmicas de um sistema de spins localizados interagentes é a "Aproximação de Campo Molecular", MFA (Molecular Field Approximation). Neste trabalho estamos interessados em sistemas quase-unidimensionais, onde as correlações de curto alcance (entre spins próximos) são muito importantes. Ao substituir as interações spin-spin no Hamiltoniano exato pela interação de cada spin com um campo médio devido aos demais, MFA não considera as correlações entre os spins, o que corresponde a desprezar os efeitos de ordem de curto alcance. Assim, não consegue bons resultados para temperaturas próximas a uma transição de fase, onde tais efeitos se tornam importantes. Este método de aproximação é completamente inadequado para cadeias lineares. Sente-se, assim, a necessidade de introduzir as correlações entre spins para que uma técnica de aproximação funcione em sistemas quase-unidimensionais. Isto é feito

por uma teoria de campo médio melhorada, "Aproximação de Campo de Reação" ou simplesmente RFA (Reaction Field Approximation), que consiste essencialmente em adicionar um termo indeterminado dependente de correlação (campo de reação) ao campo efetivo (de MFA) o qual é finalmente determinado por consistência interna da teoria. C.Scherer e Y.Barjhoux^[1] obtiveram, recentemente, um excelente resultado para a susceptibilidade perpendicular do CsNiF_3 (sistema quase-unidimensional) usando RFA em um modelo planar para os spins ($S^Z = 0$) e incluindo interações dipolares. Este modelo facilita muito os cálculos, mas não permite a obtenção da susceptibilidade ao longo do eixo de simetria do cristal, susceptibilidade longitudinal ou paralela. O objetivo deste trabalho é estender a teoria para o caso de uma interação de Heisenberg anisotrópica, incluindo além da interação dipolar a energia de anisotropia, sem restringir os spins a um plano. Desta maneira pode-se calcular a susceptibilidade paralela. Com este formalismo pretendemos escrever uma expressão matemática para o tensor susceptibilidade magnética e como aplicação calcular a susceptibilidade paralela do CsNiF_3 .

No Capítulo II apresentamos uma revisão sobre sistemas unidimensionais de momentos magnéticos localizados, visando salientar as propriedades mais importantes, para este trabalho, dos referidos sistemas. No Capítulo III descrevemos o Hamiltoniano empregado, bem como a aproximação de campo de reação com a qual escrevemos uma expressão matemática para o tensor susceptibilidade magnética. O Capítulo IV consiste de uma aplicação da teoria a um sistema quase-unidimensional real, o CsNiF_3 . Na primeira parte revisamos o cálculo da susceptibili-

dade perpendicular feita por Scherer e Barjhoux. Na segunda parte, fazemos o cálculo da susceptibilidade paralela, usando o modelo de plano fácil apresentado no Capítulo III. Os resultados teóricos são comparados com dados experimentais.

Todos os cálculos que podem comprometer a seqüência e unidade do texto foram colocados em apêndices.

II - SISTEMAS QUASE-UNIDIMENSIONAIS DE MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS

Como nesta dissertação estamos tratando da estática de sistemas quase-unidimensionais de momentos magnéticos localizados, dedicamos este capítulo a uma revisão dos aspectos mais importantes, no sentido deste trabalho, dos referidos sistemas.

Para não alongar desnecessariamente o capítulo não trataremos aqui da "dinâmica de spin", apesar de sua importância no estudo de cadeias lineares. Bons trabalhos de revisão sobre este assunto podem ser encontrados na literatura [2,3,4].

II.1 Tipos de Interação - Modelos

A contribuição à energia de interação de um sistema de elétrons que surge da interação Coulombiana entre os mesmos e da antissimetria das funções de onda eletrônicas, denominada "interação de troca", pode ser expressa como uma interação spin-spin da seguinte forma [5]

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad . \quad (II.1)$$

Nesta expressão, conhecida por Hamiltoniano de Heisenberg, i e j representam os sítios dos íons magnéticos na rede cristalina; \vec{S}_i e \vec{S}_j , os correspondentes operadores de spin, e J_{ij} , constantes de acoplamento, também chamadas de integrais de

troca (embora nem sempre possam ser representadas por integrais).

A interação (II.1) é completamente isotrópica nas componentes dos spins, o que não corresponde à realidade física em muitos cristais anisotrópicos. Nos casos muito comuns em que existe apenas uma simetria axial uma forma mais realista para o Hamiltoniano de interação é

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\{ J_{ij}'' S_i^z S_j^z + J_{ij}^{\perp} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right\}, \quad (\text{II.2})$$

que no caso isotrópico ($J_{ij}^{\perp} = J_{ij}''$) se reduz ao Hamiltoniano de Heisenberg (eq. II.1). Muitos dos materiais estudados, incluindo o sistema quase-unidimensional $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$, conhecido por TMMC, são bem descritos por este modelo. O outro extremo, a interação anisotrópica Ising,

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z, \quad (\text{II.3})$$

é obtida fazendo $J^{\perp} = 0$ em (II.2). A maioria dos compostos com Co^{2+} , incluindo o sistema quase-unidimensional, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$, são melhor descritos pelo modelo Ising do que pelo modelo Heisenberg. O terceiro caso $J_{ij}'' = 0$, é chamado modelo X-Y, ou modelo Heisenberg planar se acrescentarmos a condição dos spins estarem no plano xy. Neste caso o Hamiltoniano (II.2) fica na forma

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y). \quad (\text{II.4})$$

Um exemplo de material que é bastante bem descrito por este modelo é o CsNiF_3 , sistema quase-unidimensional. Este sis

tema apresenta uma estrutura muito semelhante ao do TMMC. Contudo, devido a uma interação de partícula única dos spins com o campo cristalino da forma $D(S^z)^2$, $D > 0$, da qual falaremos a seguir, os spins neste cristal têm a tendência a permanecer no plano xy. Num caso extremo em que D é muito grande podemos desprezar a componente S^z no Hamiltoniano e tratar o sistema pelo modelo X-Y. Este modelo tem mostrado ser muito mais adequado ao CsNiF_3 do que o modelo Heisenberg [1].

Na prática, contudo, as propriedades anisotrópicas frequentemente surgem de outras fontes, tais como a presença de um campo cristalino ou de um campo de dipolo magnético, que acoplam os momentos numa certa direção no cristal, do que propriamente do mecanismo da interação de troca. É bem conhecido que o primeiro atua via momentum orbital através do acoplamento spin-órbita. Geralmente o efeito do campo cristalino é produzir um conjunto de níveis orbitais para cada íon. Para uma dada temperatura somente o estado fundamental e os estados excitados de energia mais baixas que $k_B T$ serão ocupados. Para as propriedades magnéticas, portanto, somente precisamos considerar os níveis com energias não muito maiores que $k_B T_c$. Por exemplo, um íon de terra-rara em um campo cristalino axial pode possuir propriedades fortemente anisotrópicas. Usualmente o efeito do campo cristalino sobre a camada 4f incompleta, que é bastante interna, é atenuado pela blindagem causada pelas camadas completas 5p e 5s. Por isso, o potencial do campo cristalino é mais fraco que a interação spin-órbita, que acopla \vec{L} e \vec{S} dando um momentum angular total \vec{J} . Então, para temperaturas tais que $k_B T$ seja menor ou da ordem da separação entre os níveis energéticos

dos sub-totais de J_z , haverá diferenças de população entre estes sub-estados, evidenciando-se uma anisotropia nas propriedades estatísticas. Em relação aos íons de transição, muitos compostos com Co^{2+} ou Ni^{2+} , também têm mostrado serem fortemente anisotrópicos. A situação agora é diferente. Aqui o campo cristalino é muito mais forte que o acoplamento spin-órbita e a contribuição orbital do momento magnético pode ser anulada pelo fenômeno conhecido como "quenching" do momentum angular orbital. Este fenômeno se deve ao fato de que o valor esperado de \vec{L} em qualquer estado orbital não degenerado é zero. Assim se a simetria do campo cristalino for suficientemente baixa para remover toda a degenerescência orbital, o valor esperado de \vec{L} no estado fundamental é zero. Se a diferença em energia entre este estado fundamental e o 1º estado excitado é grande comparada com $k_B T$, pode-se obter um Hamiltoniano que contenha somente operadores de spin (Hamiltoniano de spin), calculando o valor esperado do Hamiltoniano original, em relação às variáveis orbitais, no estado fundamental [5]. No tratamento teórico, a anisotropia é introduzida da seguinte maneira: partindo do Hamiltoniano da eq. (II.2) podemos introduzir termos adicionais para dar conta dos efeitos de campo cristalino ou interações de dipolo magnético. Por exemplo, um termo da forma $D(S^z)^2$, no caso de uma anisotropia axial, descreve o efeito da interação spin-órbita sobre a variável \vec{S} . Desta maneira obtemos o que pode ser chamado de modelo Heisenberg anisotrópico

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[J_{ij}'' S_i^z S_j^z + J_{ij}' (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right] + D \sum_i (S_i^z)^2. \quad (\text{II.5})$$

No que se refere a interação dipolar podemos dizer que se trata de uma interação de longo alcance, difícil de ser tratada. As forças dipolares são tipicamente tridimensionais e muitas vezes fracas, sendo na maioria das vezes desprezadas quando se trata de sistemas quase-unidimensionais. Há casos, contudo, onde as interações dipolares são extremamente importantes. Os mais simples íons magnéticos são Mn^{2+} e Fe^{3+} . Estes íons apresentam cinco elétrons de valência, os quais têm spins paralelos, devido à regra de Hund, tal que $S = \frac{5}{2}$ e $L = 0$, pois todos os estados d estão ocupados. Logo, não existe, praticamente, nenhum efeito de campo cristalino e a anisotropia é essencialmente devida às forças dipolares.

Também, para um sistema de cadeias, quando a interação intra-cadeia é ferromagnética ($J_{ij} > 0$), a interação dipolar é a principal responsável pela transição de fase do sistema (como veremos no Capítulo III).

II.2 Características da Unidimensionalidade Magnética - Materiais

Cristais com íons magnéticos tendem a ser magneticamente quase-unidimensionais quando existe um acoplamento predominante numa certa direção entre os spins. Este fato leva a formação de cadeias lineares, sendo estas separadas por grupos de átomos não magnéticos, que deixam uma grande separação física entre elas. Se num sistema os momentos magnéticos são acoplados apenas ao longo de uma cadeia, isto é, só existe interação

entre íons da mesma cadeia, temos um sistema unidimensional puro. Esta interação intra-cadeia é caracterizada, no que segue, por uma constante de acoplamento J entre spins vizinhos ao longo da cadeia. Estes sistemas são uma idealização: não apresentam transição de fase para qualquer temperatura finita. No entanto, sabemos que todos os sistemas magnéticos conhecidos apresentam uma fase ordenada para temperaturas suficientemente baixas. Na realidade o que existe são sistemas quase-unidimensionais, os quais diferem daqueles pela presença de uma fraca mas finita interação entre as cadeias, ou interação inter-cadeia, J' (no presente contexto, J' significa a constante de acoplamento entre spins de cadeias vizinhas, seja qual for sua origem). Para temperaturas altas ($T \gg T_c$) não existe nenhuma diferença apreciável entre sistemas quase-unidimensionais e cadeias isoladas. Mas, quando nos aproximamos de T_c os efeitos da fraca interação inter-cadeia J' começam a se fazer sentir, ocorrendo finalmente uma transição para uma fase ordenada. Para temperaturas tais que $k_B T \lesssim J$ mas $k_B T \gtrsim J'$, predominam as correlações ao longo das cadeias, enquanto que se $k_B T \lesssim J'$, correlações tridimensionais se tornam importante. É necessário um valor muito grande da razão J/J' para que características unidimensionais predominem em um longo intervalo de temperatura.

Correlações de curto alcance começam a desenvolver-se em qualquer dimensão quando a energia de interação característica é da ordem de $k_B T$. Para um sistema de spins acoplados por uma interação de troca, isto ocorre próximo a temperatura de Weiss, $\theta = \frac{1}{3} JZS(S + 1)$, onde Z é o número de spins acoplados a um dado spin pela interação de troca J . Em três dimensões, t_i

picamente, temos $\theta/T_c \approx 1$, isto é, a ordem de curto alcance muito rapidamente provoca o estabelecimento de uma ordem de longo alcance. Em dimensões mais baixas, em vez da ordem de longo alcance, a entropia do sistema é removida lentamente pelo desenvolvimento de uma forte ordem de curto alcance quando a temperatura é reduzida. Em particular para sistemas unidimensionais temos $\theta/T_c = \infty$, ou seja, o estabelecimento de ordem de longo alcance nunca ocorre para temperaturas finitas.

A ausência de ordem de longo alcance em uma dimensão acima da temperatura zero e a conseqüente proibição de uma correspondente transição de fase unidimensional, foi rigorosamente provada por Mermin e Wagner^[6] para cadeias Heisenberg e X-Y. Tais autores mostraram rigorosamente que em uma ou duas dimensões sem campo externo, não existe nenhuma magnetização macroscópica ($\langle \vec{S} \rangle = \vec{0}$) nem qualquer magnetização de sub-rede (como seria encontrado em uma ordem antiferromagnética), para qualquer temperatura diferente de zero. A restrição sobre o alcance da interação de troca é que $\sum_j r_{ij}^2 J_{ij} < \infty$. Evidentemente esta prova só se aplica para os modelos Heisenberg, X-Y (ou Heisenberg Planar e casos intermediários, mas não para o modelo Ising, onde sabemos que existe uma transição de fase em duas dimensões^[7]).

Para uma cadeia Ising ferromagnética, contudo, existe um simples argumento proposto por Landau e Lifchitz^[8], que mostra a inexistência de ordem de longo alcance. Basicamente o argumento diz o seguinte: se a ordem em uma cadeia de N átomos é quebrada em n pontos, então o gasto em energia é da ordem de Jn , se a interação é de curto alcance, enquanto que o ganho em entropia é

da ordem de $k_B \ln(C_N^n)$. Desta forma, a energia livre, $F = U - TS$, onde U é a energia interna e S a entropia, é da ordem de $Jn - k_B T \ln(C_N^n)$. Então, a energia livre é minimizada em $n \gg 1$ para qualquer $T > 0$ se N é suficientemente grande. O argumento é válido para uma interação de alcance finito. De fato, se o alcance da interação for permitido ser infinito, existe um exemplo de transição de fase unidimensional, envolvendo ordem de longo alcance para um modelo Ising^[9].

O melhor exemplo de cristal quase unidimensional até agora estudado é, sem dúvida, o $(CH_3)_4NMnCl_3$ (TMMC), cuja estrutura é ilustrada na Fig. II.1. A energia de interação é $J_S(S+1) \approx 120^\circ K$, estimada da susceptibilidade^[10]. A temperatura crítica $T_c \approx 0.8^\circ K$ ^[11] implica em uma interação inter-cadeia J' , de pelo menos 3 ordens de magnitude menor que J (as cadeias são separadas por, aproximadamente, 9 \AA). A razão $\theta/T_c \approx 100$, é duas ordens de grandeza maior que o típico valor tridimensional.

Outro exemplo muito interessante é o $CsNiF_3$. Em $T = T_N = 2.61K$ este material sofre uma transição de fase, estabelecendo-se uma ordem tridimensional antiferromagnética, cuja estrutura é conhecida^[12] (ver Fig. II.2).

Este tipo de estrutura indica que a interação dipolar inter-cadeia é a principal responsável pelo estabelecimento da ordem tridimensional neste material, pois ela minimiza a energia dipolar, mas não minimiza a energia de uma interação tipo Heisenberg antiferromagnética. Esta última é minimizada pela estrutura mostrada na Fig. IV.1(d), que não corresponde a observada. A importância da interação dipolar neste material vem do fato de que a interação de troca intra-cadeia é ferromagnética.

