TRANSIÇÕES DE FASE MAGNÉTICAS E CONSTANTES ELÁSTICAS DO ÉRBIO MONOCRISTALINO

Sergio Gama

Orientador: Prof. Dr. Mário Eusébio Foglio

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas, Setembro de 1983

As filhas Lia e Isa
e à Luci, esposa.

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti, pelo convite para participar do Grupo de Terras Raras do Laboratório de Baixas Temperaturas, e pelo exemplo de dedicação e trabalho.

- ao Prof. Dr. Paul L. Donoho, pela orientação inicial deste trabalho, pelo apoio sempre amigo e pela disponibilidade sempre atenciosa.

- ao Prof. Dr. Mário E. Foglio, pela orientação final deste trabalho, pela dedicação sempre amiga, afetuosa e firme e pela grandeza de visão, que permitiu a concretização deste trabalho.

- aos Profs. Drs.: Billy M. Kale, Milton S. Torikachvilli e José de Vasconcelos, e o mestre Juan Carlos Fernandez Leon, pelo incentivo no laboratório e por frutuosas discussões.

- aos técnicos Eugênio Dainesi e Carlos Pineli, pela presteza e ajuda imprescindíveis na montagem e funcionamento dos diversos equipamentos, bem como pelo socorro nas emergências.

- a todos o demais amigos que, de uma forma ou outra, ajudaram na concretização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho apresenta medidas de magnetização, das constantes elásticas longitudinais C_{11} e C_{33} e atenuação de ondas ultrasônicas longitudinais em função de campo magnético aplicado ao longo das três direções cristalográficas do Er, para todas as temperaturas de existência de fases magnéticas ordenadas. Os dados obtidos são analisados e comparados com dados semelhantes da literatura. É feito também o desenvolvimento de um modelo físico, baseado na hipótese de campo molecular, incluindo os efeitos magnetoelásticos de um e dois ions. São apresentadas as previsões deste modelo sobre o comportamento das estruturas magnéticas, e essas previsões são confrontadas com os dados experimentais. É feita também a análise crítica das limitações do modelo.

ABSTRACT

This work presents measurements of magnetization, longitudinal elastic constants C_{11} e C_{33} and ultrasonic attenuation of longitudinal waves. These measurements were done as function of magnetic field applied along the three crystalografic directions of Er, for the temperature ranges of all magnetically ordered phases of the metal. The data are analysed and compared with similar data from literature. It is related the development of a physical model, based on the mean field hypothesis, including the magnetoelastic effects of one and two ions. The previsions of the model about the behaviour of the magnetic structures are presented and are confronted with the experimental data. It finishes with a critical analysis of the limitations of the model.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

1) Introdução

Os elementos reunidos sob o nome de terras raras correspondem a Escândio, Ítrio, Lantânio (nºs atômicos 21, 39, 57) e os elementos da 6ª linha da tabela periódica (nºs atômicos 58 a 71) chamados lantanídios. Estes elementos formam uma classe de materiais interessantes tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Os lantanídios correspondem ao preenchimento da camada eletrônica 4f, camada esta interna e blindada pelas camadas completas $5s^2$ e $6s^2$, resultando uma configuração eletrônica do tipo $4f^n\ 5d^1\ 6s^2$ /1/ que faz com que os elétrons da camada f tenham quase nenhuma participação nas interações envolvendo os elétrons de valência fornecidos pelos elétrons das camadas externas 5d e 6s. Temos portanto que os lantanídios (em geral) formam íons trivalentes quando em solução ou em compostos, e quando na forma metálica, a banda de condução é formada por esses elétrons externos. As orbitais 4f são muito localizadas e não existe sobreposição de orbitais f de atomos vizinhos, de modo que a camada 4f pode ser descrita como no átomo livre.

A grosso modo, podemos separar as propriedades destes elementos em 2 categorias - as propriedades devidas aos elétrons de condução, como estrutura cristalina e calor específico e as devidas aos elétrons 4f, principalmente responsáveis pelas complexas estruturas magnéticas encontradas nesses elementos. Quase todas as terras raras cristalizam numa estrutura hexagonal: hexagonal dupla para os elementos leves antes do Gadolíneo e hexagonal simples para os elementos pesados (Gadolíneo em diante) /1/.Os metais lantanídeos são paramagnéticos a temperaturas suficientemente altas e apresentam diferentes ordenamentos magnéticos em baixas temperaturas. O paramagnetismo a temperaturas altas é caracterizado pela Lei de Curie - Weiss da forma $C/(T-\theta p)$ onde θp é a temperatura de Curie paramagnética. O momento magnético μ pode ser deduzido do valor da constante de Curie $C = N\mu^2/3k_B$.

2) Principais interações nas terras raras pesadas

O fato de que a camada 4f é pequena e bastante blindada resulta em que no tratamento teórico do íon de terra rara as energias de Coulomb e de troca para os elétrons 4f do íon isolado são muito mais importantes que a interação s-f com os elétrons de condução. Isto quer dizer que se pode computar primeiramente os níveis de energia para os elétrons 4f como se eles pertencessem ao íon isolado e introduzir a interação s-f após este cálculo. Os principais pontos desta abordagem são:

- a contribuição mais importante para a energia vem do potencial central que dá a configuração $4f^n$.

- as interações coulombiana e de troca entre os elétrons 4f do íon levantam a degenerescência da configuração $4f^n$; os níveis resultantes podem ser ordenados de acordo com os valores dos nºs quânticos L e S (na prática, dados pela 1ª e 2ª regras de Hund).

- o acoplamento spin-órbita é grande por causa das grandes cargas efetivas (da ordem de 20). Este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis dentro do multipleto de valores L e S dados pelas duas primeiras regras de Hund; os níveis resultantes são ordenados de acordo com os valores do momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, que dá a terceira regra de Hund: o multipleto fundamental é $J = L - S$ para as terras raras leves e $J = L + S$ para as pesadas.
- a distribuição de cargas na camada 4f é anisotrópica e depende do valor de $\vec{J}$ e do estado fundamental do ion. Além disto, cada ion está submetido a um potencial eletrostático inomogêneo proveniente dos outros ions, que resulta em 2 novas contribuições para a energia: um termo de campo cristalino e um termo de interação quadrupolo-quadrupolo. Estes termos são esperados serem pequenos, pois são funções de $\langle r^2\rangle$,$\langle r^4\rangle$,$\langle r^6\rangle$ e a camada 4f é pequena. O termo mais importante é o do campo cristalino, e será o único a ser considerado.

A interação s-f pode ser colocada fenomenologicamente na forma $H = -\Gamma \vec{s} \cdot \vec{S}$ onde $\vec{s}$ e $\vec{S}$ são os spins dos eletrons de condução e 4f respectivamente. Com as colocações acima, podemos substituir o spin $\vec{S}$ pela projeção $(g_J-1)\vec{J}$ e o hamiltoniano acima fica: $H = -\Gamma(g_J-1)\vec{s} \cdot \vec{J}$ /2/. A teoria RKKY /3/ da interação de troca indireta entre os elétrons 4f usa teoria de perturbação para eliminar do hamiltoniano acima os graus de liberdade dos elétrons de condução, obtendo-se em 1ª ordem um hamiltoniano efetivo que é da forma de Heisenberg isotrópico.

Nesta teoria supõe-se que os elétrons de condução tem o papel de simples "transmissores" da interação de troca entre as camadas 4f. Obtem-se: $H = -\sum_{n\neq m} J(\vec{R}_{mn})\,\vec{J}_n \cdot \vec{J}_m$, onde $J(\vec{R}_{mn})$ é uma constante da troca que é função da separação entre os íons, $\vec{R}_{mn}$.

A interação do campo cristalino é dada, no modelo de cargas puntuais desenvolvido por Elliot e Stevens /4, 5/, pela soma de quatro potenciais, originados das cargas dos íons da rede hexagonal vizinhos ao íon estudado:

$$V_{20} = \frac{1}{2}\sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$$

$$V_{40} = \frac{1}{8}\sum_i (35z_i^4 - 30r_i^2 z_i^2 + 3r_i^4).$$

$$V_{60} = \frac{1}{16}\sum_i (231z_i^6 - 315r_i^2 z_i^4 + 105r_i^4 z_i^2 - 5r_i^6)$$

$$V_{66} = \sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6)$$

onde a somatória é sobre todos os eletrons f.

Cada potencial V_{lm} pode ser colocado na forma $f(r).\,Y_e^m(\Theta,\phi)$ e se transforma portanto, como o harmônico esférico $Y_l^m(\Theta,\phi)$. De acordo com Elliot e Stevens, o termo do campo cristalino pode ser colocado na forma:

$$\mathcal{H}_c = V_2^0\alpha_2 O_2^0(\vec{J}) + V_4^0\alpha_4 O_4^0(\vec{J}) + V_6^0\alpha_6 O_6^0(\vec{J}) + V_6^6\alpha_6\left[O_{66}^{+}(\vec{J}) + O_{66}^{-}(\vec{J})\right]$$

onde os $O_l^m(\vec{J})$ são polinômios de ordem ℓ das componentes do momento angular $\vec{J}$ do ions de terra rara e é equivalente ao harmônico esférico $Y_l^m(\theta,\Phi)$. Suas expressões são:

$$O_{20}(\vec{J}) = 3J_z^2 - X \qquad (X = J(J+1))$$

$$O_{40}(\vec{J}) = 35J_z^4 - 30XJ_z^2 + 25J_z^2 + 3X^2 - 6X$$

$$O_{60}(\vec{J}) = 231 J_z^6 - 315 X J_z^4 + 735 J_z^4 + 105 X^2 J_z^2 - 525 X J_z^2 + 294 J_z^2 - 5 X^3 + X^2 - 60 X$$

$$O_{66}^{+}(\vec{J}) = (J^{+})^6$$

$$O_{66}^{-}(\vec{J}) = (J^{-})^6$$

Os coeficientes α_ℓ são constantes numéricas computadas por Elliot e Stevens usando as fórmulas de adição de 2 momentos angulares. Os termos V_{lm} são integrais sobre a distância r e são proporcionais a $\langle r^\ell \rangle$, média tomada sobre a camada 4f. Na nossa descrição, vamos tomar os produtos $B_{lm} = V_{lm}\alpha_\ell$ como constantes fenomenológicas, obtidas de dados experimentais.

Tanto o termo RKKY quanto o termo de campo cristalino são fortemente dependentes da posição dos íons; por isso, é de se esperar um acoplamento forte entre o sistema elástico (a rede) e o sistema magnético (os spins). O chamado termo magnetoelástico é mesmo considerado como responsável pela estabilização, a baixas temperaturas, da estrutura ferromagnética, em detrimento de outras estruturas ordenadas /6,7/. A energia elástica é quadrática nas deformações, medidas estas em relação ao equilíbrio que se teria caso não existissem as interações magnéticas. Como este equilíbrio não minimiza as interações magnéticas, as contribuições de ordem mais baixa ao termo magnetoelástico são lineares nas deformações, de modo que uma competição entre o termo linear e o termo quadrático resulta em deformações de equilíbrio não nulas.

A teoria dos efeitos magnetoelásticos foi desenvolvida por Callen e Callen /8/ considerando restrições aos termos elástico e magnetoelástico impostas pela simetria do grupo hexagonal (D_3h). (a energia elástica é tratada classicamente, pois só se consideram deformações homogêneas, não se levando em conta os termos de fonons). A forma mais geral da energia elástica permitida pelo grupo hexagonal é:

$$E_{el} = \frac{1}{2}\left[c_1^\alpha (e_1^\alpha)^2 + c_2^\alpha (e_2^\alpha)^2 + c^\gamma \left[(e_1^\gamma)^2 + (e_2^\gamma)^2 \right] + c^\varepsilon \left[(e_1^\varepsilon)^2 + (e_2^\varepsilon)^2 \right] + c_{12}^\alpha e_1^\alpha e_2^\alpha \right]$$

Nesta expressão α, γ e ε nomeiam as tres representações irredutíveis do grupo D_{3h}. A representação unidimensional é gerada por $x^2 + y^2$ ou por z^2; γ tem as funções $x^2 - y^2$ e xy como bases e ε tem as funções xz e yz, pois são representações bidimensionais. As deformações e_i^γ e as constantes elásticas c_{ij}^γ estão relacionadas com as correspondentes cartezianas pelas relações:

$$e_1^\alpha = e_{11} + e_{22} + e_{33} \qquad e_2^\gamma = e_6 = exy$$

$$e_2^\alpha = 2\,e_{33} - e_{11} - e_{22} \qquad e_1^\varepsilon = e_4 = eyz$$

$$e_1^\gamma = e_{11} - e_{22} \qquad e_2^\varepsilon = e_5 = exz$$

$$c_1^\alpha = \frac{1}{9}(2c_{11} + 2c_{12} + 4c_{13} + c_{33})$$

$$c_2^\alpha = \frac{1}{18}(c_{11} + c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33})$$

$$c_{12}^\alpha = \frac{1}{9}(-c_{11} - c_{12} + c_{13} + c_{33})$$

$$c^\gamma = (c_{11} - c_{12})/2 \qquad ; \qquad c^\varepsilon = c_{44}$$

As deformações cartezianas são definidas como usualmente:

$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial ui}{\partial xj} + \frac{\partial uj}{\partial xi}\right)$ onde $\vec{u}$ é o vetor deslocamento de um ponto em relação à posição de equilíbrio.

O hamiltoniano magnetoelástico de 1 íon em $\ell=2$ permitido pela simetria hexagonal é linear nas deformações e quadrático nos spins (termos lineares nos spins sendo excluídos por não serem simétricos sob inversão temporal), da forma /8/:

$$\mathcal{H}_{me}^{I} = -\sum_{n}\left\{ (B_1^\alpha e_1^\alpha + B_2^\alpha e_2^\alpha)O_{20} + B^\gamma(e_1^\gamma O_{22}^+ + e_2^\gamma O_{22}^-) + B^\varepsilon(e_1^\varepsilon O_{21}^- + e_2^\varepsilon O_{21}^+)\right\} \quad \text{onde}$$

$$O_{21}^+(\vec{J}) = J_x J_z + J_z J_x$$

$$O_{21}^-(\vec{J}) = J_y J_z + J_z J_y$$

$$O_{22}^+(\vec{J}) = J_x^2 - J_y^2$$

$$O_{22}^-(\vec{J}) = J_x J_y + J_y J_x$$

Os coeficientes são funções da posição dos íons $B_{i\gamma} = B_{i\gamma}(r)$

O hamiltoniano magnetoelástico de 2 íons é dado por:

$$\mathcal{H}_{me}^{I} = -\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}\left\{ (D_{11}^\alpha e_1^\alpha + D_{21}^\alpha e_2^\alpha)\vec{J}_i\cdot\vec{J}_j + (D_{12}^\alpha e_1^\alpha + D_{22}^\alpha e_2^\alpha)(J_{iz}J_{jz} -\right.$$

$$- \frac{1}{3} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) + D^{\gamma} [e_1^{\gamma} (J_{ix} J_{jx} - J_{iy} J_{jy}) + e_2^{\gamma} (J_{ix} J_{jy} +$$

$$+ J_{iy} J_{jx})] + D^{\varepsilon} [e_1^{\varepsilon} (J_{iy} J_{jz} + J_{iz} J_{jy}) +$$

$$+ e_2^{\varepsilon} (J_{ix} J_{jz} + J_{iz} J_{jx})] \}$$

Aqui também os coeficientes $D^{\gamma}_{kl} = D^{\gamma}_{kl}(i,j)j)$

Finalmente, a interação de Zeeman é dada por:

$$H_{ze} = - \sum_n g\mu_B \, . \vec{H} \cdot \vec{J}_n$$

3) Caracterização Experimental do Er

a) Estruturas Magnéticas

Resultados de difração de neutrons /9, 10, 11/ mostram a existência de 3 fases no Er:

1) 84.4K > T > 52.4K - Os momentos do eixo c são ordenados numa estrutura senoidal com vetor de onda paralelo ao eixo e período de sete camadas atômicas. Os dados de neutrôns mostram também que à medida que a temperatura diminui aparecem gradualmente harmônicos ímpares de ordem superior, cuja tendência é transformar o arranjo senoidal num arranjo de onda quadrada.

2) 52.4K > T > 18K - Neste intervalo de temperatura completa-se a formação da onda quadrada e há o aparecimento de ordenamento no plano basal, com o mesmo vetor de onda fundamental que o eixo c. Este ordenamento foi pensado inicialmente ser uma hélice, mas uma análise feita por Jensen /12/, baseada num modelo de campo molecular desenvolvido a partir da análise das relações de dispersão de ondas de spin se propagando ao longo do eixo c, conforme medidas de Niclow et al /13/, indicam a possibilidade de outra forma de arranjo para este intervalo de temp., essencialmente uma hélice confinada no plano x-z. Como o modelo de Jensen foi reproduzido neste trabalho, sofrendo modificações menores e sendo-lhe acrescentados todos os termos correspondentes às interações magnetoelásticas (cap.IV e V), mais será

falado sobre este ponto nos capítulos posteriores.

3) T < 18K - Este intervalo de temperaturas corresponde à fase ferromagnética cônica, em que os momenta se alinham segundo um cone de ângulo de abertura 28,5°, com periodicidade de 8 camadas. Neste cone, temos alinhamento ferromagnético ao longo do eixo c e ordenamento helicoidal no plano basal.

Estas estruturas magnéticas são fortemente alteradas por um campo magnético externo aplicado ao longo dos eixos cristalinos. Fig. 1 mostra as medidas de magnetização feitas por Feron /14/, em todas as fases ordenadas e para campo aplicado ao longo dos eixos a e c. Quando o campo é aplicado ao longo do eixo c, a fase senoidal se transforma, a um valor de campo que depende da temperatura, num arranjo ferromagnético. O mesmo se dá na antiferro abaixo de 52.4K. Quando o campo é aplicado ao longo do eixo a, porém, tem-se uma evolução mais complexa dessas estruturas. Para a fase senoidal, o arranjo do eixo c continua antiferromagnético senoidal e desenvolve-se uma componente ferromagnética ao longo do eixo a. O comportamento desta componente lembra o comportamento da fase paramagnética (isto é mais evidente nos dados de magnetização medidos neste trabalho - ver cap. III). A campos da ordem de 270Kg, este leque antiferromagnético se transforma em alinhamento ferromagnético ao longo do eixo a /19/. Para a fase entre 52,4 K e 18 K, na região de alta temperatura próximo a 50K, nota-se a campos altos uma anomalia na curva de magnetização, provavelmente devida a uma transição de fase magnética; na região de temperaturas mais próxima a 18 K, as curvas mostram a existência de 2 transições de fase. Não está claro na literatura que transformações de estrutura essas transições mostram. este ponto voltará a ser abordado nos capítulos IV e V. Para a região ferromagnética cônica temos também 2 transições de fase que apresentam o mesmo problema de interpretação em termos de estruturas magnéticas.

b) <u>Magnetoestrição</u>

As figuras 2, 3 e 4 mostram os dados de magnetoestrição obtidos por Rhyne e Legvold /15/ para campos de até 30 kG aplicados ao longo das 3 direções cristalográficas e em todas as fases ordenadas.

c) <u>Constantes Elásticas e Efeitos Magnetoelásticos</u>

A figura 5 mostra dados das constantes elásticas do

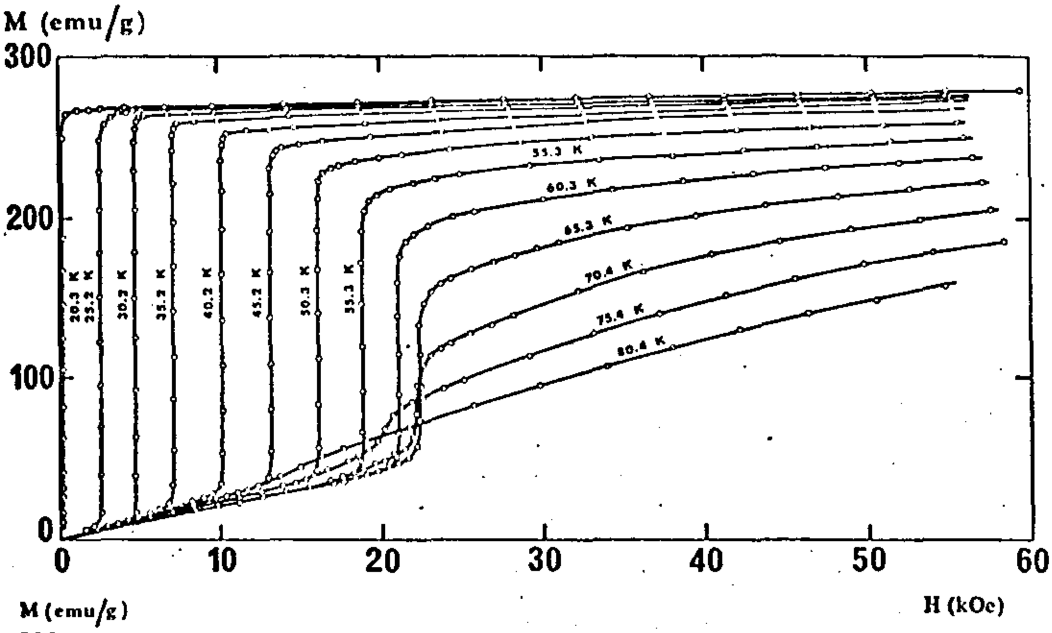
Er a campo aplicado nulo em todas as fases ordenadas, até 100K, obtidos por Jiles & Palmer /16/ usando uma nova técnica de obtenção automática de constantes elásticas por ultrasom. As figuras 6 e 7 mostram o comportamento de C_{11} e C_{33} para campo de até 20 kG aplicado ao longo do eixo c (C_{11}) e b (C_{33}).

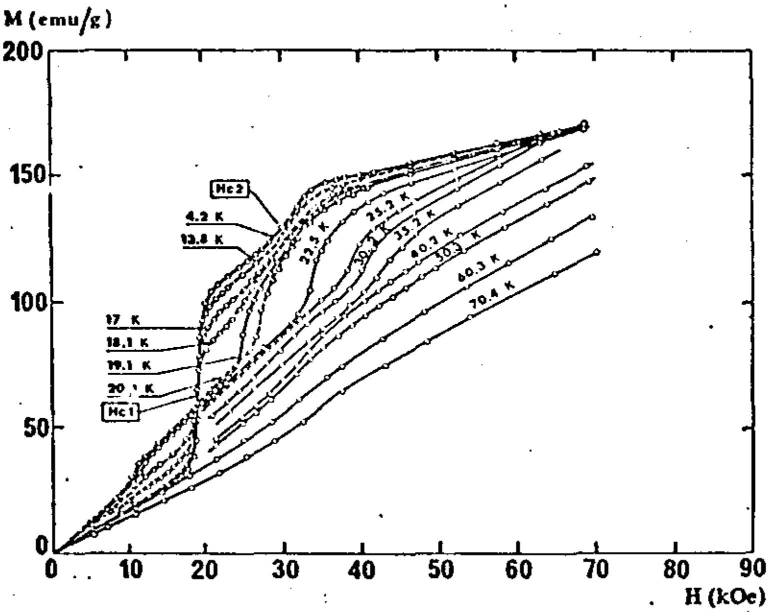
d) Atenuação Ultrasônica

O processo de medida de constantes elásticas por ultrasom permite (em geral) a medida simultânea da atenuação do sinal mecânico. A atenuação ultrasônica também é fortemente afetada pelas transições de fase magnéticas, sejam as causadas por variação de temperatura, sejam as causadas por aplicação de campos magnéticos. A figura 8 mostra o comportamento da atenuação para ondas de 20 MHz se propagando ao longo do eixo c com polarizações no plano basal e ao longo do eixo c para o Er e o Tb /17/. A figura 9 mostra mais especificamente os dados de atenuação nas vizinhanças das transições a 84 K e 53 K, em função da temperatura e campo aplicado /18/.

4) Objetivos do Presente Trabalho

Em 1975 foi constituido no laboratório de Baixas Temperaturas, sob a inspiração do Prof. Dr. Daltro Garcia Pinatti e com a direção do Prof. visitante Dr. Paul L. Donoho , um grupo experimental com o objetivo de estudar de modo coerente e completo as propriedades magnetoelásticas das terras raras pesadas - os elementos Gd, Dy, Tb, Ho, Er e Tm. Como primeiro objetivo colocou-se um estudo amplo desses elementos, usando sempre as mesmas amostras para medidas de diferentes propriedades, para se ter coerência na comparação dos resultados experimentais. As propriedades de interesse eram: magnetização, constantes elásticas a campo nulo, magnetoestrição e atenuação ultrasônica. Este estudo amplo e coerente seria o primeiro levantamento experimental destas propriedades, e deveria levar, num segundo passo, à investigação mais profunda, teórica e experimental, de fenômenos de interesse obtidos no 1º passo. Por razões várias, o grupo montado se desmembrou, e somente a primeira etapa da proposta de estudo foi realizada, resultando em várias teses de mestrado e de doutorado. A presente tese é o último dos trabalhos propostos a se completar, e tem o espírito da 1ª etapa: um levantamento coerente de algumas propriedades do Er. Assim, fo ram realizadas medidas de magnetização ao longo dos diferentes eixos cristalinos do material em campos até 70kG. Na mesma amostra foram feitas medidas das constantes elásticas longitudinais C_{11} e C_{33} para campo magnético (até 70 kG também) aplicados ao longo dos 3 eixos cristalinos; simultâneamente, foram realizadas medidas de atenuação ultrasônica. O objetivo principal do trabalho é o estudo experimental das constantes elásticas em função da temperatura e campo magnético, sendo que as medidas de atenuação tem um caráter apenas complementar de fornecer indicações mais precisas sobre as anomalias encontradas no comportamento das constantes elásticas. O segundo objetivo do trabalho é a análise dos dados experimentais sob a luz de um modelo teórico, que foi desenvolvido por Jensen /12/ especificamente para o Er. É isto que é apresentado nos capítulos seguintes.





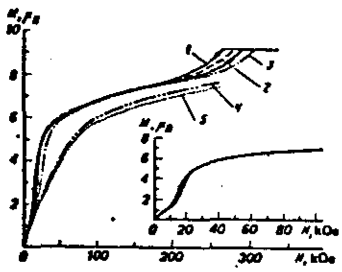


Fig. I-1 - a e b : Curvas de magnetização para campo ao longo dos eixos a e c, respectivamente (segundo Feron /14/)

c : Curvas de magnetização ao longo do eixo b do Er. Os nºs 1,2,3, 4 e 5 correspondem às temperaturas de 4,2, 22, 33, 43 e 64 K (segundo Takovenko et al /19/)

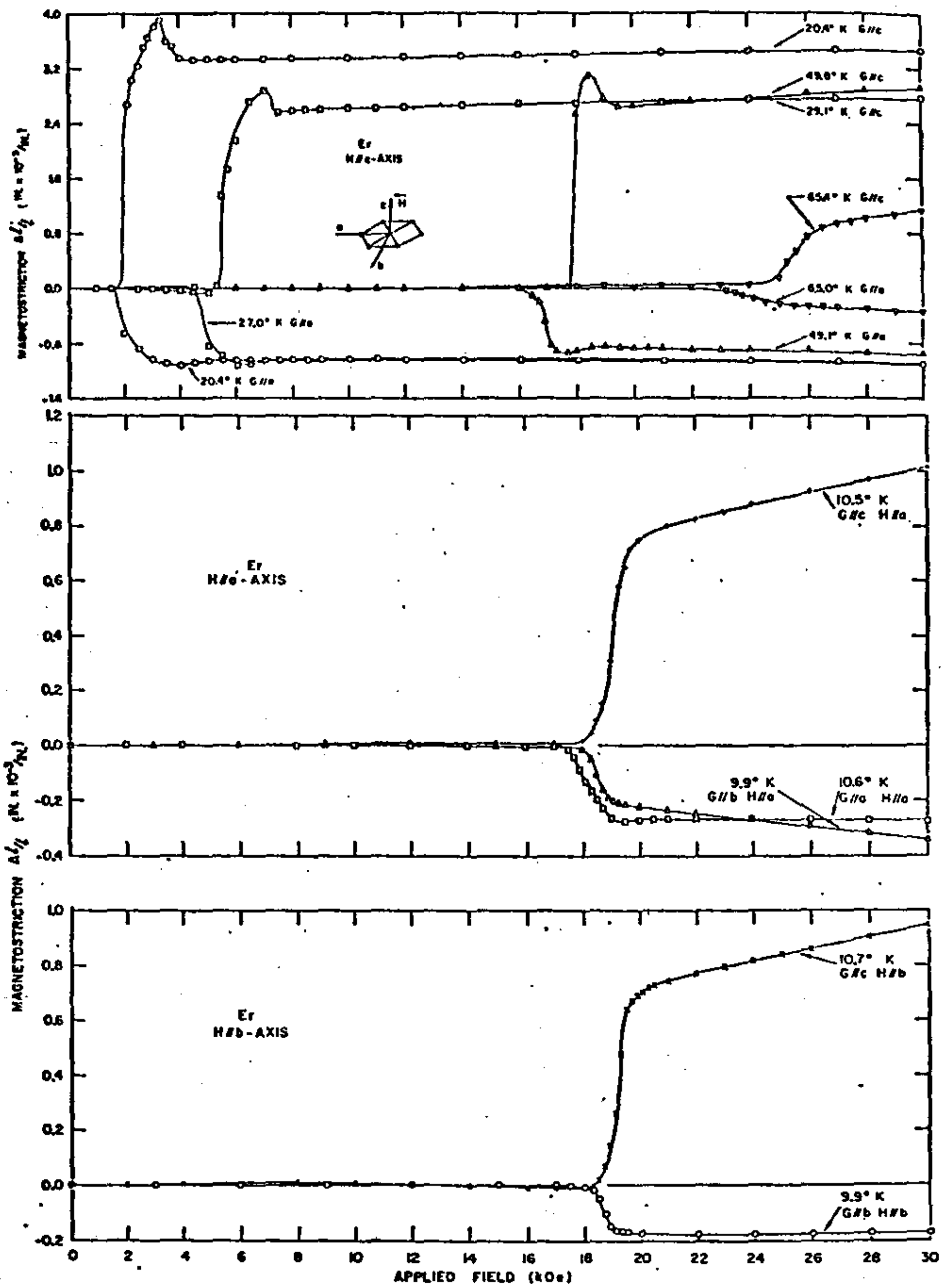


Fig. I-2 - Magnetoestrição do Er para vārias temperaturas e orientações de campo: a - campo paralelo ao eixo c; b e c - campo ao longo dos eixos a e b, respectivamente. (G designa a orientação do extensômetro). (segundo Rhyne et al /15/)

12

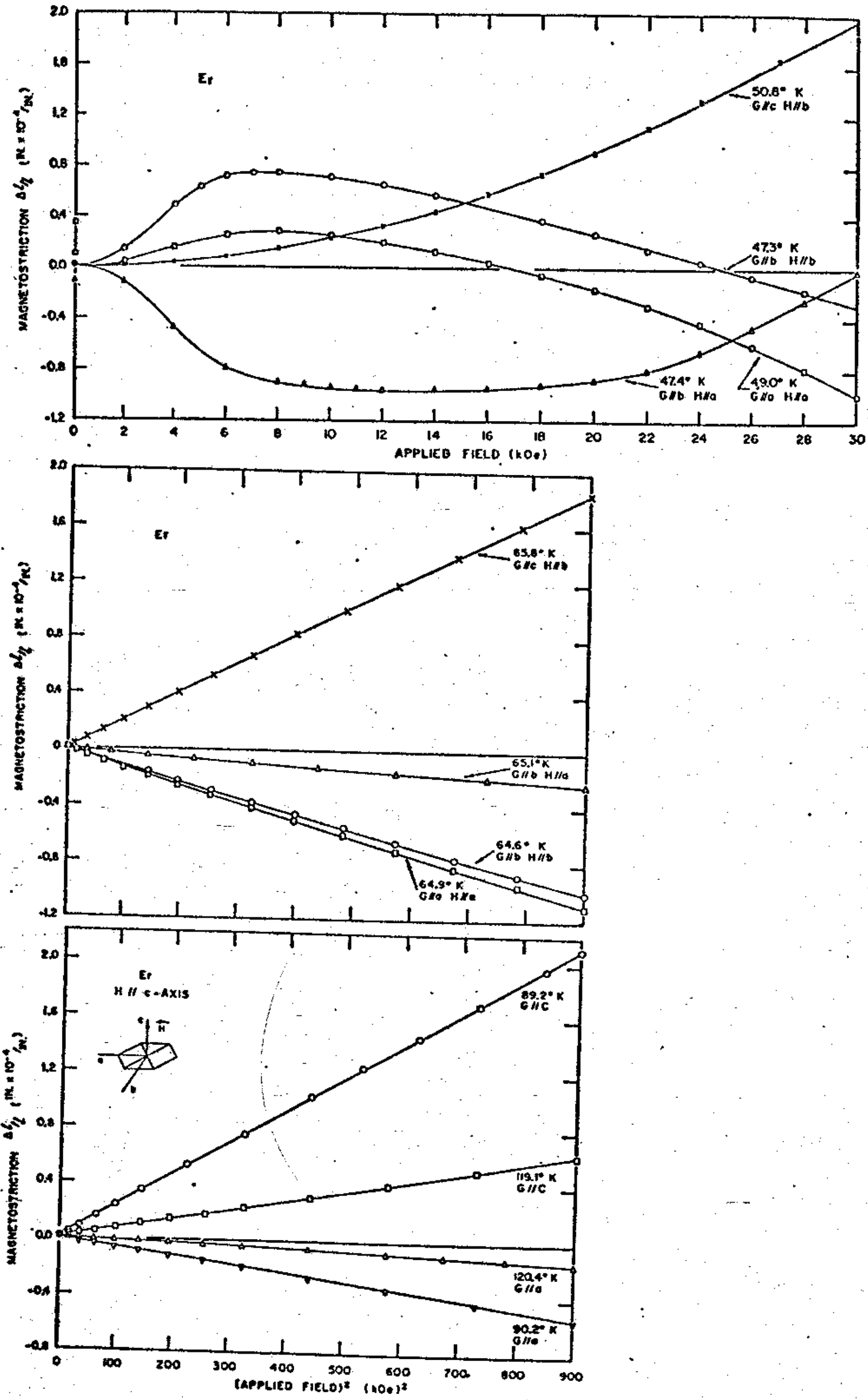


Fig. I-3 - a: Magnetoestrição do Er na fase de domínios de quasi-anti-fase; b: Magnetoestrição na fase senoidal em função do quadrado do campo aplicado; c: Magnetoestrição na fase paramagnética em função do quadrado do campo. (G designa a orientação do extensômetro) .(segundo Rhyne et al /15/)

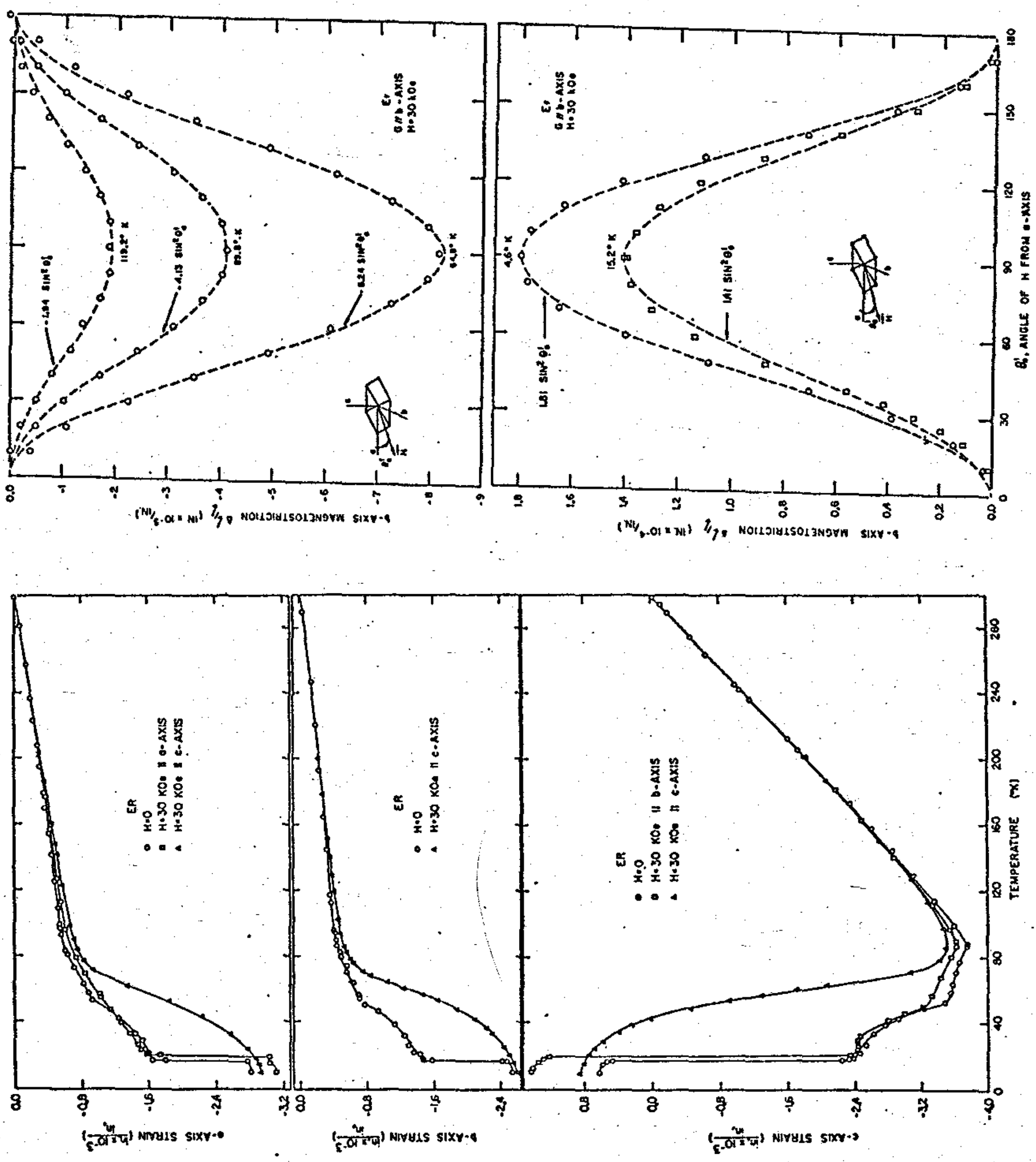


Fig. I-4 - a: Magnetoestrição do Er a campo nulo e campo de 30 kG medida para os 3 eixos cristalográficos;
b: Magnetoestrição para campo de 30 kG girando 180 graus no plano basal a partir do eixo a, para os ordenamentos cônico, senoidal e paramagnético (segundo Rhyne et al /15/)