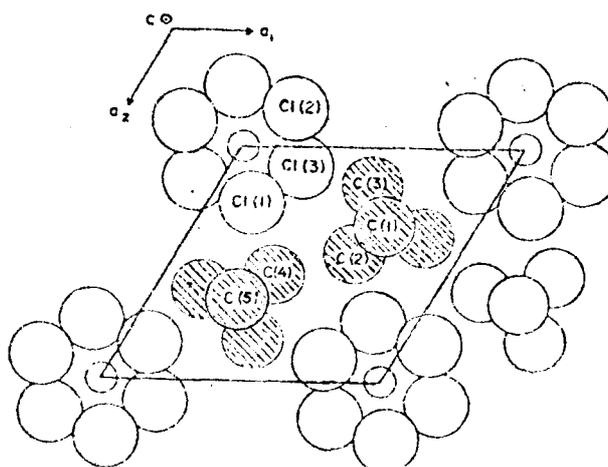


FIGURA II.1 - Estrutura do TMMC como vista ao longo das cadeias magnéticas. Os círculos pequenos representam os íons de Mn^{2+} ; hachurados o grupo $(CH_3)_4N$ e os círculos maiores, os íons de Cl^- .

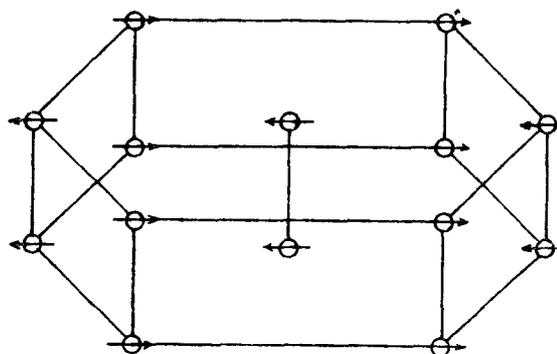


FIGURA II.2 - Estrutura magnética tridimensional do $CsNiF_3$.

Com isto os momentos magnéticos de uma dada cadeia tendem a se alinharem paralelamente entre si, produzindo um momento dipolar considerável. Nos casos em que a interação intra-cadeia é antiferromagnética (TMMC, CsMnCl , etc.), ao contrário, a ordem de curto alcance ao longo da cadeia tende a anular o momento magnético total da mesma, tornando desprezível o efeito da interação dipolar.

O cristal CsNiF_3 apresenta a mesma estrutura do TMMC quando vista ao longo das cadeias. É interessante notar, contudo, que a substituição do F pelo Cl e do Cs pelo $(\text{CH}_3)_4\text{N}$, implica em uma mudança do sinal de J, de ferromagnetismo (J positivo) para antiferromagnetismo (J negativo). Mas, como o íon Cl^- é menor que o grupo tetrametilamônia que aparece no TMMC, CsNiF_3 tende a ser menos idealmente unidimensional do que o TMMC.

A separação das cadeias em outras matérias são devidas a grandes complexos (NC_5H_5) , como nos cristais $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$, permanecendo uma separação comparável a do TMMC.

Existe ainda uma variedade de outros compostos $\text{ABC}\ell_3$, sendo A um grande cation monovalente e B um metal de transição divalente, que apresentam propriedades unidimensionais. Todos eles mostram essencialmente a mesma estrutura do TMMC.

II.3 Soluções Exatas

O estudo de sistemas magnéticos em uma dimensão tem interessado muito aos físicos teóricos, uma vez que proporcionam um meio de obter soluções exatas dos fenômenos cooperati-

vos. De fato, a maioria dos resultados exatos que existem foram obtidos para cadeias lineares. Em geral se pode calcular a energia livre do sistema magnético correspondente (e daí suas outras propriedades físicas) somente como uma série de potências de $1/T$, válida para altas temperaturas, ou como uma série assintótica, válida para baixas temperaturas. Soluções exatas permitem determinar a convergência de tais séries e testar os resultados aproximados derivados das extrapolações destas séries ou do princípio variacional, método de funções de Green etc.

No caso do modelo Ising, todos os operadores comutam e os auto-estados são trivialmente caracterizados pelo conjunto de auto-estados de S^Z . Ainda, para uma interação de troca entre os primeiros vizinhos, a função de partição e, portanto, a termodinâmica (energia, calor específico susceptibilidade) deste Hamiltoniano foi calculada em uma dimensão por Ising^[13] ($S = 1/2$), Obokata e Aguchi^[14] ($S = 1$) e Suzuki et al^[15] ($S = 3/2$) e em duas dimensões por Onsager^[7] usando o modelo Ising para uma rede quadrada de $S = 1/2$. Este último cálculo é de particular importância por ser a única solução exata conhecida para uma transição de fase magnética. Resultados exatos também têm sido obtidos para o modelo X-Y com interações entre primeiros vizinhos em uma cadeia linear com $S = 1/2$. Lieb, Schultz e Mattis^[16] estudaram detalhadamente o espectro e os auto-estados do Hamiltoniano X-Y, enquanto Katzura^[17] calculou a função de partição exata e investigou as propriedades térmicas e magnética de uma cadeia infinita. Ainda com o modelo X-Y temos os resultados obtidos por Wegner^[18] para uma cadeia clássica ($S = \infty$). Finalmen

te para o caso isotrópico, modelo Heisenberg, uma completa solução analítica do comportamento termodinâmico foi obtida por Fisher [19] somente em uma dimensão com $\vec{H} = 0$ e no limite clássico ($S = \infty$). Este resultado tem sido usado extensivamente, não só para interpretar dados experimentais das variáveis termodinâmicas, mas também como ponto de partida para o estudo de teorias dinâmicas. Outro resultado exato, ainda para uma cadeia Heisenberg, é o cálculo da magnetização em função do campo aplicado, para $S = \frac{1}{2}$ e $T = 0$ feito por Griffiths [20].

III - RFA EM SISTEMAS ANISOTRÓPICOS

Na primeira secção deste capítulo descrevemos o Hamiltoniano para um sistema de spins localizados com interação de troca anisotrópica, interação dipolar e anisotropia de partícula única, e na segunda secção desenvolvemos a técnica de RFA para obter a susceptibilidade magnética de sistemas descritos pelo referido Hamiltoniano.

III.1 O Hamiltoniano de um Sistema Anisotrópico

De uma maneira bem geral, uma interação bilinear nos spins, que inclui os exemplos vistos no capítulo anterior como casos particulares, pode ser escrita na forma

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \overleftrightarrow{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j, \quad (\text{III.1})$$

onde o tensor $\overleftrightarrow{J}_{ij}$ representa a interação entre os spins \vec{S}_i e \vec{S}_j , situados nas posições i e j da rede respectivamente. Em particular, se $\overleftrightarrow{J}_{ij}$ representar a interação de troca entre os spins, a Eq. (II.2) é obtida tomando

$$\overleftrightarrow{J}_{ij} = \begin{pmatrix} J_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & J_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & J_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (\text{III.2})$$

As cadeias lineares de spins apresentam uma longa ordem de curto alcance para temperaturas não muito mais altas que a temperatura de transição de fase. Se a interação de troca intra-cadeia for ferromagnética, esta ordem parcial faz com que os campos dipolares dos spins de uma cadeia tendam a se somar nos sítios das cadeias vizinhas, enquanto que se a interação intra-cadeia for antiferromagnética os referidos campos tendem a se cancelar. Logo, no caso de cadeias com interação ferromagnética a interação dipolar pode ser muito importante no estabelecimento da ordem tridimensional de longo alcance. O Hamiltoniano que descreve a interação dipolar tem a forma

$$H_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j) \right], \quad (\text{III.3})$$

onde $\gamma = g\mu_B$ e $\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}$ é uma matriz quadrada, cujos elementos são os produtos das componentes do vetor unitário \hat{r}_{ij} , dirigido do sítio i para o j .

Vamos considerar ainda um termo de anisotropia de partícula única, proveniente da interação spin-órbita, $\xi \vec{L} \cdot \vec{S}$, que para um sistema com simetria axial tem a forma [5]

$$H_{\text{anisot}} = D \sum_i (S_i^z)^2. \quad (\text{III.4})$$

O Hamiltoniano, então, para um sistema de spins localizados, com interação de troca anisotrópica, interação dipolar e anisotropia de partícula única em um campo externo dependente de posição, que representaremos por \vec{H}_i , pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
 H = & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \right. \\
 & \left. - 3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij} \hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j) \right] + D \sum_i (S_i^z)^2 + \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{H}_i. \quad (\text{III.5})
 \end{aligned}$$

Como estamos considerando somente o caso estático fica implícita a independência de \vec{H}_i no tempo.

III.2 A Aproximação de Campo de Reação

O método mais usado para obter as propriedades termodinâmicas de um sistema de spins descrito por um Hamiltoniano do tipo da Eq.(III.5) é sem dúvida a aproximação de campo molecular, MFA (Molecular Field Approximation). Considerando sua extrema simplicidade, devemos reconhecer que os resultados obtidos por MFA são surpreendentemente bons, principalmente em altas temperaturas, $T > \theta$, onde θ é a temperatura de Curie-Weiss, definida pela expressão da susceptibilidade uniforme ($\chi^{-1} \propto T - \theta$).

Para sistemas tridimensionais $\theta \approx T_c$, o que significa que MFA não é uma boa aproximação somente para temperaturas próximas à transição de fase. Isto ocorre porque, ao substituir a interação spin-spin por uma interação de cada spin com um campo médio hipotético, devido aos vizinhos, MFA despreza as correlações de curto alcance, muito importantes na região $T \approx T_c$. Em sistemas quase-unidimensionais, por outro lado, $\theta \gg T_c$ e, portanto, existe um grande intervalo de temperatura (entre T_c

e 0) onde MFA é totalmente inaplicável. Por exemplo, em TMMC $\theta \approx 80\text{K}$ e $T_c \approx 0.8\text{K}$.

A principal falha de MFA consiste exatamente em desprezar as correlações entre os spins. Isto anula o calor específico magnético na região paramagnética, resultado que contraria os dados experimentais. Além disso, supondo nenhuma correlação entre os spins, a susceptibilidade obtida por este método é inconsistente com o teorema da flutuação dissipação, da mecânica estatística, que relaciona a referida susceptibilidade com as funções de correlação de pares de spins a campo zero $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle_0$. Recentemente alguns autores [21-25] procuraram tirar proveito precisamente desta inconsistência de MFA para propor uma aproximação de campo médio melhorada, na qual o valor do campo efetivo fica modificado pela adição de um termo dependente de correlação, cujo valor é determinado ao se impor a consistência da teoria com o teorema da flutuação dissipação. Brout e Thomas [21] usaram o conceito de campo de reação introduzido por Onsager [26] em 1936, para obter a forma correta do termo dependente de correlação no caso de um sistema Ising com $S = 1/2$. Lines [22] fez seus cálculos para sistemas de campos escalares interagentes usando uma idéia semelhante, a qual pode ser estendida para sistemas de spins [23]. Scherer et al [24,25] desenvolveram o emprego do conceito de campo de reação em sistemas de spins na fase paramagnética e na ausência de campos fortes aplicados. Foi nesta fase que a teoria recebeu o nome de "Aproximação de Campo de Reação" ou simplesmente RFA ("Reaction Field Approximation"). Tanto o calor específico como a susceptibilidade $\chi(\vec{q})$ foram obtidos por C.Scherer e I.Aveline [25] para um

sistema de spins localizados com interação Heisenberg, usando a idéia de campo de reação.

Depois do sucesso obtido, na fase paramagnética, em relação a MFA, a aproximação de campo de reação foi estendida, por M.A.Gusmão [27] na sua dissertação de mestrado, para possibilitar o tratamento de sistemas ordenados ou com campos aplicados de intensidade arbitrária. No caso de sistemas de spins na fase ordenada existe um valor médio não nulo de uma das componentes do spin, mesmo na ausência de perturbação e as aproximações consideradas na fase paramagnética não são mais válidas. O mesmo acontece para um sistema de spins com anisotropia, caso que estamos considerando nesta dissertação. Isto nos obriga a fazer algumas alterações no formalismo desenvolvido para a fase paramagnética, como veremos a seguir.

O Hamiltoniano (III.5) pode ser escrito na forma

$$H = H_0 + H' , \quad (\text{III.6})$$

onde

$$H_0 = D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (\text{III.7})$$

e

$$H' = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \right. \\ \left. - 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j) \right] + \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{H}_i . \quad (\text{III.8})$$

Em MFA o Hamiltoniano (efetivo) é

$$H^{MFA} = \gamma \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}_i^{ef}, \quad (III.9)$$

onde foi introduzido um campo efetivo sobre o i -ésimo spin da forma

$$\vec{H}_i^{ef} = \vec{H}_i^{MFA} + \vec{H}_i \quad (III.10)$$

$$\begin{aligned} \vec{H}_i^{MFA} = & - \frac{1}{\gamma} \sum_j \vec{J}_{ij} \cdot \langle \vec{S}_j \rangle + \\ & + \frac{1}{\gamma} \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\langle \vec{S}_j \rangle - 3(\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}) \cdot \langle \vec{S}_j \rangle \right]. \end{aligned} \quad (III.11)$$

Em RFA a forma deste campo efetivo é modificada, levando em conta que existem correlações de curto alcance entre os spins. Então, do campo efetivo de MFA sobre o spin no sítio i devido ao spin no sítio j , desconta-se uma parte que é devida ao alinhamento de \vec{S}_j com \vec{S}_i pela correlação entre eles. Realmente, esta parcela, que chamamos de "campo de reação", não contribui para a orientação de \vec{S}_i , pois ela sempre acompanha \vec{S}_i . Para um sistema isotrópico consideramos, em RFA, que o campo de reação total sobre o spin no sítio i é proporcional a $\langle \vec{S}_i \rangle$ e escrevemos

$$\vec{H}_i^{RF} = - \frac{\lambda}{\gamma} \langle \vec{S}_i \rangle. \quad (III.12)$$

Se o sistema é anisotrópico não podemos mais considerar que o campo de reação total seja paralelo ao valor médio do spin. O coeficiente da Eq.(III.12), devido a presença de anisotropia, é substituído por um tensor, sendo o campo de reação

total sobre o spin no sítio i agora escrito como

$$\vec{H}_i^{RF} = -\frac{\overleftrightarrow{\lambda}}{\gamma} \cdot \langle \vec{S}_i \rangle . \quad (\text{III.13})$$

Estamos interessados nos casos em que existe pelo menos uma simetria axial do sistema, quando $\overleftrightarrow{\lambda}$ se reduz a uma forma diagonal do tipo

$$\overleftrightarrow{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{\parallel} \end{pmatrix} . \quad (\text{III.14})$$

Os elementos λ_{\perp} e λ_{\parallel} , tomados como parâmetros, serão determinados por autoconsistência da teoria, como veremos mais tarde.

O campo efetivo sobre \vec{S}_i será neste caso

$$H_i^{ef} = \vec{H}_i^{MFA} - \vec{H}_i^{RF} + \vec{H}_i ,$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \vec{H}_i^{ef} = & -\frac{1}{\gamma} \sum_j \vec{J}_{ij} \cdot \langle \vec{S}_j \rangle + \frac{1}{\gamma} \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\langle \vec{S}_j \rangle - \right. \\ & \left. - 3(\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}) \cdot \langle \vec{S}_j \rangle \right] + \frac{\overleftrightarrow{\lambda}}{\gamma} \cdot \langle \vec{S}_i \rangle + \vec{H}_i . \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Tomando a transformada de Fourier definida por

$$\vec{H}(\vec{q}) = \frac{V}{N} \sum_i \vec{H}_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} , \quad (\text{III.16})$$

onde N é o número de spins presentes no volume V do sistema,

temos

$$\begin{aligned}
 \vec{H}^{ef}(\vec{q}) = & -\frac{1}{n\gamma} \sum_i \overleftrightarrow{J}_{ij} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \vec{S}_j \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} + \\
 & + \frac{1}{n\gamma} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \vec{S}_j \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} + \\
 & - \frac{1}{n\gamma} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{3\gamma^2}{r_{ij}^3} \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \vec{S}_j \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} + \\
 & + \frac{\lambda}{n} \sum_i \langle S_i \rangle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} + \frac{1}{n} \sum_i \vec{H}_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_i}, \tag{III.17}
 \end{aligned}$$

onde $n = N/V$.

É conveniente introduzir as seguintes grandezas, definidas no espaço recíproco:

$$\vec{S}(\vec{q}) = \sum_j \vec{S}_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j}, \tag{III.18}$$

$$\overleftrightarrow{J}(\vec{q}) = \sum_i \overleftrightarrow{J}_{ij} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}, \tag{III.19}$$

$$Q(\vec{q}) = \sum_i \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}, \tag{III.20}$$

$$\overleftrightarrow{W}(\vec{q}) = \sum_i \frac{3\gamma^2}{r_{ij}^3} \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (\text{III.21})$$

Com estas definições a Eq.(III.17) pode ser escrita na forma

$$\vec{H}^{ef}(\vec{q}) = - \frac{1}{n\gamma} \left[\overleftrightarrow{J}(\vec{q}) - Q(\vec{q})\vec{I} + \overleftrightarrow{W}(\vec{q}) - \lambda \right] \cdot \langle \vec{S}(\vec{q}) \rangle + \vec{H}(\vec{q}). \quad (\text{III.22})$$

A magnetização,

$$\vec{M}(\vec{q}) = - \gamma \langle \vec{S}(\vec{q}) \rangle, \quad (\text{III.23})$$

está relacionada com o campo externo através da relação

$$\vec{M}(\vec{q}) = \overleftrightarrow{\chi}(\vec{q}) \cdot \vec{H}(\vec{q}), \quad (\text{III.24})$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q})$ é o tensor susceptibilidade magnética do sistema.

Por outro lado, se considerarmos que o emprego de um campo efetivo permite tratar o sistema como não interagente, podemos escrever

$$\vec{M}(\vec{q}) = \overleftrightarrow{\chi}_0 \cdot \vec{H}^{ef}(\vec{q}), \quad (\text{III.25})$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}_0$ é o tensor susceptibilidade de um sistema de spins não interagentes com anisotropia de partícula única. Suas componentes podem ser obtidas pela relação [27,28]

$$\chi_0^{\mu\nu}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int_0^\beta d\beta' \langle e^{\beta' H_0} M_\nu(-\vec{q}) e^{-\beta' H_0} M_\mu(\vec{q}) \rangle_0 + \\ - \beta \langle M_\nu(-\vec{q}) \rangle_0 \langle M_\mu(\vec{q}) \rangle_0 \quad (\text{III.26})$$

onde $\langle \dots \rangle_0$ indica a média estatística na ausência de perturbação, $\beta = 1/k_B T$ e $M_\mu(\vec{q})$ é o operador momento magnético, no espaço recíproco igual a $-\gamma S_\mu(\vec{q})$.

No caso de H_0 dado pela Eq.(III.7) obtêm-se (ver Apêndice A)

$$\chi_0^{xx} = \frac{n\gamma^2 \sum_{m=-s}^s \frac{e^{-\beta D m^2} [1 - e^{-\beta D (2m+1)}] (S-m)(S+m+1)}{D(2m+1)}}{2 \sum_{m=-s}^s e^{-\beta D m^2}}, \quad (\text{III.27})$$

$$\chi_0^{yy} = \chi_0^{xx} = \chi_0^{\perp}, \quad (\text{III.28})$$

$$\chi_0^{zz} = \frac{n\gamma^2 \sum_{m=-s}^s e^{-\beta D m^2} m^2}{\sum_{m=-s}^s e^{-\beta D m^2}} = \chi_0^{\parallel}. \quad (\text{III.29})$$

As demais componentes são nulas, sendo $\overleftrightarrow{\chi}_0$ um tensor diagonal.

Substituindo o campo efetivo Eq.(III.22) na Eq.(III.25) e usando (III.23) obtemos

$$\vec{M}(\vec{q}) = n\gamma^2 \left[n\gamma^2 \overleftrightarrow{\chi}_0^{-1} + Q(\vec{q}) \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{\lambda} - \overleftrightarrow{J}(\vec{q}) - \overleftrightarrow{W}(\vec{q}) \right]^{-1} \cdot \overleftrightarrow{H}(\vec{q}) \quad (\text{III.30})$$

que, comparada com a Eq.(III.24) nos dá a expressão para a susceptibilidade magnética do sistema

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q}) = n\gamma^2 \left[n\gamma^2 \overleftrightarrow{\chi}_0^{-1} + Q(\vec{q})\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{\lambda} - \overleftrightarrow{J}(\vec{q}) - \overleftrightarrow{W}(\vec{q}) \right]^{-1}. \quad (\text{III.31})$$

As expressões explícitas das quantidades $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$, $Q(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ são obtidas da estrutura cristalina.

Os parâmetros λ_{\parallel} e λ_{\perp} (elementos de $\overleftrightarrow{\lambda}$) podem ser obtidos, como função da temperatura pela regra de soma

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi^{\mu\nu}(\vec{q}) = \chi_0^{\mu\nu}, \quad (\text{III.32})$$

que justificaremos a seguir.

Em particular, se o sistema é isotrópico e estivermos considerando a fase paramagnética, quando então o tensor $\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q})$ passa a ser o escalar $\chi(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{\chi}_0$ torna-se χ_0 temos

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}) = \chi_0. \quad (\text{III.33})$$

A regra de soma Eq.(III.33) foi obtida do teorema da flutuação dissipação [25]. No presente contexto, sistema com anisotropia, as aproximações que levaram a obtenção da Eq.(III.33) não são mais válidas. Escrevemos, portanto, uma regra de soma mais geral Eq.(III.32) que pode ser obtida com base na consistência interna da teoria RFA.

Definimos a susceptibilidade no espaço real através da transformada de Fourier de $\chi^{\mu\nu}(\vec{q})$

$$\chi_{ij}^{\mu\nu} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi^{\mu\nu}(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} . \quad (\text{III.34})$$

Em particular para $i=j$ a Eq.(III.34) nos dá

$$\chi_{ii}^{\mu\nu} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi^{\mu\nu}(\vec{q}) . \quad (\text{III.35})$$

Da relação entre a magnetização e o campo que a originou,

$$M_i^\mu = \sum_j \chi_{ij}^{\mu\nu} H_j^\nu , \quad (\text{III.36})$$

vemos que no caso particular, $i=j$, $\chi_{ii}^{\mu\nu}$ é a resposta do spin no sítio i devido a um campo aplicado no mesmo sítio. Então, se um campo é aplicado apenas no sítio i este campo altera a orientação de \vec{S}_i , que por sua vez altera a orientação dos demais spins, pela correlação entre eles. Isto provoca uma variação do campo médio sobre \vec{S}_i . Mas, esta variação é exatamente o que chamamos de campo de reação, que não é efetiva em orientar \vec{S}_i , pois sempre acompanha sua orientação. Isto significa que não há nenhuma contribuição dos spins vizinhos para o campo efetivo sobre \vec{S}_i , quando um campo local é aplicado no sítio i . Sendo assim, podemos considerar \vec{S}_i como um spin não interagente, o que permite identificar $\chi_{ii}^{\mu\nu}$ com $\chi_0^{\mu\nu}$ (susceptibilidade de um sistema de spins não interagentes) obtendo da Eq.(III.35) a regra de soma Eq.(III.32).

No próximo capítulo os resultados acima serão usados para calcular a susceptibilidade de um sistema quase-unidimensional, CsNiF_3 .

IV - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DO CsNiF_3

O cristal de CsNiF_3 é um dos raros sistemas magneticamente quase-unidimensional com interação de troca intra-cadeia do tipo ferromagnético. Por isso tem merecido bastante atenção, tanto de físicos experimentais como de teóricos [1,3,12,29-35]. As propriedades relevantes ao nosso tratamento são resumidas no que segue. Os íons $\text{Ni}^{2+}(S=1)$ estão arranjados em uma rede hexagonal de lado $a = 6.23 \text{ \AA}$ e formam cadeias ao longo do eixo c do cristal, onde sua separação é somente de $c = 2.61 \text{ \AA}$ (metade da altura da célula unitária). A existência de uma forte anisotropia de plano fácil favorece a orientação dos spins num plano perpendicular ao eixo c . Na fase ordenada os spins estão orientados de acordo com uma das três configurações equivalentes ilustradas na Fig. IV.1 (abc). Ao longo da cadeia os spins são fortemente acoplados por uma interação de troca entre primeiros vizinhos que tem sido tomada como escalar por vários autores [3,30-32], na forma $J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. O valor exato de J não é bem conhecido, encontrando-se na literatura valores desde 12K até 24K. A interação de troca entre spins de cadeias vizinhas é bastante fraca, aproximadamente 10^{-3} do valor da interação intra-cadeia. Existe uma transição de fase antiferromagnética em $T = T_N = 2.61\text{K}$. Sendo a interação intra-cadeia ferromagnética, a ordem tridimensional que se estabelece abaixo de T_N é causada, principalmente, pela interação dipolar inter-cadeia. De fato, se fosse uma interação de troca inter-cadeia quem provocasse a transição de fase no CsNiF_3 , o estado de mínima energia correspon-

deria a uma orientação relativa dos spins nas cadeias vizinhas formando um ângulo de 120° , como mostra a Fig. IV.1 (d).

Lebesque e Huyboom^[31] e Dupas e Renard^[32] mediram a susceptibilidade do CsNiF_3 monocristalino a um campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c , que chamamos de susceptibilidade paralela e representamos por χ_{\parallel} . Steiner e Axmann^[33] mediram a susceptibilidade a um campo aplicado perpendicularmente ao eixo c , ou seja a susceptibilidade perpendicular χ_{\perp} . Esta última foi calculada em função da temperatura por Scherer e Barjhoux^[1] usando a aproximação RFA para um modelo Heisenberg Planar. O resultado teórico obtido mostra uma concordância muito boa com os dados experimentais. Infelizmente, um modelo planar não pode dizer nada sobre a susceptibilidade paralela. Neste capítulo calculamos χ_{\parallel} usando o modelo de plano fácil descrito no capítulo anterior.

Para facilitar uma análise global da teoria faremos inicialmente uma revisão do cálculo de χ_{\perp} da ref. [1].

IV.1 Susceptibilidade Perpendicular

O Hamiltoniano de interação de um sistema de spins localizados no modelo Heisenberg Planar com interação dipolar e campo externo aplicado \vec{e}

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + 3(\vec{S}_i \cdot \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j) \right] + \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{H}_i \quad (\text{IV.1})$$

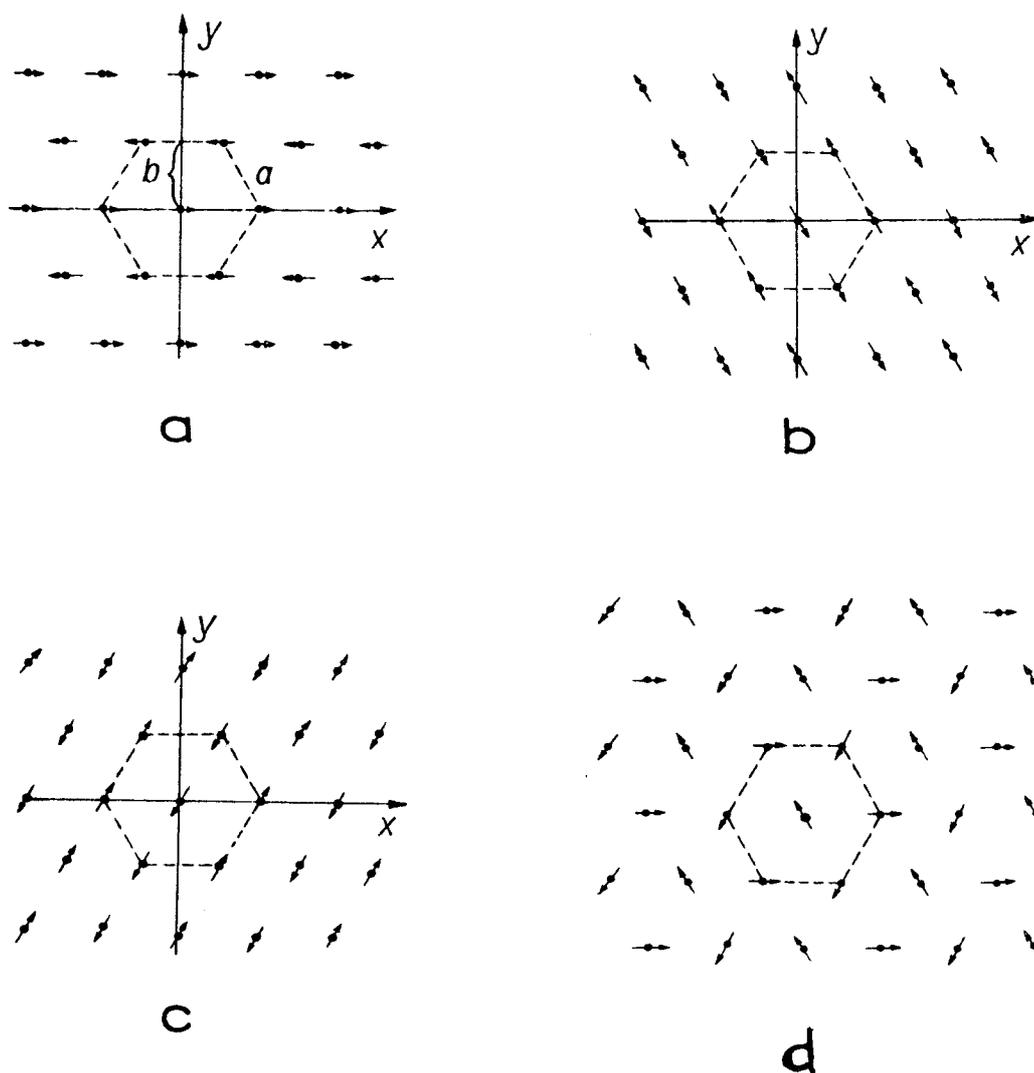


FIGURA IV.1 - a) b) c) Três estados de ordenação equivalentes para os momentos magnéticos no CsNiF_3 , como dado por [29]. Cada seta representa uma cadeia de spins, perpendicular ao plano da folha. d) Estado de mínima energia num modelo Heisenberg Planar quando a interação inter-cadeia de troca é antiferromagnética.

Aplicando a aproximação de campo de reação encontramos

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q}) = n\gamma^2 \left\{ \left[n\gamma^2 \chi_0^{-1} - J(\vec{q}) + Q(\vec{q}) + \lambda \right] \overleftrightarrow{I} - \overleftrightarrow{W}(\vec{q}) \right\}^{-1}, \quad (\text{IV.2})$$

onde n é o número de spins por unidade de volume e \overleftrightarrow{I} é a matriz identidade.

A Eq.(IV.2) é obtida da mesma forma que obtemos a Eq. (III.31). Aqui λ e $J(\vec{q})$ são as componentes perpendiculares dos tensores $\overleftrightarrow{\chi}$ e $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$ definidos pelas Eqs. (III.14) e (III.19) respectivamente. A quantidade $Q(\vec{q})$ é definida pela Eq.(III.20) e o tensor $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ é a matriz 2x2 que se obtém da Eq.(III.21), cujos elementos são W^{xx} , W^{yy} , W^{xy} e W^{yx} . Finalmente, χ_0 é a susceptibilidade do sistema planar ($S^z \equiv 0$) isotrópico de spins não interagentes dado por (ver Apêndice A).

$$\chi_0 = \frac{n\gamma^2 S(S+1)}{2k_B T}. \quad (\text{IV.3})$$

As expressões explícitas das quantidades $J(\vec{q})$, $Q(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$, para o caso do CsNiF_3 , estão calculadas no Apêndice B, cujo resultado é

$$J(\vec{k}) = 2J\cos(k_z) + 2J'\cos(2k_x) + 4J'\cos(k_x)\cos(k_y), \quad (\text{IV.4})$$

$$Q(\vec{k}) = C(k_z) + A(k_z) \left[\cos(2k_x) + 2\cos(k_x)\cos(k_y) \right], \quad (\text{IV.5})$$

$$W^{xx}(\vec{k}) = B(k_z) \left[2\cos(2k_x) + \cos(k_x)\cos(k_y) \right], \quad (\text{IV.6})$$

$$W(\vec{k}) = 3B(k_z) \left[\cos(k_x) \cos(k_y) \right], \quad (\text{IV.7})$$

$$W^{xy}(\vec{k}) = W^{yx}(\vec{k}) = -\sqrt{3} B(k_z) \left[\sin(k_x) \sin(k_y) \right], \quad (\text{IV.8})$$

onde as componentes do vetor \vec{k} estão relacionadas com as de \vec{q} por

$$k_x = \frac{1}{2} q_x a, \quad b_y = \frac{\sqrt{3}}{2} q_y a = q_y b, \quad k_z = q_z c. \quad (\text{IV.9})$$

As funções $A(k_z)$, $B(k_z)$ e $C(k_z)$ estão definidas e calculadas no Apêndice B.