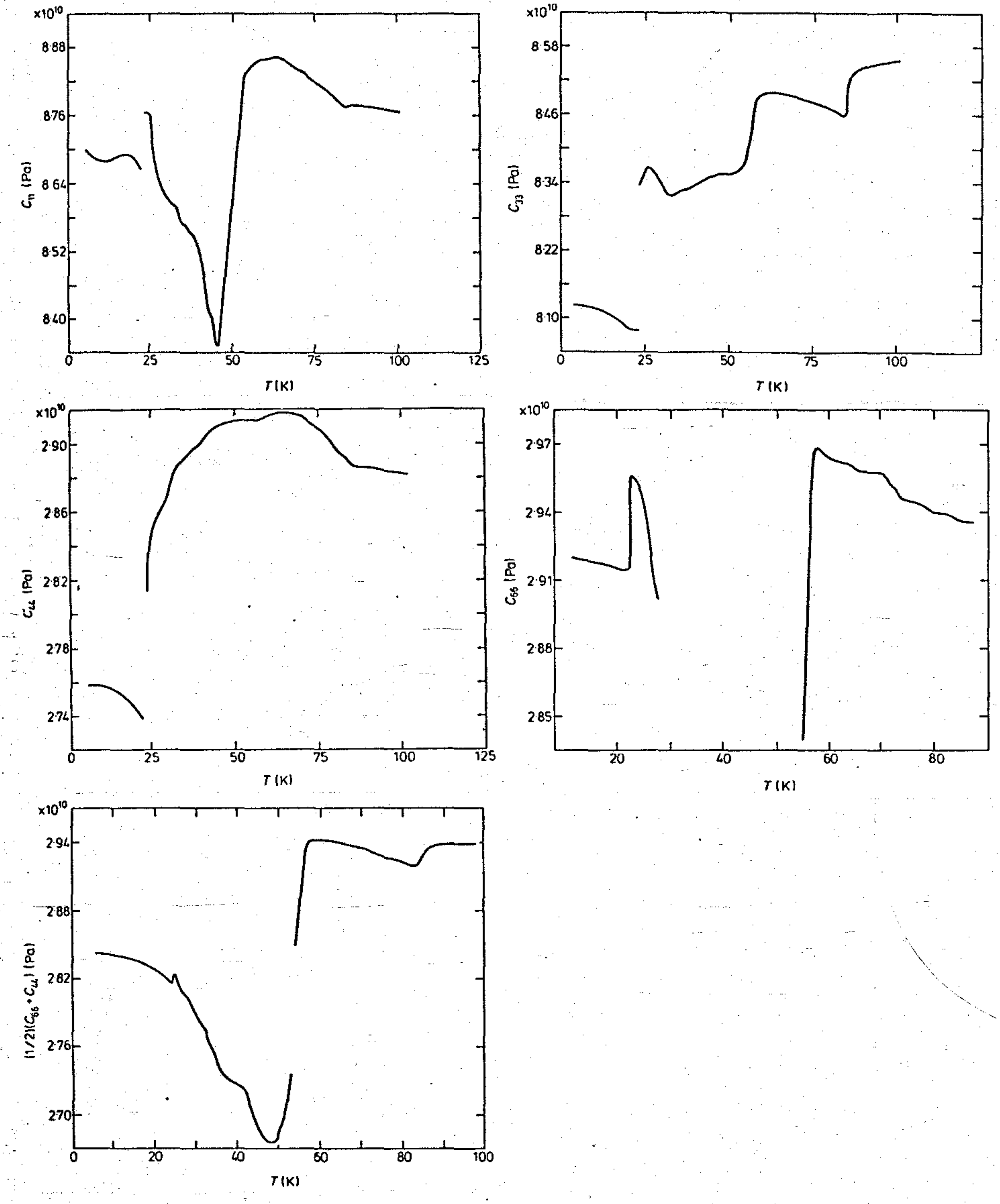


Fig. I-5 - Variação das constantes elásticas do Er com a temperatura (segundo Jiles et al /16/)

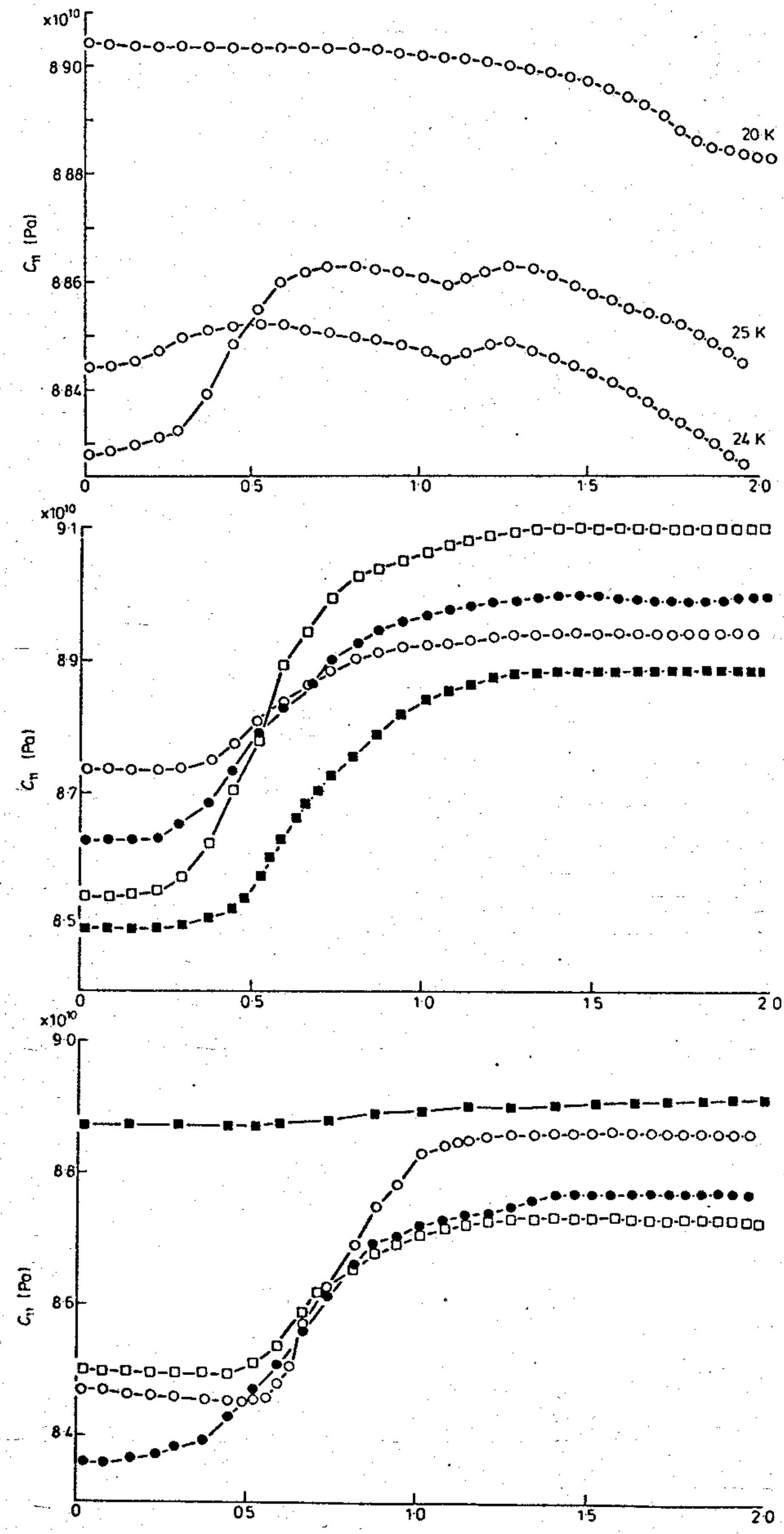


Fig. I-6 - Dependência da constante elástica C_{11} com o campo aplicado ao longo do eixo c. a: 20 a 25 K; b: 30 K, 35 K, 38 K, 40 K.
c: 41 K, 45 K, 50 K, 55 K.
(segundo Jiles et al /16/)

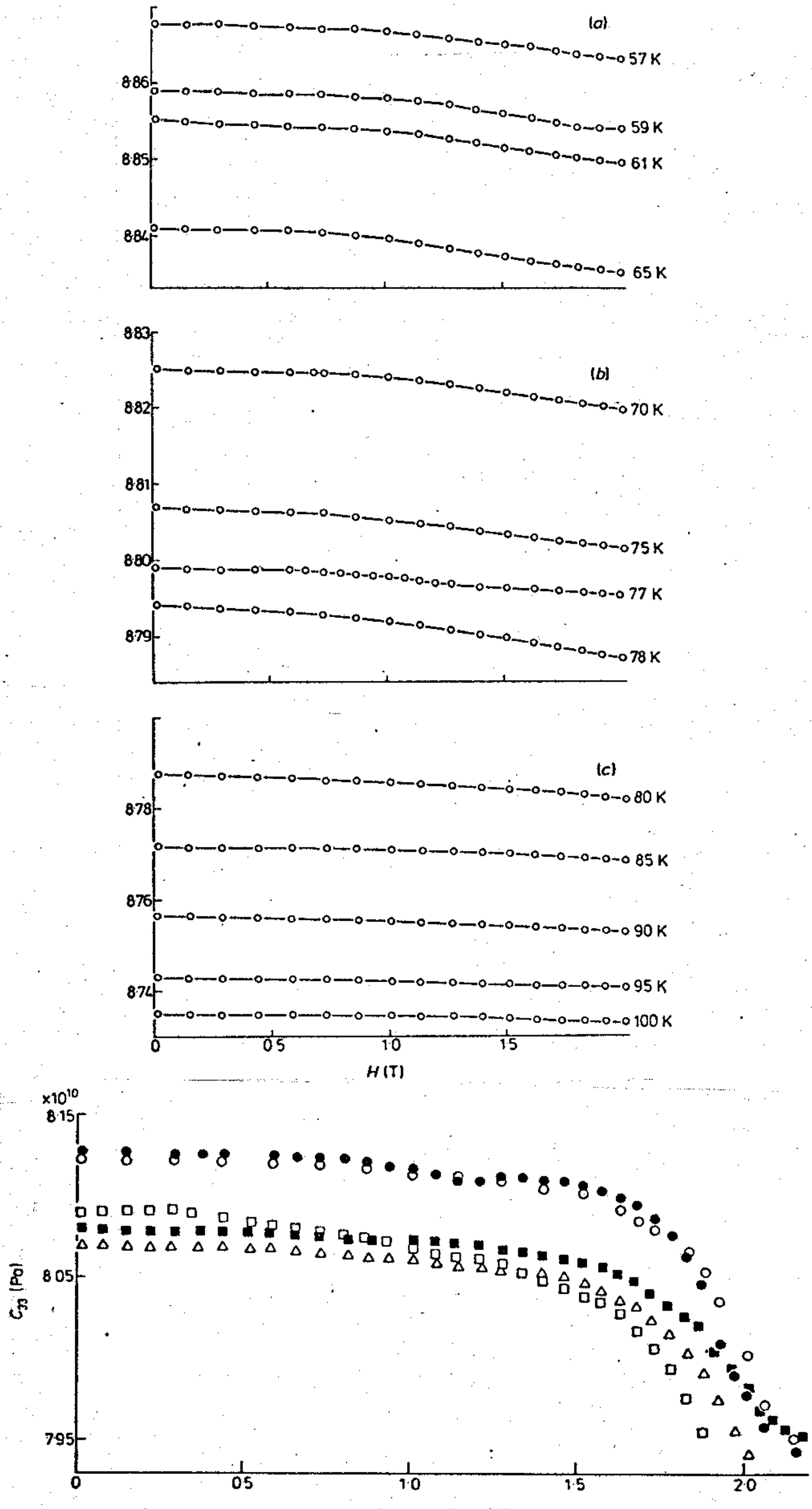


Fig. I-7 – a: Dependência da constante elástica C_{11} com o campo aplicado ao longo do eixo c, para as fases de ordenamento senoidal e paramagnético.
b: Dependência da constante elástica C_{33} com o campo aplicado ao longo do eixo b: 4,2 K, 9,2 K, 12,5 K, 15,5 K, 17,5 K. (segundo Jiles et al /16/)

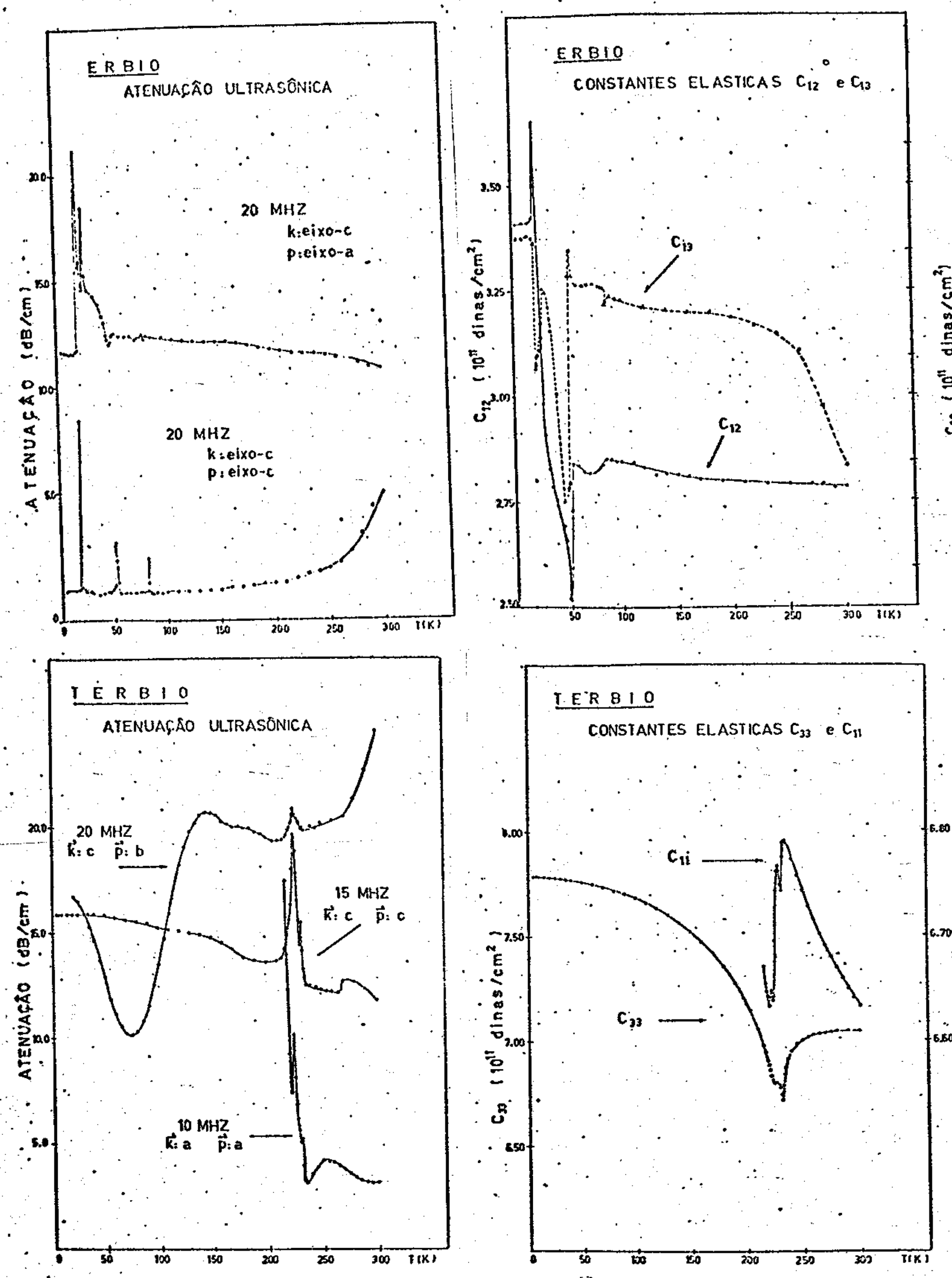


Fig. I-8 - a: Constantes elásticas C_{13} e C_{12} do Er e atenuação para ondas com vetor de onda k // c e polarização p // a e k // c e p // c.

b: Constantes elásticas C_{11} e C_{33} do Tb e atenuação para as ondas ultrasônicas correspondentes. (segundo Leon Fernandez /17/).

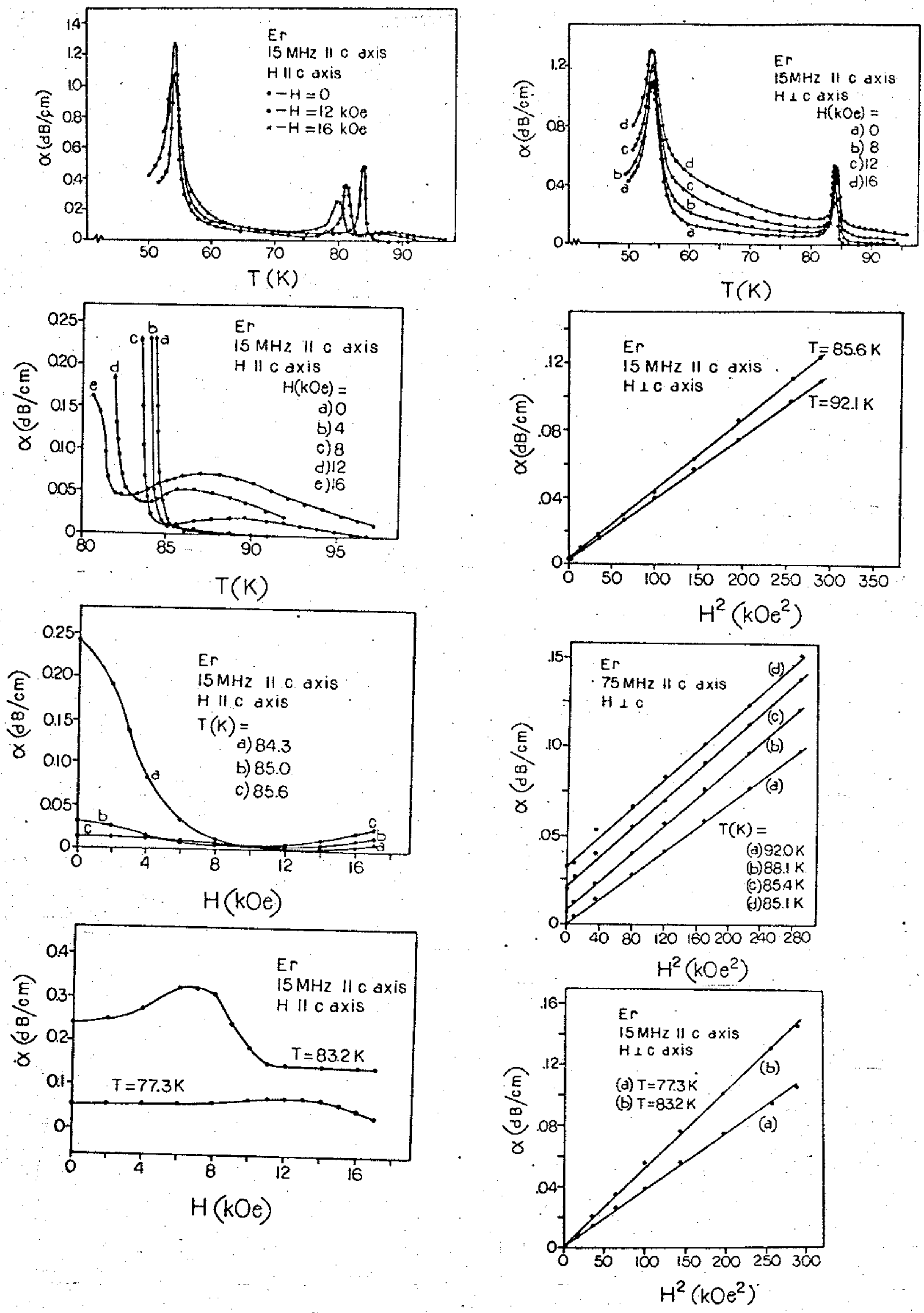


Fig. I-9 - a e b: Dependência da atenuação com a temperatura, para vários campos aplicados ao longo do eixo c.
c e d: Dependência da atenuação com o campo aplicado ao longo do eixo c, para várias temperaturas.
e: Dependência da atenuação com a temperatura, para campos aplicados no plano basal.
f, g e h: Dependência da atenuação com o quadrado do campo aplicado para várias temperaturas. (segundo Treder et al /18/).

CAPÍTULO II - A EXPERIÊNCIA

1) Descrição do sistema criogênico e magnético
2) Descrição do magnetômetro e suporte de amostra
3) Descrição do sistema de ultrasom e suportes de amostra
4) Procedimentos de medida

1) Sistema criogênico e magnético

O sistema criogênico consiste em um criostato para armazenar a bobina supercondutora e um criostato variador de temperatura por fluxo de gás, em parte inserido na bobina. O primeiro criostato (Fig. 1) /20/ contem um anel cilíndrico que recebe LN_2, e a câmara de LHe, onde está armazenada a bobina supercondutora. Essas duas câmaras estão isoladas por alto vácuo fornecido por uma estação contendo uma bomba mecânica e uma bomba difusora. O criostato variador de temperatura (varitemp), construído no laboratório, consiste de uma câmara de amostra, que é separada do banho de LHe do primeiro criostato por uma câmara de alto vácuo (Fig. 1) fornecido por uma segunda estação de vácuo, idêntica à primeira. Os dois criostatos são ligados por um tubo capilar de aço inox, conectado a uma válvula agulha. Desse modo, a câmara de LHe (onde está a bobina supercondutora) é ligada à câmara de amostra. Esse capilar termina no fundo da câmara de amostra, onde se acha uma resistência aquecedora e um trocador de calor (que é basicamente limalha de cobre prensada) de modo que o LHe, ao adentrar o fundo da câmara de amostra é vaporizado e pré-aquecido a uma temperatura próxima à de trabalho. Esse aquecedor será chamado de aquecedor primário, visto sua função ser apenas a de vaporizar e pré-aquecer o vapor de LHe. O controle fino de temperatura é realizado por um aquecedor (chamado secundário) localizado acima desse aquecedor primário, e será descrito subsequentemente, ao tratarmos dos suportes da amostra. Esse varitemp permite-nos obter temperaturas desde 4,2 K até a temperatura ambiente. Pode-se também obter temperaturas abaixo de 4,2 K, enchendo-se a câmara de amostra com LHe e bombeando-se-o, mas esse procedimento não foi usado no nosso trabalho.

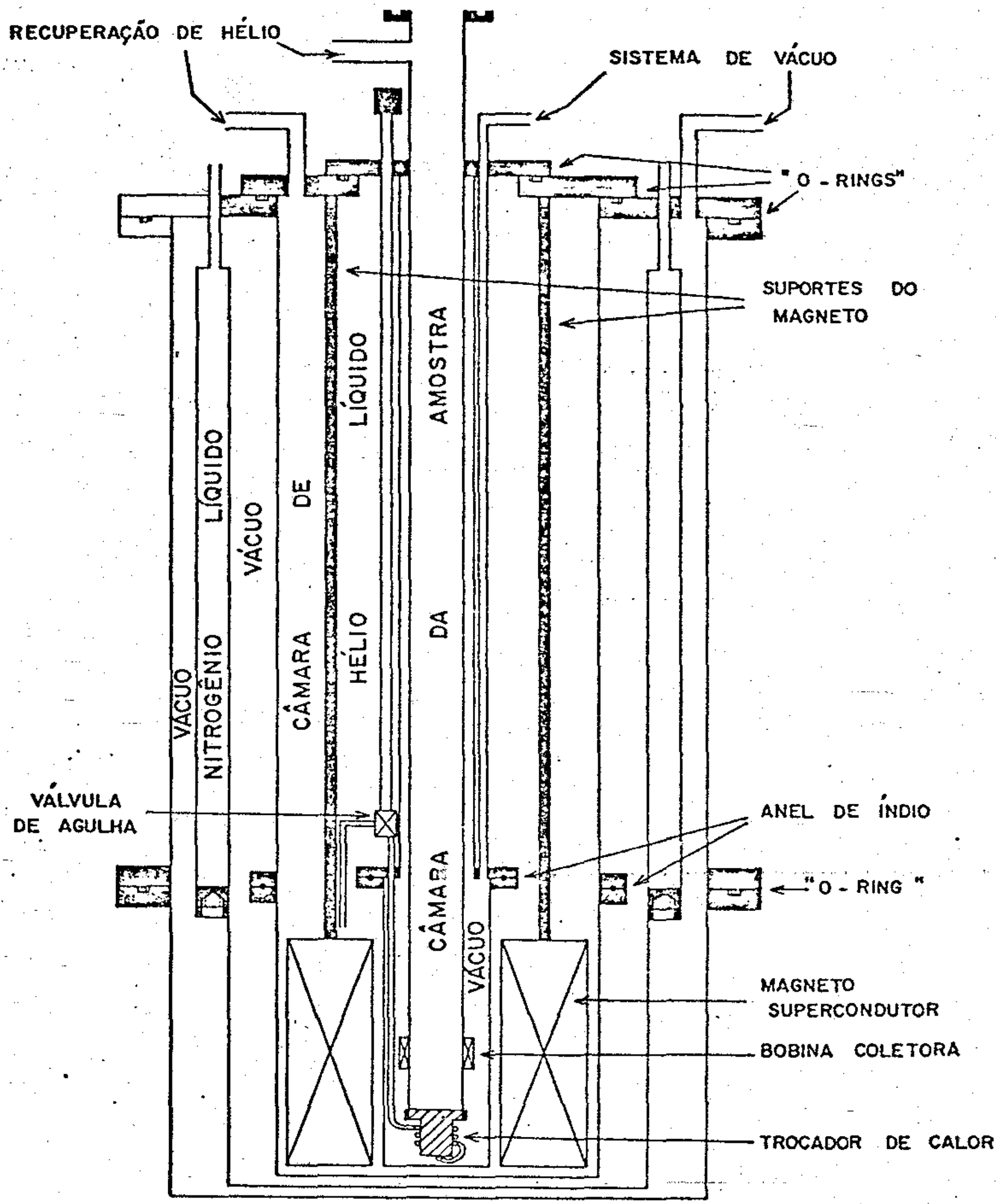


Fig. II - 1:O sistema criogênico (segundo Torikachvili, /20/)

A bobina supercondutora é alimentada por uma fonte de corrente, com capacidade até 60 A, com varredura de velocidades variando desde 1 min até 1000 min (para variar o campo de zero ao seu valor máximo). A fonte de corrente permite também selecionar o campo máximo de trabalho, que no nosso caso foi de 72 kG. Existe uma saída proporcional à corrente que permite monitorar o campo aplicado através de um milivoltímetro; o sinal é de 1,25 mV/A. O fabricante da bobina dá a razão campo-corrente como sendo 1,7139 kOe/A O campo fornecido pela bobina é de alta homogeneidade e foi calibrado pelo fabricante usando ponta de prova de ressonância de protons. O primeiro criostato, a fonte de alimentação e a bobina supercondutora foram adquiridos da Oxford Co. Completando esse sistema criogênico existe um indicador de nível de LHe, construído no laboratório, e que obtem o sinal elétrico indicador de nível através da variação de resistência de resistores de carbono, colocados a intervalos regulares acima da bobina, permitindo assim a segurança de sempre trabalhar com a bobina convenientemente refrigerada. O sistema também possui um controle de vazão do LHe evaporado na câmara da bobina, de modo a se poder controlar a pressão nesse recepiente. Este controle de pressão é necessário para forçar o LHe a passar pela válvula agulha e o capilar, e portanto, fornecer um fluxo controlável de vapor de He na câmara de amostra. Esta está ligada ao sistema de recuperação de He através de um rotâmetro, que permite ter uma idéia de quanto abrir ou fechar a válvula agulha no processo de aquecer ou esfriar os suportes de amostra.

2) Magnetômetro

O magnetômetro usado foi do tipo de amostra vibrante, cujo princípio de funcionamento está esquematizado de modo simples na fig. 2. O aparelho consiste de um transdutor eletromecânico (chamado cabeça do magnetômetro) alimentado por um oscilador (através de um amplificador). A esse transdutor estão acoplados o suporte de amostra (com a amostra centrada nas bobinas coletoras) e as placas móveis de um capacitor. As bobinas coletoras são colocadas nos polos de um magneto convencional ou, como no nosso caso, seguindo a geometria da fig. 2. Essas bobinas fornecem um sinal alternado na frequência do oscilador, que é injetado num amplificador diferencial junto com o

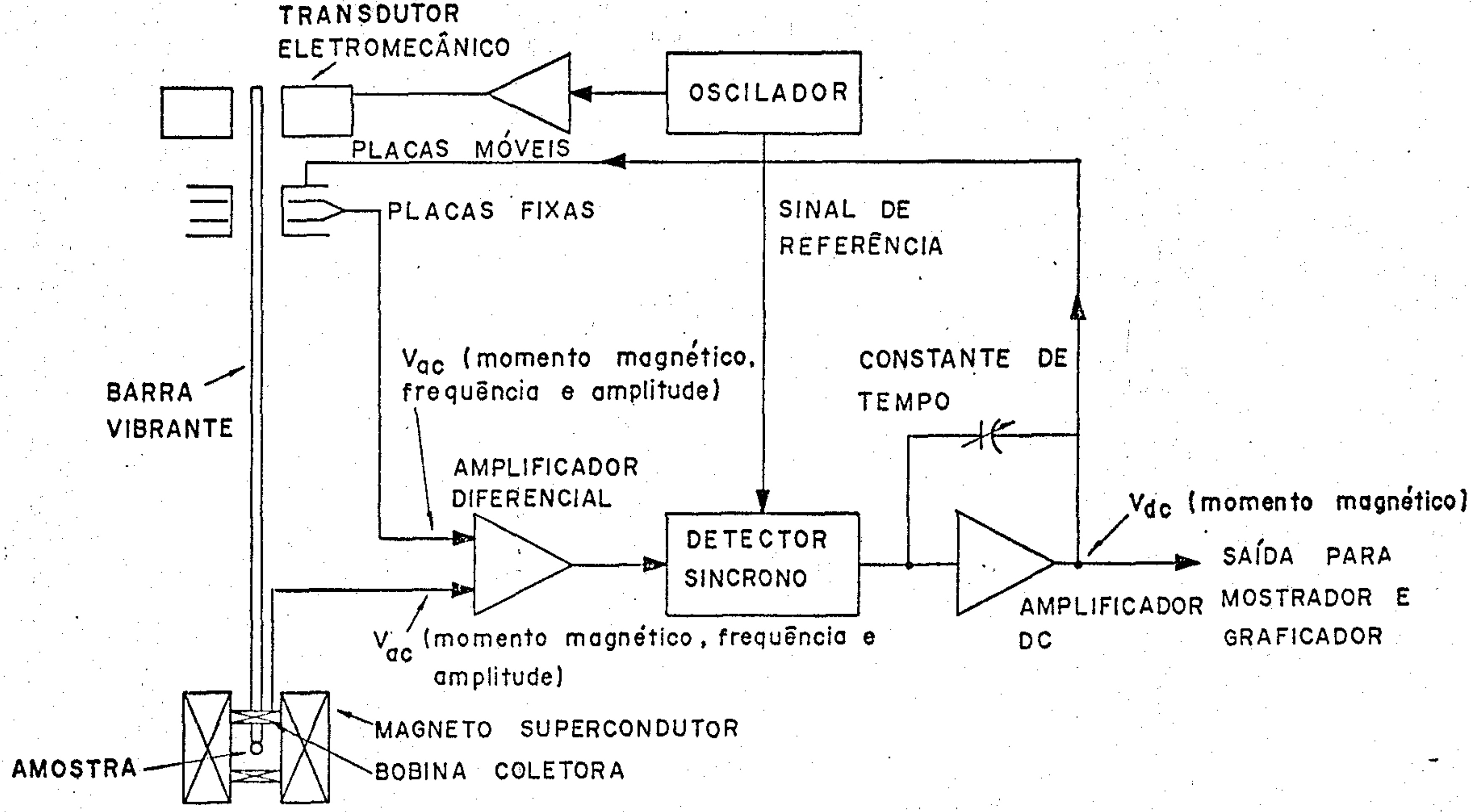


Fig. II - 2 : Esquema do magnetômetro (segundo Torikachvilli, /20/).

com o sinal proveniente do capacitor de placas móveis. A razão desse procedimento é anular a dependência que o sinal captado pelas bobinas apresenta na frequência do transdutor e na amplitude de vibração da amostra. Na montagem feita, o sinal proveniente do capacitor e proveniente das bobinas tem a mesma dependência na frequência e amplitude, de modo que ao serem injetados simultaneamente no amplificador diferencial, as partes proporcionais a esses fatores se cancelam, restando apenas a parte do sinal dependente do momento da amostra. Esta parte é então amplificada e jogada num detector síncrono, cuja frequência de referência é a do oscilador que alimenta o transdutor. O detector síncrono dá uma saída de corrente contínua que é amplificada e esse sinal é utilizado de duas maneiras: 1) para alimentar o circuito digital de leitura do momento magnético da amostra; 2) para alimentar o capacitor de placas móveis. Isto faz com que as variações produzidas por alterações de frequência ou amplitude sejam sempre em torno do valor do momento. Se temos uma situação em que o momento é pequeno, então esse sinal é pequeno, e se a situação é tal que o momento é grande, esse sinal é grande.

Antes de ser usado na medida do momento magnético da amostra o aparelho foi calibrado através de uma amostra de Ni puro, fornecida pela fábricada do aparelho, a PAR, de forma cilindrica e de massa tal que o seu momento magnético total era da ordem do momento da amostra de Er. A calibração foi feita a 4,2 K /20, 21/.

O suporte de amostra para as medidas de magnetização no sistema criogênico é mostrado na figura 3. Esse suporte de amostra consiste de quatro partes. A primeira é um tubo de aço inox de parede fina, no qual é soldada uma capa de cano inox com diâmetro alguns milímetros maior. Nessa capa é ajustada uma flange, também de aço inox, através de um anel de borracha. Esse dispositivo permite levantar ou abaixar essa parte do suporte de amostra de modo a que a haste interna, descrita a seguir, seja conectada à cabeça do magnetômetro. Uma vez conectada essa haste, essa parte do suporte de amostra é levantada e aparafusada à cabeça do magnetômetro, fazendo com que a câmara de amostra e a cabeça do magnetômetro formem um único recinto, isolado da atmosfera e ligado à recuperação de He. A parte inferior do cano inox termina acima do nível em

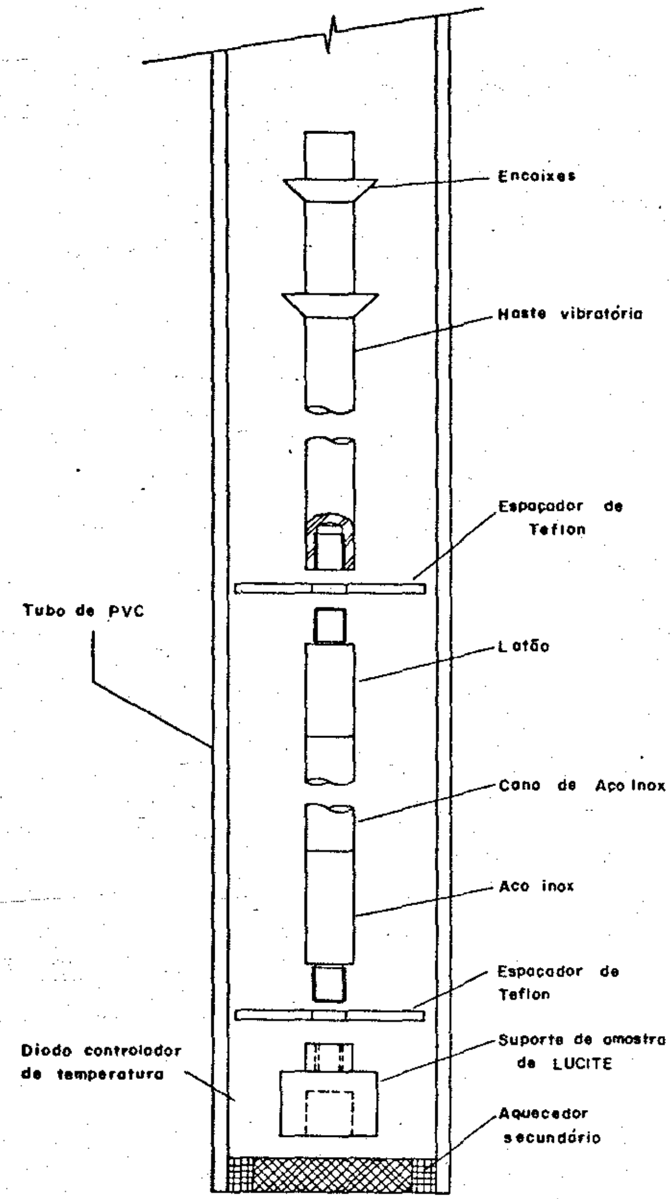


Fig. II - 3 : Suporte de amostra para o magnetômetro.

que estão colocadas as bobinas coletoras no magneto supercondutor. Ele é continuado por um pedaço de tubo de PVC, com encaixe lateral para um diodo de GaAs, que é o elemento sensor de temperatura, e é "fechado" embaixo por um aquecedor e difusor de calor, que é o aquecedor secundário para esse suporte de amostra. Este aquecedor consiste de uma resistência de fio de 40 Ω enrolada ao redor de um pequeno recipiente de cobre contendo limalha de cobre. O gás proveniente do aquecedor primário é obrigado a passar pelo secundário, onde recebe mais calor, cuja quantidade é controlada pelo controlador de temperatura.

A haste interna, acima referida, é a parte do suporte da amostra que é diretamente ligada à parte oscilante da cabeça do magnetômetro. Consiste de uma haste de latão, onde existe um encaixe cônico com guia. Esse encaixe ajusta-se numa base apropriada na cabeça domagnetômetro, onde é preso por um parafuso, de modo a vibrar solidário com o transdutor eletromecânico. A parte de latão é continuada por um tubo de aço inox de parede fina e termina numa porca. Nessa porca é aparafusada outra haste, de aproximadamente 30 cm de comprimento, feita de um tubo de aço inox de parede fina. Um espaçador de teflon é colocado nessa junção e tem por finalidade manter a haste centrada no tubo anteriormente descrito. Essa haste de 30 cm, no nosso caso, foi terminada num tarugo de aço inox, com rosca para aparafusar outro espaçador de teflon e o suporte que realmente contem a amostra. Em trabalhos anteriores /20, 21, 22/ essa ponta foi feita de lucite. No nosso caso foi necessário alterar essa parte devido ao torque muito alto a que esse suporte ficava sujeito quando eram feitas medidas a baixas temperaturas e altos campos aplicados ao longo das direções difíceis da amostra. Todas as tentativas de medida usando ponta de lucite falharam. É de se esperar que a ponta de metal, vibrando num campo magnético dentro das bobinas coletoras, interfira com o sinal produzido pela amostra. No nosso caso, porém, medidas mostraram essa interferência suficientemente pequena para podermos medir o momento da amostra.

3) Ultrasom

O equipamento para geração e recepção de ultrasom e medida de atenuação é complexo e seu funcionamento será descri em conexão com a figura 4 /20, 21/. Antes dessa descrição, porém, faremos uma breve descrição do método de medida de velocidades ultrasônicas, o chamado método de superposição de ecos. Esse método consiste em acoplar um pulso de ultrasom, de curta duração, numa amostra de faces planas e paralelas. Esse pulso, fornecido por um transdutor piezoelétrico, viaja pela amostra até encontrar a outra face, onde ocorre reflexão. O pulso refletido alcança a primeira face e então o transdutor acusa sua chegada, transformando o pulso mecânico em pulso elétrico. Ao alcançar a primeira face, ocorre nova reflexão e o processo se repete até a extinção do pulso inicial. Determinando-se então o tempo entre dois ecos consecutivos, e conhecendo-se a separação entre as faces da amostra determina-se a velocidade ultrasônica e então a constante elástica, através da relação $C=\rho v^2$, onde C = constante elástica, ρ = densidade do material e v a velocidade ultrasônica. Para se realizar essa medida do tempo entre dois ecos consecutivos, o que se procura fazer é excitar ultrasonicamente a amostra numa certa frequência, de modo a obter num osciloscópio a sequência de ecos originados pelos pulsos. Para isto, a frequência em que são disparados os pulsos ultrasônicos é tal que o tempo entre dois pulsos é muito maior que o tempo de amortecimento dos ecos. Esse rápido esboço será completado na descrição a seguir.

O primeiro aparelho do equipamento é um gerador de funções que é capaz de gerar um sinal de frequência escolhido. Normalmente, esse sinal é uma onda senoidal, e é acoplado a um modulador que o transforma numa onda quadrada de mesma frequência. Essa onda quadrada é levada ao eixo x do osciloscópio e a um divisor de décadas, que divide a frequência desse sinal por 10, 100 ou 1000, à escolha. Os divisores também tem duas saídas. Uma é ligada a um conjunto de dois atrazadores, cuja saída é ligada ao eixo z do osciloscópio. A outra saída dos divisores é ligada a um gerador de largura, que permite variar a largura da onda quadrada dividida. Esse sinal é novamente modulado e amplificado, e jogado na grade de uma válvula tetrodo, que faz parte de um oscilador pulsado de alta frequência e alta voltagem. Esse oscilador funciona durante o tempo de duração desse pulso jogado na grade. A saída do oscilador é o pulso de rádio frequência (RF) que é acoplado por um cabo coaxial ao transdutor piezoelétrico, que está colado à amostra.

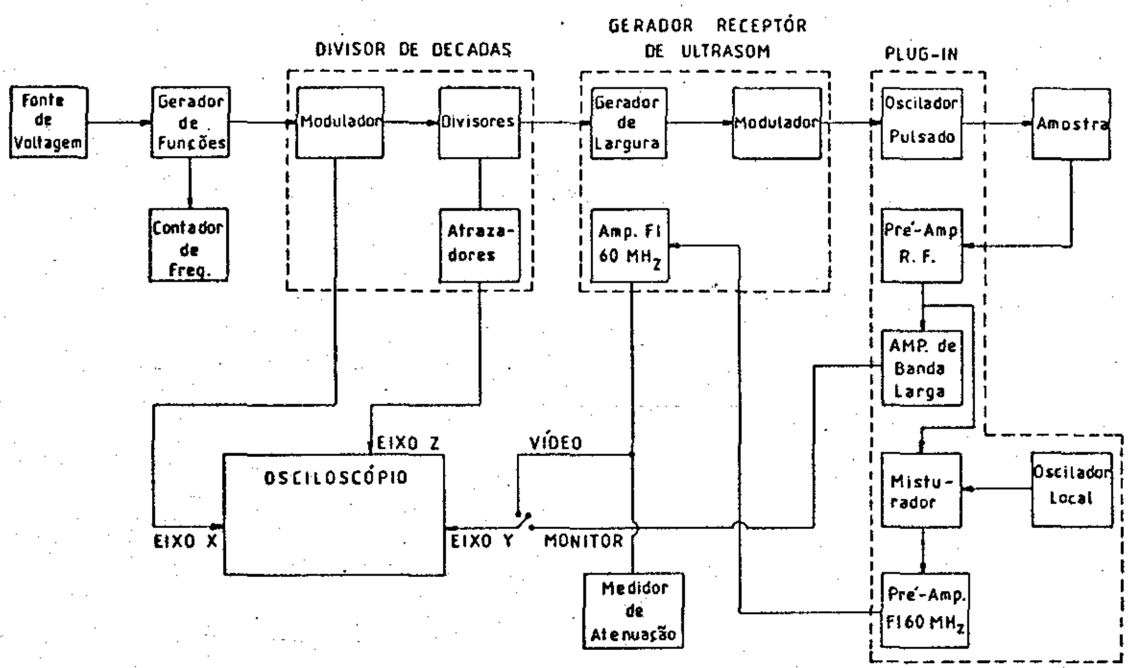


Fig. II-4- Diagrama do Sistema de Ultrasom

O acoplamento desse pulso de RF ao transdutor é feito capacitivamente, sendo a amostra uma das placas do capacitor (normalmente aterrada). Uma vez cessado o pulso na grade da válvula tetrodo, o oscilador para de funcionar e o transdutor passa a funcionar como receptor de ecos ultrasônicos. Esses sinais provenientes do transdutor são levados a um pré-amplificador de RF, cuja saída é acoplada a um amplificador de banda larga. O sinal amplificado é jogado ao eixo y do osciloscópio, e consiste no trem de ondas ultrasônicas usado no método de superposição de ecos.

Resumindo então: a base de tempo do osciloscópio é disparada pelo sinal proveniente do modulador, enquanto que no eixo y chega o sinal proveniente da amostra numa frequência que é um submúltiplo da frequência do eixo x, ou seja, esses sinais estão sincronizados. Por outro lado, o eixo z (intensificação do sinal) é disparado na frequência dividida, e consiste em dois pulsos cuja separação temporal pode-se escolher e que permite mostrar na tela do osciloscópio dois ecos quaisquer do trem de ecos gerado pelo transdutor.

Esse mecanismo permite mostrar na tela do osciloscópio os ecos como eles são, e superpô-los (regulando o tempo de atrazo dos dois pulsos do eixo z) ajustando os máximos e mínimos dos dois ecos. Esse ajuste de superposição é realizado mudando-se a frequência do gerador de funções, de modo que o eco intensificado pelo primeiro sinal proveniente dos atrasadores e o intensificado pelo segundo sinal dos atrazadores apareçam na tela do osciloscópio na mesma posição. Quando se consegue isso, então o inverso dessa frequência é tempo de ida e volta do trem de ondas ultrasônicas na amostra.

As funções do aparelho não param aí, todavia. Há também um sistema de recepção superheteródina (FI) que fornece um sinal que é a envoltória do trem de ondas formando um eco; esse sinal é chamado video. O sinal originado no pré-amplificador de RF é misturado num diodo misturador com o sinal proveniente de um oscilador local. O sinal cuja frequência é a diferença entre as frequências dos dois sinais de entrada é detectado num pré-amplificador sintonizado a 60 MHz, ou seja, a frequência do oscilador local é ajustada à frequência do oscilador pulsado (que é a de ressonância do transdutor de 10 a 90 MHz no nosso caso, de modo que a diferença seja 60 MHz. A saí da desse pré-amplificador é levada a um amplificador sintonizado a 60 MHz para maior amplificação e detectado em amplitude através de um diodo de alta frequência num circuito convencional de detecção em amplitude. O sinal video é importante no estágio inicial da medida e para o medidor de atenuação. Este aparelho possui um selecionador de ecos e os compara diferencialmente em amplitude num voltímetro logarítmico, sendo que o sinal correspondente pode ser obtido numa saída para registrador.

As medidas de ultrasom exigiram a construção de dois suportes de amostra, adaptáveis ao sistema criogênico já descrito , para medidas com ondas ao longo do campo e ondas perpendiculares ao campo. Esses suportes são semelhantes aos descritos e usados por Kale e Torikachvilli /20, 21/, mas modificados ligeiramente para o presente trabalho. A modificação imposta tem a ver com o fato de que nas regiões de temperatura e campo magnético em que o Er é magnéticamente ordenado, a atenuação ultrasônica é muito elevada, dificultando, e mesmo impossibilitando usar o aparato de ultrasom como acima descrito. Para superar essa dificuldade, procurou-se trabalhar com a amostra excitada por dois transdutores simultaneamente, como esquematizado na fig. 5. Ou seja, os dois transdutores imprimem à amostra dois pulsos ultrasônicos e captam não só os ecos do próprio sinal, como também os do outro transdutor. A vantagem decorrente da modificação é reduzir à metade o percurso de cada eco dentro da amostra, antes de ser detectado, e também o fato de que o sinal correspondente a cada eco é a soma dos sinais em cada transdutor. Esse arranjo permite usar o sistema eletrônico sem quaisquer modificações, exigindo apenas o alinhamento dos dois transdutores, o que é facilmente conseguido.

O suporte para propagação ao longo do campo (Fig.6a) consiste num cilindro ôco de cobre, preso por parafusos de metal numa placa de cobre circular soldada num tubo cilíndrico de aço inox de parede fina, que forma a parte externa (aterrada) de um cabo coaxial. A parte inferior do suporte é um cilindro maciço de cobre (plataforma) isolada do cilindro de cobre por um anel de teflon. O diodo de GaAs, usado como sensor de temperatura, é colocado num furo logo abaixo da amostra, que é colada na plataforma. Logo abaixo está enrolado

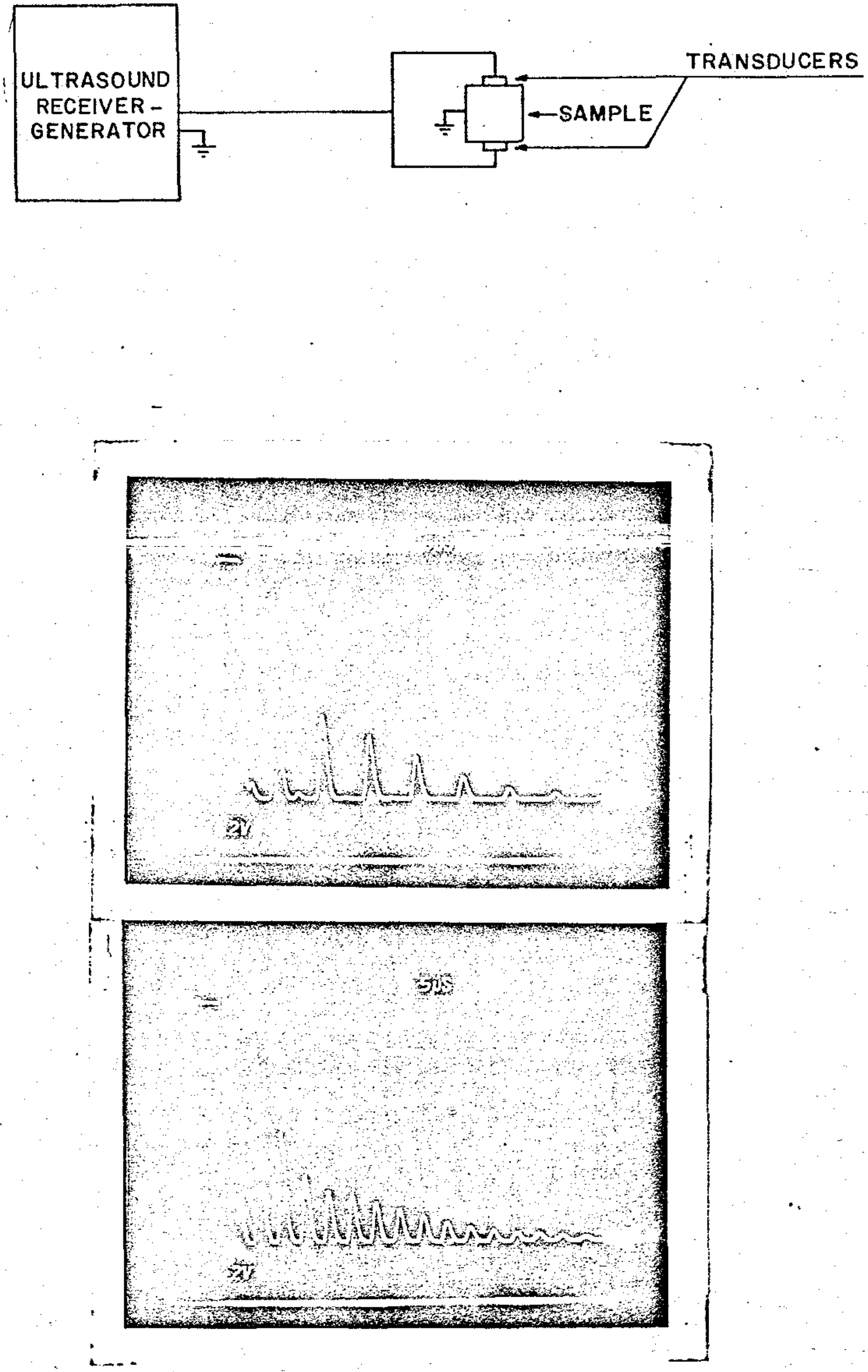


Fig. II-5 - Esquema de operação do sistema de ultrasom com dois transdutores e conjunto de picos para um e dois transdutores, respectivamente.

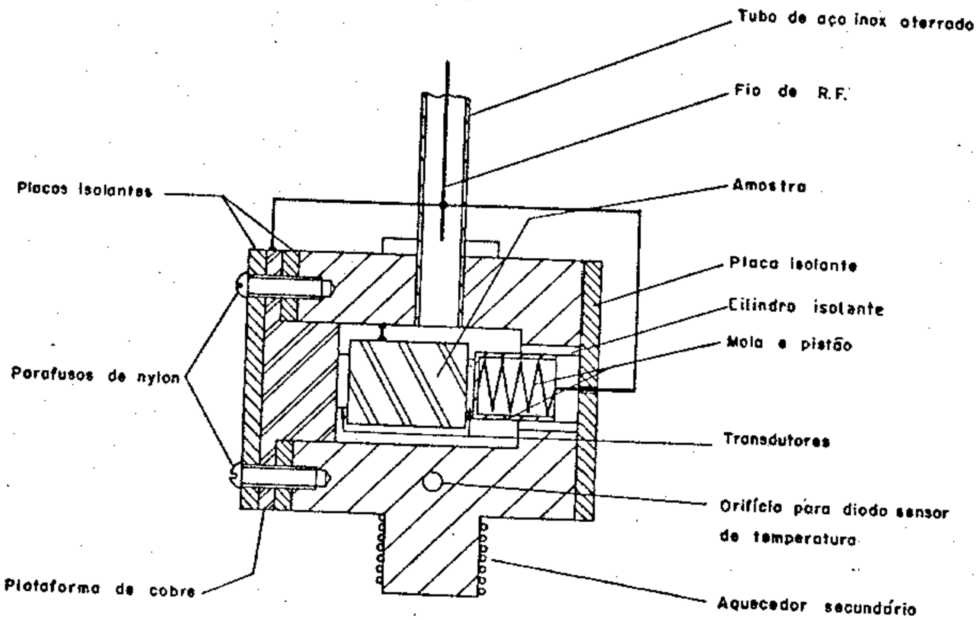
o aquecedor secundário. Soldada ao condutor central do cabo coaxial está uma mola, por sua vez soldada num pistão de co bre, que pressiona o transdutor superior. Esse pistão está isolado do cilindro ôco de cobre por um cilindro de PVC. A plataforma está ligada ao condutor central do cabo coaxial por um fio externo isolado, de modo a se poder realizar a ex citação simultanea dos dois transdutores.

O suporte da amostra para propagação de ondas perpen dicularmente ao campo (Fig. 6b) consiste de um bloco cortado de um cilindro de cobre, soldado a um tubo de aço inox de pa rede fina, que forma a parte externa de um cabo coaxial. Um dos lados recebe um furo onde é adaptado, por meio de uma ca pa cilindrica de PVC, um pistão de cobre com uma mola, que é ligada por um fio ao condutor central do cabo coaxial. Esse lado recebe uma capa isolante de PVC. Do outro lado do bloco é feito um furo de diâmetro ligeiramente maior, que é o recin to da amostra. Esse recinto é fechado por uma plataforma que apresenta um ressalto (que é função do tamanho da amostra) ao qual é colada a amostra. A plataforma é isolada do corpo do suporte por um espaçador de teflon, tem um isolante para iso lá-la da parede metálica da câmara da amostra, e é ligada ao condutor central do coaxial, novamente para excitação simul- tanea dos dois transdutores. A amostra é aterrada ligando- a ao corpo do suporte. No centro do suporte, logo abaixo do re cinto da amostra, é feito um furo que recebe o diodo de GaAs sensor de temperatura. Na parte inferior do corpo do suporte está localizado o aquecedor secundário.

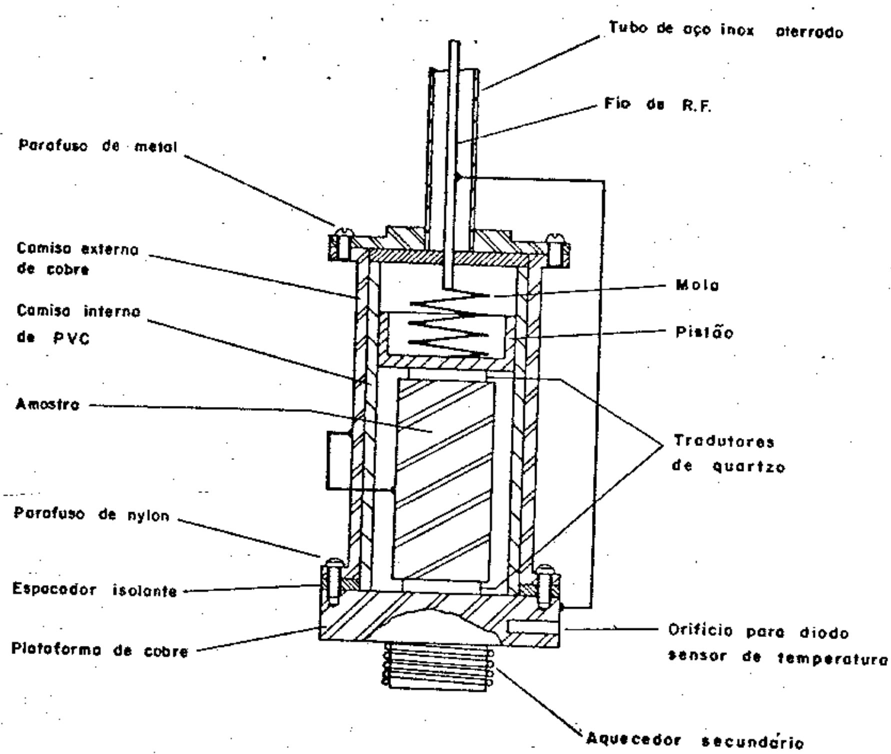
Ambos os suportes apresentam rasgos laterais de modo a colocar a amostra em contacto com o fluxo de vapor de He,de modo a assegurar o mínimo possível de discrepância entre a temperatura lida no sensor e a temperatura real da amostra.

4) Controlador de temperatura

O controlador de temperatura usado foi construído no laboratório pelo Prof. P.L. Dononho, e é do tipo proporcional com um diferenciador e um integrador adicionados, e sua cons- trução foi baseada no controlador da PAR, modelo nº 152, sim plificado pela substituição de componentes eletrônicos discre tos por circuitos integrados. O aparelho possui uma fonte de



(a)



(b)

Fig. II - 6 : Suportes de amostra para ultrasom. a) ondas perpendiculares ao campo; b) ondas paralelas ao campo.

corrente de 10 μA para alimentar o diodo sensor de AsGa, que, sob corrente constante, fornece uma voltagem dependente da temperatura do diodo (3 mV/K). Essa voltagem é levada a uma das entradas de um amplificador diferencial. A outra entrada desse amplificador provem de um potenciômetro cujo valor, lido em um dial, permite escolher a temperatura de trabalho. A saída do amplificador, que é a diferença entre a voltagem escolhida e a que é dada pelo diodo, é chamada erro, e é jogada no amplificador e no integrador. Se o erro é grande, o integrador é suplantado pelo diferenciador, que atua no sentido de diminuir rapidamente o erro. Por outro lado, nessa condição, o integrador funciona como um amplificador de ganho fixo, através de uma chave eletrônica, e o controlador passa a funcionar no modo proporcional. Quando o erro torna-se pequeno, e em condições estacionárias, o integrador funciona detectando pequenas flutuações em torno do ponto escolhido, que são integradas de forma a mudar a corrente de saída do controlador no sentido correto para manter fixa a temperatura da amostra.

Inicialmente o controlador foi usado energizando o aquecedor primário, mas, como esse aquecedor fica a alguns centímetros da massa e do diodo sensor nos três suportes de amostra, apareciam oscilações na corrente alimentadora, dificultando a tarefa de controle ou mesmo tornando-a impossível. Por essa razão, optou-se por conectar o controlador ao aquecedor secundário, alimentando o aquecedor primário através de uma fonte de corrente em separado, de modo a que o He ao passar por esse aquecedor se vaporizasse e se aquecesse a uma temperatura próxima à de trabalho.

5) Procedimentos experimentais

a) Sistema criogênico e bobina supercondutora

O primeiro passo para ativar o sistema como um todo era esfriar o sistema criogênico à temperatura de ebulição do He. Partindo do sistema à temperatura ambiente, começávamos evacuando a jaqueta de LN_2 através da primeira estação de alto vácuo. Em seguida era feito vácuo de limpeza na câmara de LHe através de uma bomba primária. Concomitantemente, faziase vácuo na câmara de amostra através da válvula agulha. Esse procedimento visava limpar o tubo capilar ligando a câmara de LHe com a câmara da amostra, pois o uso do sistema mostrou quão fácil é a obstrução desse capilar e quão difícil é a sua desobstrução, e o procedimento acima tem por finalidade aumentar o tempo entre as inevitáveis obstruções. Alcançado o vácuo de limpeza conveniente, uma das câmaras era enchida com He do sistema de recuperação (ou então diretamente de garrafas, para assegurar pureza do gás) e abríamos a válvula agulha, conectando as duas câmaras; isso assegurava um fluxo de gás pelo capilar, para retirar possíveis impurezas; a válvula agulha era novamente fechada, uma das câmaras evacuadas e, com a bomba ligada, a válvula agulha era aberta, e tínhamos novo fluxo de gás. Esse procedimento era repetido várias vezes. Após isso, tínhamos as duas câmaras com He puro. Colocava-se então LN_2 na jaqueta e o sistema era deixado resfriando por aproximadamente 36 horas, após o que estava pronto para a primeira transferência de LHe, que era feita de modo extremamente lento, uma vez que a massa dentro da câmara de He é considerável. Uma primeira transferência tomava de 5 a 6 horas para ser completada. Muitas vezes (e foram muitas) a urgência da obtenção dos dados obrigava a um procedimento diferente para o resfriamento do criostato até a temperatura do LN_2, que é o seguinte: isolava-se a jaqueta da estação de vácuo, e através de um balão de borracha cheio com He gasoso, "quebrava-se" parcialmente o vácuo na jaqueta, aumentando consideravelmente a condutividade térmica entre a jaqueta e a câmara da amostra, e reduzindo drásticamente o tempo de resfriamento. Atingida a temperatura desejada na câmara da amostra (que podia ser conhecida através de um termopar instalado na base da bobina supercondutora), a jaqueta era novamente conectada à estação de vácuo, e o procedimento continuava como acima descrito.

Coletado LHe na câmara da bobina supercondutora, restava a colocação dos suportes de amostra. O procedimento de colocação dos suportes era semelhante para os três. O primeiro passo era obter, na câmara de amostra (ligada à recuperação de He) um fluxo de vapor de He a um temperatura relativamente alta, obtida pela energização do aquecedor primário. No caso do suporte de amostra para medidas de momento magnético, o acesso à recuperação era cortado, e a cabeça do magnetômetro aberta na parte superior de modo a permitir a entrada do suporte da amostra. Durante essa operação, portanto, tínhamos um fluxo de He para fora da câmara de amostra impedindo a entrada e a condensação de impurezas capazes de obstruir o capilar da válvula agulha. Após o acerto do suporte de amostra nos encaixes da cabeça do magnetômetro, esta era fechada e a câmara novamente conectada à recuperação. No caso dos suportes de amostra para medidas de ultrasom, a câmara de amostra era inicialmente fechada por uma flange, que era desaparafusada antes do acesso à recuperação ser fechado. O procedimento de colocação era análogo ao acima descrito.

b) Magnetômetro

Uma vez coletado LHe no sistema, havia a necessidade de calibrar o magnetômetro para o início da tomada de dados. Essa calibração consiste em colocar no criostato uma amostra cujo momento magnético fosse conhecido numa temperatura escolhida. O material usado por nós foi Ni a 4,2 K. A amostra de Ni tinha o tamanho tal que seu momento magnético era da ordem dos momentos magnéticos da amostra de Er. Calibrado o magnetômetro, o próximo passo era a colocação da amostra no criostato devidamente orientada. Para isso ela era colada com araldite de secagem rápida no suporte de amostra, pois, para as direções difíceis, o torque exercido pelo campo magnético é muito grande.

A colocação da amostra e a sua retirada para mudar a orientação seguiam o procedimento já descrito acima. O início da tomada de dados demandava a colocação da amostra no ponto de sela das bobinas coletoras de sinal. Isto era feito ajustando apenas o eixo z da cabeça do magnetômetro, uma vez que a simetria do aparato tornava dispensável o ajuste nos eixos x e y. Os dados eram obtidos num registrador x-y da HP (modelo 7004 B) com a saída do magnetômetro ligada no eixo y e o eixo x alimentado por uma saída da fonte de alimentação da bobina supercondutora proporcional ao campo aplicado.

c) Ultrasom

Para as medidas de ultrasom o primeiro passo foi a obtenção de transdutores piezoelétricos de quartzo de tamanho conveniente para a amostra de Er, uma vez que tinhamos em mãos apenas placas transdutoras de 1/4" ou 1/2", polidas ou õticamente polidas. Para fazer os cortes foi feita uma "cortadeira" consistindo de um motor Singer, com um circuito redutor de velocidade, acoplado a um eixo estabilizado ao qual era ligada uma broca de latão no tamanho desejado (1/8"). As placas de quartzo eram coladas numa placa grossa de vidro com piche ótico, e essa placa de vidro por sua vez era colada num suporte ótico x-y-z, cuja função era posicionar a placa de quartzo em relação à broca. Para os cortes, a broca era untada com pasta de diamante de textura 5 a 7 micra é feita girar em cima da placa de quartzo com velocidade inicialmente baixa e depois relativamente mais alta. Cada corte de transdutor demorava de 10 a 15 minutos.

Os transdutores assim obtidos eram colados às faces da amostra com araldite de secagem rápida e colocados durante algumas horas sob uma lâmpada de infravermelho para assegurar a cura mais rápida da cola. Quando da troca de orientação da amostra, era necessário um procedimento para descolar tais transdutores, que a experiência de outros autores /20, 21/ mostrou ser colocar uma gota de verniz de baixa temperatura (GE 7030) em cima do transdutor e deixar o verniz secar sob a lâmpada de infravermelho. O verniz tinha a propriedade de atacar a cola, soltando o transdutor. No caso específico do Er, tal procedimento muitas vezes era desnecessário devido à grande magnetoestrição e efeito térmico anômalo do material a baixas temperaturas, que quebrava ou enfraquecia a cola, sendo mesmo incômodo ao interromper uma tomada de dados. Durante o processo de colagem dos transdutores monitorava-se a qualidade da colagem quanto aos ecos ultrasônicos, refazendo-se a colagem quando essa qualidade era julgada imprópria. Colados os dois transdutores, procedia-se também a um julgamento da qualidade dos ecos dos dois transdutores excitados simultâneamente.

Feitos esses testes, a amostra estava pronta para ser colada no suporte. A colagem também era feita com araldite de secagem rápida, com o suporte colocado sob a lâmpada de infravermelho. Cuidado especial tinha que ser tomado para não movimentar a amostra no suporte durante essa operação, porque a presença de cola não curada afetava a colagem do transdutor da face que estava sendo colada no suporte, o que poderia empanar (e mesmo estragar completamente) o desempenho deste transdutor, já julgado satisfatório. Com a cola devidamente curada, procediamos ao teste do suporte de amostra, para verificar se o processo de montagem da plataforma em que a amostra estava colada no resto do suporte não fora deficiente. Feito este teste, e estando o sistema com LHe, procedia-se à colocação do suporte de amostra na câmara do criostato. Um último teste era feito: ao colocar o suporte segundo o procedimento acima descrito,usavamos vapor de He aquecido a uma temperatura relativamente alta (200 K), e então, aproveitavamos essa circunstância para efetuar uma verificação do funcionamento do suporte, agora para verificar não somente a qualidade dos ecos ultrasônicos,mas também um possível curto-circuito do suporte para o criostato.

Com o suporte da amostra dentro do criostato a uma dada temperatura procediamos à varredura de campo, em intervalos de 5 kG, monitorados através da saída da fonte de alimentação da bobina supercondutora acima referida. Em cada valor do campo, a varredura era interrompida e procedia-se à leitura da frequência de superposição dos ecos (na verdade, frequências de várias tentativas de superposição, à esquerda e à direita). Quando se estava a uma temperatura da região ordenada, em que o campo aplicado induzia mudanças no ordenamento que se refletiam por mudanças muito rápidas e grandes das constantes elásticas, a varredura do campo era feita a uma velocidade muito baixa e os campos de tomada de dados eram escolhidos de modo a acompanhar convenientemente tais mudanças.

Simultaneamente a essa tomada "manual" de dados (contraposta ao uso do registrador x-y no caso da magnetização) eram feitas medidas de atenuação ultrasônica usando o registrador x-y. Essas medidas de atenuação, todavia não foram tomadas para todas as orientações da amostra.

Na sua maior parte, as medidas de constantes elásticas foram realizadas com transdutores de cristais de quartzo de corte X e com frequência fundamental de 20 MHz, embora algumas vezes tenhamos usado transdutores de 10 e de 30 MHz.

Há também que se detalhar porque dissemos acima que a tomada de dados de constantes elásticas reduzia-se a ler a frequência de superposição de ecos. Isto se dá porque a constante elástica está ligada à velocidade de propagação da onda ultrasônica no material pela relação $C = \rho v^2$, onde ρ é a densidade do material. No método de medida acima descrito, a frequência de superposição de ecos está relacionada com a velocidade pela relação $v = 2\ell f$, onde ℓ é a distância entre as faces planas da amostra. Ora, no nosso caso, estamos interessados na variação das constantes elásticas em função do campo aplicado, ou seja $\Delta C/C$. Da relação $C = \rho v^2$, segue que $\Delta C = \rho 2v\Delta v + v^2\Delta\rho$,

ou $$\frac{\Delta C}{C} = 2\,\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta\rho}{\rho} = 2\,\frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

O termo $\Delta\rho/\rho$ tem interesse na correção dos dados para o efeito da magnetoestrição (que não fizemos devido à falta de dados na literatura). Temos então que para computar a variação das constantes elásticas, basta ler, para cada valor de campo, a frequência de superposição.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1. Introdução
2. Magnetização
3. C_{11}
4. C_{33}
5. Atenuação
6. Precisão e Reprodutibilidade das medidas
7. Comparação com outros dados da Literatura

1. Introdução

O objetivo deste capítulo é a colocação dos dados experimentais em forma ordenada sem a preocupação de analisá-los ou confrontá-los com modelos teóricos sobre ordenamento magnético.

A idéia é colocar os dados na ordem: magnetização, constante elástica C_{11}, C_{33} e atenuação para as diversas orientações de campo aplicado. Cada um desses dados será apresentado segundo as diversas fases do ordenamento do material, e serão apontadas as diversas transições induzidas e anomalias nas constantes elásticas e atenuação que traduzem essas transições.
Todas as medidas de magnetização foram realizadas na direção do campo aplicado, e usamos a notação de Voigt para designar as constantes elásticas: C_{11} para C_{1111} e C_{33} para C_{3333}.

2. Magnetização

2.a. Campo aplicado ao longo do eixo a

Figura 1 mostra as curvas de momento magnético para campo aplicado ao longo do eixo a. Convém lembrar que nesse intervalo de temperatura Er é ferromagnético cônico, com a componente ordenada no plano basal e a componente ferromagnética ao longo do eixo c /1/. As curvas mostram a existência de duas anomalias, uma fraca, a campos baixos, da ordem de 2 kG para 10 e 15 K, e outra a campos mais altos (18 kG para 4,2 K, 24 kG para 10 K e 35 kG para 15 K).

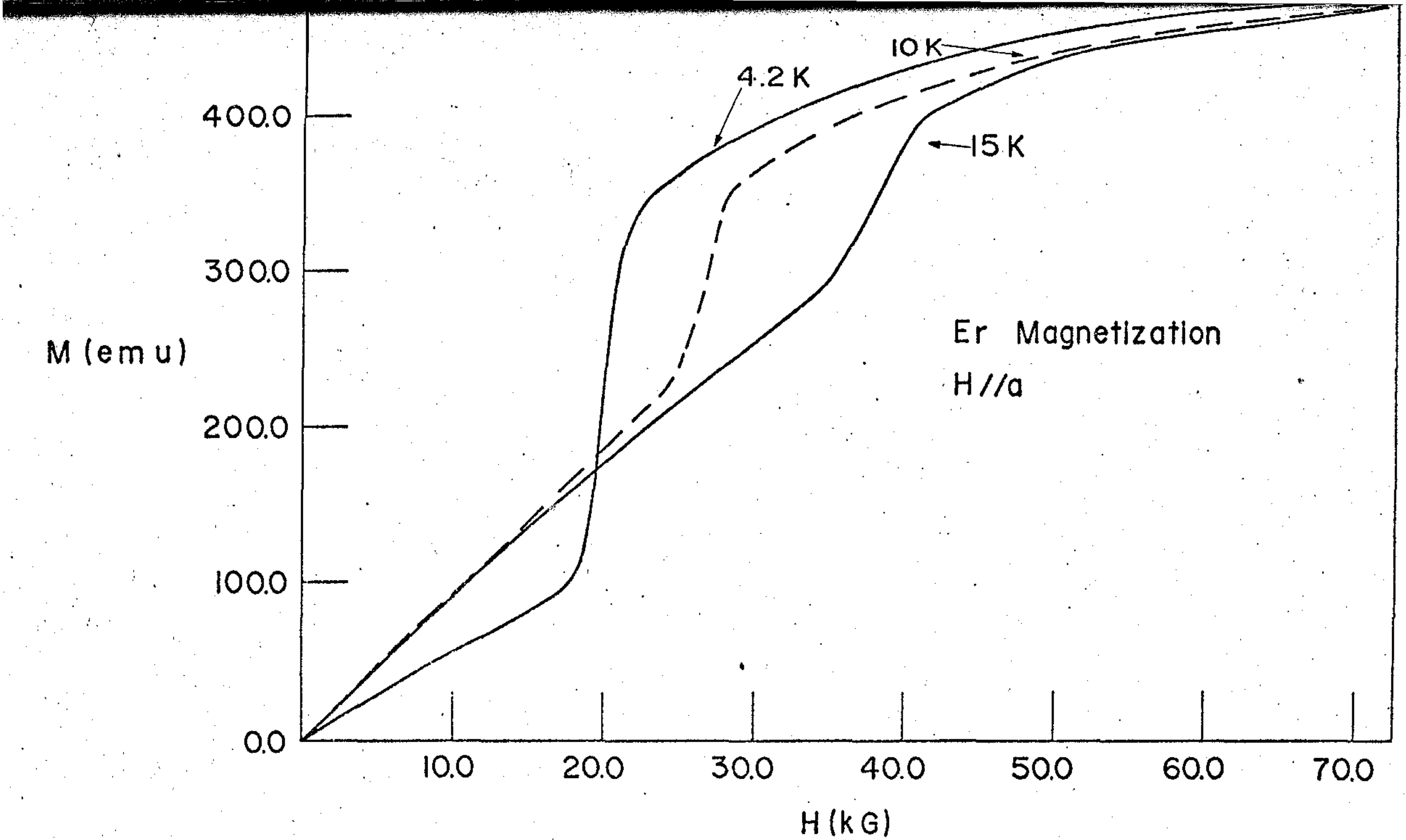

M (emu)
400.0
300.0
200.0
100.0
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
H (kG)
4.2 K
10 K
15 K
Er Magnetization
H//a

Fig. III - 1

Figura 2 mostra as curvas de momento magnético para a mesma direção de campo no intervalo de temperatura de 20K a 50K. Neste intervalo de temperaturas o Er apresenta o tipo de ordenamento chamado domínios de quasi-anti-fase, que corresponde à componente no plano basal helicalmente ordenada e a componente ao longo do eixo c ordenada segundo uma onda quadrada /1/. Novamente temos 2 anomalias, uma a campos baixos e a outra a campos altos. A primeira anomalia é difícil de se perceber na figura, e por isso reproduzimos os dados até 10Kg em escala ampliada na figura 3. Vemos que à medida que nos aproximamos da temperatura de transição 53 K, as duas anomalias vão se esmaecendo, e o comportamento da magnetização vai se tornando cada vez mais indistinguível do comportamento da fase que se inicia a 53 K.

Figura 4 mostra os dados de momento magnético para o intervalo de temperaturas de 55 K até 90 K, compreendendo as fases de ordenamento senoidal da componente c e a paramagnética /1/. O ponto a notar nessas curvas é sua semelhança às curvas da região paramagnética. Deixamos de apresentar os dados para temperaturas acima de 90 K por causa da sua semelhança com as curvas da figura 4.

2.b. Campo aplicado ao longo do eixo b

Figura 5 mostra os dados de momento magnético desde 15K, que corresponde à fase ferromagnética, até 50 K, que cobre a fase antiferromagnética de domínios de quasi-anti-fase. Essas curvas são semelhantes às de campo aplicado ao longo do eixo a para esse mesmo intervalo de temperaturas, apresentando 2 anomalias, uma a campos baixos e outra a campos altos. A diferença é que as anomalias são mais claramente visíveis, principalmente a primeira, e ocorrem em campos diferentes.

Figura 6 mostra os dados de momento magnético para o intervalo de temperaturas de 55 K a 90 K. Tal como acontece com o campo magnético aplicado ao longo do eixo a, essas curvas se assemelham às da fase paramagnética. Outra vez deixamos de apresentar as curvas acima de 90 K.