Definindo

$$r(T) = n\gamma^2 \chi_0^{-1} + \lambda = \frac{2k_B T}{S(S+1)} + \lambda, \quad (\text{IV.10})$$

$$R(\vec{k}) = J(\vec{k}) - Q(\vec{k}) + W^{xx}(\vec{k}), \quad (\text{IV.11})$$

$$P(\vec{k}) = J(\vec{k}) - Q(\vec{k}) + W^{yy}(\vec{k}), \quad (\text{IV.12})$$

podemos escrever o tensor susceptibilidade, Eq.(IV.2), em uma forma onde a dependência da temperatura é explicitamente separada da dependência em \vec{q} . Por exemplo, obtemos

$$\chi^{xx}(\vec{k}) = \frac{n\gamma^2 [r(T) - P(\vec{k})]}{[r(T) - R(\vec{k})] [r(T) - P(\vec{k})] - [W^{xy}(\vec{k})]^2} \quad (\text{IV.13})$$

com expressões similares para as outras componentes.

Com a susceptibilidade escrita nesta forma é possí-

vel uma análise dos pontos de divergência de $\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q})$. Basicamente queremos encontrar os pontos \vec{k}_i de \vec{k} para os quais alguma das componentes de $\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q})$ diverge para o maior valor possível de $r(T)$, isto é, para o maior valor possível de T . O resultado da análise feita nestes termos é:

a) Para $r(T) = r_N(T_N)$, $\chi^{xx}(\vec{k})$ diverge em oito pontos \vec{k}_i na primeira zona de Brillouin. Para todos eles $k_{iz} = 0$ e os valores de k_{ix} e k_{iy} são mostrados na Fig. IV.2. Destes oito pontos apenas três são não-equivalentes

$$\vec{k}_1 \equiv (k_{1x}, k_{1y}, k_{1z}) = (0, \pi, 0), \quad (IV.14)$$

$$\vec{k}_2 = (\pi/2, \pi/2, 0) \quad \text{e} \quad \vec{k}_3 = (\pi/2, -\pi/2, 0).$$

b) Tanto $\chi^{yy}(\vec{k})$ como $\chi^{xy}(\vec{k})$ divergem para

$$r(T) = r_N(T_N) \quad \text{e} \quad \vec{k} = \vec{k}_2 \quad \text{e} \quad \vec{k}_3.$$

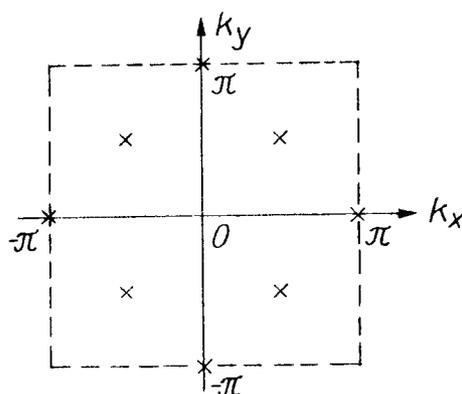


FIGURA IV.2 - Pontos do plano $k_x k_y$, para $k_z = 0$, onde $\chi^{xx}(\vec{k})$ diverge para $T = T_N$.

A função $R(\vec{k})$ definida pela Eq.(IV.11) tem um máximo para $\vec{k} = \vec{K} = (0, \pi, 0)$,

$$R(\vec{K}) = 2J - 2J' + A(0) + B(0) - C(0). \quad (\text{IV.15})$$

Como $P(\vec{k}) < R(\vec{K})$ para todo os \vec{k} e $W^{xy}(\vec{K}) = 0$ vemos da Eq.(IV.13) que

$$r_N \equiv r(T_N) = R(\vec{K}). \quad (\text{IV.16})$$

Definimos a função de Green da rede por

$$G(r) = \frac{1}{n\gamma^2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \chi^{xx}(\vec{k}), \quad (\text{IV.17})$$

com $\chi^{xx}(\vec{k})$ dado pela Eq.(IV.13).

Das Eqs.(III.33), (IV.3) e (IV.17) obtemos

$$R(\vec{K}) G(r) = \frac{T_c^0}{T}, \quad (\text{IV.18})$$

onde

$$T_c^0 = \frac{R(\vec{K}) S(S+1)}{2K_B}, \quad (\text{IV.19})$$

é a temperatura de transição de fase prevista por MFA, como se pode verificar substituindo a Eq.(IV.16) na (IV.10) e colocando $\lambda = 0$. A predição para T_N no caso presente é

$$T_N = \frac{T_c^0}{R(\vec{K}) G(r_N)}. \quad (\text{IV.20})$$

Para determinar a susceptibilidade, Eq.(IV.13) integra-se numericamente a Eq.(IV.17) para dados valores de $r > r_N$, J , J' e $g = \gamma/\mu_B$. O valor de $r(T)$ é então obtido de (IV.18). A Fig. IV.3 mostra $G(r)$ e T/T_N como função de r/r_N para $J/k_B = 13K$, $J'/k_B = -0.034K$ e $g = 2.0$. Se desprezarmos todas as interações exceto a interação de troca ao longo da cadeia a Eq.(IV.17) pode ser integrada analiticamente dando

$$G^0(r) = \frac{1}{R(K)} \left[\left(\frac{r}{r_N} \right)^2 - 1 \right]^{-1/2} \quad (IV.21)$$

Observa-se que $G^0(r_N) = \infty$, dá o resultado bem conhecido $T_N = 0$ para um sistema unidimensional puro. Para $T/T_N \gg 1$, $G(r)$ aproxima-se de $G^0(r)$, mostrando que o sistema quase-unidimensional comporta-se como um sistema perfeitamente unidimensional para temperaturas muito maior que T_N ($T \gg T_N$) (ver Fig. IV.3).

Em particular a susceptibilidade uniforme é

$$\chi^{xx}(\vec{0}) = \chi^{yy}(\vec{0}) = \frac{n\gamma^2}{r(T) - R(\vec{0})}$$

e

$$\chi^{xy}(\vec{0}) = \chi^{yx}(\vec{0}) = 0 \quad .$$

Expressando a susceptibilidade em unidades usuais (cm^3/mol) obtemos

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{N_0 \chi^{xx}(\vec{0})}{n} = \frac{N_0 \gamma^2}{r(T) - R(\vec{0})} \quad , \quad (IV.22)$$

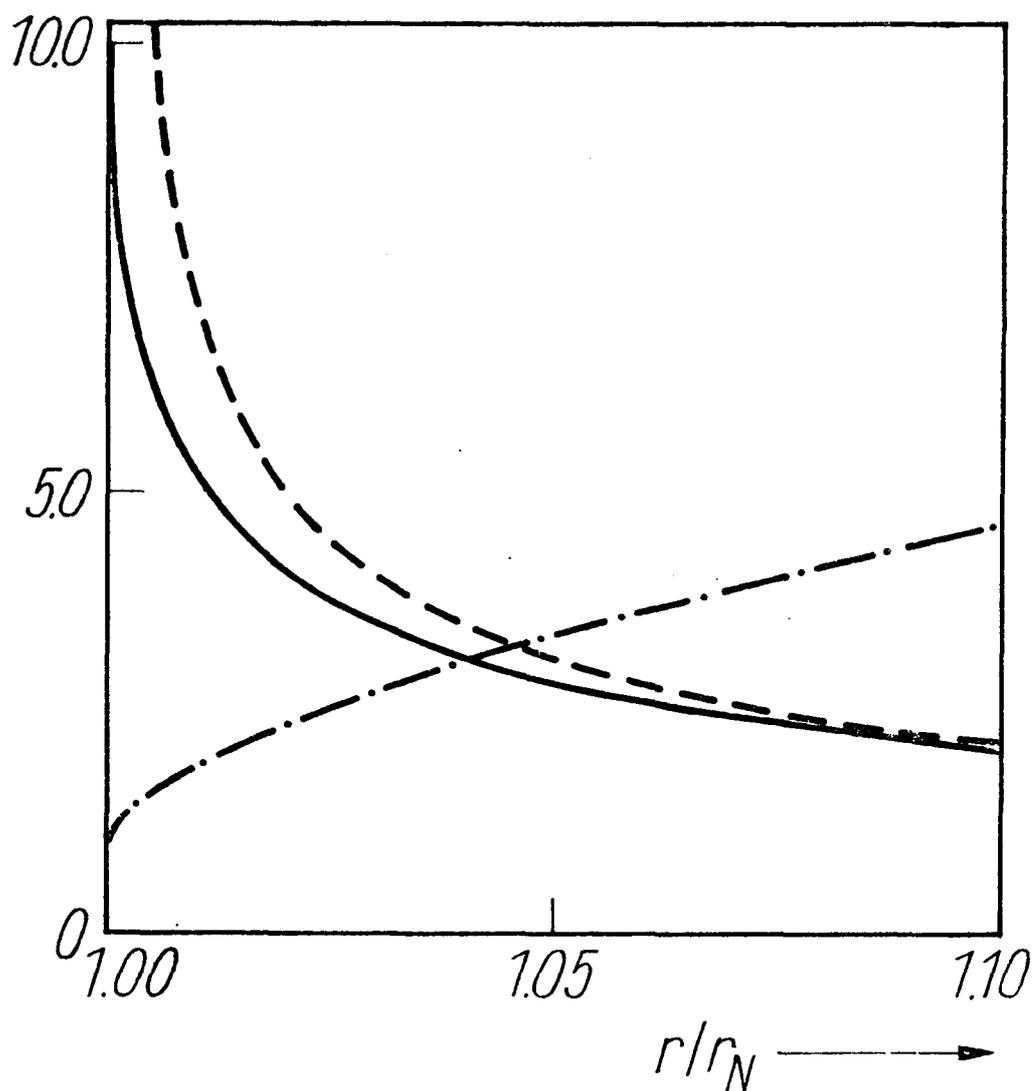


FIGURA IV.3 - A linha cheia representa a função $G(r)$, multiplicada por $R(\vec{k})$, para $J/k_B = 13K$, $J'/k_B = -0.034K$ e $g = 2$ em função de r/r_N ; a tracejada representa o limite $G^0(r)$ de $G(r)$, na mesma escala, para um sistema unidimensional perfeito. A linha traço-ponto (—·—) representa T/T_N para o sistema real.

onde N_0 é o número de Avogadro.

A susceptibilidade perpendicular do CsNiF_3 foi determinada pela Eq.(IV.22) usando os valores $J/k_B = 13\text{K}$ e $J'/k_B = -0.034\text{K}$ para as constantes de interação intra-cadeia e inter-cadeia respectivamente e $g = 2.0$. O resultado é mostrado na Fig. (IV.4). A concordância com os valores experimentais de Steiner e Axmann^[33] é muito boa.

IV.2 Susceptibilidade Paralela

Com o modelo planar ($S^z \equiv 0$) usado no parágrafo anterior é impossível obter a susceptibilidade ao longo do eixo de simetria χ^{zz} . Por isso, neste parágrafo, retomamos o modelo de plano fácil introduzido no Capítulo III, permitindo $S^z \neq 0$.

O tensor susceptibilidade magnética é dado pela Eq. (III.31) que vamos reescrever aqui:

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{q}) = n\gamma^2 \left[n\gamma^2 \overleftrightarrow{\chi}_0^{-1} - \overleftrightarrow{J}(\vec{q}) + \overleftrightarrow{Q}(\vec{q}) + \overleftrightarrow{\lambda} - \overleftrightarrow{W}(\vec{q}) \right]^{-1}, \quad (\text{IV.23})$$

onde $\overleftrightarrow{Q}(\vec{q}) = Q(\vec{q})\overleftrightarrow{I}$ com $Q(\vec{q})$ definido pela Eq.(III.20).

Os tensores $\overleftrightarrow{\lambda}$, $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ são definidos pelas Eqs. (III.14), (III.19) e (III.21) respectivamente e $\overleftrightarrow{\chi}_0$ é o tensor susceptibilidade magnética de um sistema não interagente com anisotropia de partícula única, cujas componentes são dadas pelas Eqs. (III.27)-(III.29). As expressões explícitas de $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$, $Q(\vec{q})$ e das componentes W^{xx} , W^{yy} e $W^{xy} = W^{yx}$ do tensor $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ dependem apenas da estrutura geométrica da rede magnética, sendo independentes da

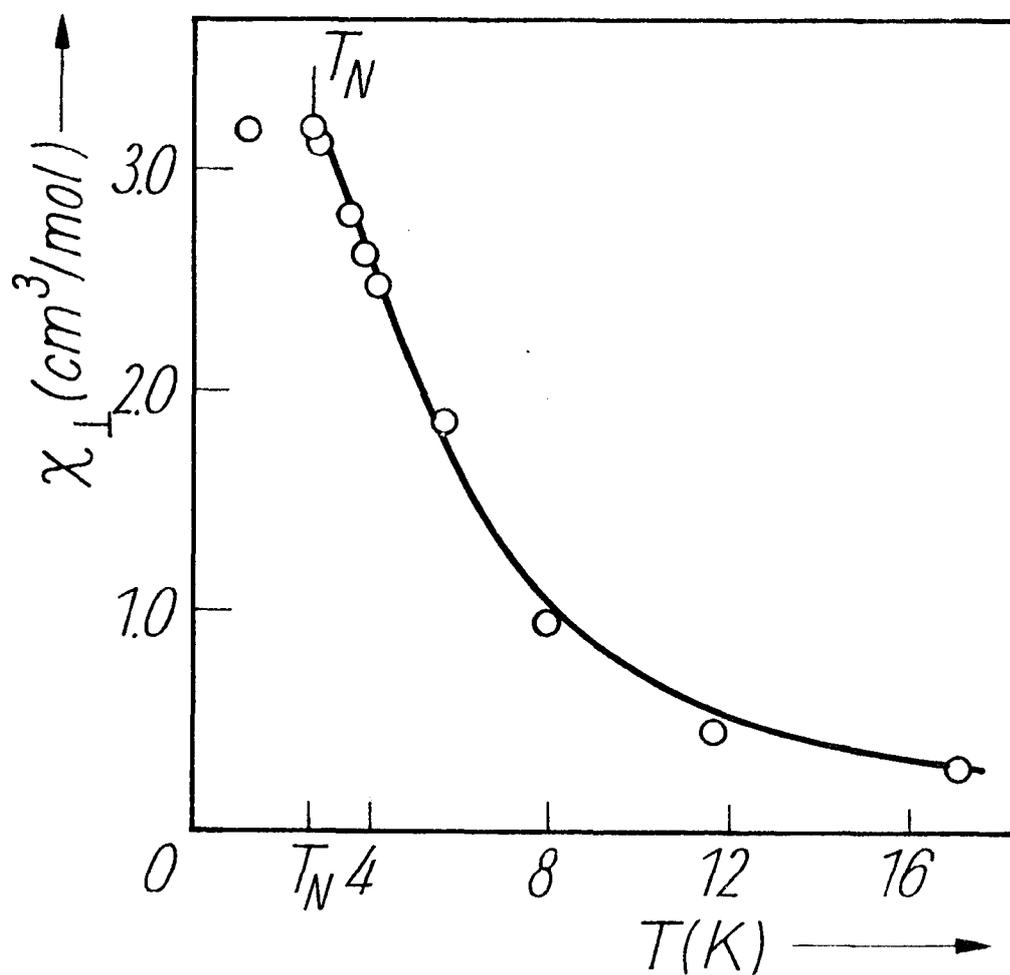


FIGURA IV.4 - Comparação entre os valores teóricos (linha cheia) e experimentais (círculos [3,33]) da susceptibilidade perpendicular uniforme em função da temperatura.

dimensionalidade dos spins. Por isso, as Eqs.(IV.4)-(IV.8) continuam válidas, bastando substituir na Eq.(IV.4) a constante J por J_{ij} ou J_{\perp} , conforme a componente do tensor $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$ que está sendo considerada. A interação de troca inter-cadeia será tomada por simplicidade, como escalar, ou seja, $J'_{ij} = J'_{\perp} = J'$. As demais componentes de $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ têm as seguintes expressões (ver Apêndice B).

$$W^{zx}(\vec{k}) = W^{xz}(\vec{k}) = -T(k_z) \left[\text{sen}(2k_x) + \cos(k_y) \text{sen}(k_x) \right], \quad (\text{IV.24})$$

$$W^{zy}(\vec{k}) = W^{yz}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} T(k_z) \left[2\text{sen}(k_y) \cos(k_x) \right], \quad (\text{IV.25})$$

$$W^{zz}(\vec{k}) = Z(k_z) \left[1 + 2\cos(2k_x) + 4\cos(k_x) \cos(k_y) \right], \quad (\text{IV.26})$$

onde novamente passamos a usar a variável \vec{k} , definida na Eq.(IV.9). As funções $T(k_z)$ e $Z(k_z)$ são definidas e calculadas no Apêndice B.