2.c. Campo aplicado paralelo ao eixo c

Figura 7 mostra os dados de momento magnético desde 4,2 K até 50 K, que corresponde às fases de ferromagneto cônico e domínios de quasi-anti-fase. Entre 4,2 e 20 K as curvas são

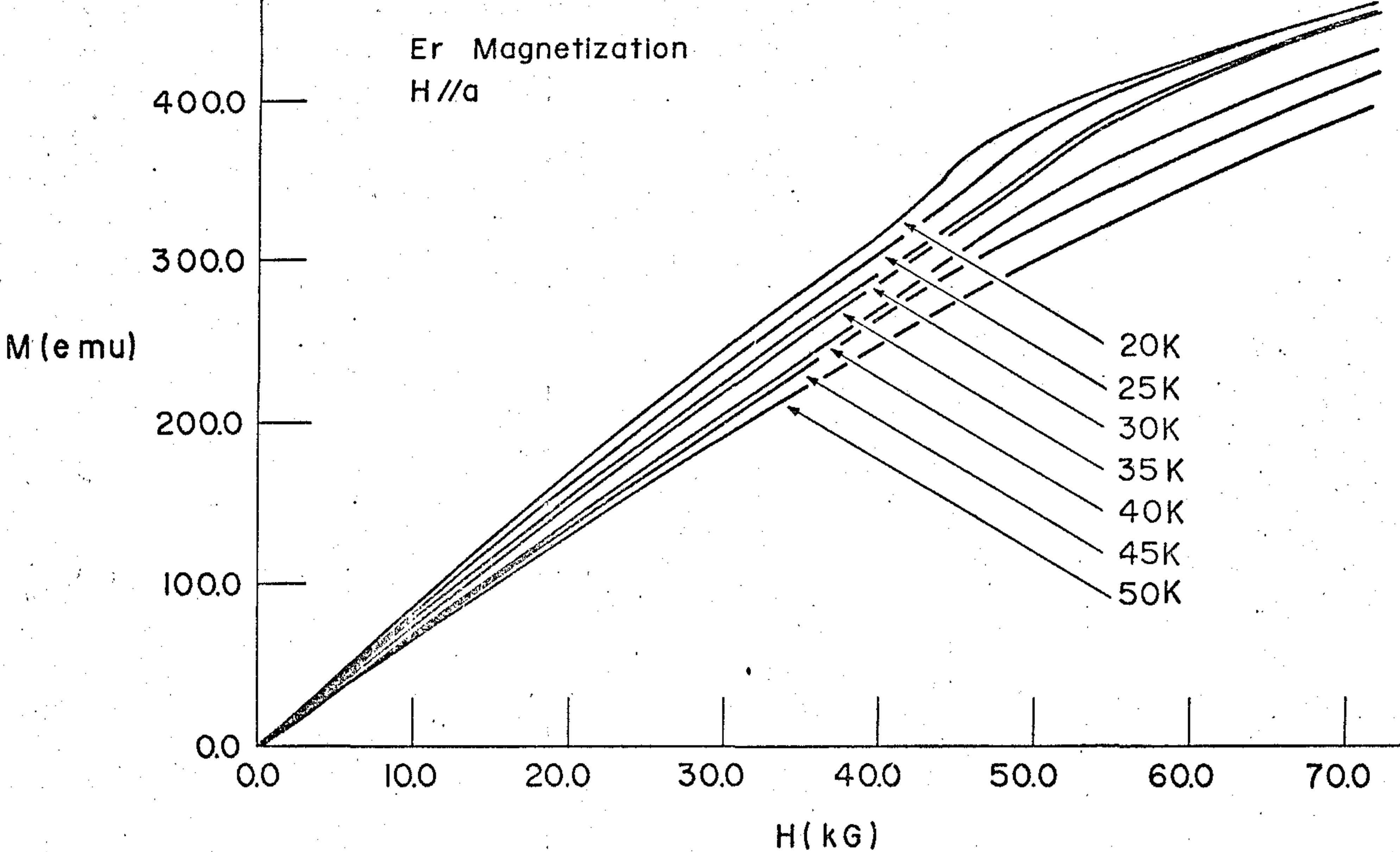
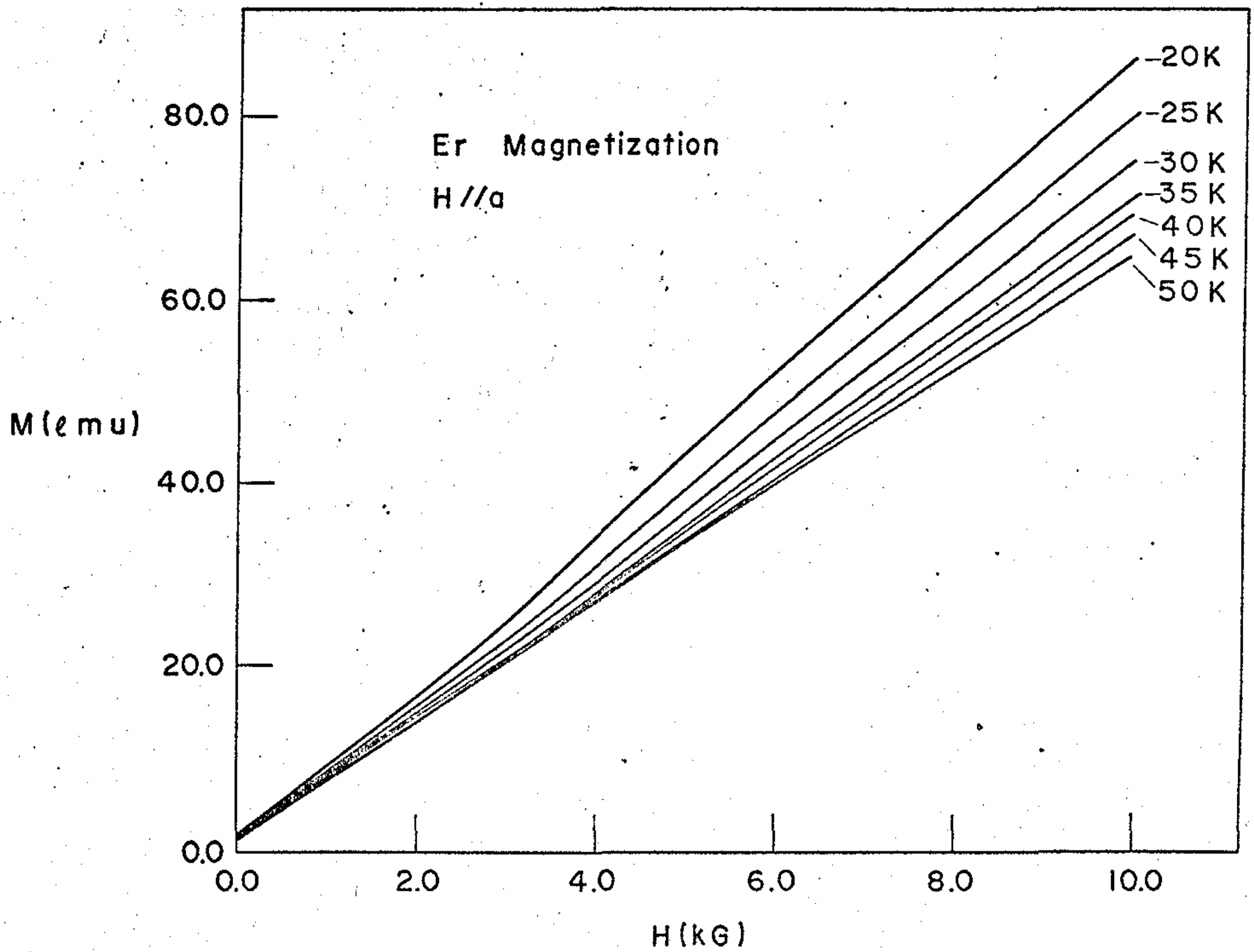

Er Magnetization
H //a
M (e mu)
400.0
300.0
200.0
100.0
0.0
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
H(kG)
20K
25K
30K
35K
40K
45K
50K

Fig. III - 2



Er Magnetization
H //a
M(emu)
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
H(kG)
20K
25K
30K
35K
40K
45K
50K

Fig. III - 3

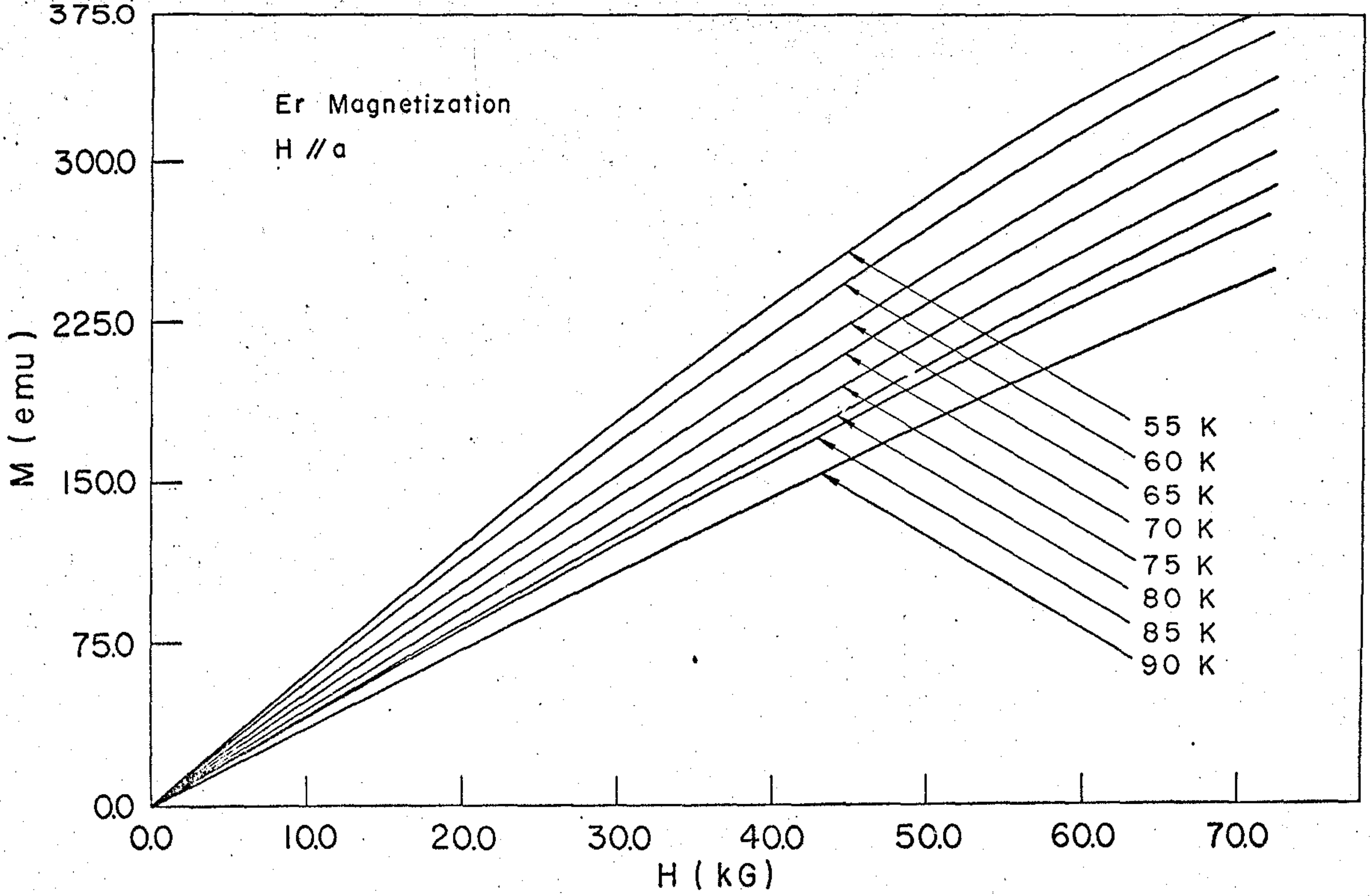
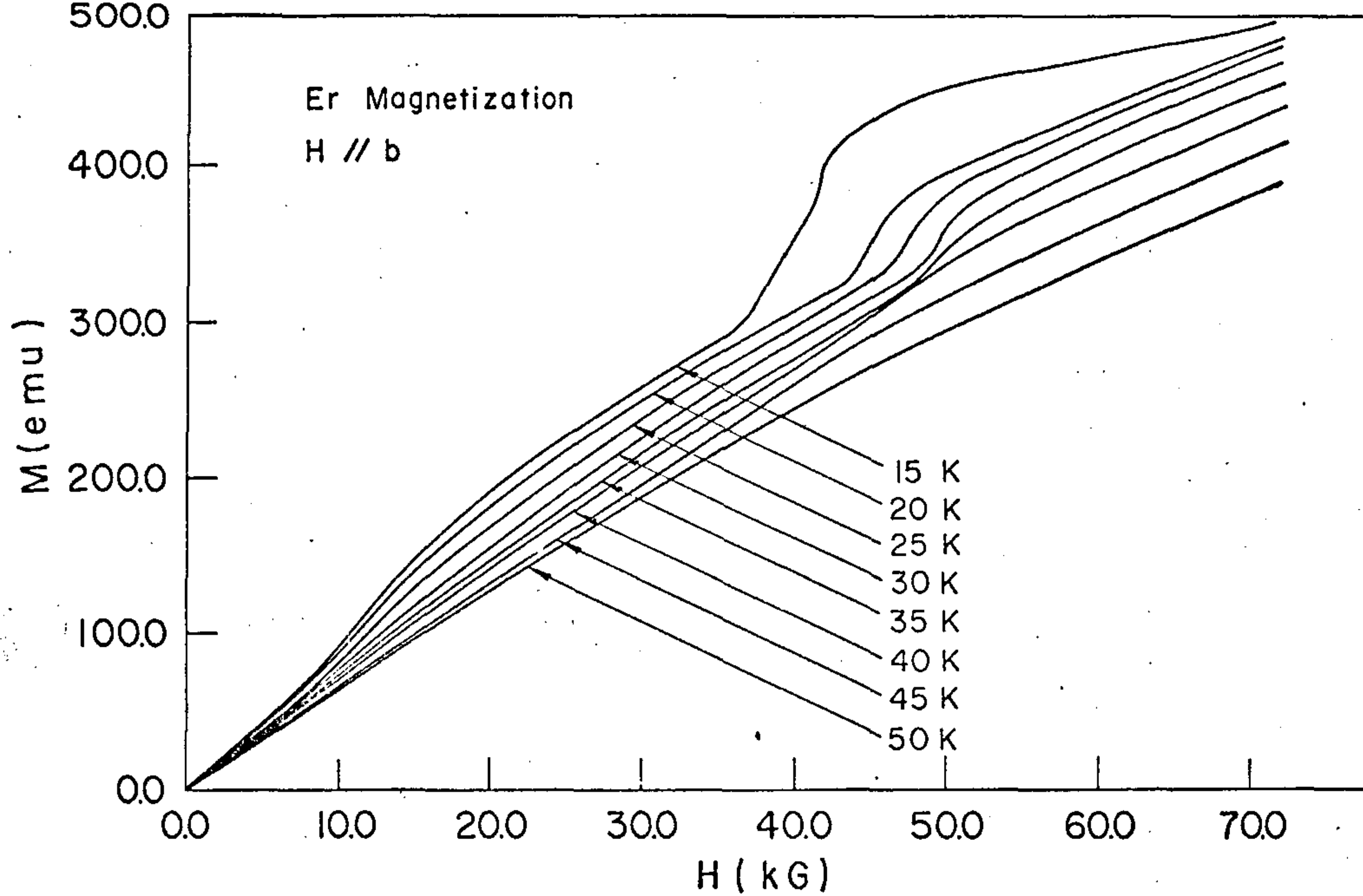

Er Magnetization
H // a
M (emu)
375.0
300.0
225.0
150.0
75.0
0.0
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
H (kG)
55 K
60 K
65 K
70 K
75 K
80 K
85 K
90 K

Fig. III - 4



Er Magnetization
H // b
M(emu)
500.0
400.0
300.0
200.0
100.0
0.0
H (kG)
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
15 K
20 K
25 K
30 K
35 K
40 K
45 K
50 K

Fig. III - 5

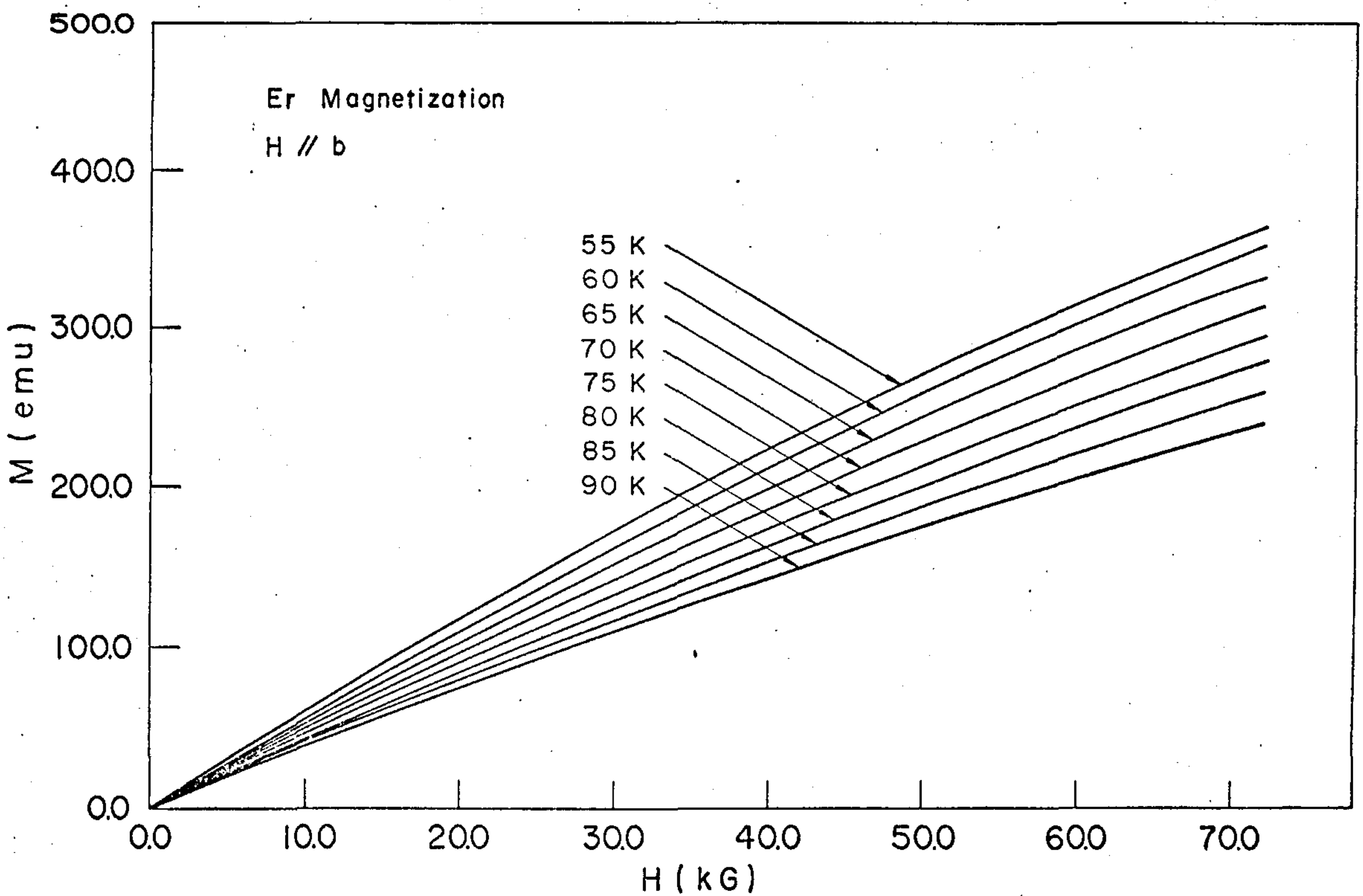
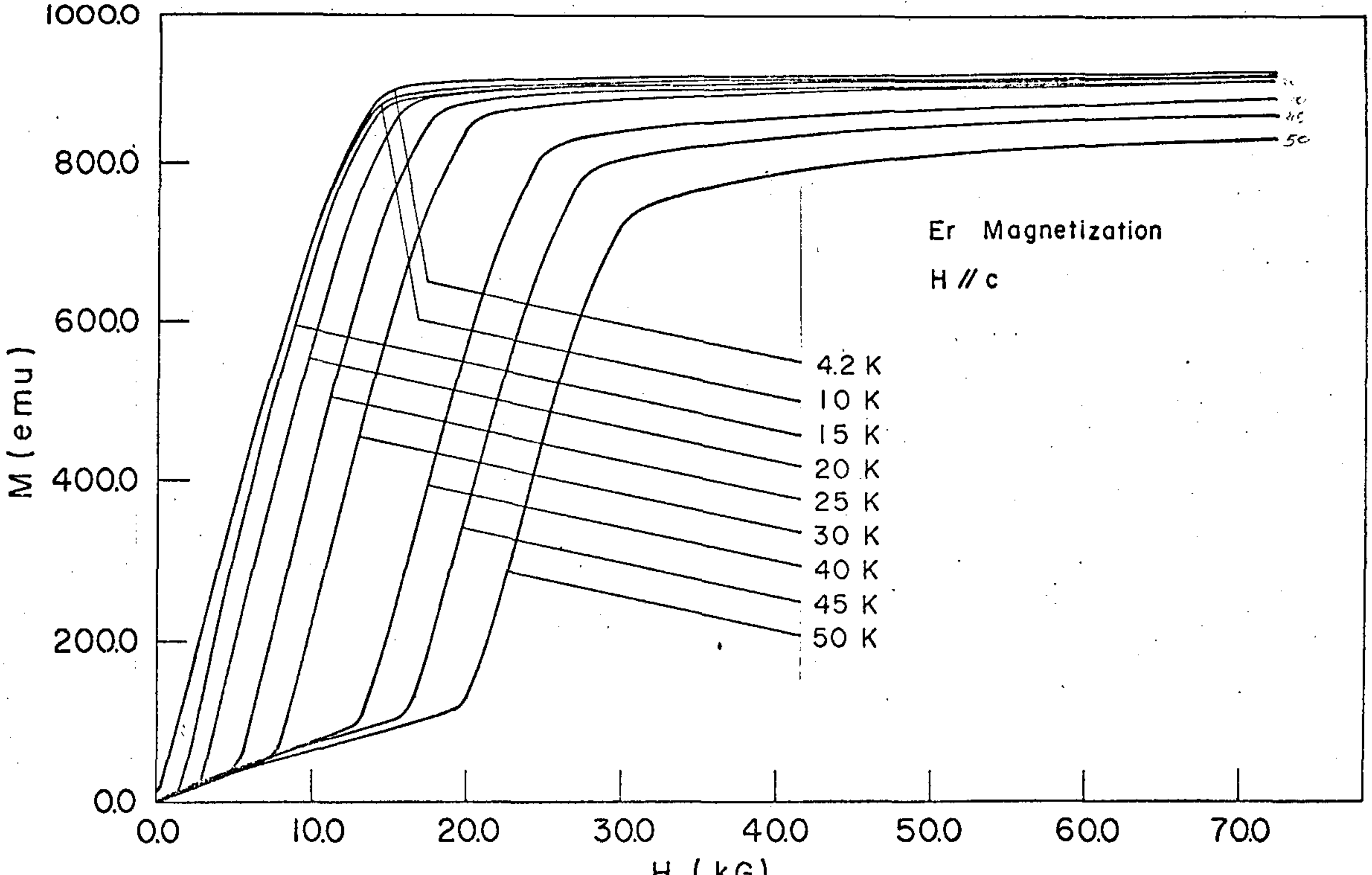

500.0
400.0
300.0
200.0
100.0
0.0
M (emu)
Er Magnetization
H // b
55 K
60 K
65 K
70 K
75 K
80 K
85 K
90 K
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
H (kG)

Fig. III - 6



1000.0
800.0
600.0
400.0
200.0
0.0
M (emu)
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
H (kG)
Er Magnetization
H // c
4.2 K
10 K
15 K
20 K
25 K
30 K
40 K
45 K
50 K

Fig. III - 7

semelhantes às curvas de magnetização de um ferromagneto comum, já obtido por Rhyne et al /24/, ao passo que entre 20 K e 50 K há o aparecimento de um campo crítico a partir do qual a magnetização sofre um aumento brusco. Tal transição corresponde à mudança do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético, e seus campos críticos foram estudados por Flippen /25/ e por Feron /14/ usando técnicas diferentes. Comportamento análogo é observado para a fase acima de 50 K, a de ordenamento senoidal da componente c, como mostrado na figura 8. A figura 9 mostra a comparação dos campos críticos medidos pelos autores citados e por nós em todo o intervalo de temperatura dessas 2 fases. A figura 8 engloba os dados de 85 K e 95 K correspondendo à fase paramagnética. A figura 10 reproduz as curvas correspondentes a 50 K, 55 K, e 65 K até 30kG a fim de evidenciar o que parece ser uma pequena anomalia na curva de magnetização.

3) Constante Elástica C_{11}

3.a. Campo aplicado ao longo do eixo a

Figura 11 mostra os dados da variação relativa da constante elástica C_{11} em função do campo magnético aplicado para diversas temperaturas. Para fazer esse tipo de gráfico tomamos como referência de constante elástica o valor a campo nulo (C_{11} (H=O)) ou, quando a atenuação ultrasônica era de ordem tal a impossibilitar a medida a campo zero, tomamos a referência como o valor para o menor campo que possibilitasse uma medida confiável. As curvas correspondentes a 10, 15 e 20 K são semelhantes entre si, mostrando uma mudança brusca de inclinação por volta de 20kG

A figura 12 mostra os dados para a região de domínios de quasi-anti-fase. A curva de 25 K tem um comportamento suave até um campo da ordem de 37kG, onde há uma diminuição brusca no seu valor. Para as demais curvas temos um comportamento diferente, aparecendo um pico invertido a campos baixos, seguido de um aumento relativamente grande da constante elástica. A partir daí há uma diminuição progressiva da constante elástica, havendo indícios de uma anomalia a campos altos, da ordem de 45kG.

A figura 13 mostra os dados para a fase senoidalmente ordenada e para duas temperaturas da fase paramagnética. Há a notar a diferença de comportamento quando nos aproximamos da tem

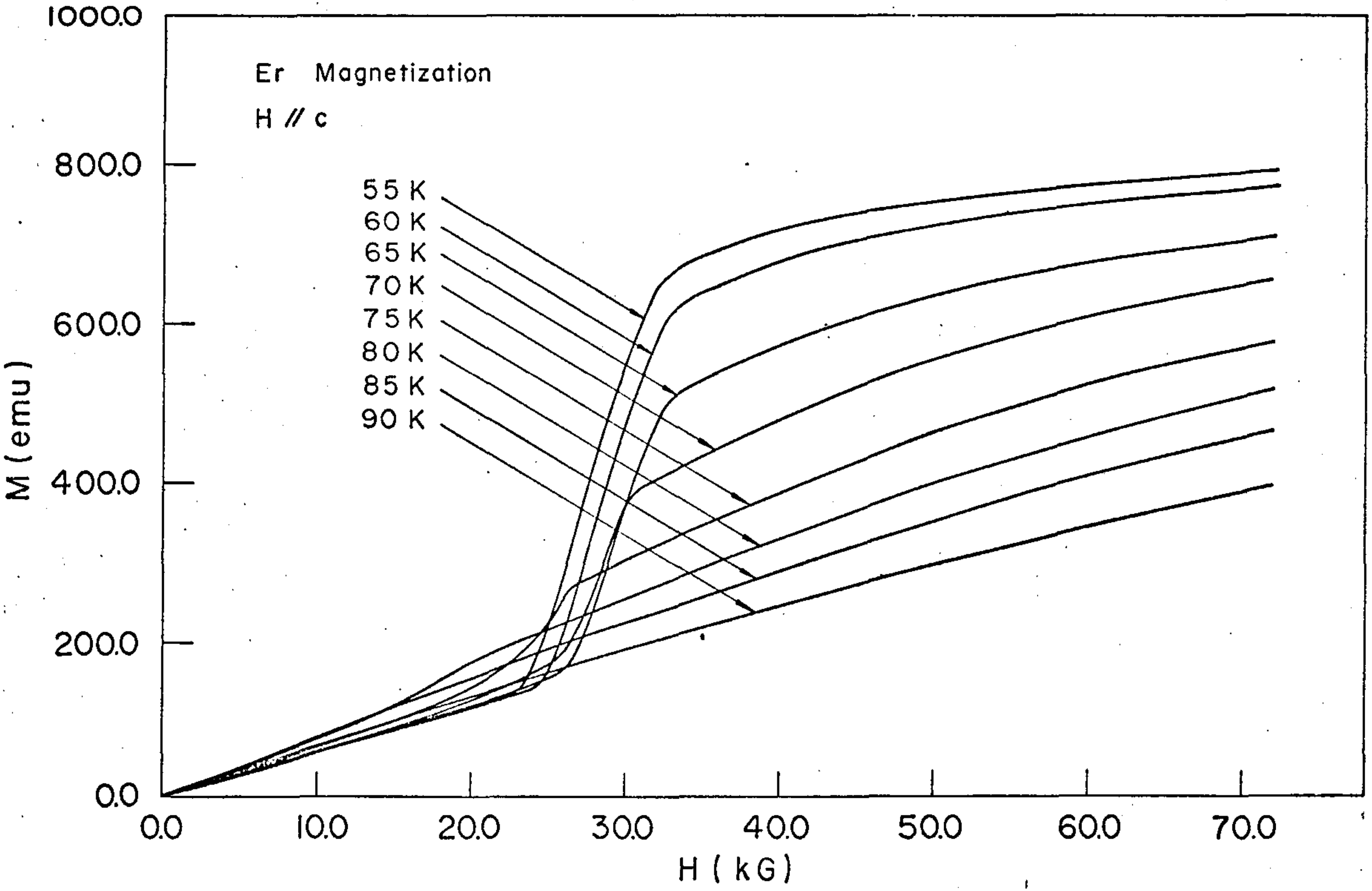

Er Magnetization
H // c
55 K
60 K
65 K
70 K
75 K
80 K
85 K
90 K
M (emu)
H (kG)
1000.0
800.0
600.0
400.0
200.0
0.0
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0

Fig. III - 8

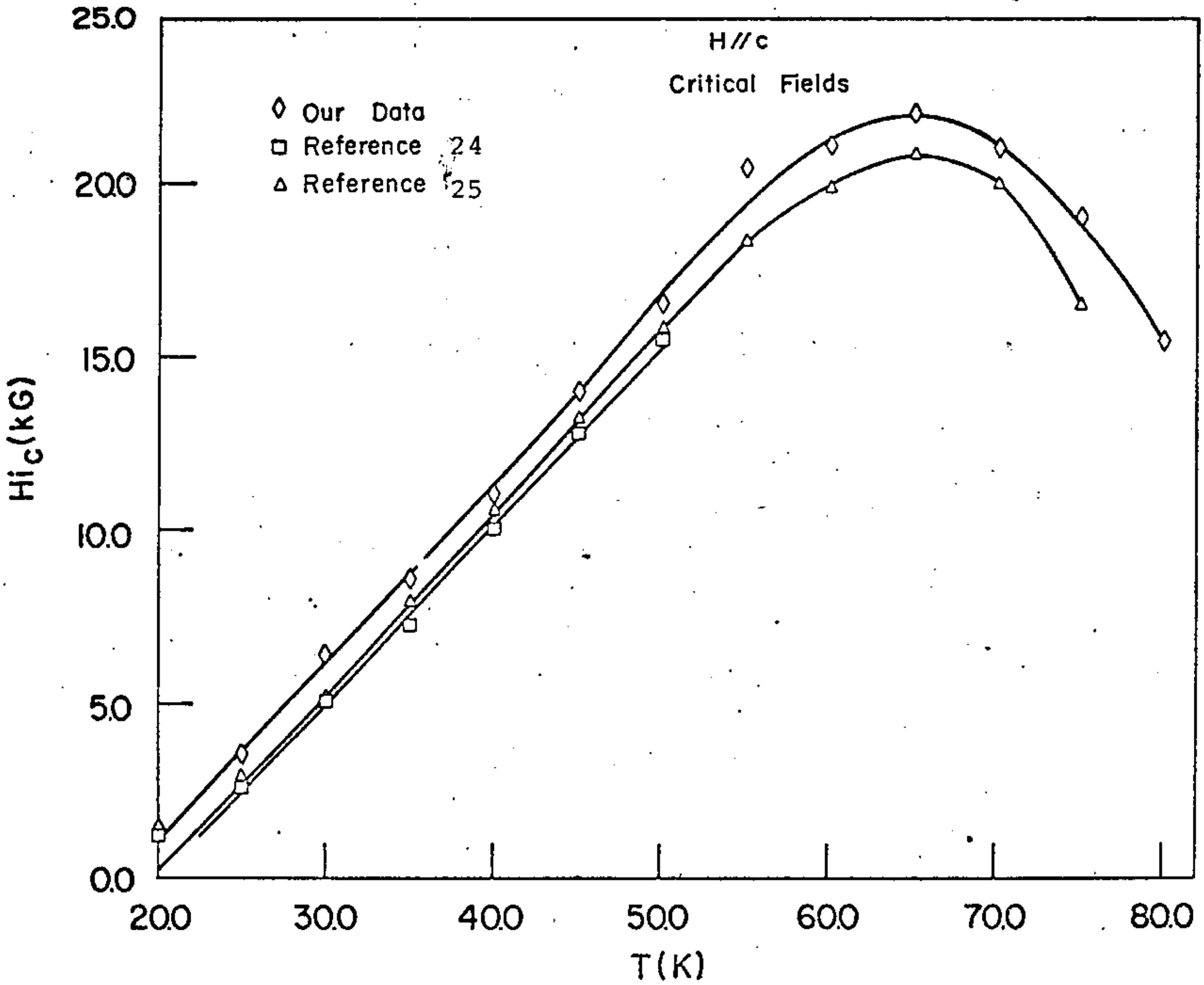

H//c
Critical Fields
Our Data
Reference 24
Reference 25
25.0
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
Hi_c(kG)
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
T(K)

Fig. III - 9

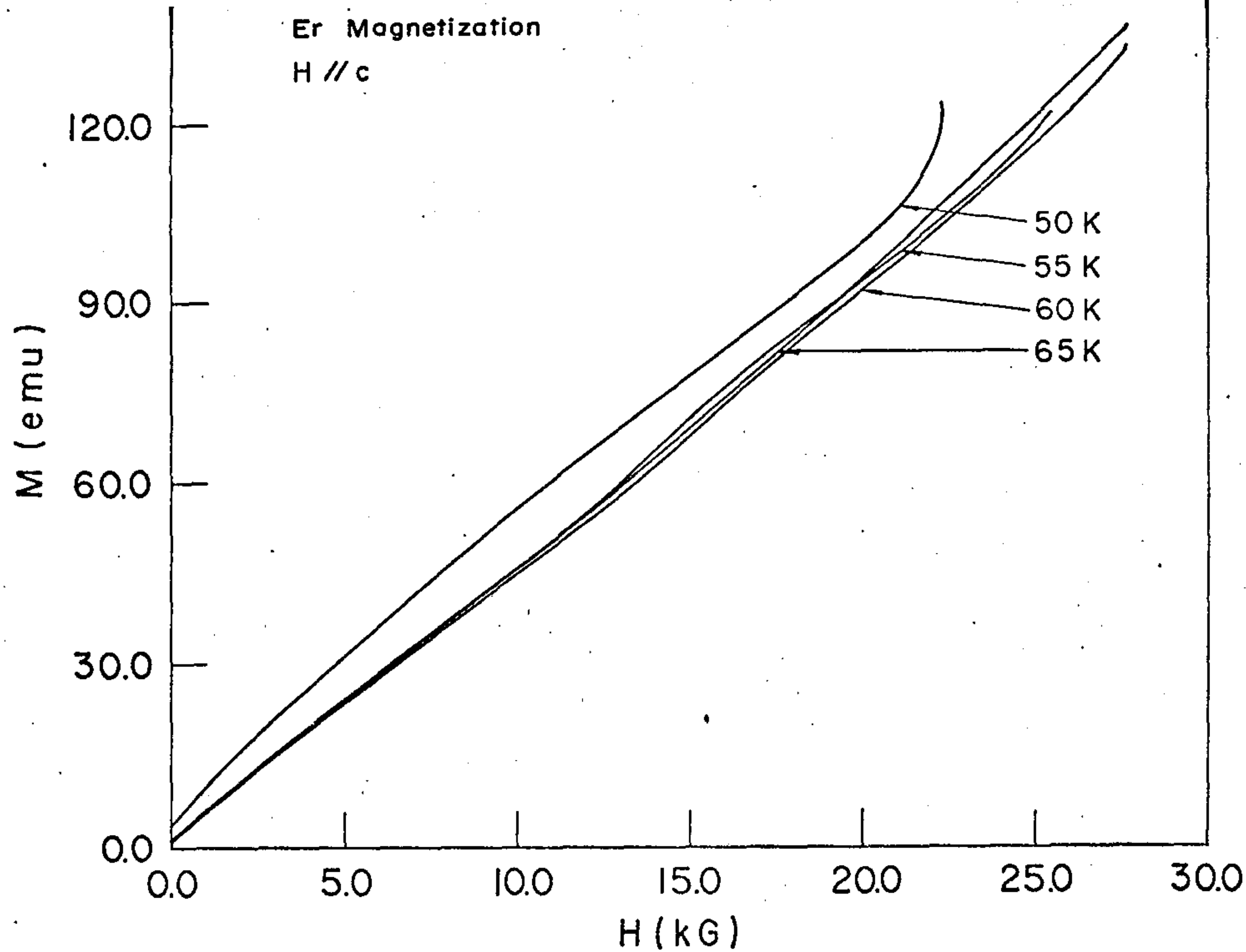

Er Magnetization
H // c
50 K
55 K
60 K
65 K
M (emu)
120.0
90.0
60.0
30.0
0.0
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
H (kG)

Fig. III - 10

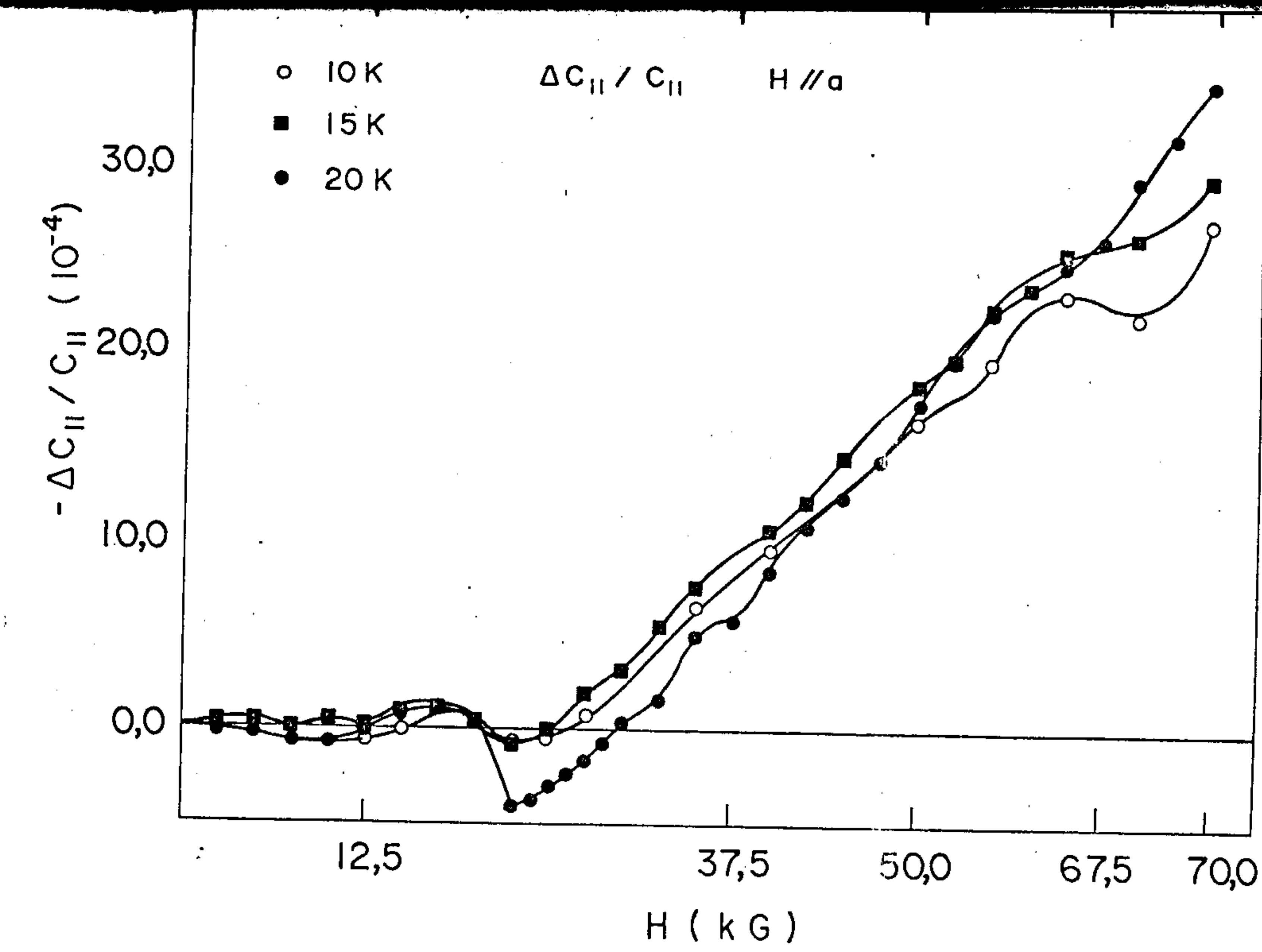

○ 10 K
■ 15 K
● 20 K
$\Delta C_{11} / C_{11}$ H // a
30,0
20,0
10,0
0,0
$-\Delta C_{11} / C_{11}$ (10^{-4})
12,5
37,5
50,0
67,5
70,0
H (kG)