A Eq.(IV.23) tem a forma

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}) = n\gamma^2 \overleftrightarrow{M}^{-1}, \quad (\text{IV.27})$$

onde

$$\overleftrightarrow{M} = n\gamma^2 \overleftrightarrow{\chi}_0^{-1} - \overleftrightarrow{J}(\vec{k}) + \overleftrightarrow{Q}(\vec{k}) + \overleftrightarrow{\lambda} - \overleftrightarrow{W}(\vec{k}). \quad (\text{IV.28})$$

A matriz inversa pode ser obtida pela relação

$$M^{-1} = \frac{\tilde{M}}{\text{Det } M}, \quad (\text{IV.29})$$

onde \tilde{M} é a transposta da matriz dos cofatores de M . Assim, a susceptibilidade paralela χ^{zz} é dada por

$$\chi^{zz}(\vec{k}) = n\gamma^2 \frac{M^{xx}M^{yy} - M^{xy}M^{yx}}{\text{Det } M} . \quad (\text{IV.30})$$

Esta susceptibilidade pode ser escrita numa forma onde a dependência da temperatura é explicitamente separada da dependência em \vec{q} . Isto facilita muito a análise, por exemplo, do denominador da Eq.(IV.30). As únicas quantidades dependentes da temperatura na expressão das componentes de \overleftrightarrow{M} , Eq.(IV.28), são

$$r_{\perp}(T) = n\gamma^2(\chi_{\perp}^0)^{-1} + \lambda_{\perp} , \quad (\text{IV.31})$$

$$r_{\parallel}(T) = n\gamma^2(\chi_{\parallel}^0)^{-1} + \lambda_{\parallel} . \quad (\text{IV.32})$$

Definindo

$$R(\vec{k}) = J_{\perp}(\vec{k}) - Q(\vec{k}) + W^{xx}(\vec{k}) , \quad (\text{IV.33})$$

$$P(\vec{k}) = J_{\perp}(\vec{k}) - Q(\vec{k}) + W^{yy}(\vec{k}) , \quad (\text{IV.34})$$

$$V(\vec{k}) = J_{\parallel}(\vec{k}) - Q(\vec{k}) + W^{zz}(\vec{k}) , \quad (\text{IV.35})$$

obtemos

$$M^{xx} = r_{\perp}(T) - R(\vec{k}) , \quad (\text{IV.36})$$

$$M^{yy} = r_{\perp}(T) - P(\vec{k}) , \quad (\text{IV.37})$$

$$M^{zz} = r_{\parallel}(T) - V(\vec{k}), \quad (\text{IV.38})$$

$$M^{uv} = M^{vu} = W^{uv}(\vec{k}) \quad u \neq v \quad (\text{IV.39})$$

e

$$\begin{aligned} \text{Det } M = & \left[r_{\perp}(T) - R(\vec{k}) \right] \left[r_{\perp}(T) - P(\vec{k}) \right] \left[r_{\parallel}(T) - V(\vec{k}) \right] + \\ & - 2W^{xy}W^{xz}W^{yz} - \left[W^{xy} \right]^2 \left[r_{\parallel}(T) - V(\vec{k}) \right] + \\ & - \left[W^{xz} \right]^2 \left[r_{\perp}(T) - P(\vec{k}) \right] - \left[W^{yz} \right]^2 \left[r_{\perp}(T) - R(\vec{k}) \right]. \quad (\text{IV.40}) \end{aligned}$$

Definimos a função de Green, $G_{\parallel}(r_{\parallel})$ para a susceptibilidade paralela por

$$G_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{1}{n\gamma^2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)} \chi^{zz}(\vec{k}), \quad (\text{IV.41})$$

com $\chi^{zz}(\vec{k})$ dado pelas Eqs.(IV.30)-(IV.40).

Como χ^{zz} depende não só de r_{\parallel} mas também de r_{\perp} , a rigor deveríamos escrever $G_{\parallel}(r_{\parallel}, r_{\perp})$. Entretanto, os cálculos numéricos da G_{\parallel} efetuados com valores razoáveis de r_{\perp} , obtidos, por exemplo, no parágrafo anterior, mostram que sua dependência nesta variável é absolutamente desprezível. A razão disso pode ser vista na análise que segue.

Para $T \gg T_N$, $r_{\perp}(T)$ é bastante maior que $R(\vec{k})$ e $P(\vec{k})$, para qualquer \vec{k} . Portanto, M^{xx} e M^{yy} dados pelas Eqs.(IV.36) e (IV.37) são tipicamente da ordem de J_{\perp} , enquanto que as componentes não diagonais Eq.(IV.39), são da ordem da interação dipol-

lar e, portanto, muito menores podendo ser desprezadas. Com isso, a Eq.(IV.30) pode ser escrita na forma

$$\chi^{zz}(\vec{k}) = \frac{n\gamma^2}{r_{\parallel}(T) - V(\vec{k})} . \quad (\text{IV.42})$$

Para $T \approx T_N$, $r_{\perp}(T) - R(\vec{k})$ é bastante pequeno para $\vec{k} = \vec{K}_i$, $i = 1, 2, 3$, onde os \vec{K}_i são dados pela Eq.(IV.14). Em particular $r_{\perp}(T_N) - R(\vec{K}_1) = 0$. Entretanto, W^{xz} e W^{yz} também se anulam em $\vec{k} = \vec{K}_i$. Então, para comparar os diversos termos da Eq.(IV.40) nas proximidades dos "polos" \vec{K}_i precisamos expandir as funções de \vec{k} que aí aparecem em série de Taylor nas variáveis $\vec{k} - \vec{K}_i$. Embora este procedimento seja um pouco trabalhoso, chega-se sem dificuldade à conclusão que os termos que contêm W^{xz} e W^{yz} são desprezíveis frente aos demais, podendo-se, portanto, escrever

$$\text{Det } M = \left[r_{\parallel}(T) - V(\vec{k}) \right] \left\{ \left[r_{\perp}(T) - R(\vec{k}) \right] \left[r_{\perp}(T) - P(\vec{k}) \right] - \left[W^{xy} \right]^2 \right\} .$$

O fator entre chaves cancela exatamente o numerador da Eq.(IV.30), resultando, portanto, que a Eq.(IV.42) é uma boa aproximação para a $\chi^{zz}(\vec{k})$ em qualquer temperatura e para qualquer \vec{k} .

Com a aproximação acima a G_{\parallel} , Eq.(IV.41) pode ser escrita na forma

$$G_{\parallel}(r_{\parallel}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{r_{\parallel}(T) - V(\vec{k})} . \quad (\text{IV.43})$$

Usando a regra de soma Eq.(III.32), a expressão de $\chi_0^{z\bar{z}}$, Eq (III.29) com $S = 1$, e a definição da G_{\parallel} , Eq.(IV.41), obtem-se

$$G_{\parallel}(r_{\parallel}) = \frac{1}{k_B T} \frac{2e^{-D/k_B T}}{1 + 2e^{-D/k_B T}} \quad (IV.44)$$

Pode-se integrar numericamente a Eq.(IV.43) para dados valores de r_{\parallel} , J_{\parallel} , J' e $g = \gamma/\mu_B$. O valor de η_{\parallel} em função da temperatura é obtido finalmente pela comparação entre as Eqs. (IV.43) e (IV.44). Com isso a susceptibilidade paralela Eq.(IV.42) fica completamente determinada.

A Fig.IV.5 mostra $G_{\parallel}(r_{\parallel})$ como função de r_{\parallel} para $j_{\parallel}/k_B = 16K$, $J'/k_B = -0.034K$ e $g = 2.2$. Se desprezarmos as interações, exceto a interação de troca intra-cadeia, a quantidade $V(\vec{k})$ passa a ser

$$V(\vec{k}) = 2J_{\parallel} \cos k_z, \quad (IV.45)$$

o que permite integrar analiticamente a Eq.(IV.43). O resultado é

$$G_{\parallel}^0(r_{\parallel}) = \left[r_{\parallel} - 4J_{\parallel}^2 \right]^{-1/2}. \quad (IV.46)$$

Vemos pela Fig. IV.5 que o efeito da interação inter-cadeia sobre o comportamento das componentes dos spins paralelos ao eixo c é muito pequeno em toda a região paramagnética, contrariamente ao que se constata tratando das componentes perpendiculares (ver Fig. IV.3).

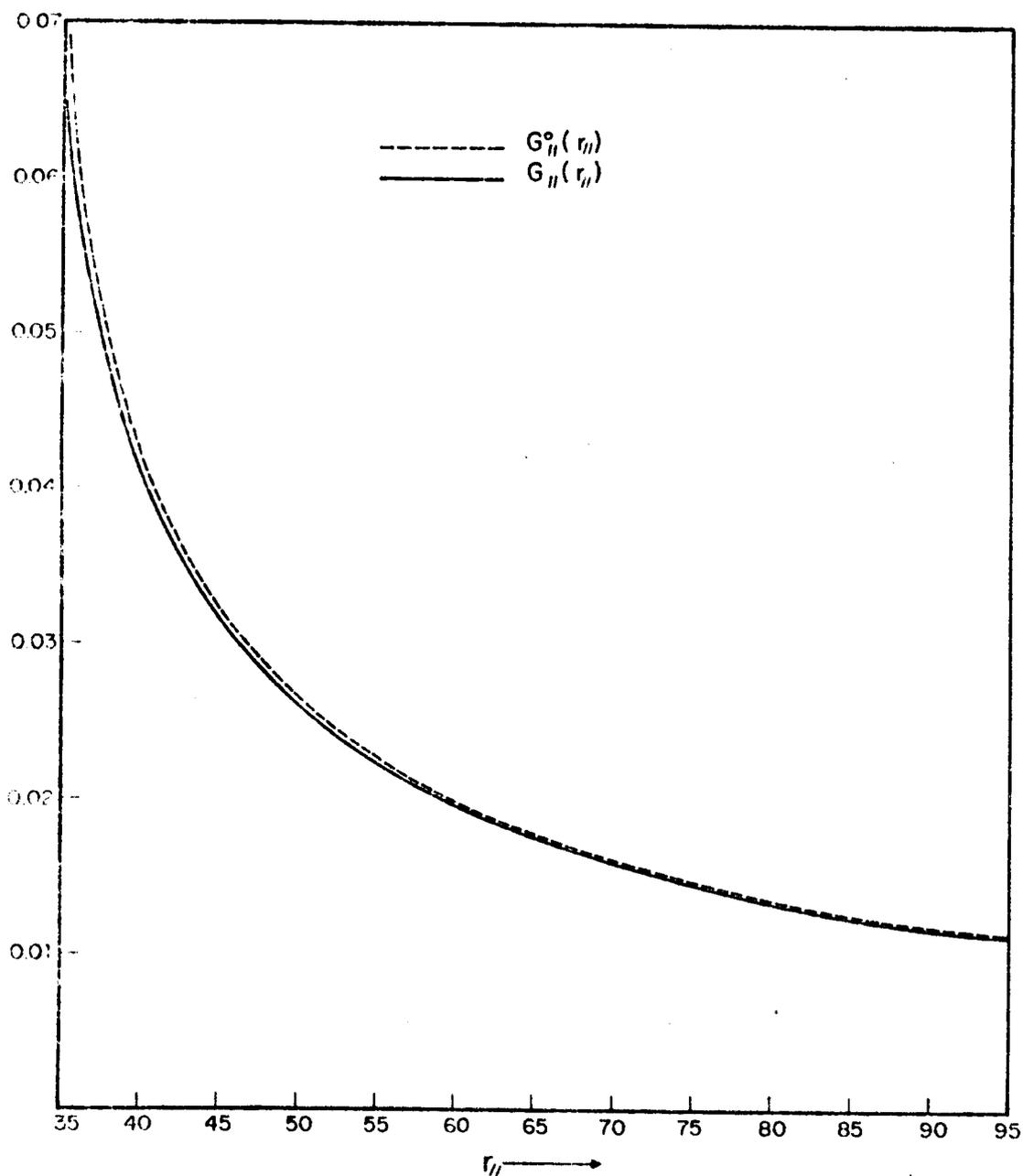


FIGURA IV.5 - A linha cheia representa a função $G_{II}(r_{II})$ para $j_{II}/k_B = 16K$, $j'_{II}/k_B = -0.034K$ e $g = 2.2$ em função de r_{II} ; a tracejada representa o limite $G_{II}^0(r_{II})$ de $G_{II}(r_{II})$ para um sistema unidimensional perfeito.

Em particular, a susceptibilidade uniforme $\bar{\chi}$

$$\chi^{zz}(\vec{0}) = \frac{n\gamma^2}{r_{||}(T) - V(\vec{0})} . \quad (\text{IV.47})$$

Expressando em unidades usuais (cm^3/mol) temos

$$\chi_{||}(T) = \frac{\chi^{zz}(\vec{0})N_0}{n} = \frac{\gamma^2 N_0}{r_{||}(T) - V(\vec{0})} , \quad (\text{IV.48})$$

onde N_0 é o número de Avogadro.

O valor de $J'/k_B = -0.034K$ foi obtido pelo modelo X-Y usando o valor experimental de $\chi_{\perp}(T_N) \approx 3.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Mantivemos este valor no cálculo de $\chi_{||}$. Os valores de $J_{||}$, g e D que dão o melhor ajuste entre a curva teórica de $\chi_{||}(T)$ e o valor experimental (Fig.IV.6) são: $J_{||}/k_B = 16K$, $g = 2.2$ e $D/k_B = 11.7K$. A discrepância entre o fator g neste caso, e o fator $g(=2)$ do parágrafo anterior, onde se calculou a susceptibilidade perpendicular é naturalmente entendida se considerarmos que a rigor g é um tensor e que as componentes $g_{||}$ e g_{\perp} são usualmente diferentes em sistemas anisotrópicos. Os valores acima para as três constantes $J_{||}$, g e D não diferem muito dos encontrados por outros autores [12,30,31,35].

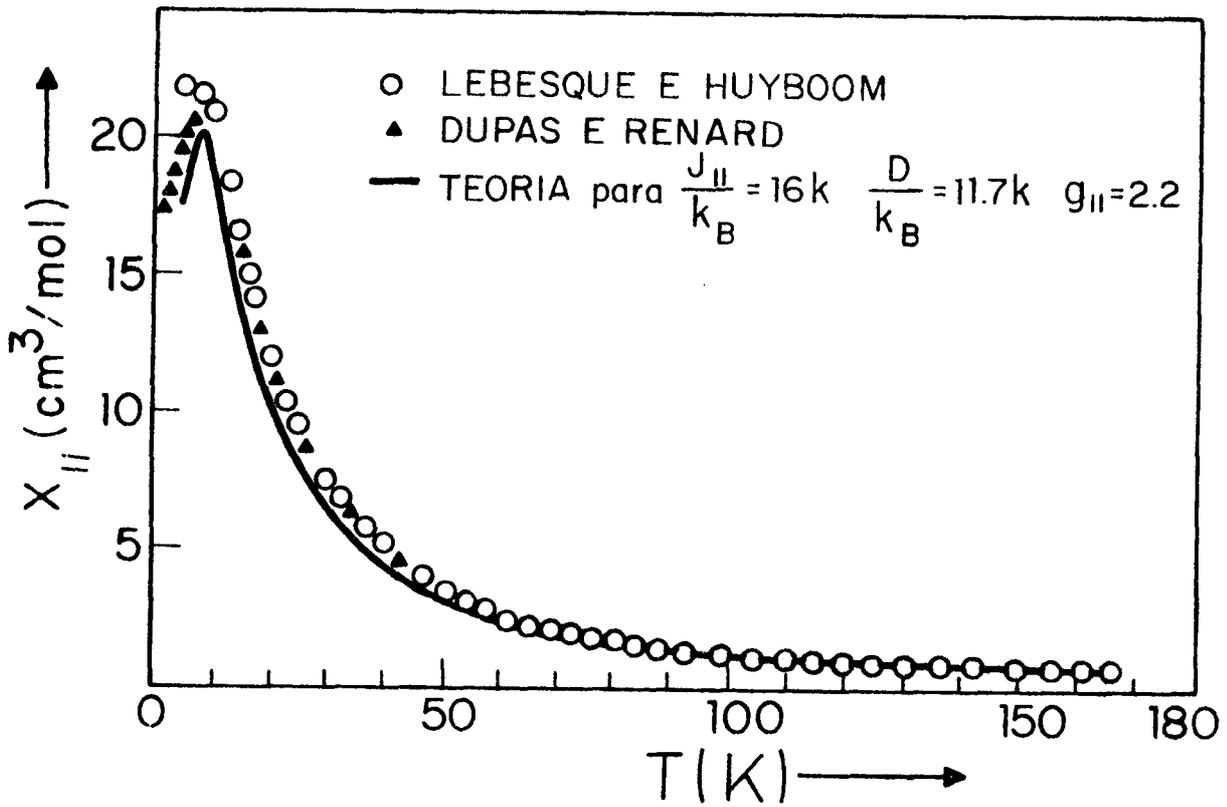


FIGURA IV.6 - Comparação entre os valores teóricos (linha cheia) e experimentais (círculos [31] e triângulos [32]) da susceptibilidade paralela uniforme em função da temperatura.

V - CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho, especialmente pela boa concordância das curvas de susceptibilidade magnética com os dados experimentais do CsNiF_3 , dão uma clara indicação que a Aproximação de Campo de Reação, RFA, pode ser aplicada com sucesso em cadeias lineares de spins. Este resultado torna-se mais importante pelo fato de que o método de aproximação mais usado para sistemas de spins localizados, Aproximação de Campo Molecular, MFA, é totalmente inaplicável a sistemas quase-unidimensionais.

Verifica-se que as equações necessária para calcular a susceptibilidade paralela no CsNiF_3 são, dentro de uma aproximação razoável, desacopladas das equações que descrevem a susceptibilidade perpendicular. Uma análise do procedimento usado nos leva a concluir que esta característica se verifica em qualquer sistema quase-unidimensional de spins localizados com interação dipolar inter-cadeias. Portanto, podemos sempre calcular independentemente χ_{\parallel} e χ_{\perp} dos referidos sistemas.

Observa-se ainda que $\chi_{\perp}(T)$ difere apreciavelmente do valor que teria se o sistema fosse unidimensional perfeito, enquanto $\chi_{\parallel}(T)$ é praticamente igual a do sistema unidimensional, em toda região paramagnética. Isto ocorre porque a ordem de longo alcance, em T_c , se estabelece nas componentes S_j^x e S_j^y dos spins, enquanto que, devido a forte anisotropia de plano fácil, as componentes S_j^z não são significativamente correlacionadas. Em outras palavras, as componentes dos spins perpendiculares às

cadeias são fortemente afetadas pela interação inter-cadeias, enquanto que esta interação é praticamente irrelevante para o comportamento estatístico de S^Z .

Embora não reproduzido no texto, um cálculo da susceptibilidade perpendicular foi efetuado usando o modelo de plano fácil, introduzido no Capítulo III. O resultado para o CsNiF_3 é bem menos satisfatório, quando comparado com os dados experimentais, que o obtido pelo modelo Heisenberg Planar, apresentado no Capítulo IV (Fig. IV.4). Entretanto a susceptibilidade paralela calculada pelo modelo de plano fácil concorda muito bem com os dados experimentais (Fig. IV.6) e não pode ser calculada pelo modelo Heisenberg Planar ($S^Z = 0$). Isto parece indicar que o modelo ideal, para o CsNiF_3 ainda não é conhecido. Uma sugestão seria a de não supor "quenching" total do momentum angular orbital e acrescentar ao Hamiltoniano um termo de interação spin-órbita, além de levar em conta o momento magnético orbital. Um trabalho neste sentido, para outros compostos, é feito por Eibschutz et al ^[36]. usando a Aproximação de Campo de Reação.

APÊNDICE A

SUSCEPTIBILIDADE DE SISTEMAS DE SPINS NÃO INTERAGENTES

A - Sistema com Anisotropia

Consideremos um sistema de spins não interagentes com anisotropia de partícula única, da forma $D(S^Z)^2$, ao qual aplicamos um campo magnético \vec{H} . Quando $D < 0$ o sistema é conhecido como "eixo fácil" e quando $D > 0$, é conhecido como "plano fácil". O Hamiltoniano de um dado spin \vec{S} se escreve como segue:

$$H = H_0 + \gamma \vec{H} \cdot \vec{S}, \quad \gamma \equiv g \mu_B \quad (\text{A.1})$$

onde

$$H_0 = D(S^Z)^2. \quad (\text{A.2})$$

Considerando \vec{H} pequeno vamos determinar as componentes da susceptibilidade na aproximação linear (teoria da resposta linear [27,28]) usando a relação [27]

$$\begin{aligned} \chi_{\nu\mu}^{\mu\nu}(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \int_0^\beta d\beta' \langle e^{\beta' H_0} M_\nu(-\vec{q}) e^{-\beta' H_0} M_\mu(\vec{q}) \rangle_0 - \\ &= \beta \langle M_\nu(-\vec{q}) \rangle_0 \langle M_\mu(\vec{q}) \rangle_0, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e $M_\mu(\vec{q})$ é o operador momento magnético no espaço recíproco definido por

$$M_{\mu}(\vec{q}) = -\gamma S_{\mu}(\vec{q}). \quad (\text{A.4})$$

O símbolo $\langle \dots \rangle_0$ indica a média estatística na ausência de perturbação ($\vec{H} = 0$). Substituindo a Eq.(A.4) em (A.3) e tomando a transformada de Fourier obtemos

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{\mu\nu} &= n\gamma^2 \int_0^{\beta} d\beta' \langle e^{\beta' H_0} S_i^{\nu} e^{-\beta' H_0} S_j^{\mu} \rangle_0 + \\ &- n\gamma^2 \beta \langle S_i^{\nu} \rangle_0 \langle S_j^{\mu} \rangle_0, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde $n = N/V$ é o número de spins por unidade de volume do sistema.

A presença de uma simetria axial no sistema que estamos analisando faz com que sã as componentes diagonais da susceptibilidade sejam diferentes de zero. Além disso, como se trata de um sistema não interagente, um spin sã responde a um campo aplicado no seu próprio sítio. Logo,

$$\chi_{ij}^{\mu\nu} = \chi_{\mu\mu}^0 \delta_{ij} \delta_{\mu\nu},$$

onde

$$\chi_0^{\mu\mu} = n\gamma^2 \int_0^{\beta} d\beta' \langle e^{\beta' H_0} S^{\mu} e^{-\beta' H_0} S^{\mu} \rangle_0 - n\gamma^2 \beta \langle S^{\mu} \rangle_0^2. \quad (\text{A.6})$$

O Hamiltoniano H_0 , dado pela Eq.(A.2), comuta com S^z , portanto a componente z da susceptibilidade pode ser facilmente obtida, resultando

$$\chi_0^{zz} = n\gamma^2\beta \langle (S^z)^2 \rangle_0, \quad (\text{A.7})$$

onde o último termo da Eq.(A.6) se anula, pois $\langle S^u \rangle_0 = 0$ na ausência de campo aplicado.

O valor médio que aparece na Eq.(A.7) pode ser calculado pela relação

$$\langle (S^z)^2 \rangle = \frac{\text{Tr} e^{-\beta H_0} (S^z)^2}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}}. \quad (\text{A.8})$$

Usando uma representação de autovetores de S^z com autovalores $m = -S, -S+1, \dots, S$, a Eq.(A.7) fica na forma

$$\chi_0^{zz} = \frac{n\gamma^2\beta \sum_{m=-S}^S e^{-\beta Dm^2} m^2}{Z} \equiv \chi_0'' \quad (\text{A.9})$$

onde

$$Z = \sum_{m=-S}^S e^{-\beta Dm^2}. \quad (\text{A.10})$$

Para a componente x da susceptibilidade temos, pela Eq.(A.6) e considerando ausência de campo,

$$\chi_0^{xx} = n\gamma^2 \int_0^\beta d\beta' \langle e^{\beta' H_0} S^x e^{-\beta' H_0} S^x \rangle_0. \quad (\text{A.11})$$

O cálculo do integrando agora não é tão simples como na obtenção de χ_0^{zz} porque S^x não comuta com H_0 . Vamos novamen-

te usar a representação de autovetores de S^Z . Temos então,

$$\begin{aligned} \langle e^{\beta' H_0} S^X e^{-\beta' H_0} S^X \rangle &= Z^{-1} \sum_{m, m'=s}^s e^{-\beta D m^2} e^{\beta' D m^2} \langle m | S^X | m' \rangle \times \\ &e^{-\beta' D m'^2} \langle m' | S^X | m \rangle = \\ &= Z^{-1} \sum_{m, m'=-s}^s e^{-\beta D m^2} e^{\beta' D (m^2 - m'^2)} \left| \langle m | S^X | m' \rangle \right|^2. \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

Substituindo na Eq.(A.11) e integrando vem

$$\chi_0^{XX} = n\gamma^2 Z^{-1} \sum_{m, m'=-s}^s \left[\frac{e^{-\beta D m'^2} - e^{-\beta D m^2}}{D [m^2 - m'^2]} \right] \left| \langle m' | S^X | m \rangle \right|^2. \quad (\text{A.13})$$

Para calcular o elemento de matriz $\langle m' | S^X | m \rangle$ vamos escrever

$$S^X = \frac{1}{2} (S^+ + S^-), \quad (\text{A.14})$$

onde os operadores S^+ e S^- são definidos pela relação

$$S^\pm = S^X \pm iS^Y$$

e para os quais temos

$$S^+ |m\rangle = \sqrt{(S - m)(S + m + 1)} |m + 1\rangle, \quad (\text{A.15})$$

$$S^- |m\rangle = \sqrt{(S + m)(S - m + 1)} |m - 1\rangle. \quad (\text{A.16})$$

Usando as Eqs. (A.14), (A.15) e (A.16) temos

$$\begin{aligned}
\langle m' | S^X | m \rangle &= \frac{1}{2} \langle m' | S^+ | m \rangle + \frac{1}{2} \langle m' | S^- | m \rangle = \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{(S-m)(S+m+1)} \delta_{m', m+1} + \\
&+ \frac{1}{2} \sqrt{(S+m)(S-m+1)} \delta_{m', m-1}. \quad (\text{A.17})
\end{aligned}$$

Então

$$\begin{aligned}
|\langle m' | S^X | m \rangle|^2 &= \frac{1}{4} (S-m)(S+m+1) \delta_{m', m+1}^2 + \\
&+ (S+m)(S-m+1) \delta_{m', m-1}^2. \quad (\text{A.18})
\end{aligned}$$

Substituindo (A.18) em (A.13) obtemos

$$\begin{aligned}
\chi_0^{XX} &= \frac{1}{4} n \gamma^2 Z^{-1} \sum_{m=-S}^S \left| \frac{e^{-\beta D m^2} (e^{-\beta D (2m+1)} - 1)}{-D(2m+1)} \right| (S-m)(S+m+1) + \\
&+ \frac{1}{4} n \gamma^2 Z^{-1} \sum_{m=-S}^S \left[\frac{e^{-\beta D m^2} (e^{\beta D (2m-1)} - 1)}{D(2m-1)} \right] (S+m)(S-m+1). \quad (\text{A.19})
\end{aligned}$$

Trocando m por $m+1$ no segundo somatório este fica na forma

$$\sum_{m=-S+1}^S \left[\frac{e^{-\beta D m^2} (e^{-\beta D (2m+1)} - 1)}{-D(2m+1)} \right] (S+m+1)(S-m). \quad (\text{A.20})$$

O termo correspondente a $m = -(S+1)$ se anula, pela presença de $(S+m+1)$. Se por outro lado incluimos um termo com $m = S$, este também será nulo devido ao fator $(S-m)$. Então, podemos fazer a soma entre os limites $-S$ e $+S$, o que torna idênti-

co ao primeiro somatório da Eq.(A.19). Com isto, esta equação fica na forma

$$\chi_o^{xx} = \frac{1}{2} n\gamma^2 Z^{-1} \sum_{m=-s}^s \left[\frac{e^{-\beta D m^2} (1 - e^{-\beta D (2m+1)})}{D(2m+1)} \right] (S-m)(S+m+1). \quad (A.21)$$

A componente χ_o^{yy} será igual a χ_o^{xx} , pois o sistema que estamos estudando apresenta uma simetria axial. Escrevemos, então, χ_o^{\perp} pela relação

$$\chi_o^{yy} = \chi_o^{xx} \equiv \chi_o^{\perp}. \quad (A.22)$$

As Eqs.(A.9), (A.21) e (A.22) com o auxílio da Eq. (A.10), dão as componentes da susceptibilidade em função da temperatura para um sistema não interagente com anisotropia do tipo $D(S^z)^2$.

B - Sistema Planar Isotrópico de Spins

Em princípio, qualquer modelo para descrever um sistema de spins deve ser um modelo quântico. No entanto, existem certos sistemas com características particulares que podem ser tratados por um modelo semi-clássico. Por exemplo, se num sistema os spins estão preferencialmente num plano, como é o caso de CsNiF_3 , podemos considerar que os mesmos possuem somente duas componentes diferentes de zero (S^x, S^y), modelo chamado planar ou X-Y. Tal modelo, que passamos a considerar, é uma aproxima-

ção clássica, no qual supomos que \vec{S} pode ser tratado como um vetor clássico de módulo $\sqrt{S(S+1)}$.

Aplicando-se um campo magnético \vec{H} , paralelo ao plano xy , a energia de interação entre cada spin e o campo aplicado é

$$E = \gamma \vec{S} \cdot \vec{H} = \gamma (S^X H^X + S^Y H^Y) . \quad (\text{A.22})$$

A magnetização é dada por

$$\vec{M} = - n \gamma \langle \vec{S} \rangle , \quad (\text{A.23})$$

onde $n = N/V$ é o número de spins por unidade de volume.

Uma componente qualquer da magnetização pode ser obtida, lembrando que as coordenadas dos spins não interagentes são independentes, pela relação

$$M_\mu = nk_B T \frac{\partial}{\partial H_\mu} \ln Z , \quad (\text{A.24})$$

onde Z é a função de partição para um spin. Portanto, a susceptibilidade $\chi^{\mu\nu}$, definida por

$$\chi^{\mu\nu} = \frac{\partial M_\mu}{\partial H_\nu} , \quad (\text{A.25})$$

pode ser escrita na forma

$$\chi^{\mu\nu} = nk_B T \frac{\partial^2}{\partial H_\nu \partial H_\mu} \ln Z . \quad (\text{A.26})$$

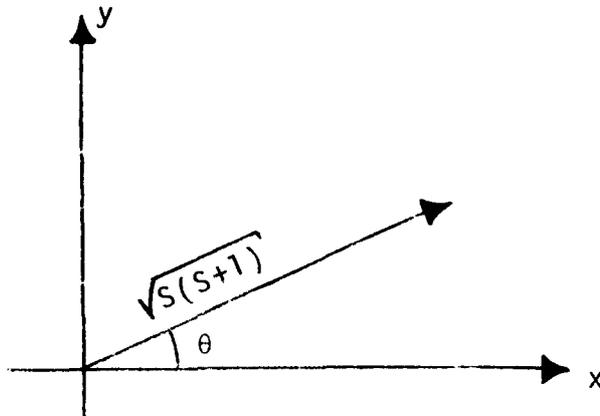
Como o módulo do spin é fixo ($\sqrt{S(S+1)}$) a única coor-

denada que descreve o estado de um spin \bar{e} o ângulo θ , conforme figura abaixo. Então, podemos escrever

$$Z = \int_0^{2\pi} e^{-\beta E(\theta)} d\theta, \quad (\text{A.27})$$

sendo $E(\theta)$ a energia de interação do spin com o campo magnético aplicado dada por

$$E(\theta) = \gamma \sqrt{S(S+1)} (H_x \cos\theta + H_y \sin\theta). \quad (\text{A.28})$$



A integral (A.27) pode ser obtida facilmente no limite $\vec{H} \rightarrow 0$, expandindo a exponencial até segunda ordem em série de Taylor. O resultado é

$$Z = 2\pi \left[1 + \frac{1}{4} \beta^2 \gamma^2 S(S+1)(H_x^2 + H_y^2) \right]. \quad (\text{A.29})$$

Portanto

$$\ln Z = \ln 2\pi + \ln \left[1 + \frac{1}{4} \beta^2 \gamma^2 S(S+1)(H_x^2 + H_y^2) \right],$$

que para H infinitesimal pode ser escrito como

$$\ln Z = \ln 2\pi + \frac{1}{4} \beta^2 \gamma^2 S(S+1)(H_x^2 + H_y^2) \quad (\text{A.30})$$

Substituindo a Eq.(A.30) na (A.26) obtemos

$$\chi^{\mu\nu} = \frac{n\gamma^2 S(S+1)}{2k_B T} \delta_{\mu\nu} . \quad (\text{A.31})$$

A Eq.(A.31) dá a susceptibilidade de um sistema de spins bidimensionais não interagentes e isotrópico. Como deve ser para um sistema isotrópico, a susceptibilidade é escalar. A Eq.(A.31) também pode ser obtida da teoria da resposta linear. Basta tomar o análogo clássico da Eq.(A.5), lembrando que para um sistema não interagente apenas os termos $i=j$ são não nulo. Então

$$\chi^{\mu\nu} = n\gamma^2 \int_0^\beta d\beta' \langle S^\nu S^\mu \rangle_0 - n\gamma^2 \langle S^\nu \rangle_0 \langle S^\mu \rangle_0 . \quad (\text{A.32})$$

O último termo desta equação é nulo, pois $\langle \dots \rangle_0$ indica valor médio na ausência de campo aplicado. Logo

$$\chi^{\mu\nu} = n\gamma^2 \beta \langle S_\nu S_\mu \rangle_0 = n\gamma^2 \beta \langle S_\mu^2 \rangle_0 \delta_{\mu\nu} . \quad (\text{A.33})$$

Para um sistema de spins bidimensionais e isotrópico temos

$$\langle (S_\mu)^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} \langle (S)^2 \rangle_0 = \frac{1}{2} S(S+1) . \quad (\text{A.34})$$

Substituindo a Eq.(A.34) na (A.33) obtemos a Eq.(A.31).