Fig. III -11

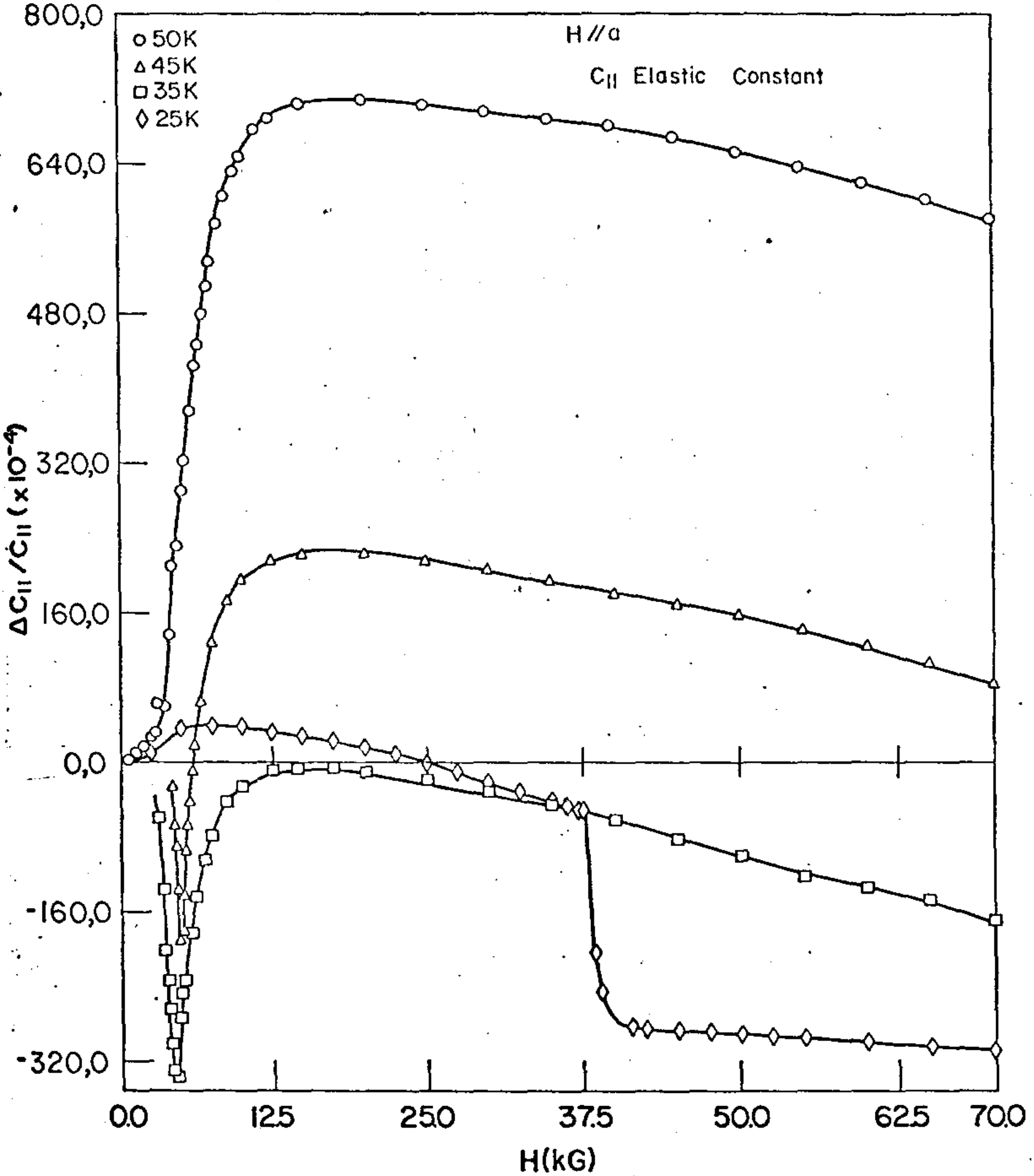
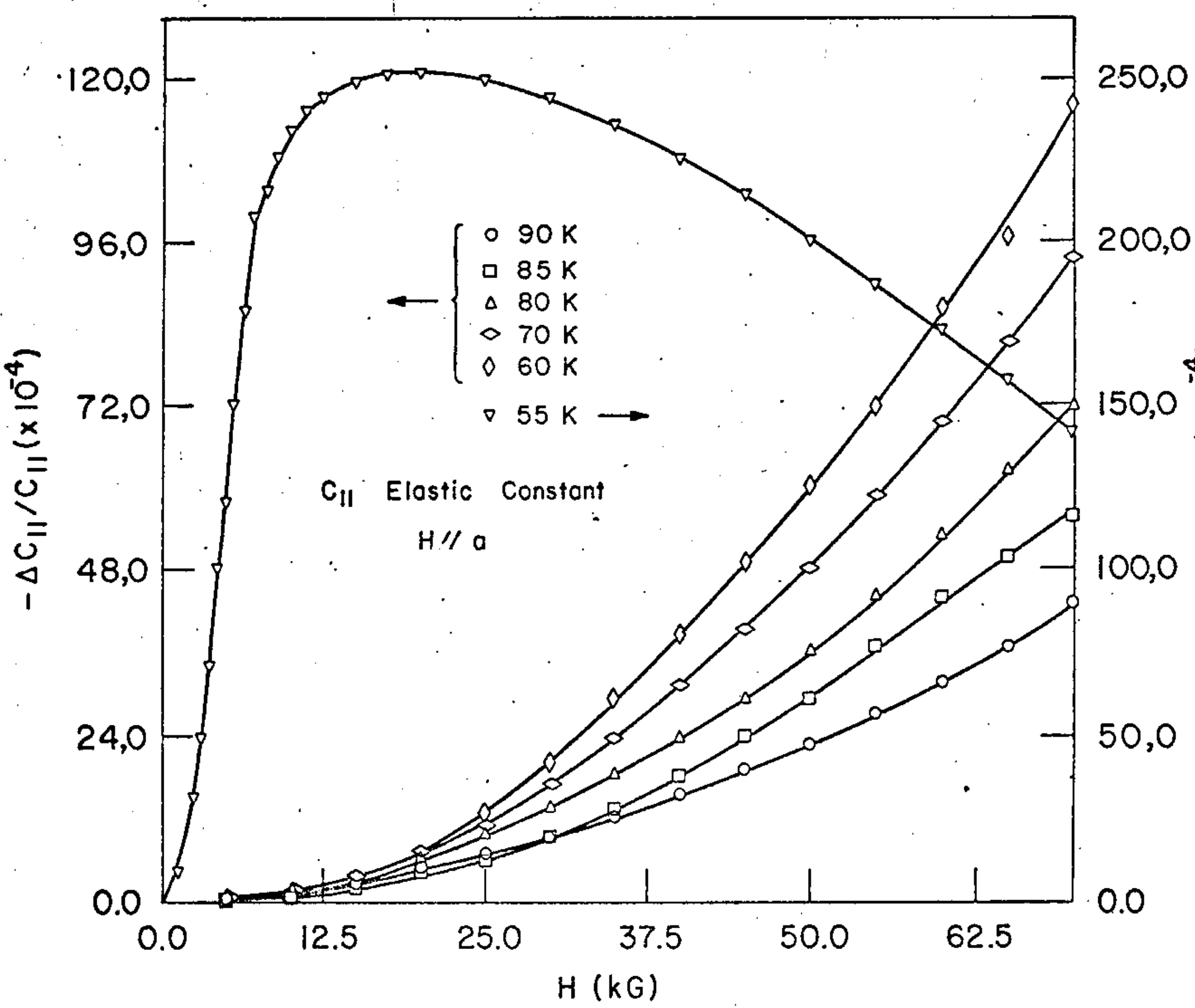

800,0
640,0
480,0
320,0
160,0
0,0
-160,0
-320,0
o 50K
Δ 45K
□ 35K
◊ 25K
H // a
C_{11} Elastic Constant
$\Delta C_{11}/C_{11}$ ($\times 10^{-4}$)
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
70.0
H(kG)

Fig. III - 12



120,0
96,0
72,0
48,0
24,0
0.0
250,0
200,0
150,0
100,0
50,0
0.0
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
H (kG)
$-\Delta C_{11}/C_{11} (\times 10^{-4})$
$\Delta C_{11}/C_{11} (\times 10^{-4})$
○ 90 K
□ 85 K
△ 80 K
◇ 70 K
◊ 60 K
▽ 55 K
C_{11} Elastic Constant
H // a

Fig. III - 13

peratura de mudança de fase senoidal para domínios de quasi-anti fase, ilustrado pela curva de 55 K, quando comparada com as curvas correspondentes às demais temperaturas (notar a diferença de escala entre as figs. 12 e 13).

Notar que na fase senoidal o comportamento de C_{11} é análogo ao da fase paramagnética.

3.b. Campo aplicado paralelo ao eixo b

A figura 14 mostra os dados para o campo aplicado ao longo do eixo b para 10 e 15 K. Notar que a variação da constante elástica a 10 K é muito pequena, ao passo qua a variação a 15K é substancialmente maior. A figura 15 mostra os dados da variação de C_{11} para a fase de domínios de quasi-anti-fase. Ao contrário do que acontece na fase ferromagnética cônica, (a 15 K), temos a indicação de 2 transições: uma, a campos baixos, correspondendo a um grande aumento de C_{11}, e outra a campos altos, correspondendo a um nóvo aumento brusco de C_{11}. Ambas as transições tem paralelo nos dados de magnetização ao longo do eixo b. (ver fig. 5).

A figura 16 mostra os dados de C_{11} para a fase de ordenamento senoidal e para a fase paramagnética a 90 K. Como no caso de campo aplicado ao longo do eixo a, a temperatura de 55 K corresponde a uma mudança de comportamento nas proximidades da temperatura de transição. Notar também que o comportamento do cristal para o campo aplicado em ambas as direções do plano basal é semelhante, não se levando em conta a discrepância dos valores numéricos das variações relativas de C_{11}. Para ambas as direções no plano o comportamento da constante elástica é quadrático com o campo aplicado.

3.c. Campo aplicado ao longo do eixo c

A figura 17 mostra os dados para as variações relativas de C_{11} para a fase de domínios de quasi-anti-fase. A característica mais marcante destes gráficos é o pico que aparece sobreposto à região de crescimento rápido de C_{11}, correspondendo à transformação de fase induzida pelo campo aplicado. Notamos que anomalias análogas ocorrem para os dados de magnetoestrição obtidos por Rhyne et al /26/. Na figura 18 comparamos os campos magnéticos em que ocorrem os picos nos dados de magnetoestrição daqueles autores e os campos em que ocorrem os picos medidos em C_{11} neste trabalho.

A figura 19 mostra os dados de C_{11} para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética. Notar que novamente a curva

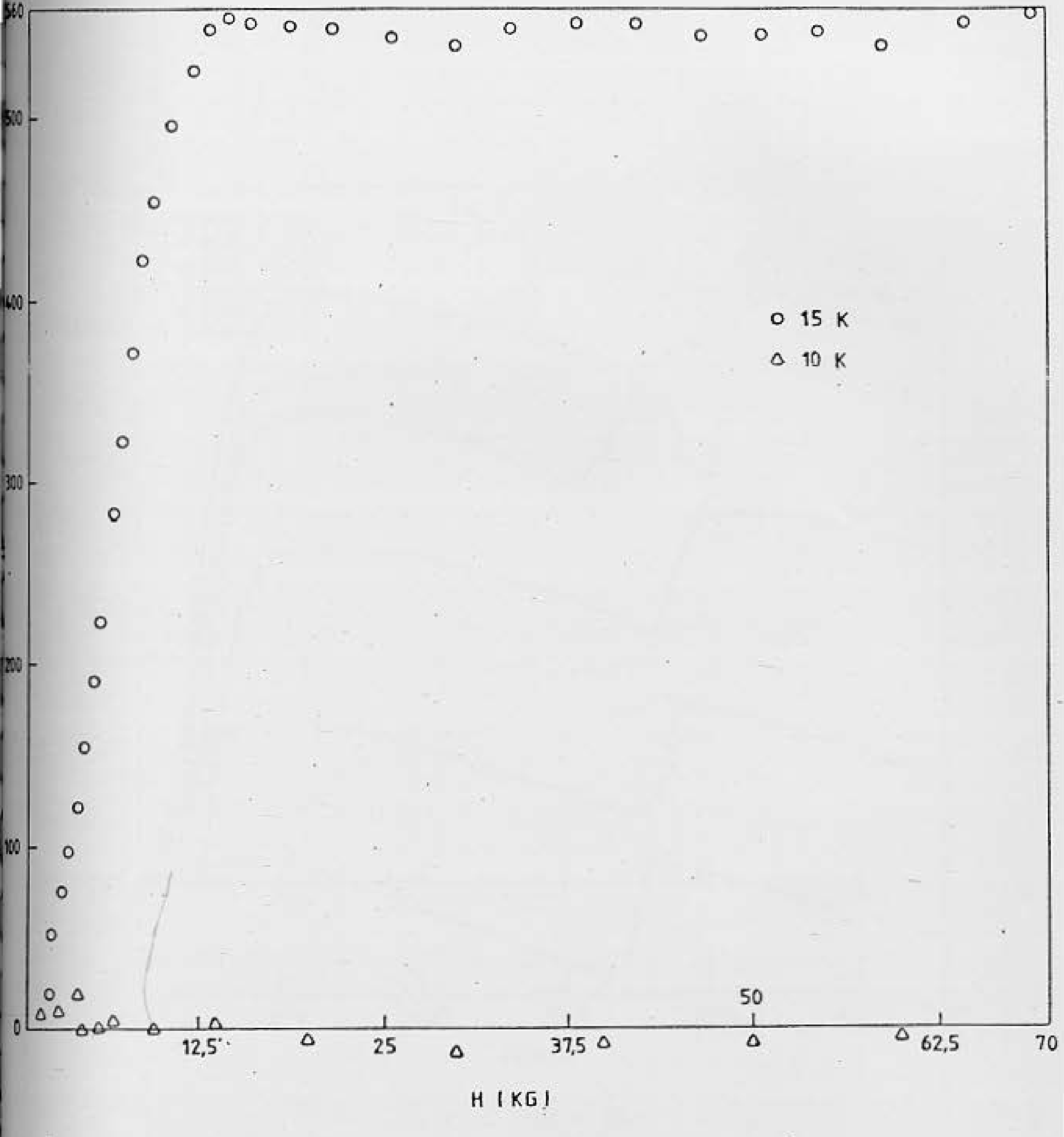


Fig.III-14 - $\frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}$ H // b

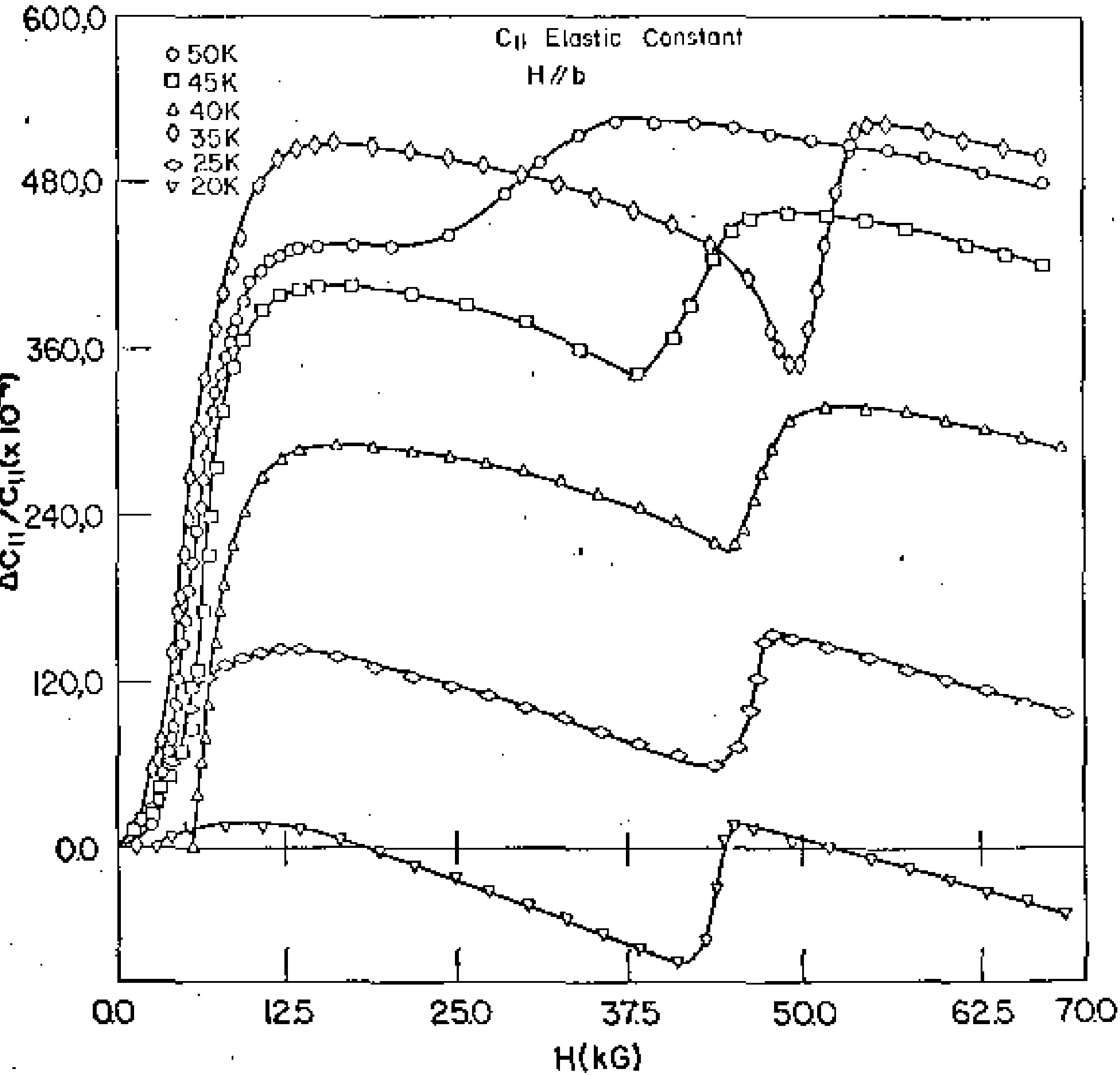
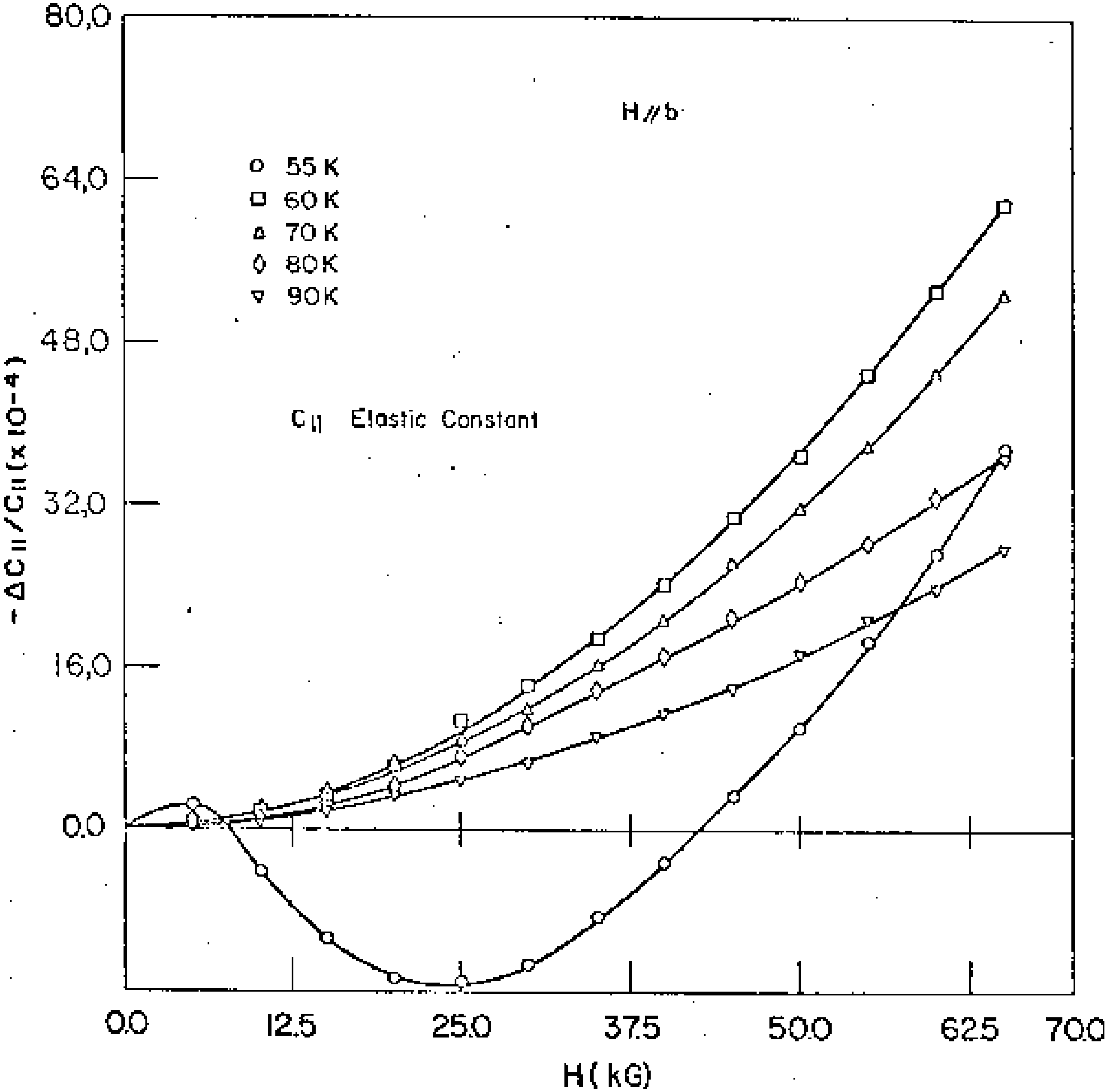
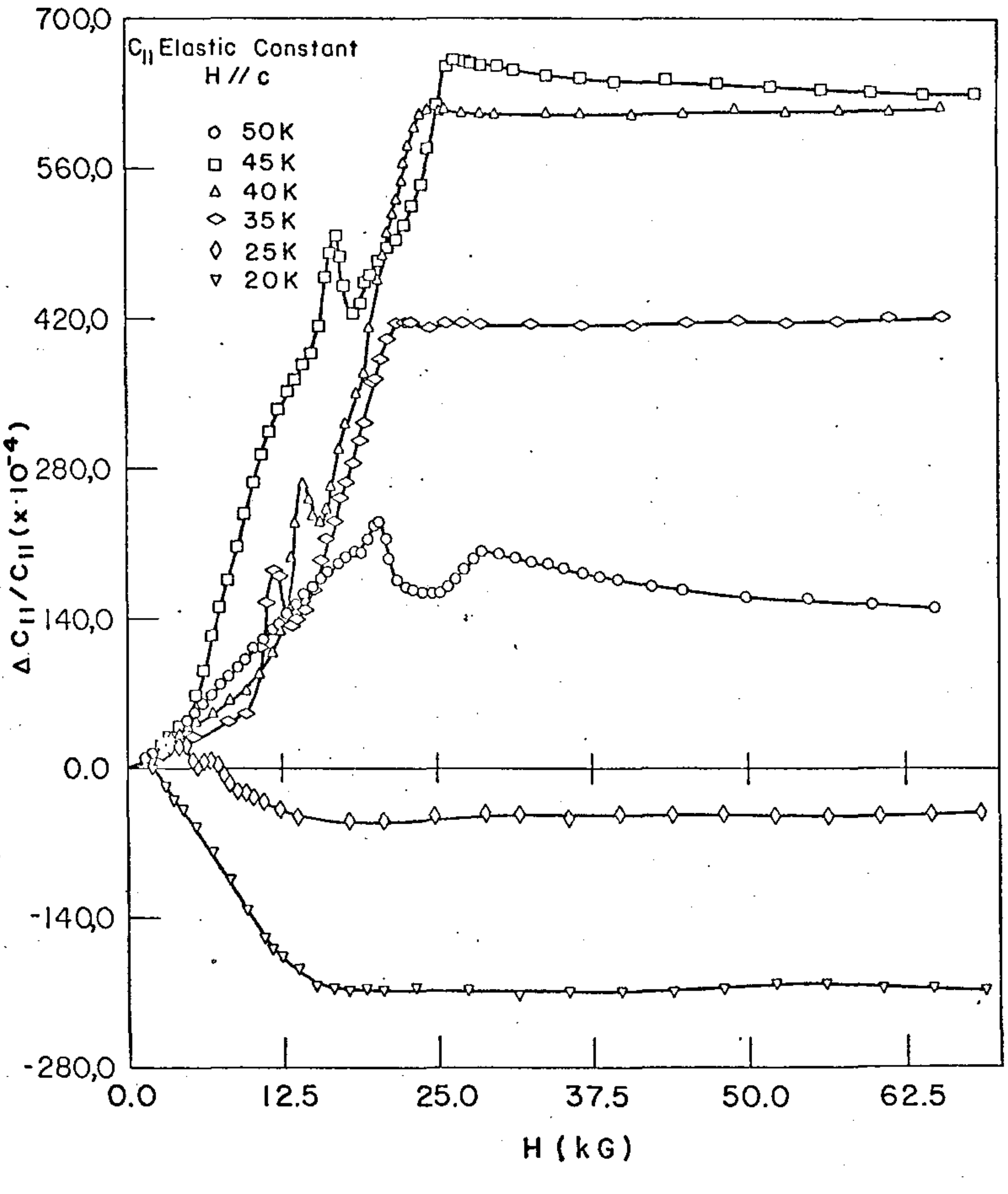

C11 Elastic Constant
H // b
50K
45K
40K
35K
25K
20K
600,0
480,0
360,0
240,0
120,0
0,0
ΔC11 / C11 (x 10^-4)
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
70.0
H(kG)

Fig. III - 15



80,0
64,0
48,0
32,0
16,0
0,0
-ΔC11/C11(x10-4)
H // b
o 55 K
□ 60 K
Δ 70 K
◊ 80 K
∇ 90 K
C11 Elastic Constant
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
70.0
H(kG)

Fig. III - 16



C_{11} Elastic Constant
H // c
50 K
45 K
40 K
35 K
25 K
20 K
700,0
560,0
420,0
280,0
140,0
0.0
-140,0
-280,0
$\Delta C_{11}/C_{11} (x \cdot 10^{-4})$
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
H (kG)

Fig. III - 17

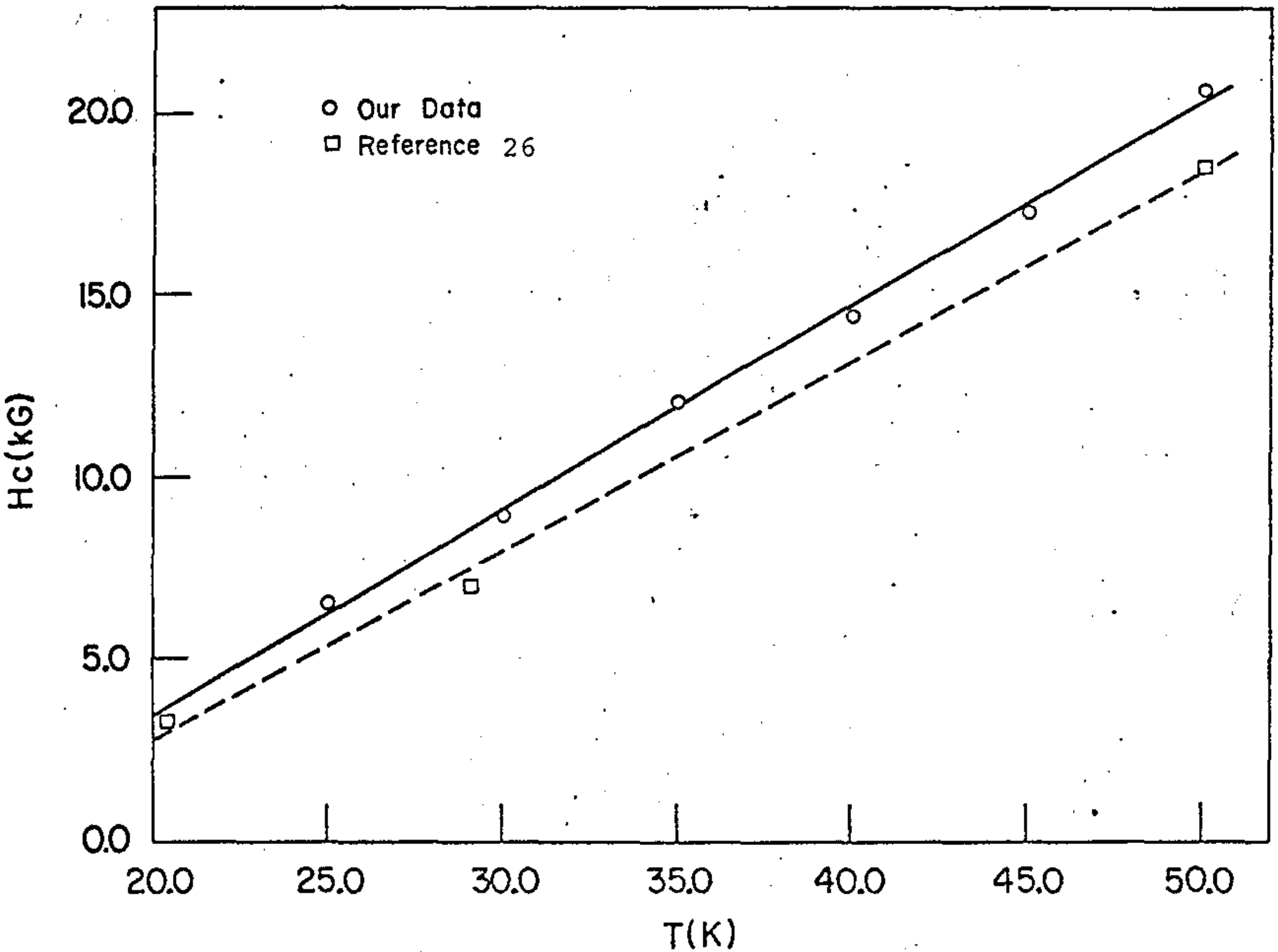

Our Data
Reference 26
Hc(kG)
T(K)
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
40.0
45.0
50.0

Fig. III -18

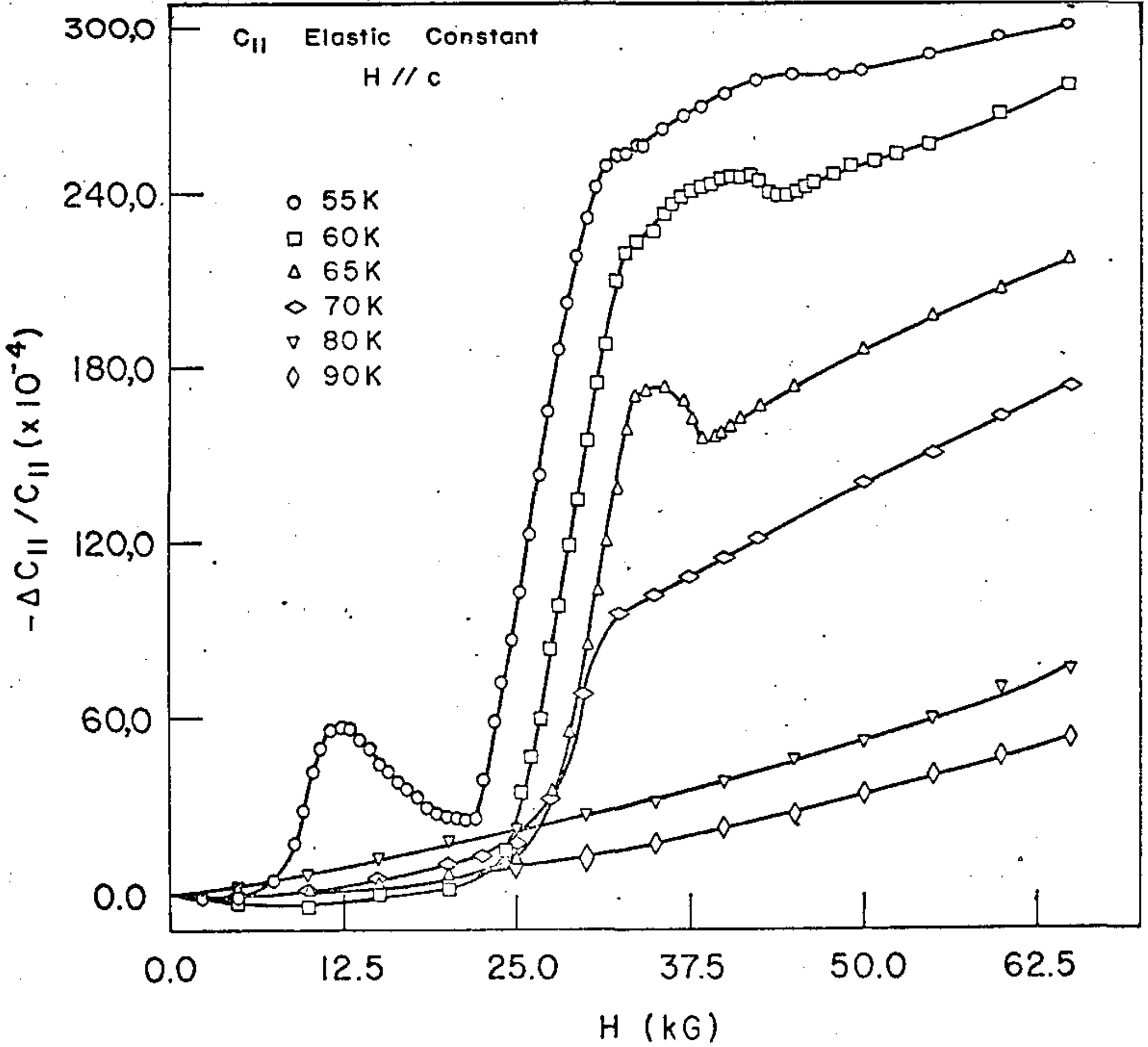

C_{11} Elastic Constant
H // c
55 K
60 K
65 K
70 K
80 K
90 K
300,0
240,0
180,0
120,0
60,0
0.0
$-\Delta C_{11}/C_{11}$ $(\times 10^{-4})$
0.0
12.5
25.0
37.5
50.0
62.5
H (kG)

Fig. III - 19

de 55 K apresenta um comportamento intermediário entre os comportamentos de C_{11} nas duas fases que terminam em 53 K. As anomalias que aparecem entre 55 e 65 K a campos altos são análogas às observadas nos dados de magnetoestrição de Rhyne et al /26/, tal como acontece na fase de domínios de quasi-anti-fase.

4. Constante Elástica C_{33}

4.a. Campo aplicado ao longo do eixo a

A figura 20 mostra os dados da variação relativa da constante elástica C_{33} para duas temperaturas da fase ferromagnética cônica. Os gráficos foram construídos seguindo a mesma norma que para a constante C_{11}. A característica marcante desses dados é o de apresentarem claramente 3 anomalias: uma a campos baixos, da ordem de 13kG, que se manifesta por uma mudança de inclinação na curva de C_{33}; outra, ocorrendo a campos intermediários, que corresponde a diminuição brusca de C_{33}, após o que há um intervalo de campo praticamente sem variação da constante; a campos altos, e seguindo esse patamar, ocorre um aumento de C_{33}, também brusco e seguido de um patamar até o campo máximo de medida. Cumpre notar que a primeira anomalia é difícil de ser identificada a 10 K. É de se notar também que as curvas de magnetização para essas temperaturas assinalam apenas duas anomalias , correspondendo a possíveis transições de ordenamento induzidas pelo campo aplicado, sendo que a primeira delas ocorre em campos menores que os observados aqui. Igualmente, a 1ª anomalia de C_{33} não tem paralelo nos dados de magnetização.

A figura 21 mostra os dados para 20, 25 e 30 K. O comportamento é diferente do gráfico anterior por não termos aumentos ou decréscimos bruscos da constante elástica, mas no entanto temos ainda uma anomalia, a campos altos, que ocorre em campos progressivamente mais altos à medida que a temperatura aumenta. Quando comparamos esses dados com os de magnetização às mesmas temperaturas, vemos que os dados de magnetização apresentam duas anomalias, sendo que somente a segunda tem um correspondente nos dados de C_{33}.

Figura 22 mostra os dados para as temperaturas de 35 a 50 K, onde observamos o mesmo comportamento que na faixa de temperaturas anterior, com a diferença de que agora, ao aumentar

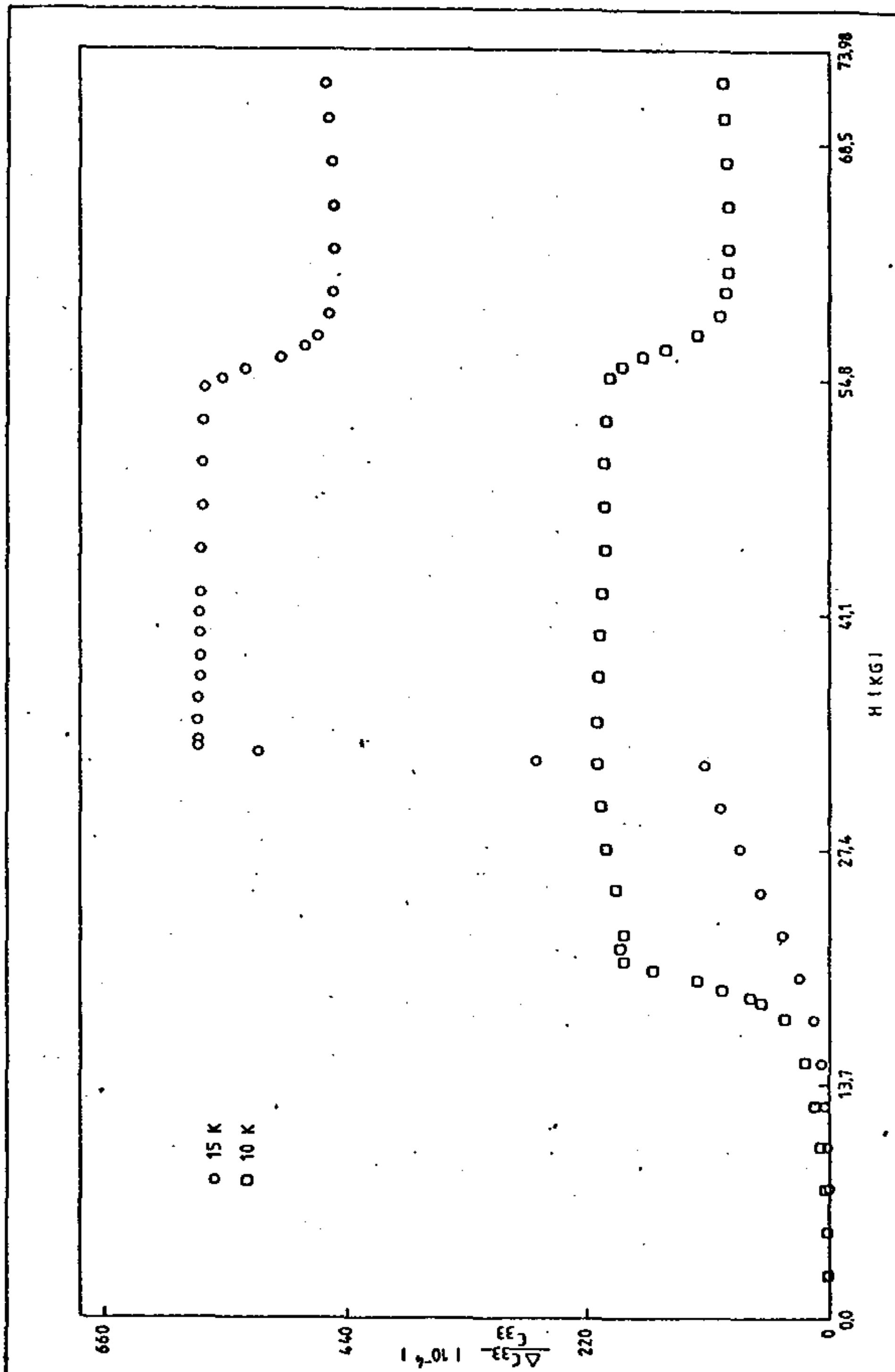


Fig. 20 - $\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}}$ H // a

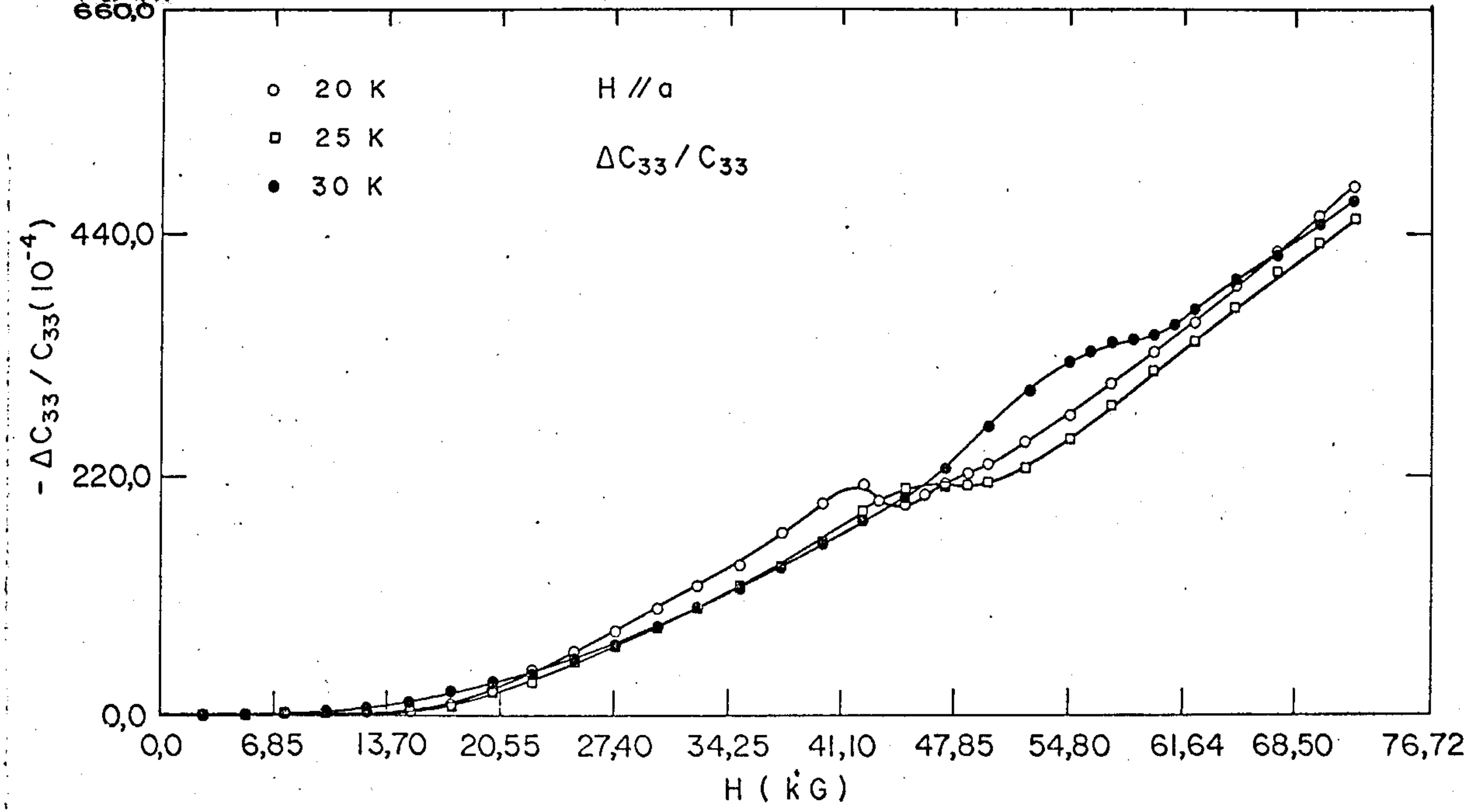
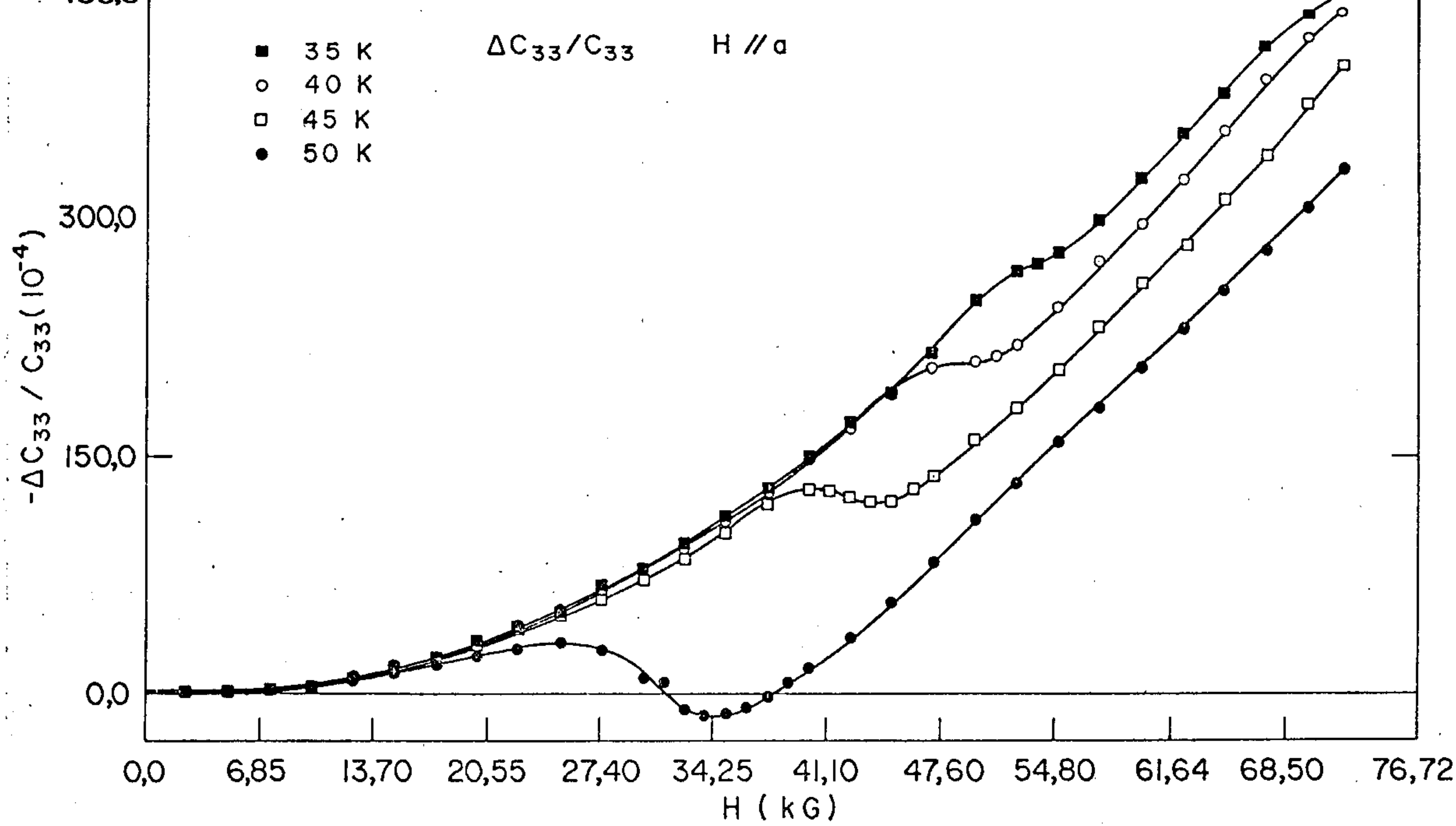

660,0
440,0
220,0
0,0
- ΔC33 / C33 (10^-4)
20 K
25 K
30 K
H // a
ΔC33 / C33
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,85
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 21



35 K
40 K
45 K
50 K
$\Delta C_{33}/C_{33}$ H // a
$-\Delta C_{33}/C_{33}(10^{-4})$
300,0
150,0
0,0
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

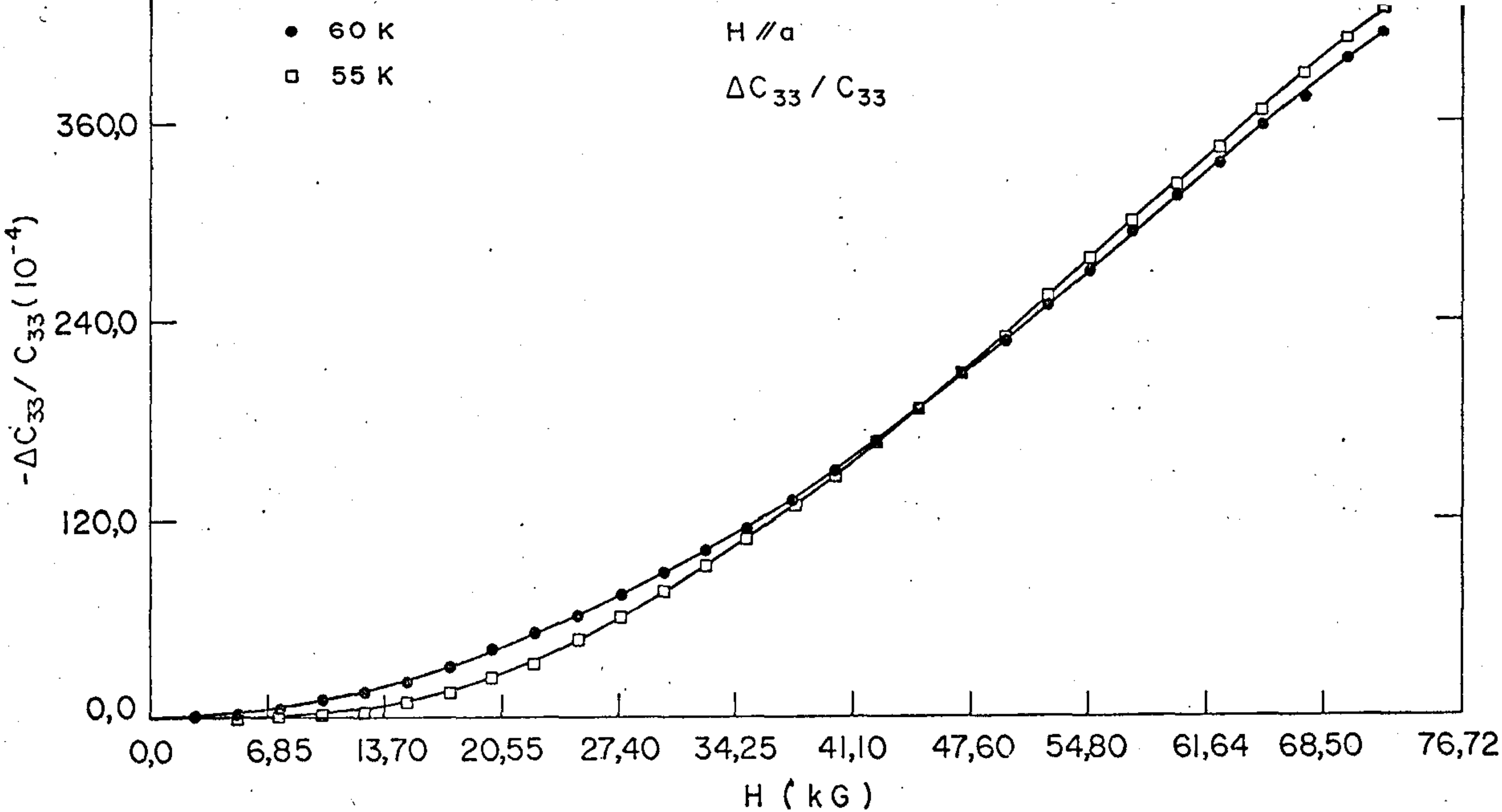
Fig. III - 22

mos a temperatura, o campo em que ocorre a anomalia diminui progressivamente. Quando comparamos esses dados com os de magnetização às mesmas temperaturas, notamos, tal como na faixa de temperatura anterior, que a primeira anomalia da magnetização não tem correspondente, e que a segunda tem, embora, para a magnetização, à medida que a temperatura aumenta, torna-se cada vez mais difícil distinguir essa segunda anomalia.

Figuras 23, 24 e 25 mostram os dados para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética. Notar que o comportamento nas duas fases é semelhante, com excessão das temperaturas 75 e 85 K, que apresentam uma anomalia a campos relativamente altos. Quando se comparam esses dados com os de magnetização, vemos que no geral eles são análogos, uma vez que para a fase de ordenamento senoidal a magnetização tem comportamento semelhante ao da fase paramagnética.

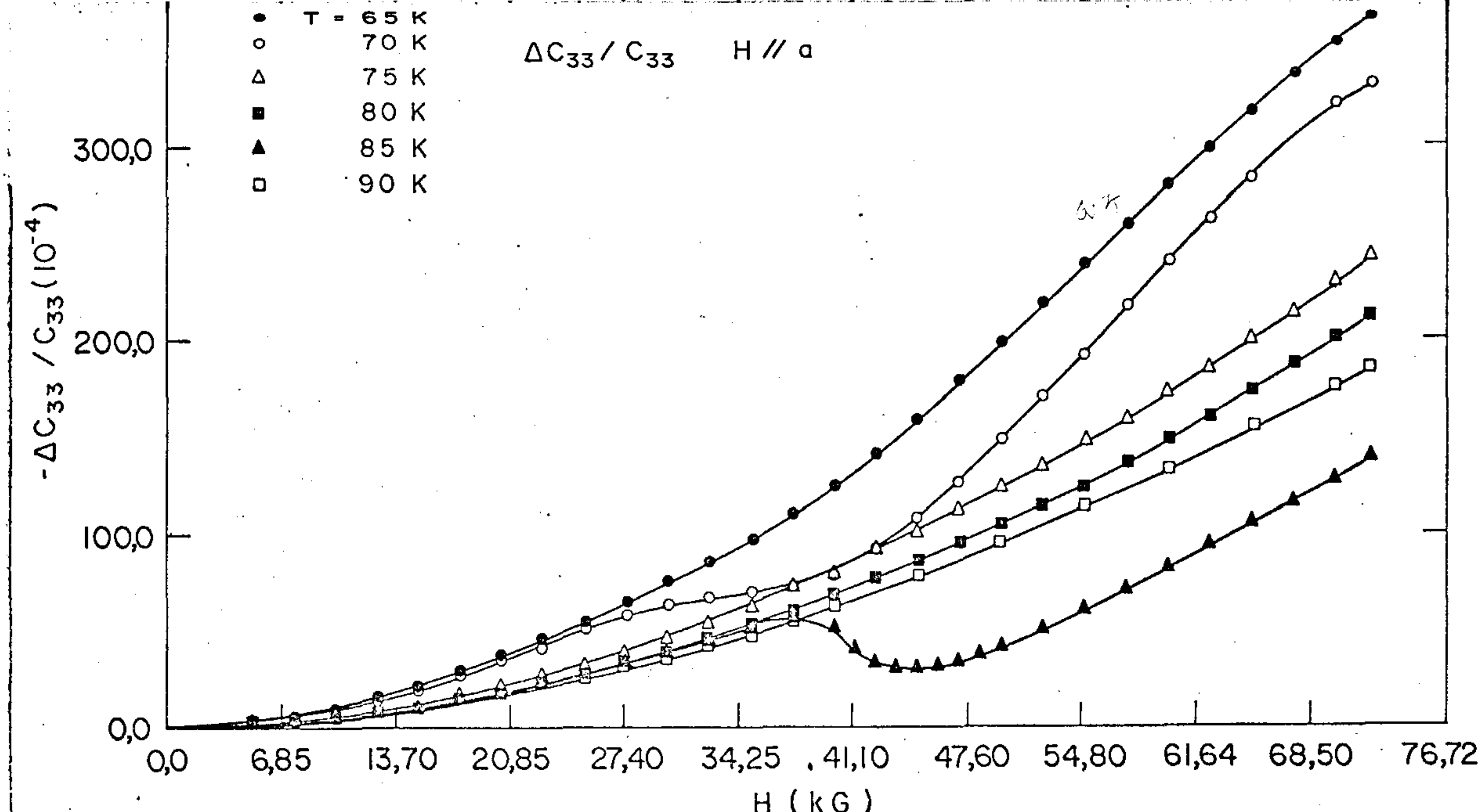
4.b. Campo aplicado ao longo do eixo b

A figura 26 mostra os dados de C_{33} para o campo magnético aplicado paralelo ao eixo b, desde 15 K até 30 K. A curva para 15 K é análoga à curva para o campo aplicado ao longo do eixo a, apresentando 3 anomalias: uma a campos baixos, da ordem de 13 Kg, correspondendo a uma mudança de inclinação; outra a campos intermediários, da ordem de 35 kG, correspondendo a uma diminuição brusca de C_{33}, como no caso do campo aplicado ao longo do eixo a. Essa segunda anomalia é seguida por um intervalo de campo em que C_{33} diminui linearmente, ao passo que, para o campo aplicado ao longo do eixo a, essa anomalia é seguida por um patamar. Esse trecho linear é seguido por um aumento brusco de C_{33}, que a partir dai varia muito pouco com o campo magnético. Quando comparamos com os dados de magnetização para o campo aplicado ao longo do eixo b, verificamos que as duas primeiras anomalias ocorrem em campos compatíveis com os campos em que ocorrem as duas anomalias da magnetização, ao passo que a terceira não tem correspondente. Os dados para 20, 25 e 30 K apresentam duas anomalias, sendo a de campos baixos semelhante à curva de 15 K, correspondendo a uma mudança de inclinação da variação de C_{33}. A segunda anomalia ocorre em campos relativamente altos, mais ou menos independente da temperatura. Estas duas anomalias tem seus correspondentes em anomalias dos dados de magnetização para as mesmas temperaturas e orientação de cam



60 K
55 K
H // a
ΔC33 / C33
360,0
240,0
120,0
0,0
-ΔC33 / C33 (10^-4)
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 23



T = 65 K
70 K
75 K
80 K
85 K
90 K
ΔC33 / C33 H // a
300,0
200,0
100,0
0,0
-ΔC33 / C33 (10⁻⁴)
0,0
6,85
13,70
20,85
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 24

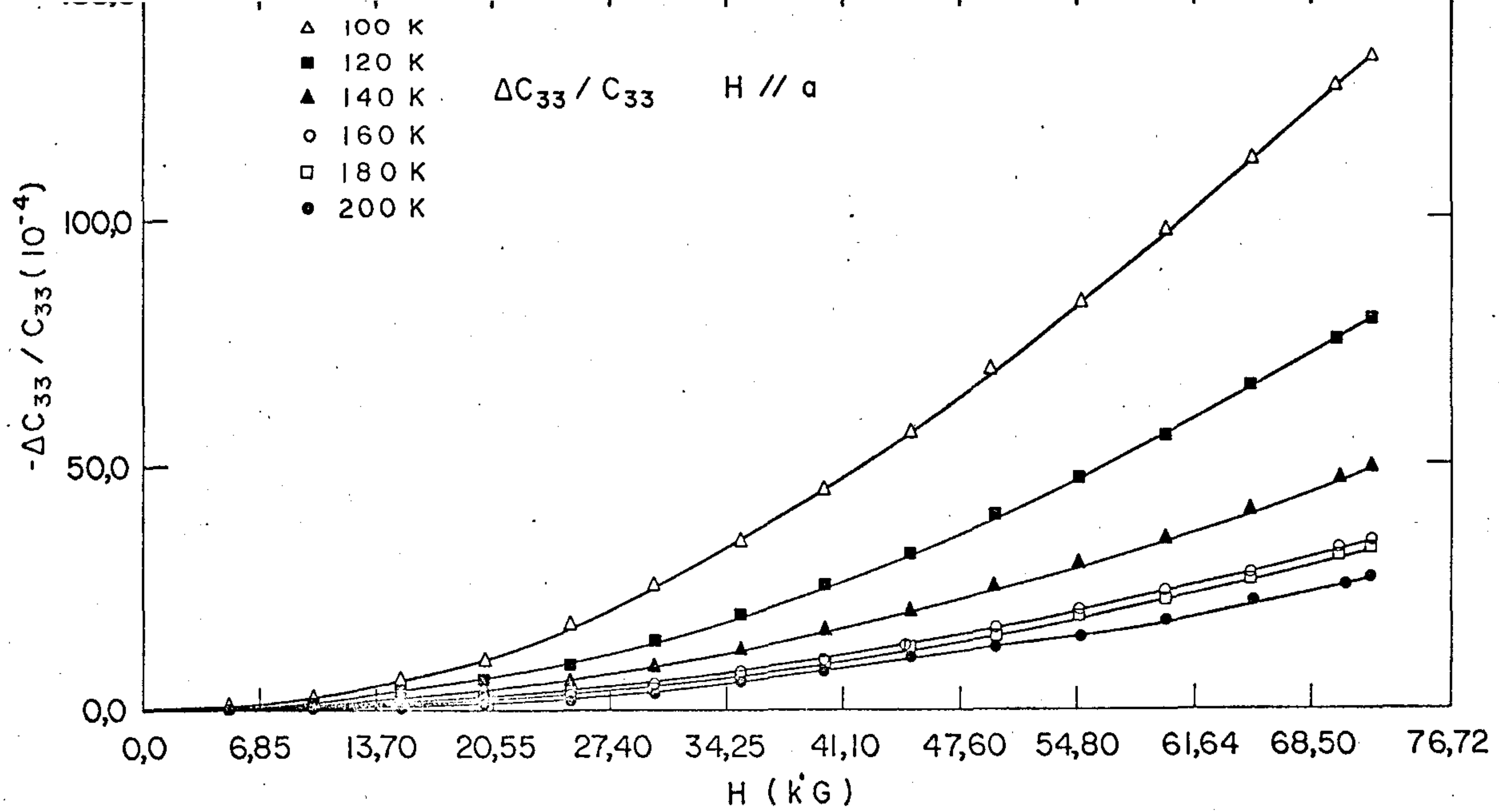

△ 100 K
■ 120 K
▲ 140 K
○ 160 K
□ 180 K
● 200 K
ΔC33 / C33 H // a
-ΔC33 / C33 (10^-4)
100,0
50,0
0,0
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 25

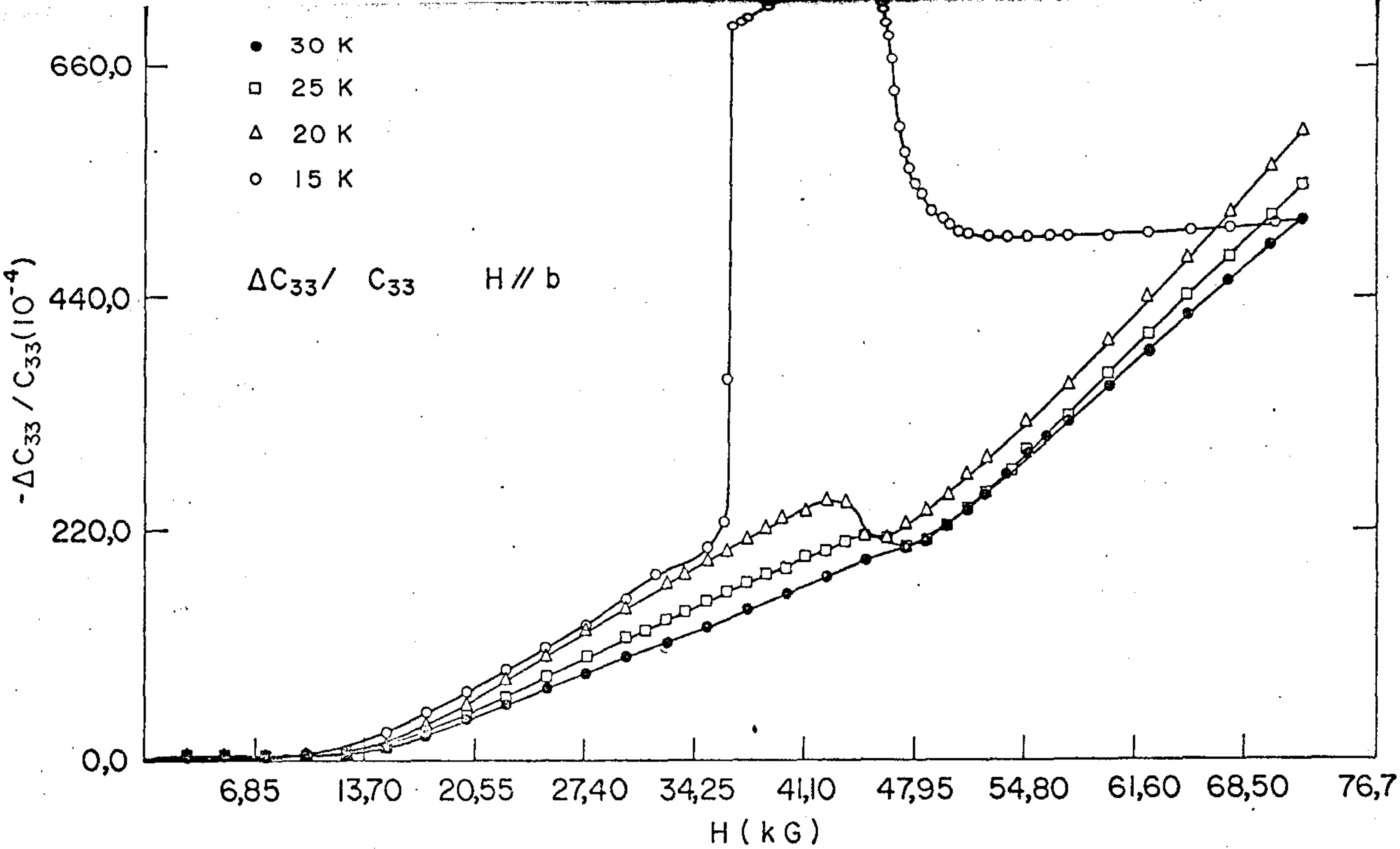

● 30 K
□ 25 K
△ 20 K
○ 15 K
ΔC33/ C33 H // b
-ΔC33 / C33 (10^-4)
660,0
440,0
220,0
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,95
54,80
61,60
68,50
76,71
H (kG)

Fig. III - 26

po.

A figura 27 mostra os dados de C_{33} de 35K até 50K. O comportamento aqui é análogo ao do campo aplicado na direção a: temos uma única transição que ocorre a campos progressivamente menores à medida que a temperatura aumenta. Essa anomalia tem seu correspondente na segunda anomalia dos dados de magnetização.

As figuras 28, 29 e 30 mostram os dados de C_{33} nas fases senoidal e paramagnética. Os comportamentos nessas duas fases são muito semelhantes, com excessão dos dados para 85 K, que tal como no caso de campo na direção a, tem um comportamento anômalo, talvez devido à proximidade da transição de fase.

4.c. Campo aplicado ao longo do eixo c

Figura 31 mostra os dados de C_{33} para campo aplicado ao longo do eixo c para as temperaturas de 10 e 15 K. É de se notar que para as duas temperaturas C_{33} permanece praticamente constante até um campo da ordem de 40 KG, diminuindo acentuadamente com o aumento de campo, embora nessa região de campo, a essas temperaturas , a magnetização esteja praticamente saturada. (notar a semelhança entre essa figura e a fig. 11).

As figuras 32 e 33 mostram os dados de C_{33} para a fase de domínios de quasi-anti-fase. Vemos que o comportamento da constante elástica é semelhante em todas as temperaturas, apresentando picos sobrepostos à região de rápida diminuição de C_{33}. Essa região de campo corresponde à transição observada nos dados de magnetização para essa fase. Para as temperaturas de 45 e 50K observamos a campos altos um pico achatado. Esse pico é observado na fase seguinte, a senoidal, a partir de 60 K , sendo a sua ocorrência se dando a campos progressivamente mais altos à medida que abaixamos a temperatura. Não há contrapartida dessa anomalia nos dados de magnetização.

As figuras 34 a 37 mostram os dados de C_{33} para as fases senoidal e paramagnética. Notamos novamente que a curva para 85 K apresenta uma anomalia, tal como nos casos das demais orientações de campo.

Quando comparamos o comportamento de C_{11} e C_{33} para as diversas orientações de campo, sobressai o fato de que nas fases paramagnéticas e senoidal a aplicação do campo provoca uma diminuição de C_{11} (excessão feita a 55K, H ao longo de a). O comportamento de C_{33} nestas fases com o campo é análogo. Na fase de domínios de quasi-anti-fase, porém, a aplicação do campo faz C_{11} au

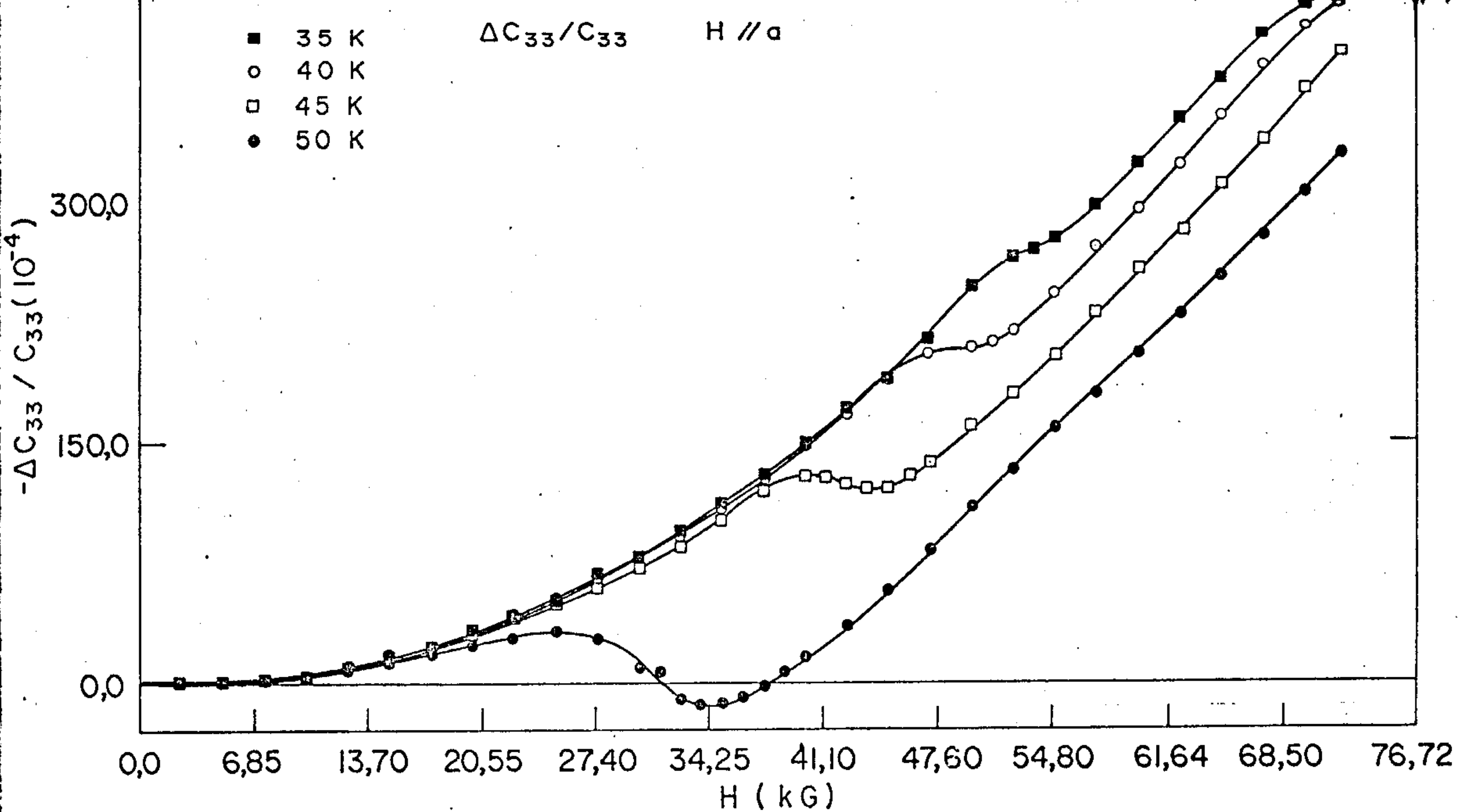
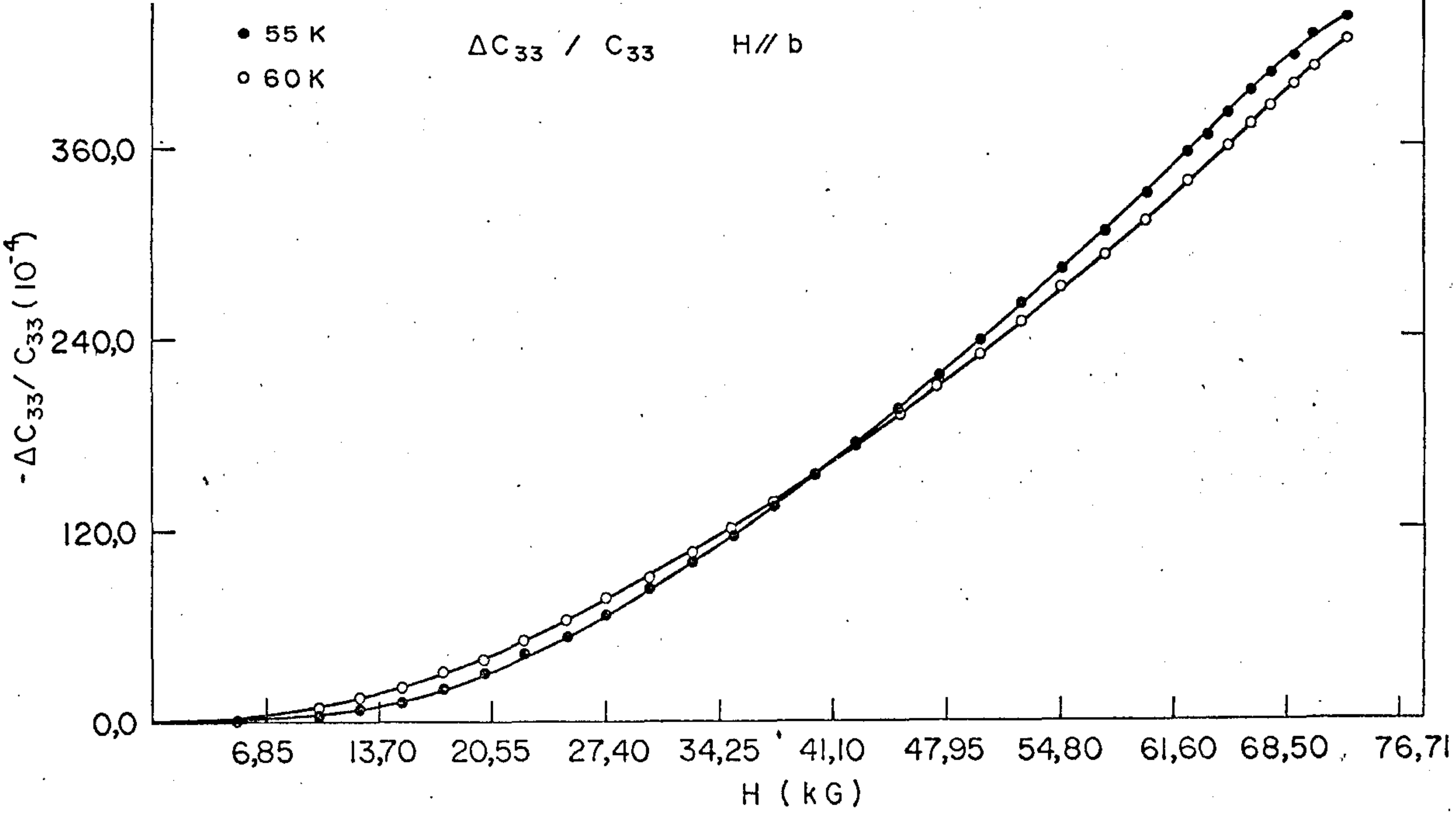

35 K
40 K
45 K
50 K
ΔC33/C33
H // a
-ΔC33 / C33 (10-4)
300,0
150,0
0,0
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 27



55 K
60 K
ΔC33 / C33 H// b
- ΔC33 / C33 (10^-4)
360,0
240,0
120,0
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,95
54,80
61,60
68,50
76,71
H (kG)

Fig. III - 28

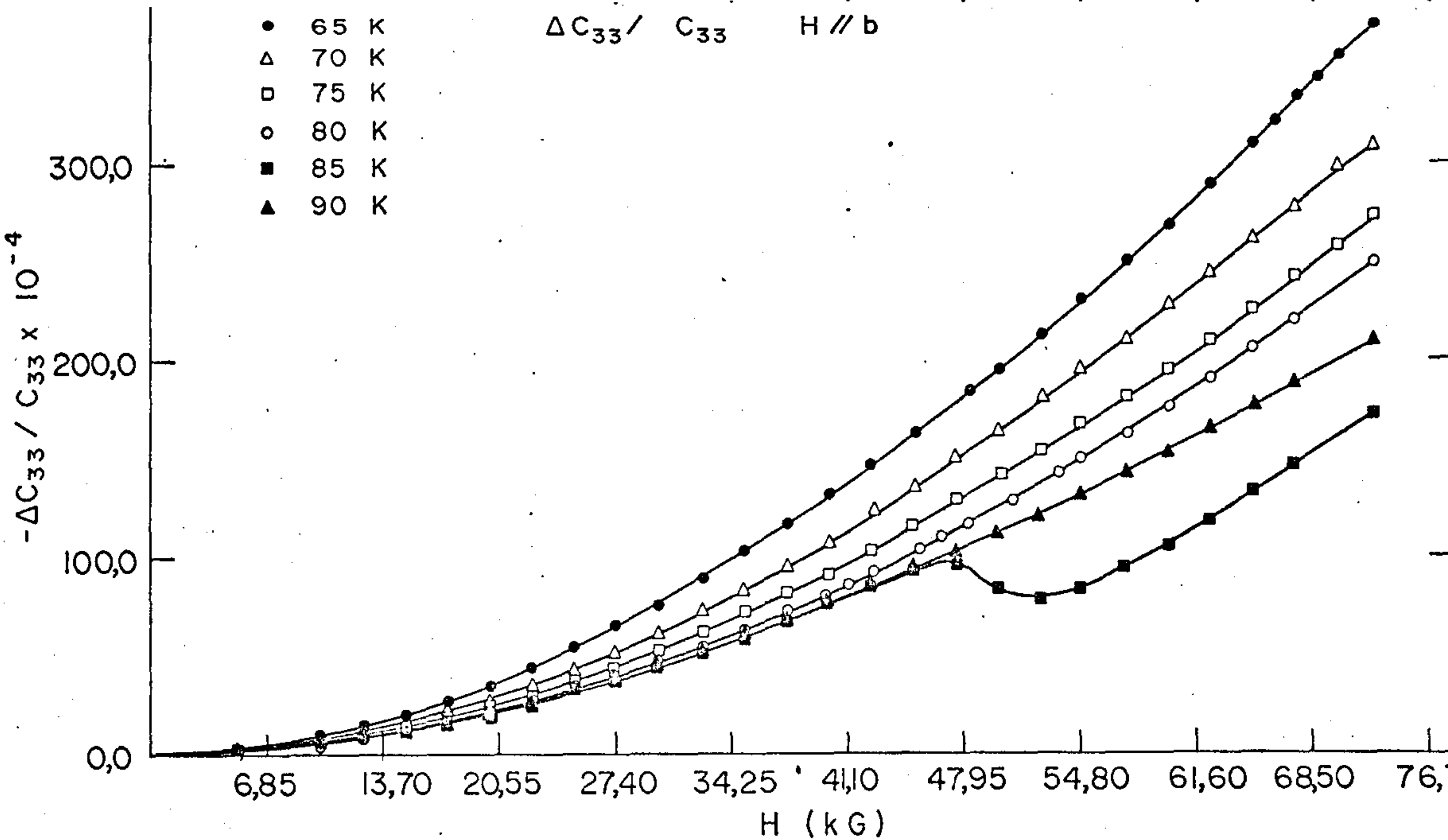

65 K
70 K
75 K
80 K
85 K
90 K
ΔC33/ C33 H // b
300,0
200,0
100,0
0,0
-ΔC33 / C33 x 10-4
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,95
54,80
61,60
68,50
76,71
H (kG)