APÊNDICE B

CÁLCULO DAS QUANTIDADES $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$, $Q(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$

As expressões explícitas das quantidades $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$, $Q(\vec{q})$ e $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ são obtidas facilmente da estrutura da rede cristalina. Para o caso que estamos considerando, CsNiF_3 , temos uma estrutura hexagonal (ver Fig. B.1). A interação de troca intra-cadeia será considerada apenas entre os primeiros vizinhos com $\overleftrightarrow{J}_{i, i\pm 1} \equiv \overleftrightarrow{J}$. Supomos ainda uma interação de troca escalar ($J_{\mu}^{\parallel} = J_{\perp}^{\parallel} = J'$) entre os spins vizinhos mais próximos em cadeias adjacentes. A interação dipolar será considerada somente entre cadeias vizinhas e dentro da cadeia, mas somamos sobre todos os spins destas cadeias.

A - Cálculo de $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$

Partindo da equação de definição de $\overleftrightarrow{J}(\vec{q})$,

$$\overleftrightarrow{J}(\vec{q}) = \sum_i \overleftrightarrow{J}_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (\text{B.1})$$

e com o auxílio da Fig. (B.1) podemos escrever

$$\begin{aligned} J_{\mu}(\vec{q}) = & J_{\mu} \left(e^{iq_z c} + e^{-iq_z c} \right) + J' \left[\left(e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} \right) + \right. \\ & + \left(e^{i(q_x a/2 + q_y b)} \right) + \left(e^{-i(q_x a/2 + q_y b)} \right) + \\ & \left. + \left(e^{-i(q_x a/2 - q_y b)} \right) + \left(e^{i(q_x a/2 - q_y b)} \right) \right], \quad (\text{B.2}) \end{aligned}$$

onde $\mu = \perp$ ou \parallel .

Reagrupando os termos vem

$$J_{\mu}(\vec{q}) = 2J \cos q_z c + J' \left[2\cos(q_x a) + 4\cos(q_x a/2)\cos(q_y b) \right]. \quad (\text{B.3})$$

Para simplificar a notação vamos usar os símbolos

$$k_x = \frac{1}{2} q_x a, \quad k_y = \frac{3}{2} q_y a = q_y b, \quad k_z = q_z c,$$

Então

$$J_{\mu}(\vec{k}) = 2J_{\mu} \cos(k_z) + 2J' \cos(2k_x) + 4J' \cos(k_x) \cos(k_y) \quad (\text{B.4})$$

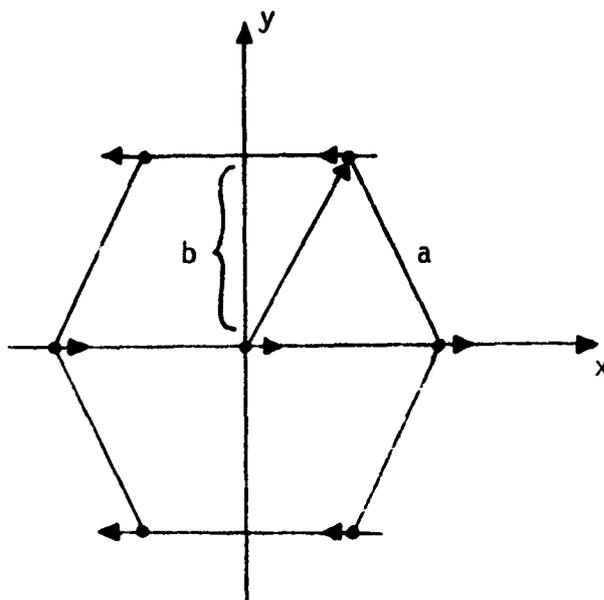


FIGURA B.1 - Cada flecha representa uma cadeia de spins perpendicular ao plano do papel.

B - Cálculo de $Q(\vec{q})$

A equação que define $Q(\vec{q})$ é

$$Q(\vec{q}) = \sum_i \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} . \quad (\text{B.5})$$

A quantidade $Q(\vec{q})$ vem da interação dipolar intra-cadeia e inter-cadeia (parte secular). Sendo assim, vamos chamar de Q' a contribuição dentro da cadeia (ver Fig.B.2) e Q'' a contribuição entre cadeias vizinhas (ver Fig.B.3). Então,

$$Q(\vec{q}) = Q'(\vec{q}) + Q''(\vec{q}) . \quad (\text{B.6})$$

Usando a Eq.(B.5) e com o auxílio da Fig. B.2 podemos escrever

$$Q'(\vec{q}) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\gamma^2}{(mc)^3} \left(e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right) .$$

Então

$$Q'(\vec{k}) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\gamma^2}{(mc)^3} 2\cos(mk_z) , \quad (\text{B.7})$$

onde $k_z = q_z c$.



FIGURA B.2 - Ordenação ferromagnética dos spins em uma cadeia de Ni, em baixas temperaturas.

Para calcular a contribuição entre cadeias vizinhas Q'' , vamos escrever

$$Q''(\vec{q}) = Q''_1(\vec{q}) + Q''_2(\vec{q}) + Q''_3(\vec{q}) + Q''_4(\vec{q}) + Q''_5(\vec{q}) + Q''_6(\vec{q}), \quad (\text{B.8})$$

uma vez que existem seis cadeias vizinhas mais próximas (ver Fig. B.1).

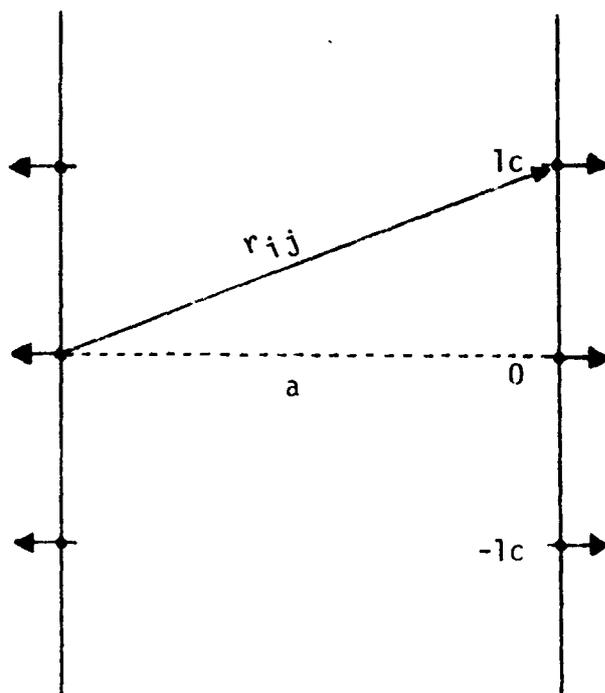


FIGURA B.3 - Disposição dos íons de Ni^{2+} em duas cadeias vizinhas.

Usando as Eqs.(B.5) e (B.8) e com o auxílio da Fig. B.3, temos

$$\begin{aligned}
Q''(\vec{q}) = & \left[\frac{\gamma^2}{c^3} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\gamma^2}{(a^2 + (mc)^2)^{3/2}} \right] \left[e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right] \times \\
& \times \left[\left(e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} \right) + \left(e^{i(q_x a/2 + q_y b)} + e^{-i(q_x a/2 - q_y b)} \right) + \right. \\
& \left. + \left(e^{i(q_x a/2 - q_y b)} + e^{-i(q_x a/2 + q_y b)} \right) \right]. \quad (B.9)
\end{aligned}$$

Reagrupando os termos e usando os símbolos

$$k_x = \frac{1}{2} q_x a, \quad k_y = q_y b, \quad k_z = q_z c, \quad d = \frac{a}{c},$$

segue

$$\begin{aligned}
Q''(\vec{k}) = & \frac{4\gamma^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{3/2}} + \frac{1}{2d^3} \right] \times \\
& \times \left[\cos(2k_x) + 2\cos(k_x)\cos(k_y) \right]. \quad (B.10)
\end{aligned}$$

Substituindo as Eqs.(B.7) e (B.10) na Eq.(B.6) obtemos

$$Q(\vec{q}) = C(k_z) + A(k_z) \left[\cos(2k_x) + 2\cos(k_x)\cos(k_y) \right], \quad (B.11)$$

onde

$$C(k_z) = \frac{2\gamma^2}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mk_z)}{m^3} \quad (B.12)$$

$$A(k) = \frac{4\gamma^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{3/2}} + \frac{1}{2d^3} \right] \quad (\text{B.13})$$

Nas Figs. B.4 e B.5 mostramos as curvas das funções $A(k_z)$ e $C(k_z)$ para o CsNiF_3 .

C - Cálculo de $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$

O tensor $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ é definido pela equação

$$\overleftrightarrow{W}(\vec{q}) = \sum_i \frac{3\gamma^2}{r_{ij}^3} \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (\text{B.14})$$

o vem da interação dipolar intra-cadeia e inter-cadeia (parte não secular). Da mesma forma que no parágrafo anterior vamos chamar $\overleftrightarrow{W}'(\vec{q})$ a contribuição dentro da cadeia e $\overleftrightarrow{W}''(\vec{q})$ a contribuição entre cadeias vizinhas. Então,

$$\overleftrightarrow{W}(\vec{q}) = \overleftrightarrow{W}'(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''(\vec{q}) \quad (\text{B.15})$$

e

$$\overleftrightarrow{W}''(\vec{q}) = \overleftrightarrow{W}''_1(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''_2(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''_3(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''_4(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''_5(\vec{q}) + \overleftrightarrow{W}''_6(\vec{q}). \quad (\text{B.16})$$

Pela relação (B.14), vemos que a única componente de $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ que tem $\overleftrightarrow{W}'(\vec{q})$ diferente de zero é a componente $W^{zz}(\vec{q})$. Para as

demais componentes, portanto, precisamos calcular apenas $\overleftrightarrow{W}''(\vec{q})$. Então, começando pela componente $W^{XX}(\vec{q})$, das Eqs. (B.14) e (B.16) obtemos

$$\begin{aligned}
 W^{XX}(\vec{q}) = & \frac{3\gamma^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{d^2}{(d^2 + m^2)^{5/2}} + \frac{1}{d^3} \right] \left[e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right] \times \\
 & \times \left[\left(e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} \right) + \frac{1}{4} e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{4} e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) \right]. \quad (B.17)
 \end{aligned}$$

Reagrupando os termos e usando os mesmos símbolos do parágrafo anterior obtemos

$$\begin{aligned}
 W^{XX}(\vec{k}) = & \frac{6\gamma^2 d^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{5/2}} + \frac{1}{2d^5} \right] \times \\
 & \left[2\cos(2k_x) + \cos(k_x)\cos(k_y) \right]. \quad (B.18)
 \end{aligned}$$

Para simplificar a notação definimos a função

$$B(k_z) = \frac{6\gamma^2 d^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{5/2}} + \frac{1}{2d^5} \right]. \quad (B.19)$$

Então,

$$W^{XX}(\vec{k}) = B(k_z) \left[2\cos(2k_x) + \cos(k_x)\cos(k_y) \right]. \quad (B.20)$$

Para a componente W^{YY} temos

$$\begin{aligned}
 W^{YY}(\mathbf{q}) &= 3 \frac{6\gamma^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{d^2}{(d^2 + m^2)^{5/2}} + \frac{1}{2d^3} \right] \left[e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right] \times \\
 &\times \frac{1}{4} \left[e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) + \right. \\
 &\left. + e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) \right]. \quad (B.21)
 \end{aligned}$$

Usando o mesmo procedimento anterior obtemos

$$W^{YY}(\vec{k}) = 3 B(k_z) \left[\cos(k_x) \cos(k_y) \right]. \quad (B.22)$$

Para a componente W^{XY} as Eqs. (B.14) e (B.16) dão

$$\begin{aligned}
 W^{XY}(\vec{q}) &= \sqrt{3} \frac{6\gamma^2}{c^3} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{d^2}{(d^2 + m^2)^{5/2}} + \frac{1}{2d^3} \right] \left[e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right] \times \\
 &\times \frac{1}{4} \left[e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} - e^{-iq_y b} \right) + \right. \\
 &\left. - e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} - e^{-iq_y b} \right) \right]. \quad (B.23)
 \end{aligned}$$

Reagrupando os termos obtemos

$$W^{XY}(\vec{k}) = -\sqrt{3} B(k_z) \left[\text{sen}(k_x) \text{sen}(k_y) \right]. \quad (B.24)$$

A Fig. B.4 mostra a curva da função $B(k_z)$ para o CsNiF_3 .

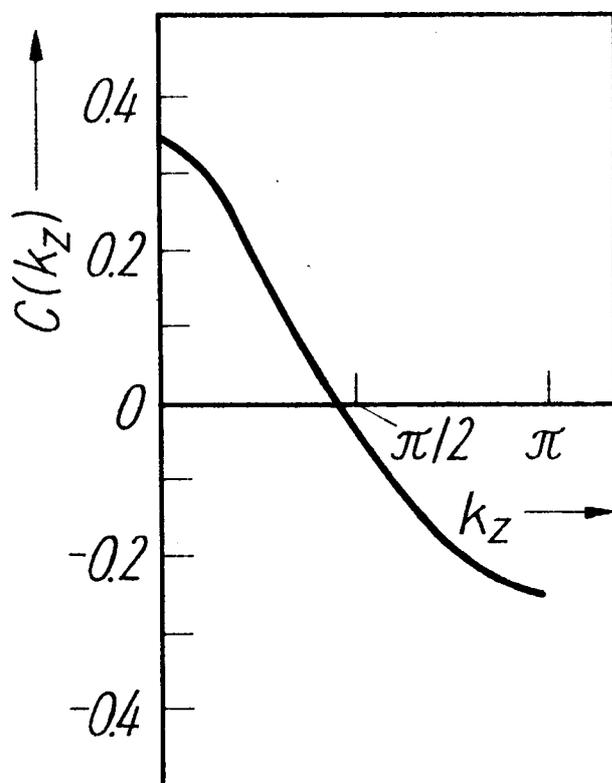


FIGURA B.5 - Coeficiente Dipolar intra-cadeia $C(k_z)$ como definido no texto (B.12) calculado para o CsNiF_3 com $g=2$.