Fig. III - 29

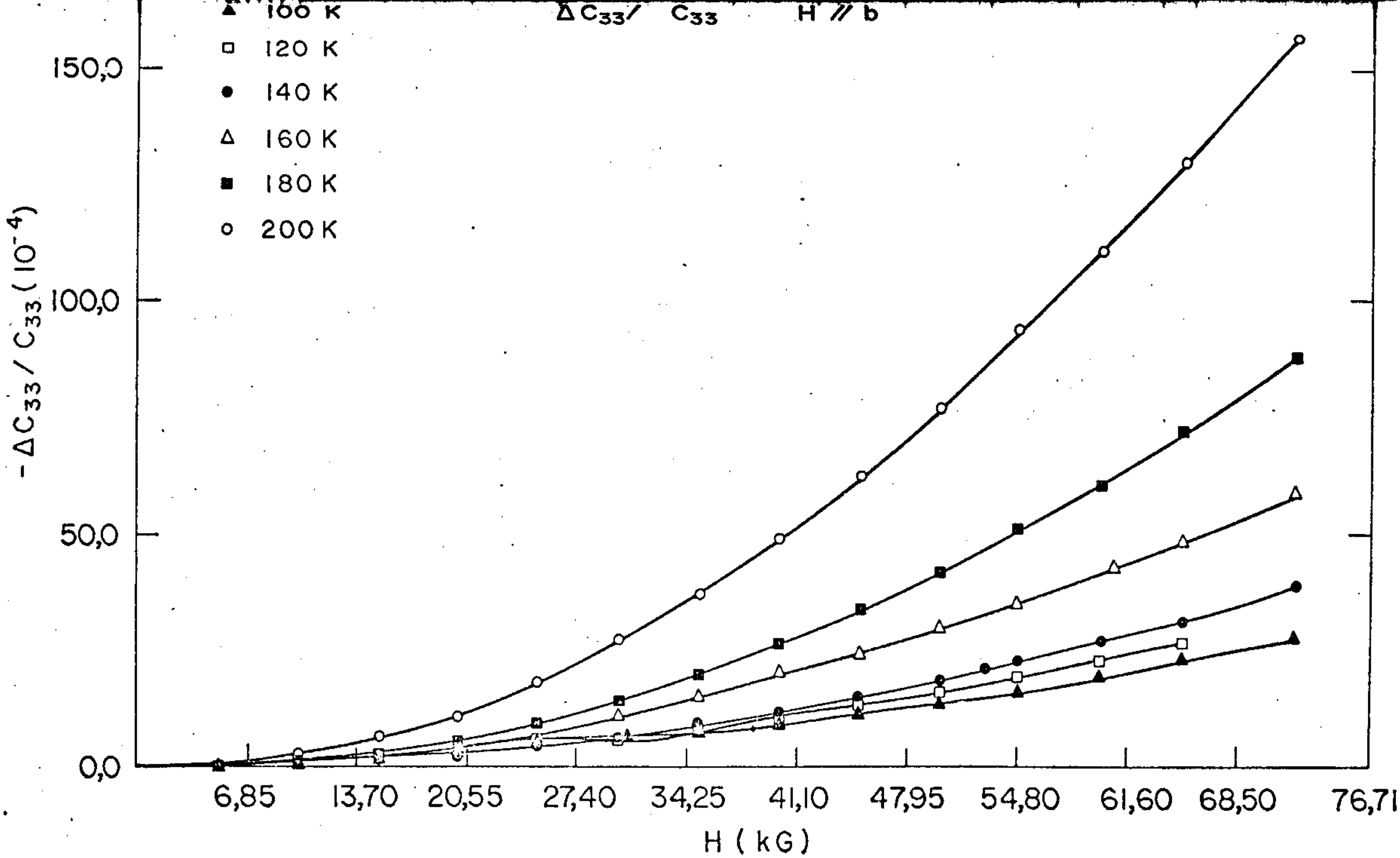
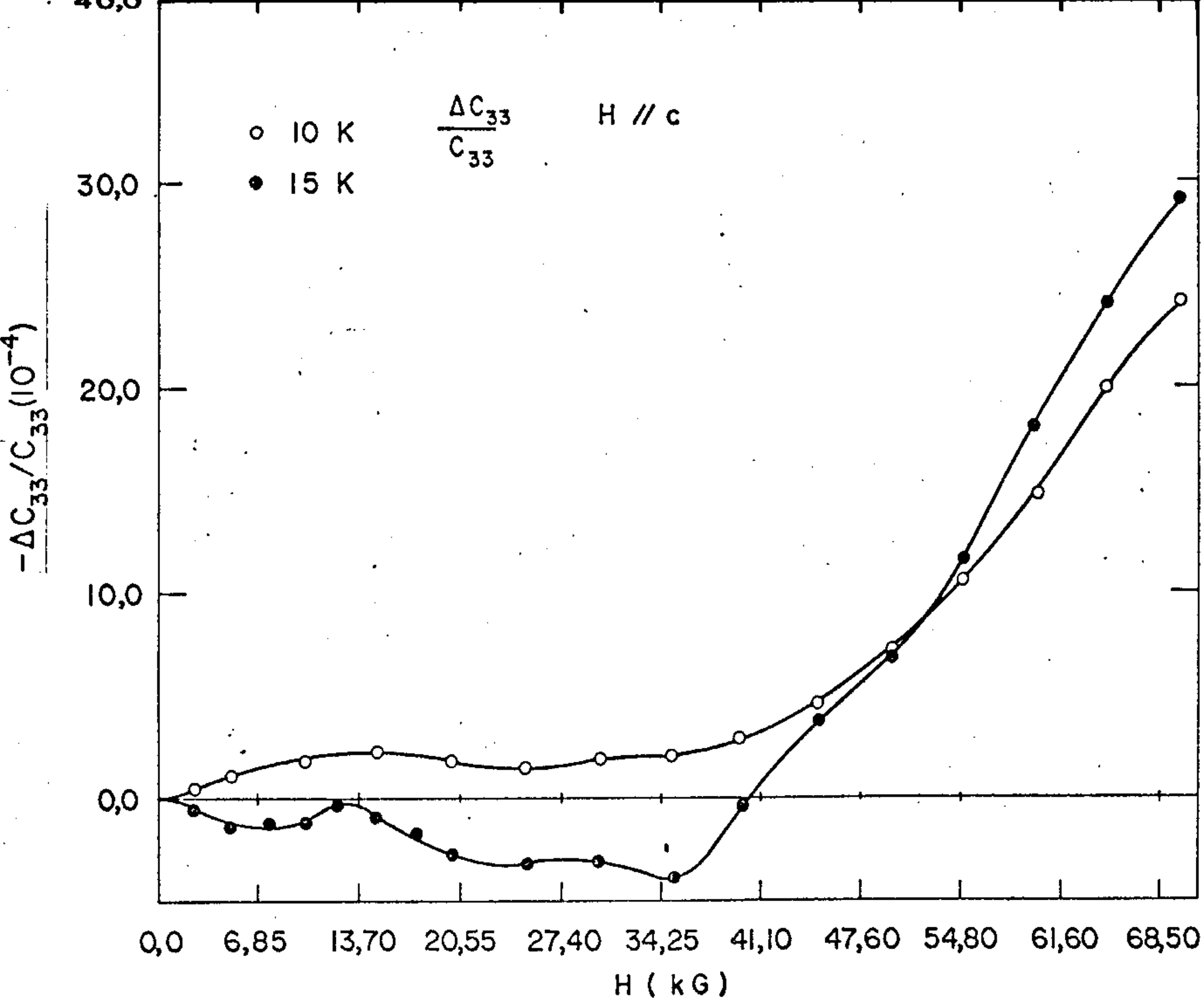

▲ 100 K
□ 120 K
● 140 K
△ 160 K
■ 180 K
○ 200 K
$\Delta C_{33} / C_{33}$ H // b
150,0
100,0
50,0
0,0
$-\Delta C_{33} / C_{33} (10^{-4})$
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,95
54,80
61,60
68,50
76,71
H (kG)

Fig. III - 30



○ 10 K
● 15 K
ΔC33 / C33
H // c
30,0
20,0
10,0
0,0
−ΔC33/C33(10−4)
0,0
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,60
68,50
H (kG)

Fig. III - 31

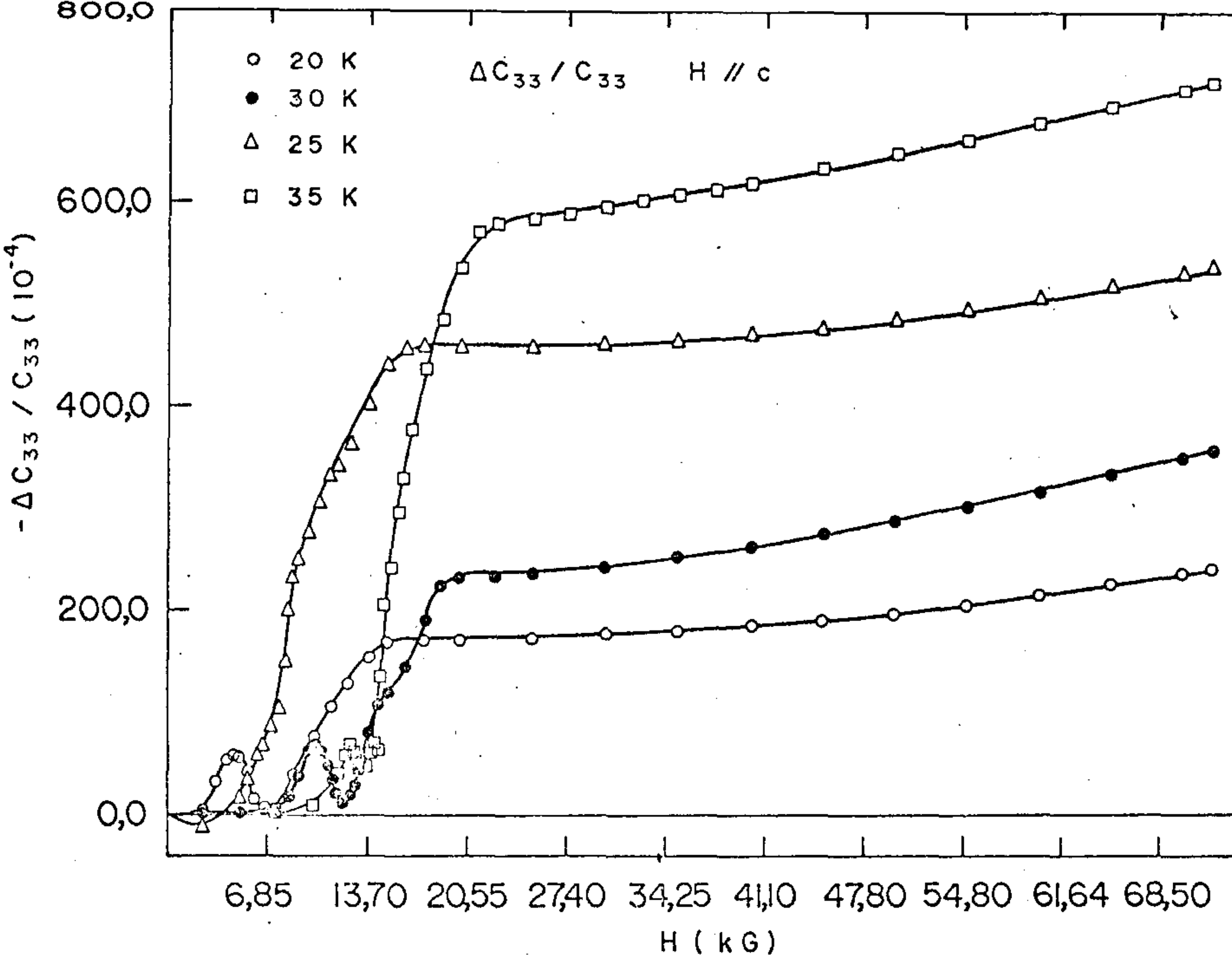

800,0
600,0
400,0
200,0
0,0
○ 20 K
● 30 K
△ 25 K
□ 35 K
ΔC33 / C33 H // c
- ΔC33 / C33 (10-4)
6,85 13,70 20,55 27,40 34,25 41,10 47,80 54,80 61,64 68,50
H (kG)

Fig. III - 32

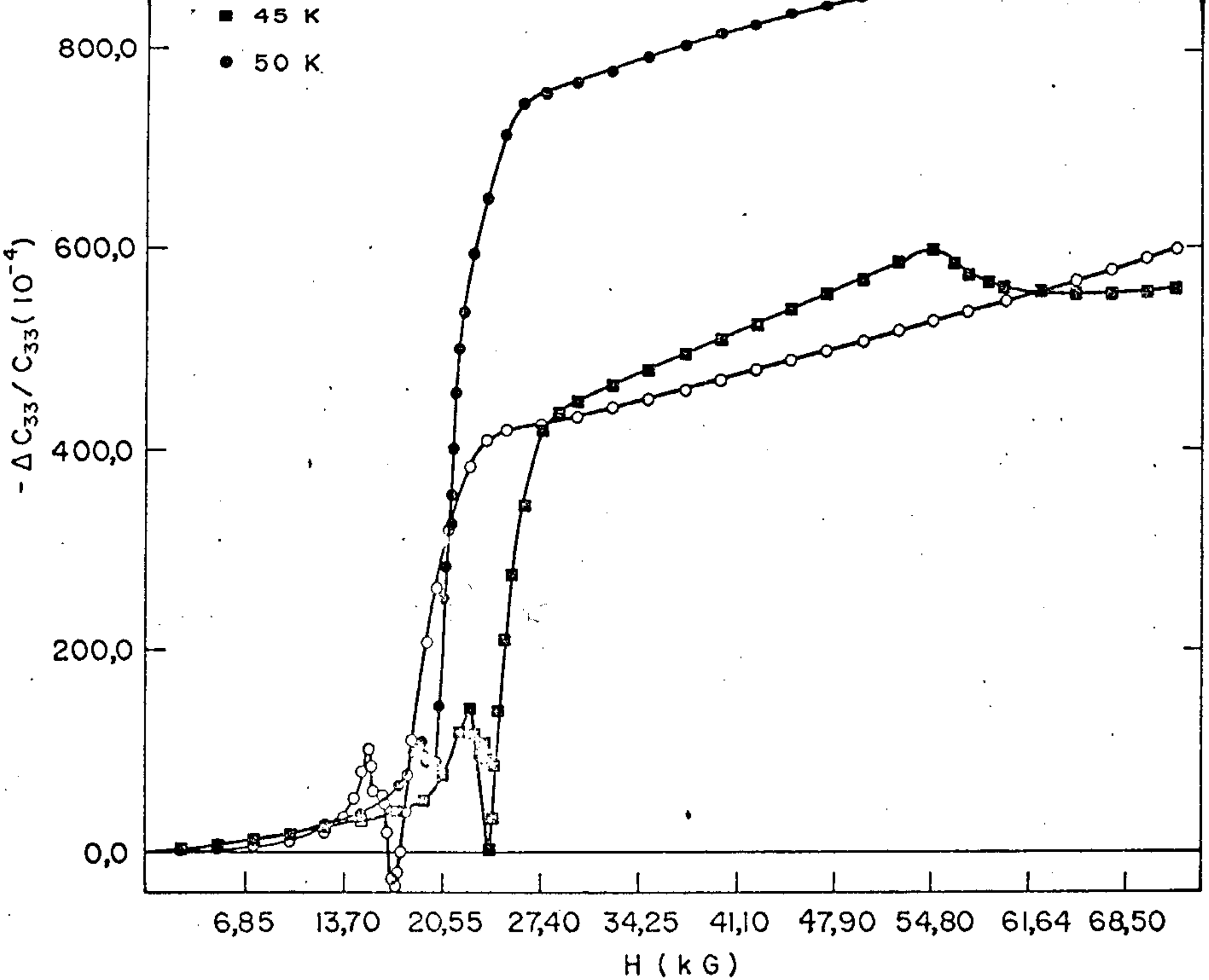

45 K
50 K
800,0
600,0
400,0
200,0
0,0
- ΔC33/C33 (10-4)
6,85
13,70
20,55
27,40
34,25
41,10
47,90
54,80
61,64
68,50
H (kG)

Fig. III - 33

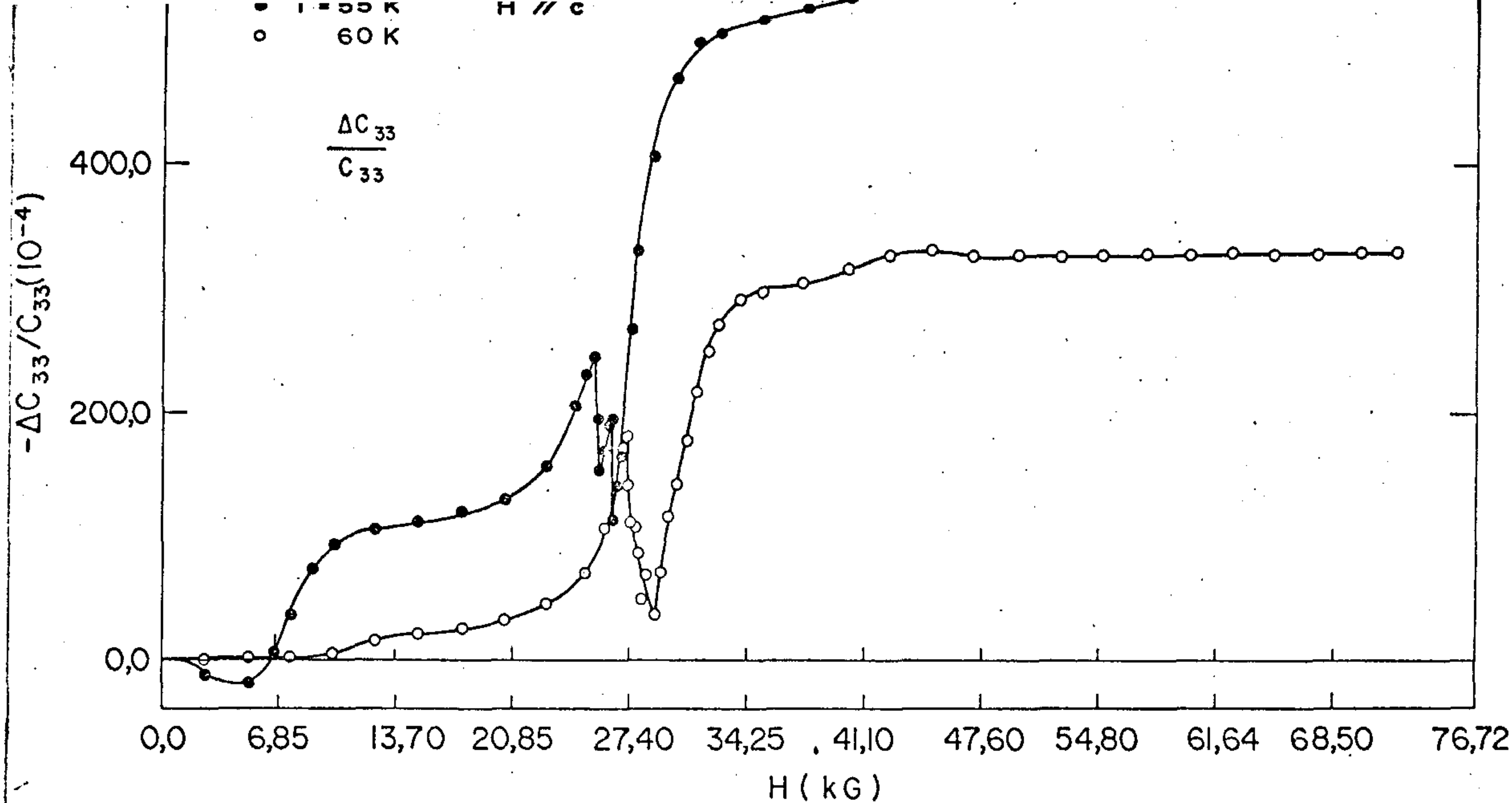

60 K
$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}}$
400,0
200,0
0,0
$-\Delta C_{33}/C_{33}(10^{-4})$
0,0
6,85
13,70
20,85
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 34

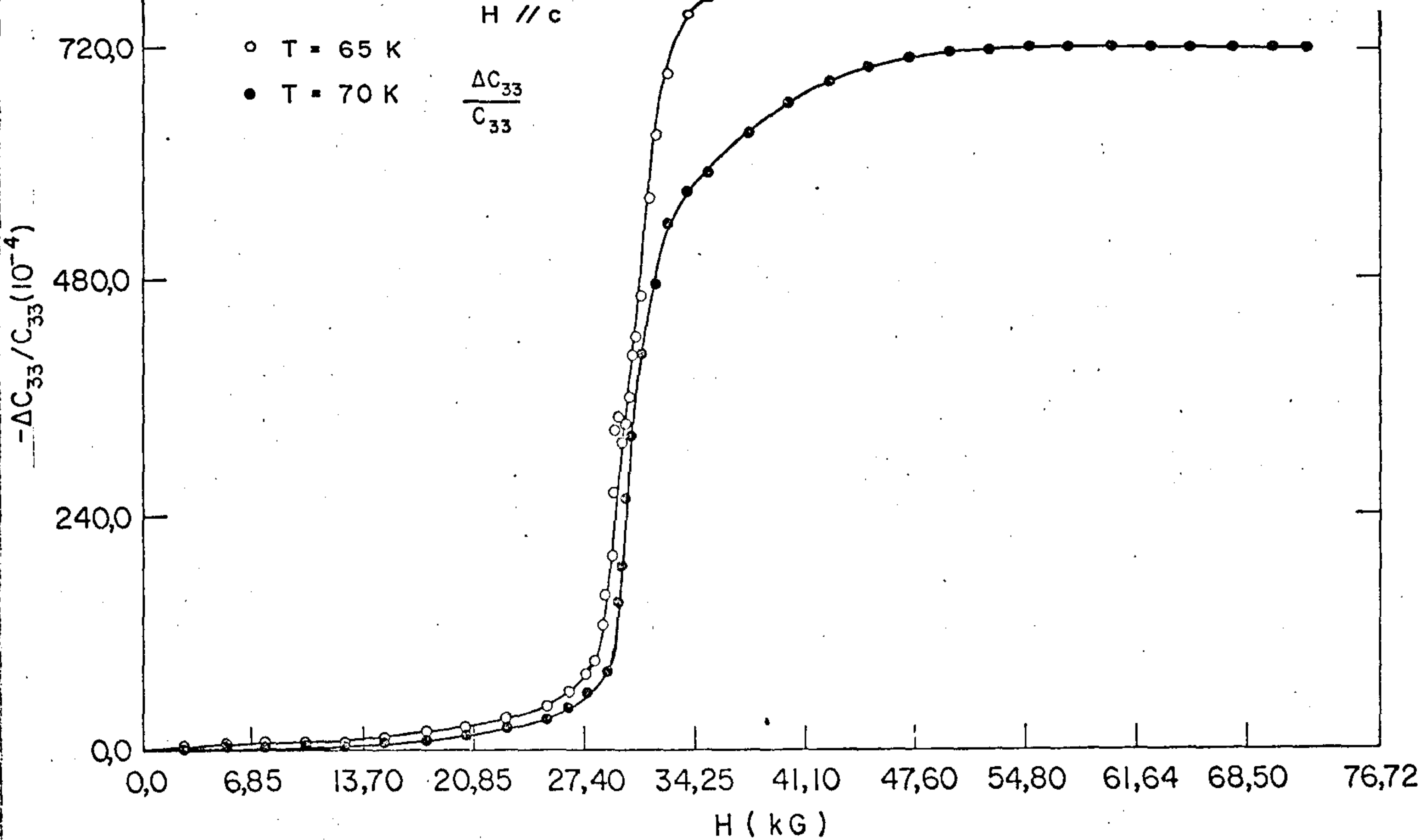

H // c
○ T = 65 K
● T = 70 K
$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}}$
720,0
480,0
240,0
0,0
$-\Delta C_{33}/C_{33}(10^{-4})$
0,0
6,85
13,70
20,85
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 35

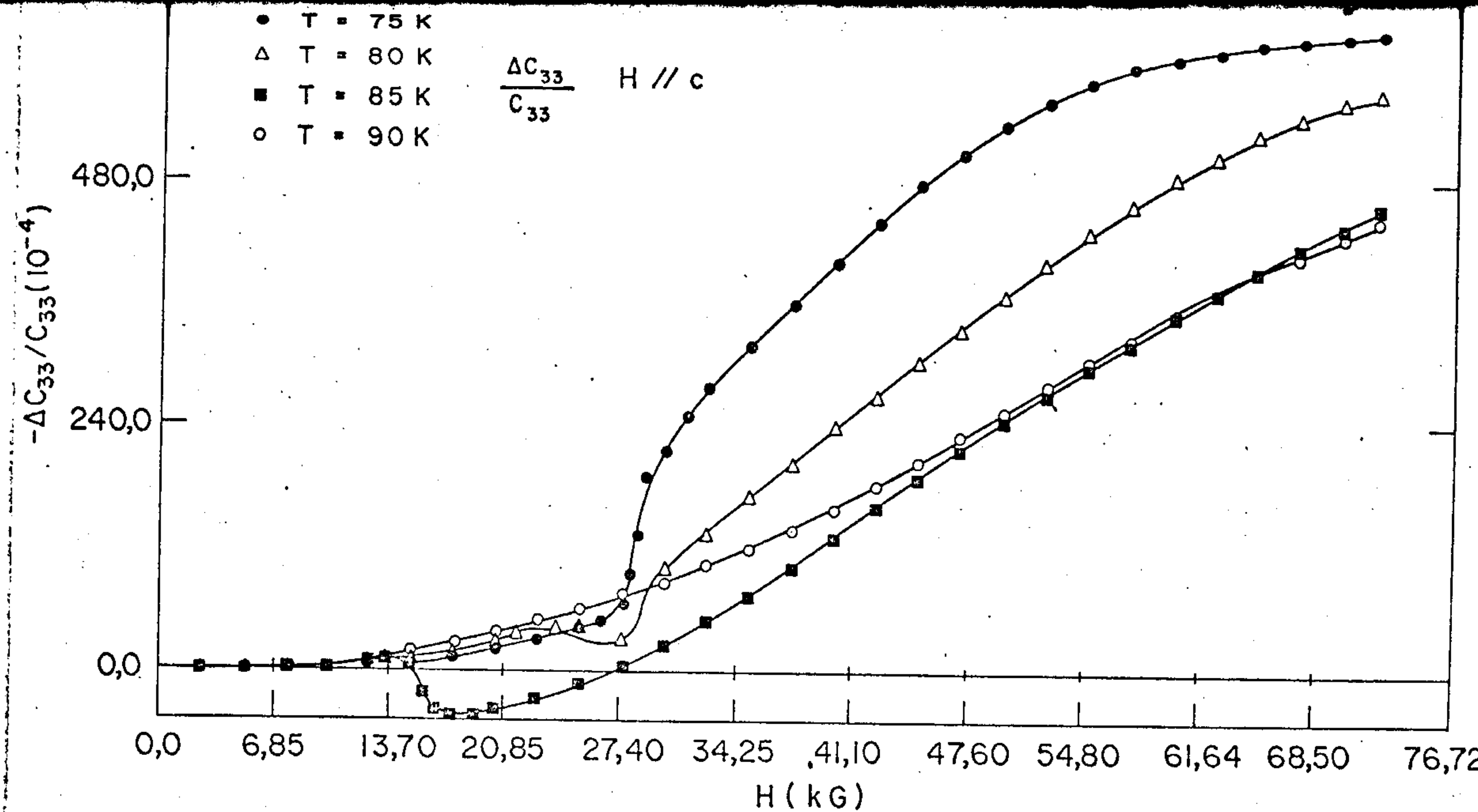
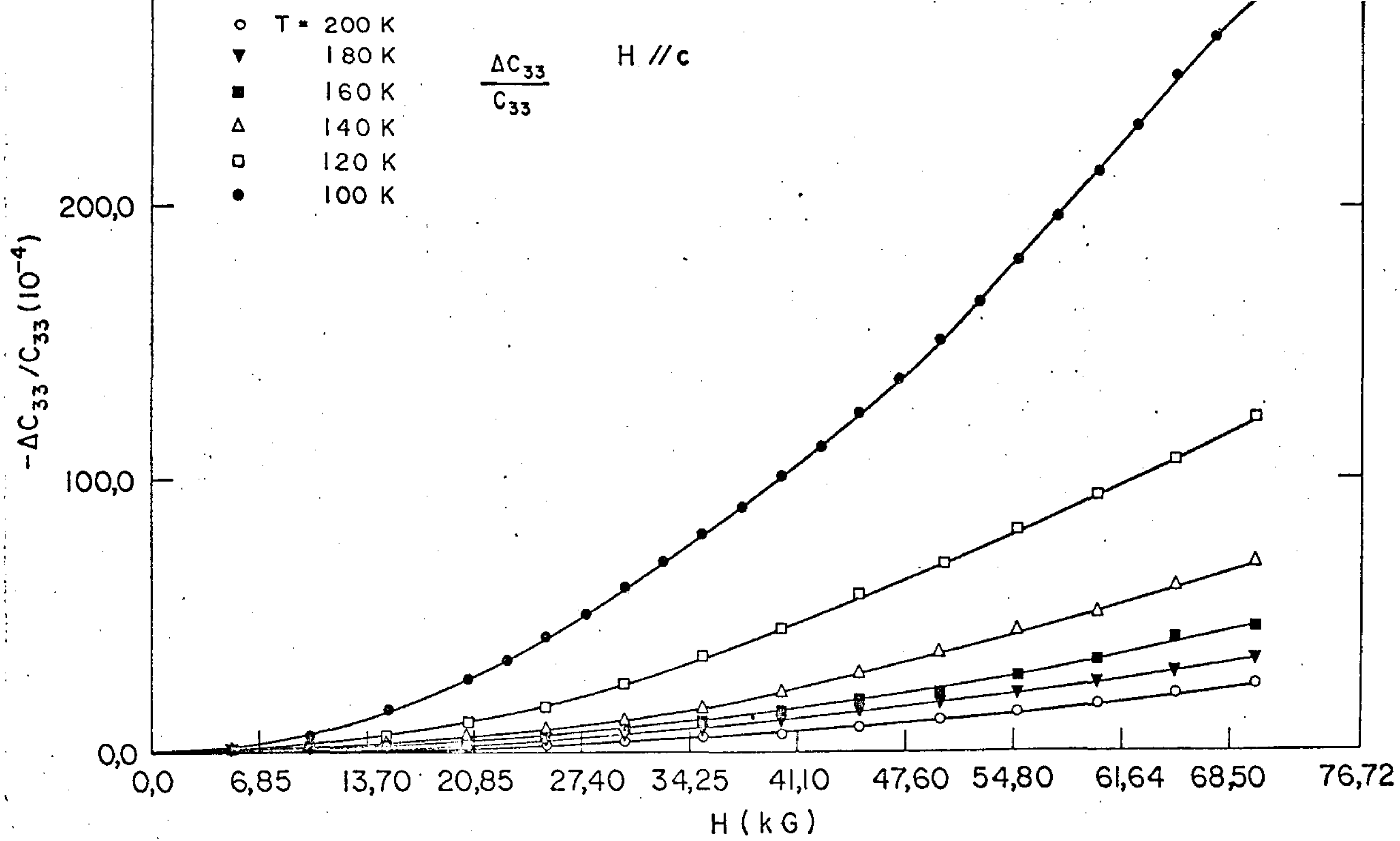

T = 75 K
T = 80 K
T = 85 K
T = 90 K
$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}}$ H // c
480,0
240,0
0,0
$-\Delta C_{33}/C_{33} (10^{-4})$
0,0
6,85
13,70
20,85
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 36



T = 200 K
180 K
160 K
140 K
120 K
100 K
$\frac{\Delta C_{33}}{C_{33}}$
H // c
$-\Delta C_{33}/C_{33}\ (10^{-4})$
200,0
100,0
0,0
0,0
6,85
13,70
20,85
27,40
34,25
41,10
47,60
54,80
61,64
68,50
76,72
H (kG)

Fig. III - 37

mentar, ao passo que C_{33} mantém a tendência anterior de diminuir. Na fase de ferromagnetismo cônico os comportamentos de C_{11} e C_{33} são análogos, de diminuir com a aplicação do campo.

5. Atenuação - C_{11}

5.a. Campo aplicado ao longo do eixo a

As figuras 38 e 39 mostram os dados de atenuação obtidos como descrito no capítulo anterior quando da tomada de dados para C_{11} para campo aplicado ao longo do eixo a, para as fases ferromagnéticas cônica e de domínios de quasi-anti-fase. Quando comparamos esses dados com os da constante elástica C_{11} (ver fig. 12), vemos que para a fase de domínios de quasi-anti-fase, os picos invertidos de C_{11} coincidem com os picos observados na atenuação. É de se notar o que acontece a 25 K, onde o padrão de comportamento de C_{11} e da atenuação são diferentes, pois nessa temperatura a constante elástica apresenta uma diminuição brusca a campos altos, que é acompanhada por um pico, nesse mesmo campo, na atenuação.

Figura 40 mostra os dados de atenuação para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética. Como no caso da constante elástica, o comportamento da atenuação nas duas fases é semelhante, com excessão da temperatura de 55 K.

5.b. Campo aplicado ao longo do eixo b

Para essa direção do campo magnético foram obtidos dados somente para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética, que são reproduzidos nas figuras 41 e 42. É interessante notar que o comportamento da atenuação nessas fases é bastante irregular, enquanto que o comportamento de C_{11} não apresenta anomalias (excessão feita para 55 K).

Atenuação - C_{33}

5.c. Campo aplicado ao longo do eixo b

Figura 43 mostra os dados de atenuação tomados durante a medida da constante elástica C_{33} para as fases de ferromagnetismo cônico e domínios de quasi-anti-fase. É de se notar o comportamento da atenuação para 15 K, quando comparado com os da

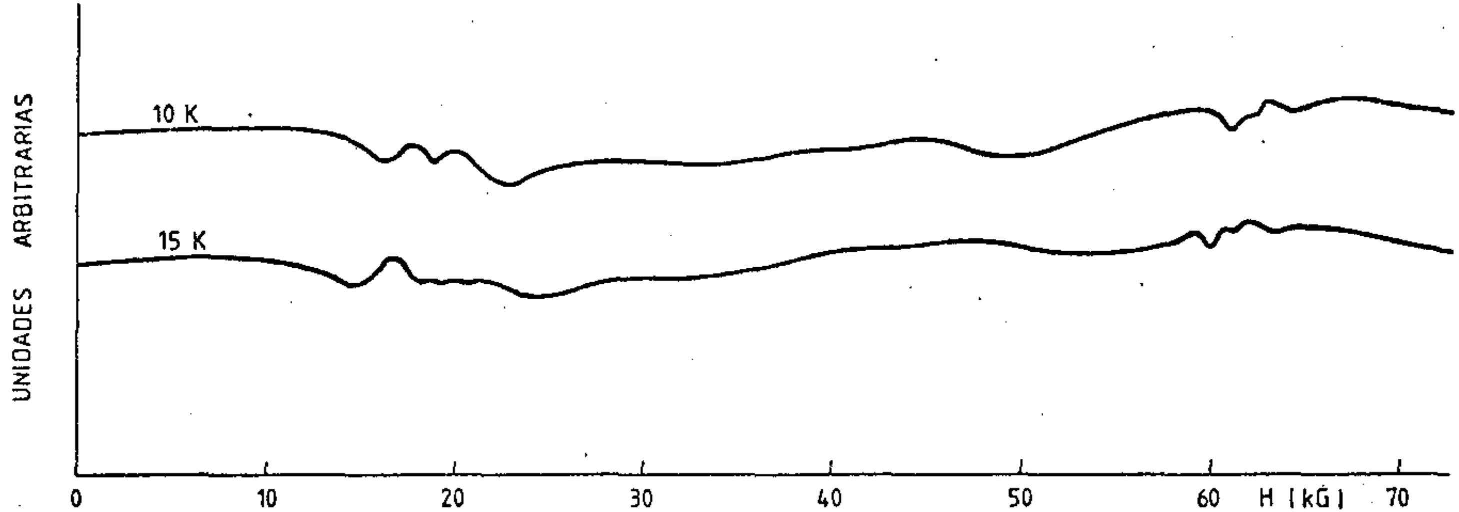


Fig. 38 - Atenuação H // a $\vec{p}$ // a
$\vec{k}$ // a

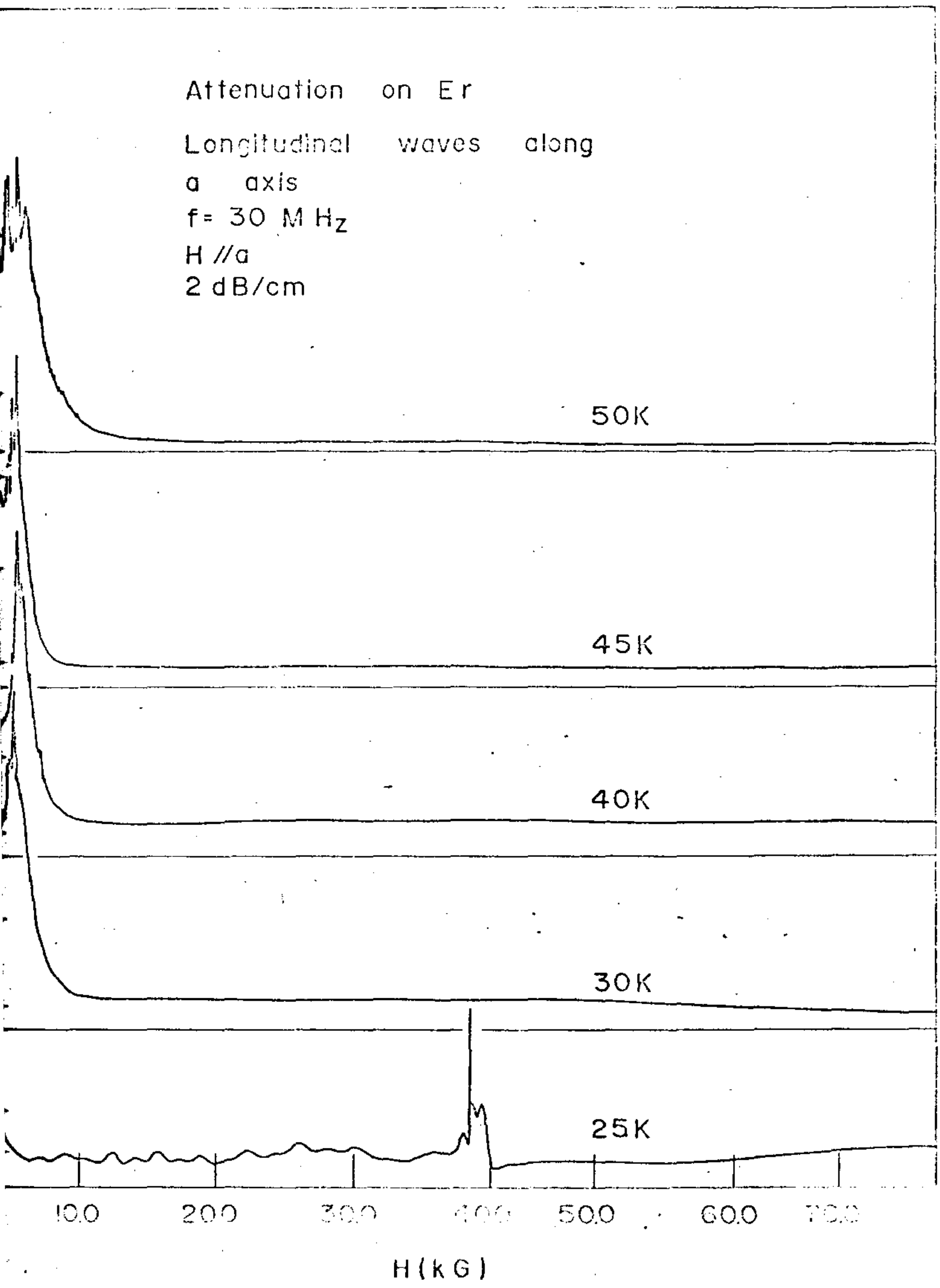

Attenuation on Er
Longitudinal waves along
a axis
f= 30 M Hz
H //a
2 dB/cm
50K
45K
40K
30K
25K
10.0
20.0
50.0
60.0
H (k G)