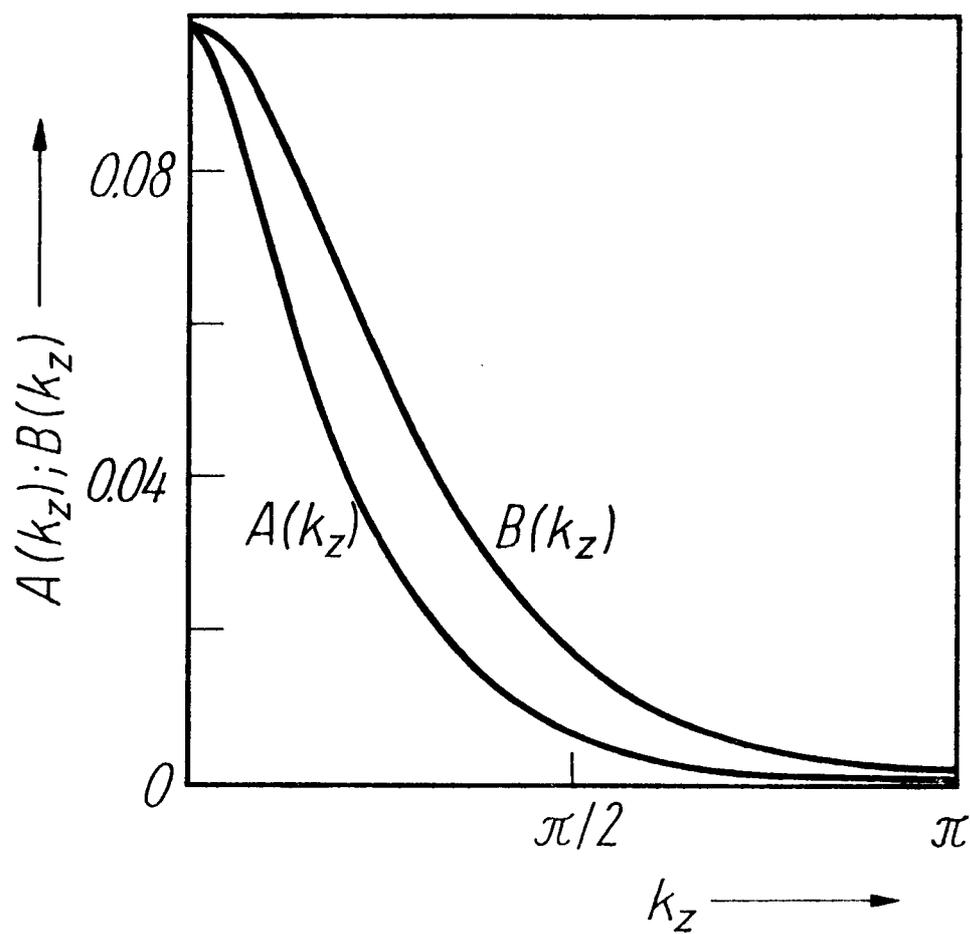


FIGURA B.4 - Coeficientes Dipolares inter-cadeia $A(k_z)$ e $B(k_z)$, como definidos no texto (B.13 e B.19) calculado para o CsNiF_3 com $g=2$.

Já no caso da componente W^{xz} a expressão obtida pelas Eqs. (B.14) e (B.16) é

$$\begin{aligned}
 W^{xz}(\vec{q}) = & \frac{3\gamma^2 d}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{(d^2 + m^2)^{5/2}} \left[e^{imq_z c} - e^{-imq_z c} \right] \times \\
 & \times \left[\left(e^{-iq_x a} - e^{iq_x a} \right) + \frac{1}{2} e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) + \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) \right] \quad (B.25)
 \end{aligned}$$

Reagrupando os termos e definindo a função

$$T(k_z) = \frac{12\gamma^2 d}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \operatorname{sen}(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{5/2}}, \quad (B.26)$$

obtemos

$$W^{xz}(\vec{k}) = - T(k_z) \left[\operatorname{sen}(2k_x) + \operatorname{sen}(k_x) \cos(k_y) \right]. \quad (B.27)$$

A curva da função $T(k_z)$ para o CsNiF_3 é ilustrada na Fig. B.6.

Para a componente W^{yz} temos a expressão

$$\begin{aligned}
 W^{yz}(\vec{q}) = & \frac{3\gamma^2 d}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m}{(d^2 + m^2)^{5/2}} \left[e^{imq_z c} - e^{-imq_z c} \right] \times \\
 & \times \left[e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} - e^{-iq_y b} \right) + \right. \\
 & \left. + e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} - e^{-iq_y b} \right) \right], \quad (B.28)
 \end{aligned}$$

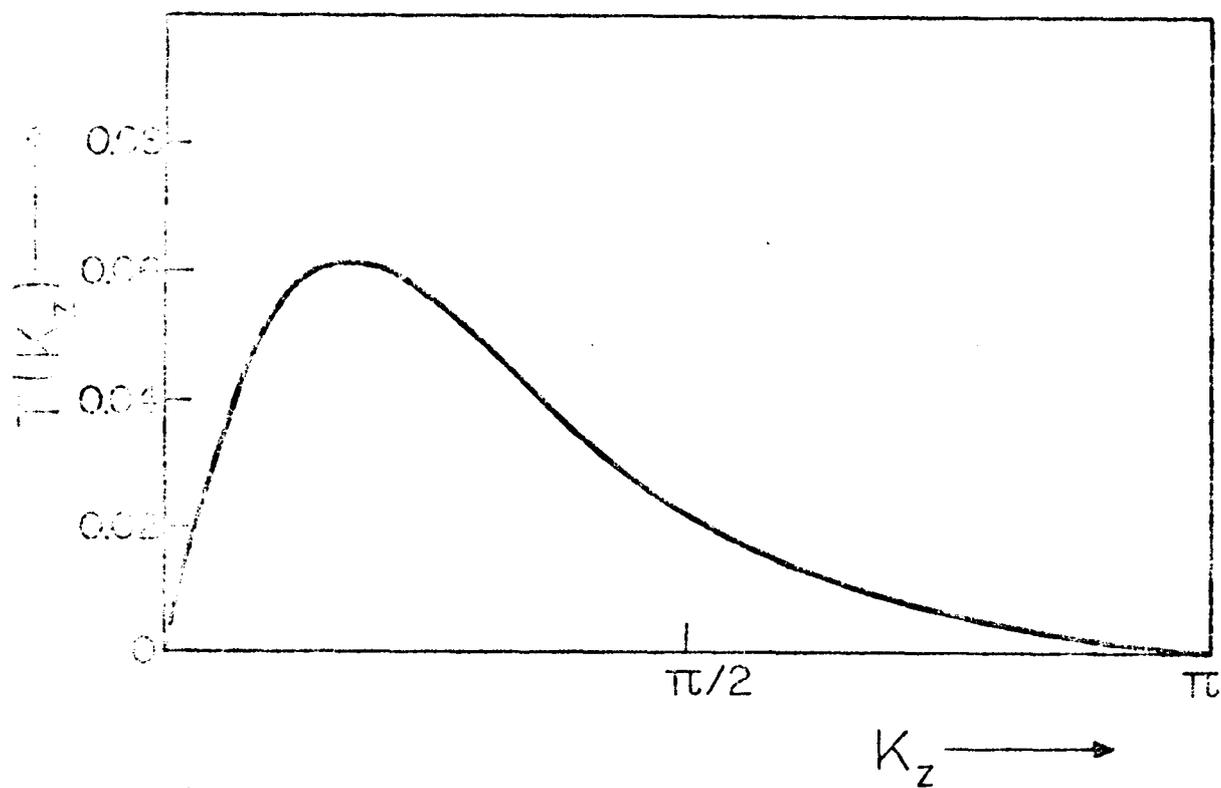


FIGURA B.6 - Coeficiente dipolar inter-cadeia $T(k_z)$ definido no texto (B.26) calculado para o CsNiF_3 com $g=2.2$.

obtidas das Eqs. (B.14) e (B.16), que pode ser escrita como

$$W^{yz}(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} T(k_z) \left[2\cos(k_x)\text{sen}(k_y) \right]. \quad (\text{B.29})$$

Como o tensor $\overleftrightarrow{W}(\vec{q})$ é um tensor simétrico temos

$$W^{\mu\nu}(\vec{k}) = W^{\nu\mu}(\vec{k}). \quad (\text{B.30})$$

Por último vamos obter a componente $W_{zz}(\vec{q})$ que pode ser escrita como

$$W_{zz}(\vec{q}) = W'_{zz}(\vec{q}) + W''_{zz}(\vec{q}). \quad (\text{B.31})$$

Usando as Eqs. (B.14) e (B.16) temos

$$W'_{zz}(\vec{q}) = \frac{3\gamma^2}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m^2}{(d^2 + m^2)^{5/2}} \left[e^{imq_z c} + e^{-imq_z c} \right] \quad (\text{B.32})$$

$$W''_{zz}(\vec{q}) = \frac{6\gamma^2}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m^2}{(d^2 + m^2)^{5/2}} \left[e^{imq_z c} + e^{imq_z c} \right] \times$$

$$\times \left[\left(e^{iq_x a} + e^{iq_x a} \right) + e^{iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) + \right.$$

$$\left. + e^{-iq_x a/2} \left(e^{iq_y b} + e^{-iq_y b} \right) \right]. \quad (\text{B.33})$$

Reagrupando os termos das Eqs. (B.32) e (B.33) e as substituindo na Eq.(B.31) obtemos

$$W^{ZZ}(\vec{k}) = Z(k_z) \left[1 + 2\cos(2k_x) + 4\cos(k_x)\cos(k_y) \right]. \quad (\text{B.34})$$

onde

$$Z(k_z) = \frac{6\gamma^2}{c^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m^2 \cos(mk_z)}{(d^2 + m^2)^{5/2}}. \quad (\text{B.35})$$

Na Fig. B.7 mostramos a curva da função $Z(k_z)$ para CsNiF_3 .

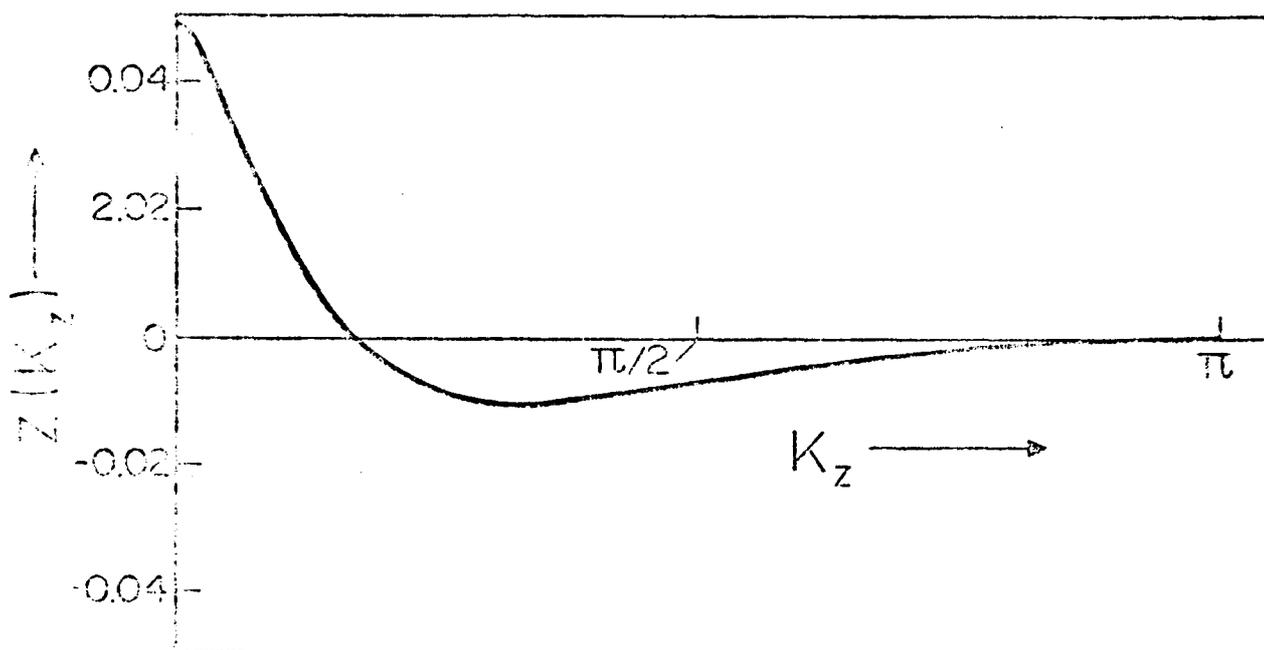


FIGURA B.7 - Coeficiente Dipolar intra-cadeia $Z(k_z)$, definido no texto (B.35) calculado para o CsNiF_3 com $g=2.2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHERER, C. & BARJHOUX, Y. Phys. Status Solidi b, 80, 313 (1977).
- [2] HONE, D.W. & RICHARDS, P.M. Annu. Rev. Mater. Sci., 4, 337 (1974).
- [3] STEINER, M.; VILLAIN, J.; WINDSOR, C.G. Adv. Phys., 25, 87 (1976).
- [4] De JONGH, L.J. & MIEDEMA, A.R. Adv. Phys., 23, 1 (1974).
- [5] WHITE, R.M. Quantum theory of magnetism. New York, McGraw-Hill, 1970.
- [6] MERMIN, N.D. & WAGNER, H. Phys. Rev. Lett., 17, 1133 (1966).
- [7] ONSAGER, L. Phys. Rev., 65, 117 (1944).
- [8] LANDAU, L. & LIFCHITZ, E. Physique statistique. Moscou, Mir, 1967. p.576.
- [9] BAKER Jr., G.A. Phys. Rev., 122, 1477 (1961).
- [10] DINGLE, R; LINES, M.E.; HOLT, S.L. Phys. Rev., 187, 643 (1969).
- [11] WALKER, L.R.; DIETZ, R.E.; ANDRES, K.; DARACK, S. Solid State Commun., 11, 593 (1972).
- [12] STEINER, M. Solid State Commun., 11, 73 (1972).
- [13] ISING, E. Z. Phys., 31, 253 (1925).
- [14] OBOKATA, T. & OGUGHI, T. J. Phys. Soc. Jap., 25, 322 (1968).
- [15] SUZUKI, M.; TSUJIYAMA, B.; KATSURA, S. J. Math. Phys., 8,
- [16] LIEB, E.; SCHULTZ, T.; MATTIS, D. Ann. Phys., 16, 407 (1961).
- [17] KATSURA, S. Phys. Rev., 127, 1508 (1962).

- [18] WEGNER, F. Z. Phys., 206, 465 (1967).
- [19] FISHER, M.E. Am. J. Phys., 32, 343 (1964).
- [20] GRIFFITHS, R.B. Phys. Rev., 133, 768 (1964).
- [21] BROUT, R. & THOMAS, H. Physics, 3, 317 (1967).
- [22] LINES, M.E. Phys. Rev. B, 9, 950 (1974).
- [23] LINES, M.E. Phys. Rev. B, 9, 3927 (1974).
- [24] SCHERER, C.; GULLEY, J.E.; HONE, D.; JACCARINO, V. Rev. Bras. Fis., 4, 299 (1974).
- [25] SCHERER, C. & AVELINE, I. Phys. Status Solidi b, 75, 465 (1976).
- [26] ONSAGER, L. J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
- [27] GUSMÃO, M.A.C. Campo de reação em magnetismo de momentos localizados. Porto Alegre, Instituto de Física, 1977. (Dissertação de mestrado).
- [28] KUBO, R. J. Phys. Soc. Jap., 12, 570 (1957).
- [29] STEINER, M. & DACHS, H. Solid State Commun., 14, 841 (1975).
- [30] MCGURN, A.R.; MONTANO, P.A.; SCALAPINO, D.J. Solid State Commun., 15, 1463 (1974).
- [31] LEBESQUE, J.V. & HUYBOOM, H.F. Commun. Phys., 1, 33 (1976).
- [32] DUPAS, C. & RENARD, J.P. Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys. Amsterdam, North-Holland, 1975. Vol.5.
- [33] STEINER, M. & AXMANN, A. Solid State Commun., 19, 115 (1976).
- [34] MONTANO, P.A. Internat. Magnetism and Magnetic Materials Conf. Pittsburg, June 1976.
- [35] LEBESQUE, J.V.; SNEL, J.; SMIT, J.J. Solid State Commun., 13, 371 (1973).
- [36] EIBSCHÜTZ, M.; LINES, M.E.; SHERWOOD, R.C. Phys. Rev. B, 11, 4595 (1975).