Fig. III - 39

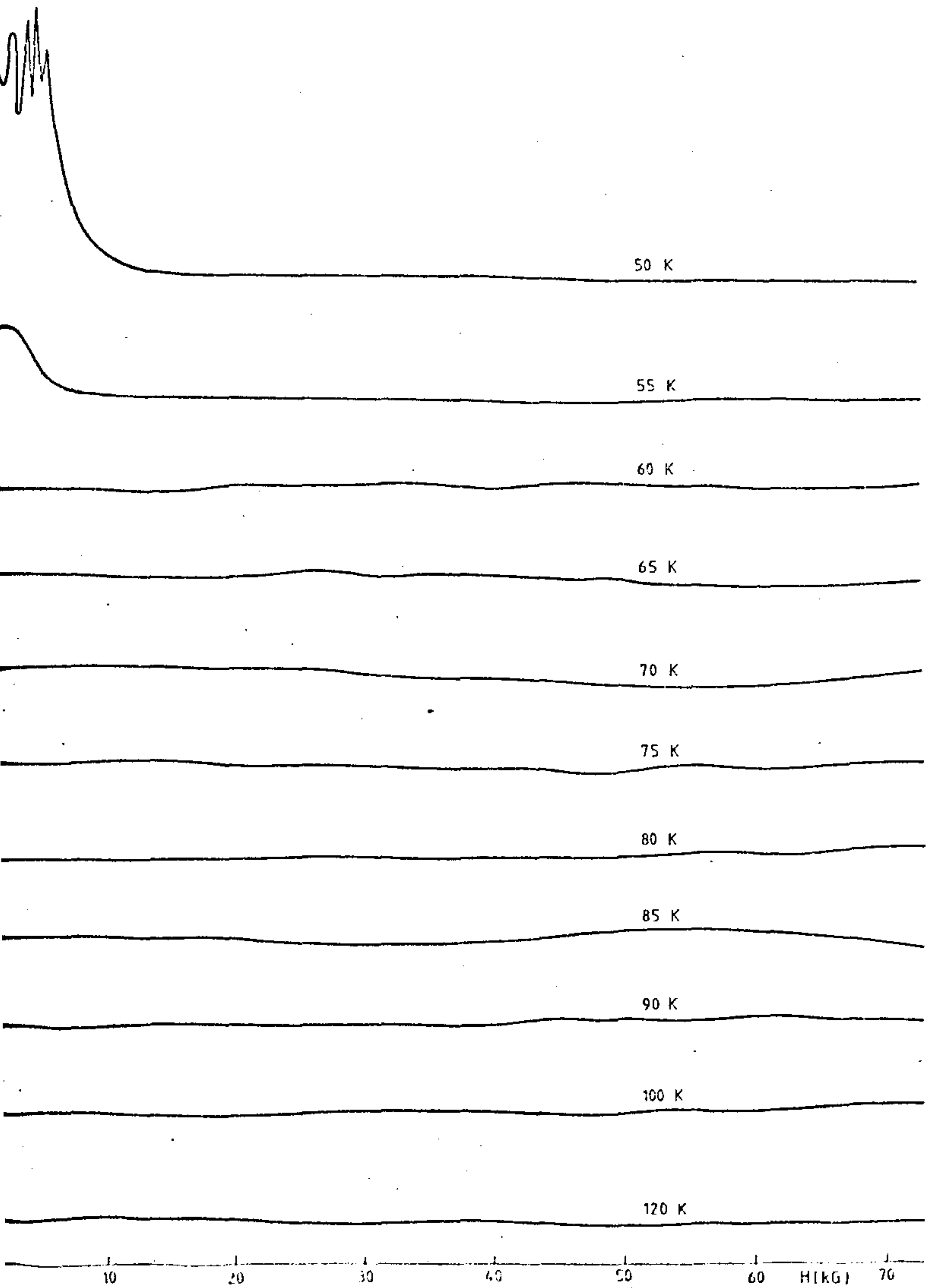


Fig 40 - Atenuação H // a $\vec{p}$ // a
$\vec{k}$ // a

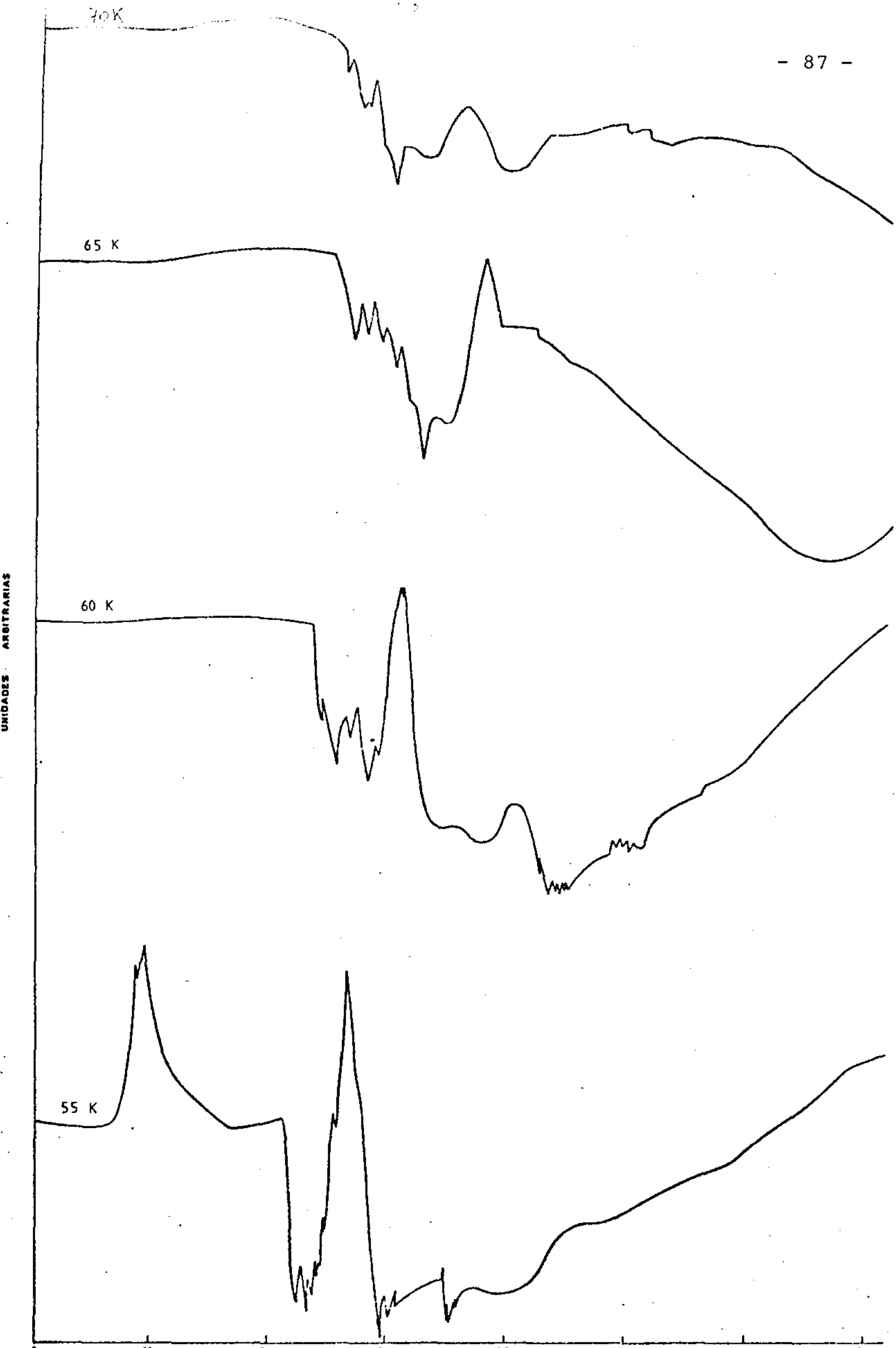


Fig. 41 - Atenuação H // b $\overline{p}$ // a

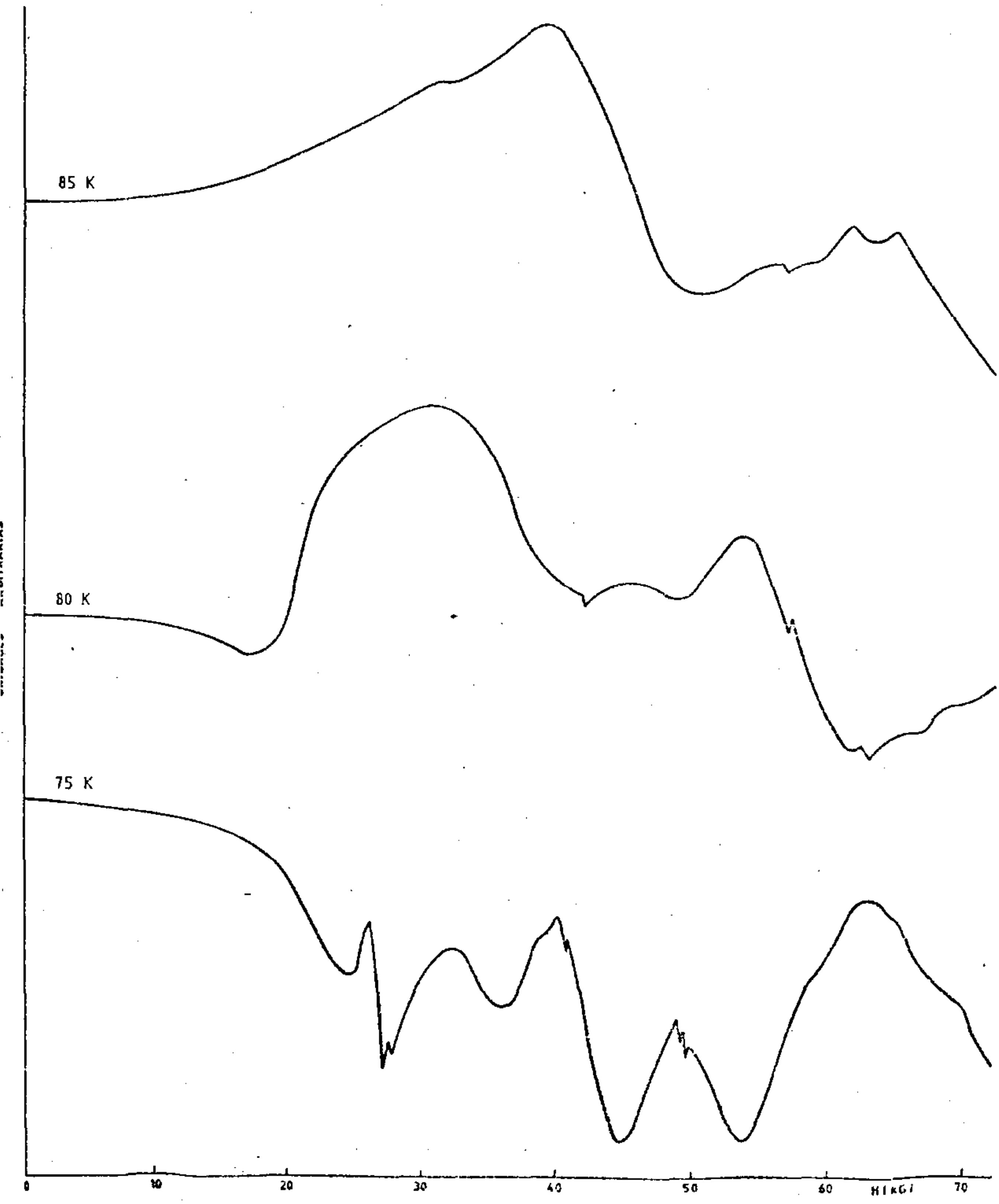


Fig. 42 - Atenuação H // b $\vec{p}$ // a
$\vec{k}$ // a

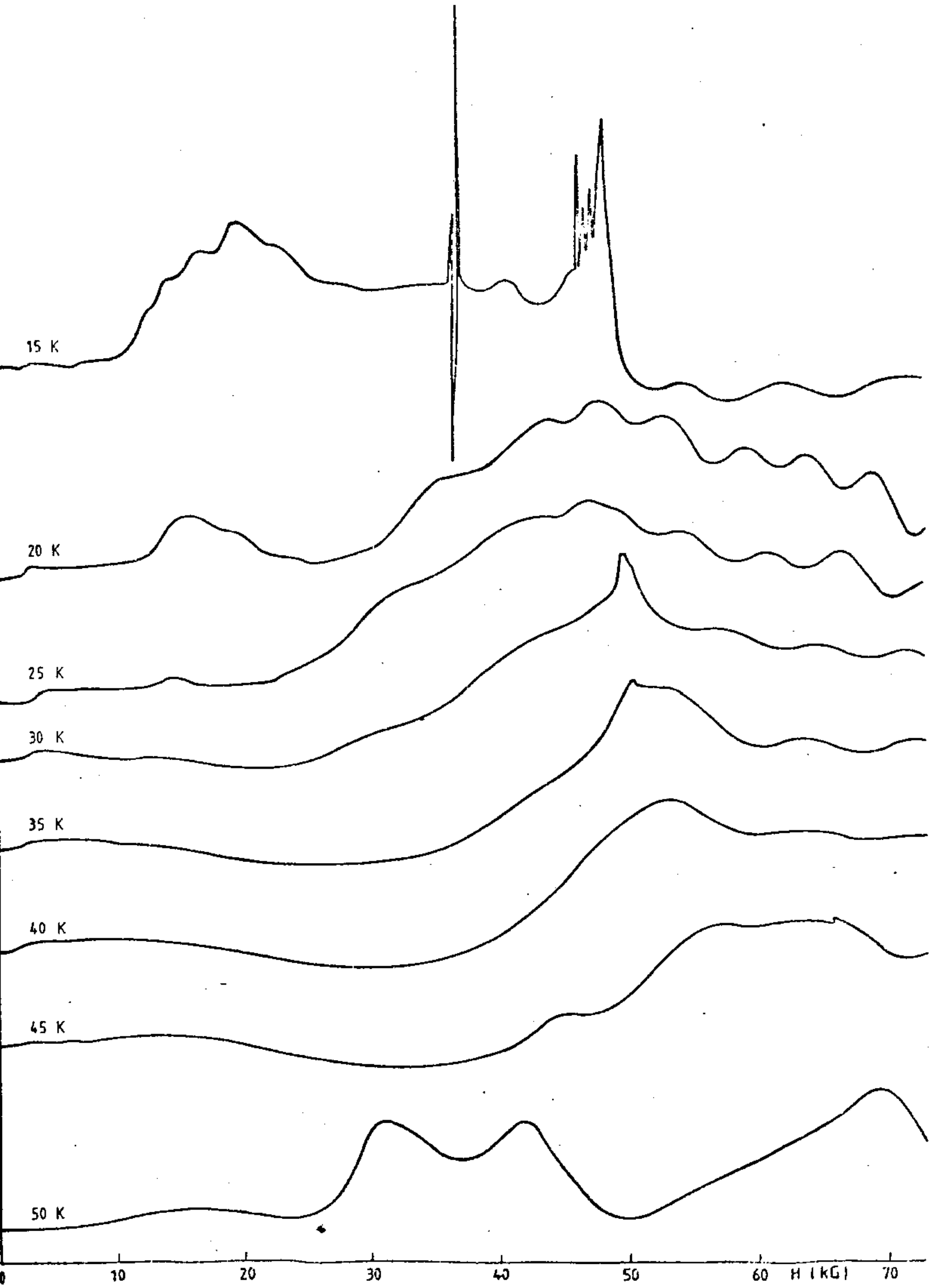


Fig 43 - Atenuação H // b $\vec{p}$ // c
$\vec{k}$ // c

dos de C_{33} para esta temperatura. A curva de atenuação apresenta uma anomalia a campos baixos, e dois picos a campos altos, cujos campos de ocorrência correspondem às anomalias encontradas em C_{33} (ver fig. 26). As demais curvas apresentam anomalias (picos) em campos para os quais C_{33} apresenta uma anomalia também. A figura 44 mostra os dados de atenuação para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética. As curvas mostram comportamento semelhante, com excessão de 85 K, para a qual tanto a atenuação quanto C_{33} apresentam uma anomalia.

5.d. <u>Campo aplicado ao longo do eixo c</u>

As figs. 45 e 46 mostram os dados de atenuação para campo aplicado ao longo do eixo c para as fases de ferromagnetismo cônico e domínios de quasi-anti-fase. É de se notar duas características desses dados, na fase de domínios de quasi-anti-fase: tanto a constante elástica quanto a atenuação apresentam picos a campos baixos, em todo o intervalo de temperatura da fase. Além disso, a partir de 45 K começa a aparecer um pequeno pico na atenuação a campos altos, correspondendo, nos dados de C_{33}, a uma mudança de inclinação da curva. Esse pico desloca-se para campos menores à medida que aumentamos a temperatura, diminuindo de tamanho, sendo encontrado também na fase de ordenamento senoidal, tal como nos dados de C_{33}.

As figs. 47 e 48 mostram os dados de atenuação para as fases de ordenamento senoidal e paramagnética. O comportamento observado para a fase de domínios de quasi-anti-fase parece prolongar-se na fase senoidal, tal como acontece com o comportamento de C_{33}. Nesse contexto é de se notar a curva para 85 K, que corresponde à fase paramagnética.

6. <u>Precisão e Reprodutibilidade das medidas</u>

6.a. <u>Medida de temperatura</u>

A medida de temperatura foi feita usando o controlador de temperatura, através do sensor, que no nosso caso foi um diodo de GaAs fornecido pela Lake Shore Cryotronics Inc., do tipo/M. A precisão do aparelho controlador é de 0,5 K na temperatura escolhida, e da ordem de 0,01 K em torno do ponto escolhido. Um fato a considerar é a influência do campo magnético sobre a leitura dos sensores, que, embora proclamados pelo fabricante pouco

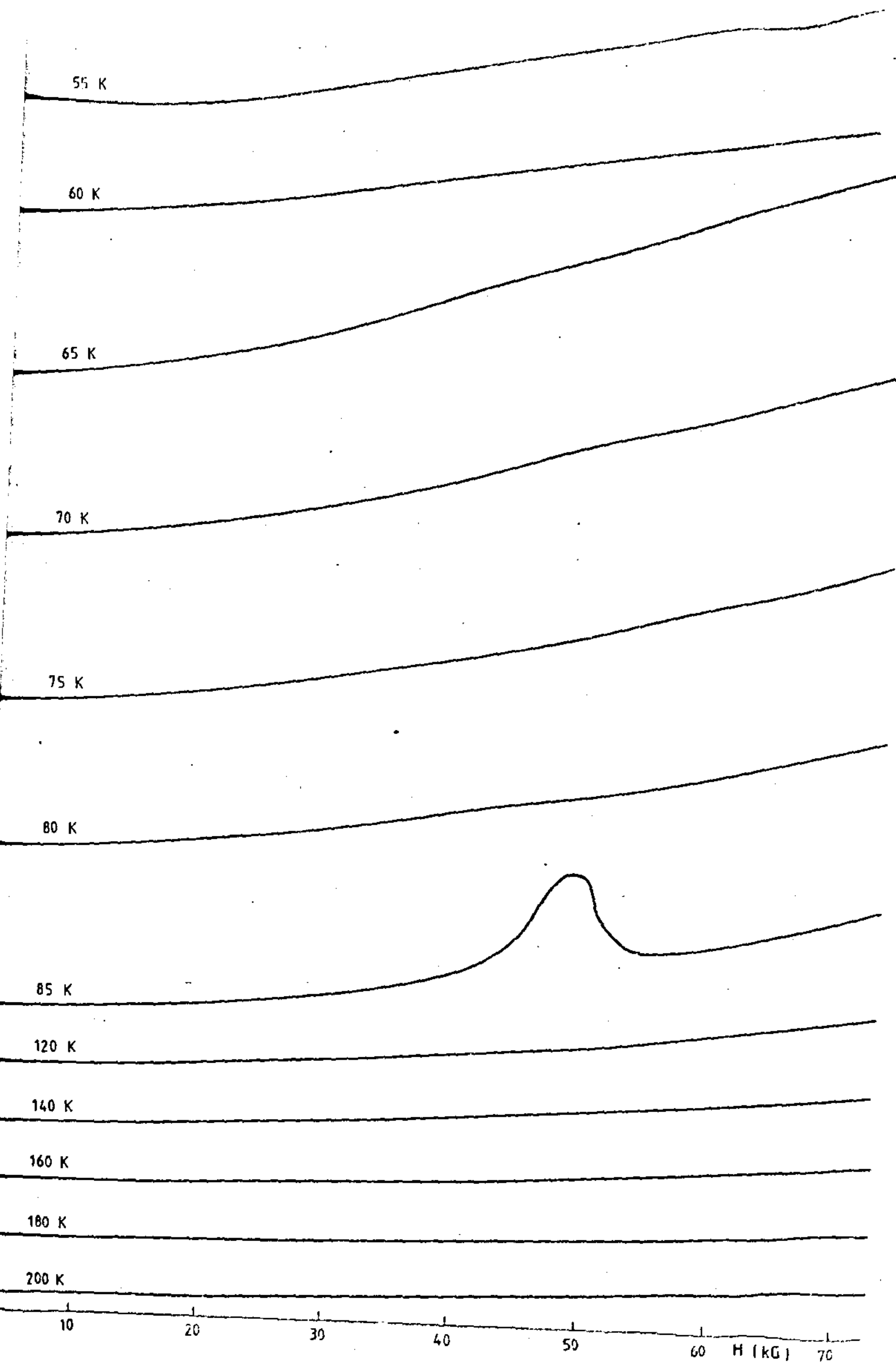


Fig. 44 - Atenuação H // b $\vec{P}$ // c $\vec{k}$ // c

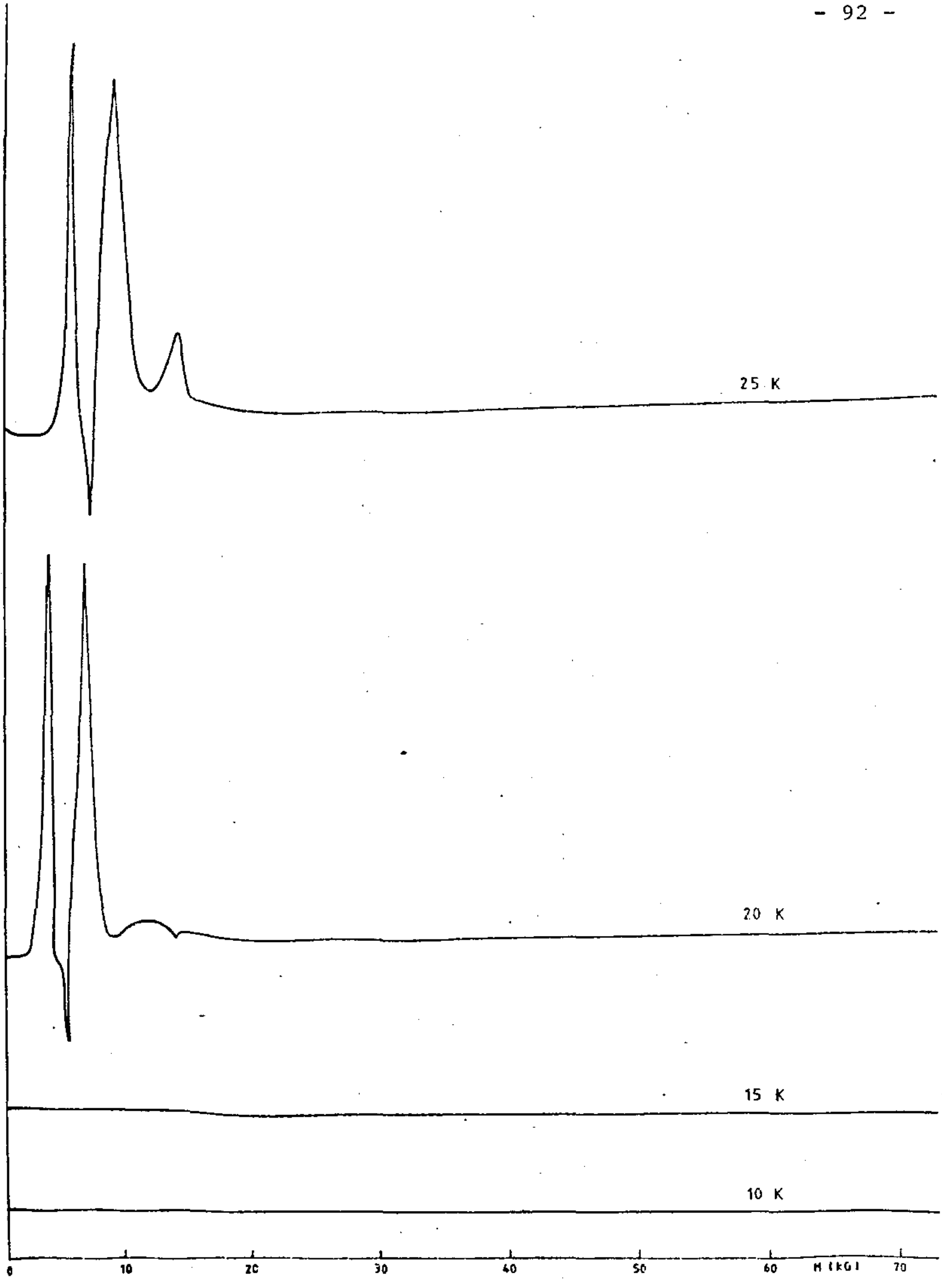


Fig 45 - Atenuação H // c $\vec{p}$ // C
$\vec{k}$ // C

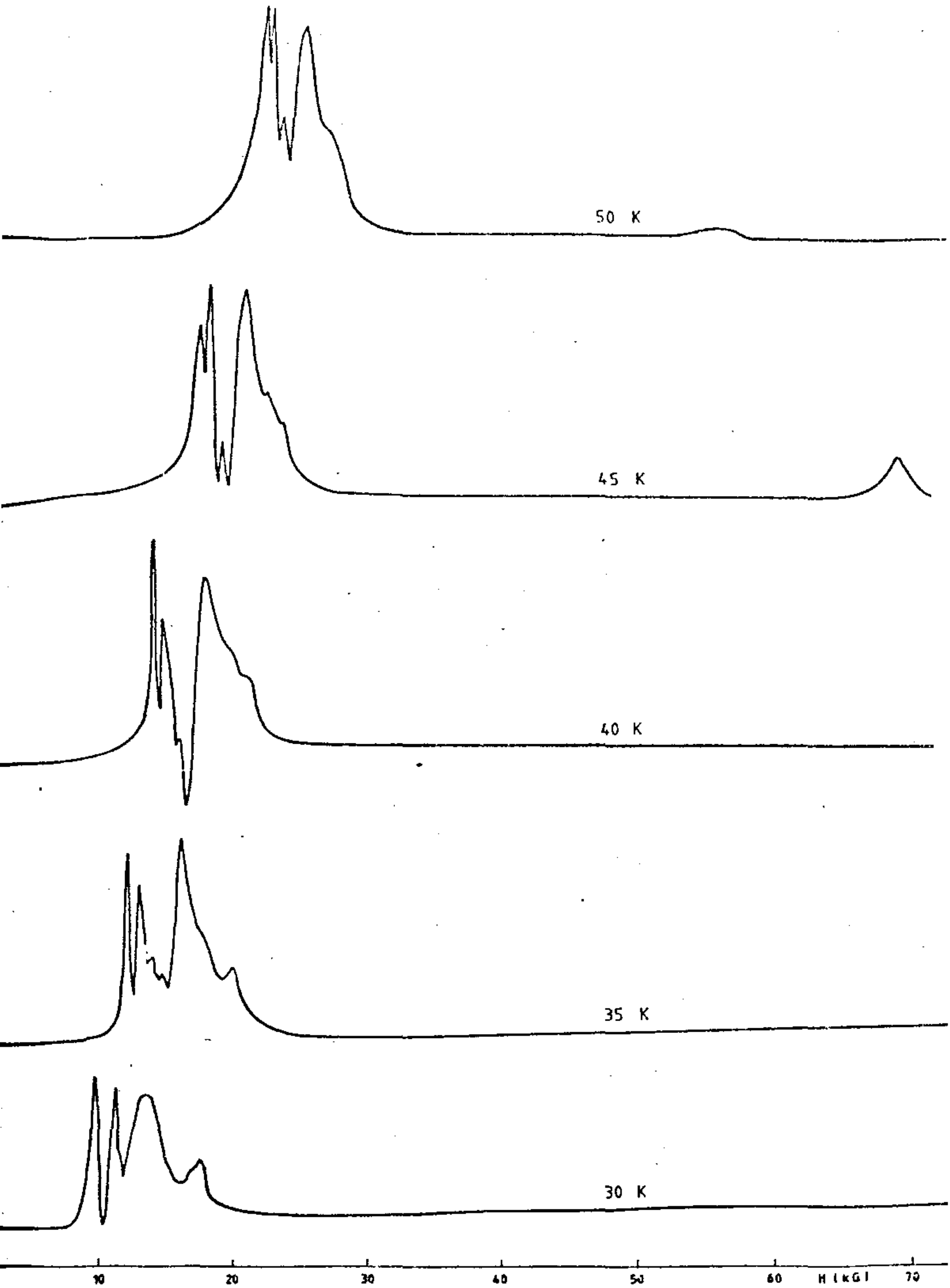


Fig. 46 Atenuação H // c $\vec{p} // c$
$\vec{k} // c$

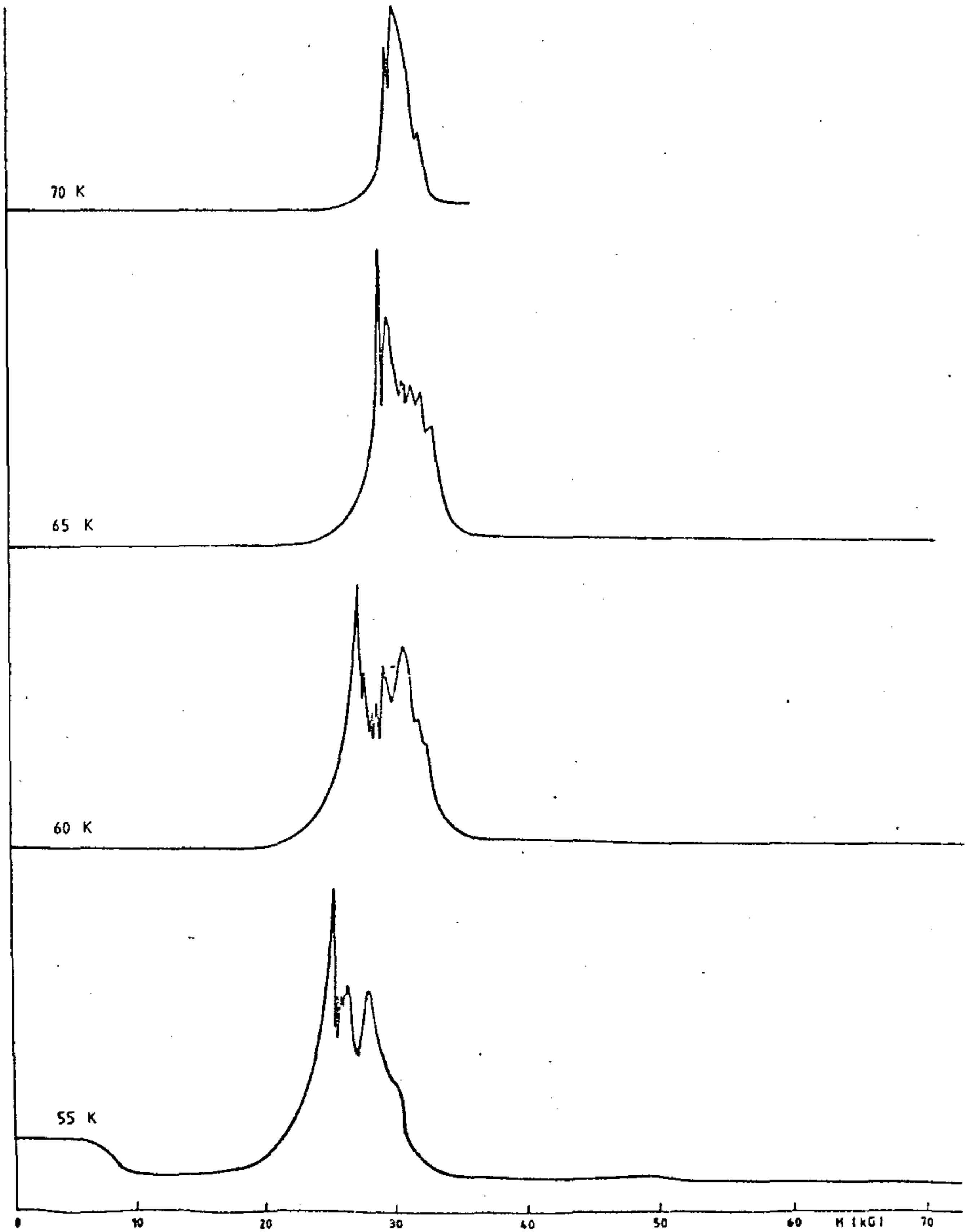


Fig. 47 - Atenuacão H // c $\overline{p}$ // c
$\overline{k}$ // c

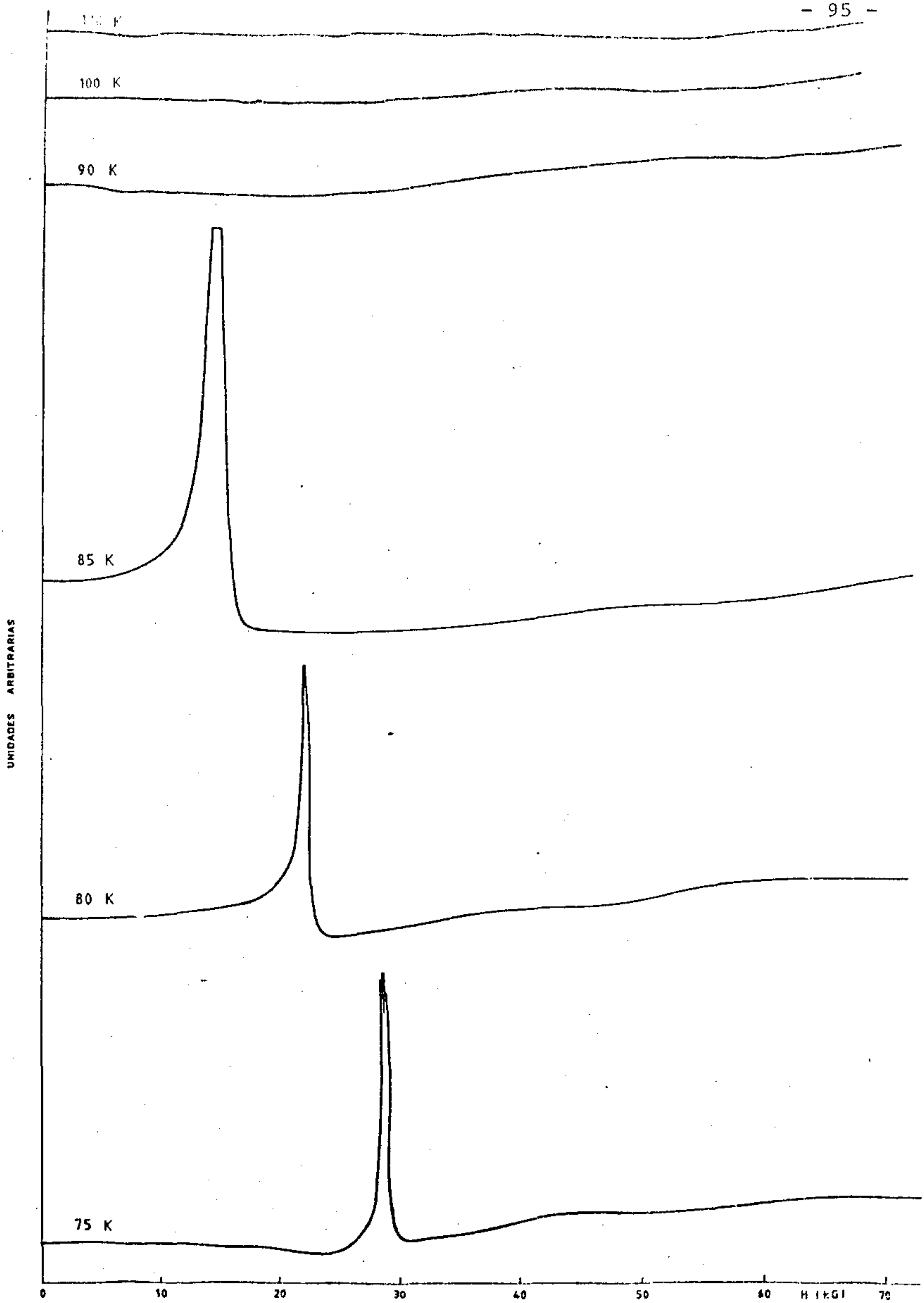


Fig. 48 - Atenuação H // c $\vec{p}$ // c
$\vec{k}$ // c

sensíveis ao campo magnético, mostraram desvios sob influência do campo. Em um teste realizado com um diodo julgado sensível ao campo,/20/ para a temperatura de 250 K a 35 kG , o controlador manteve uma temperatura 1 K abaixo da selecionada. Essa diferença chegou a 3K sob um campo de 70 kG . A calibração dos diodos sensores foi feita usando-se um termopar de cobre-Constantan,usando-se um suporte especialmente construído para esse fim. A junção referência do termopar foi colocada num banho de água destilada com gelo feito com água destilada, e as fem do termopar foram medidas com um circuito potenciometro convencional, usando-se a tabela fem versus temperatura do National Bureau of Standard Calibration (USA). Após a primeira calibração, os outros diodos sensores foram calibrados em função dos primeiros.

6.b. Medida de magnetização

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um magnetometro de amostra vibrante da PAR, como já descrito no capítulo anterior. A fábrica proclama uma precisão de medida de 2% e que a reprodutibilidade dos resultados é melhor que 1%. Fatores como o erro em selecionar a temperatura, a sensibilidade do sensor ao campo, a precisão na orientação da amostra no suporte, a mudança de orientação do suporte para o campo aplicado nas direções difíceis, a velocidade de varredura do campo, certamente alteram esses valores. A figura 49 mostra os dados de um teste realizado a 85 K, em datas diferentes e usando diferentes velocidades de varredura. Usando os dados da figura, vemos que a reprodutibilidade está ao redor de 2%. Para aumentar a sensibilidade das medidas na região em que aparecem anomalias na magnetização, o campo foi varrido em velocidade baixa, em geral na velocidade de 50 minutos.

6.c. Medida de Ultrasom

As medidas de constantes elásticas foram feitas usando o equipamento fornecido pela Matec Inc. pelo processo de superposição de ecos, como descrito anteriormente. A precisão proclamada pela fábrica, quando obedecendo às suas especificações, para medida de velocidade ultrasônica relativa , é 2 partes em 10^6 para materiais de baixa atenuação. Tal como no caso da magnetização, esse número é modificado pela série de fatores mencionados, mais a variação nas espessuras da cola transdutor-amostra em diferentes medidas, e o fato de que o Er, nas fases ordenadas, apresenta

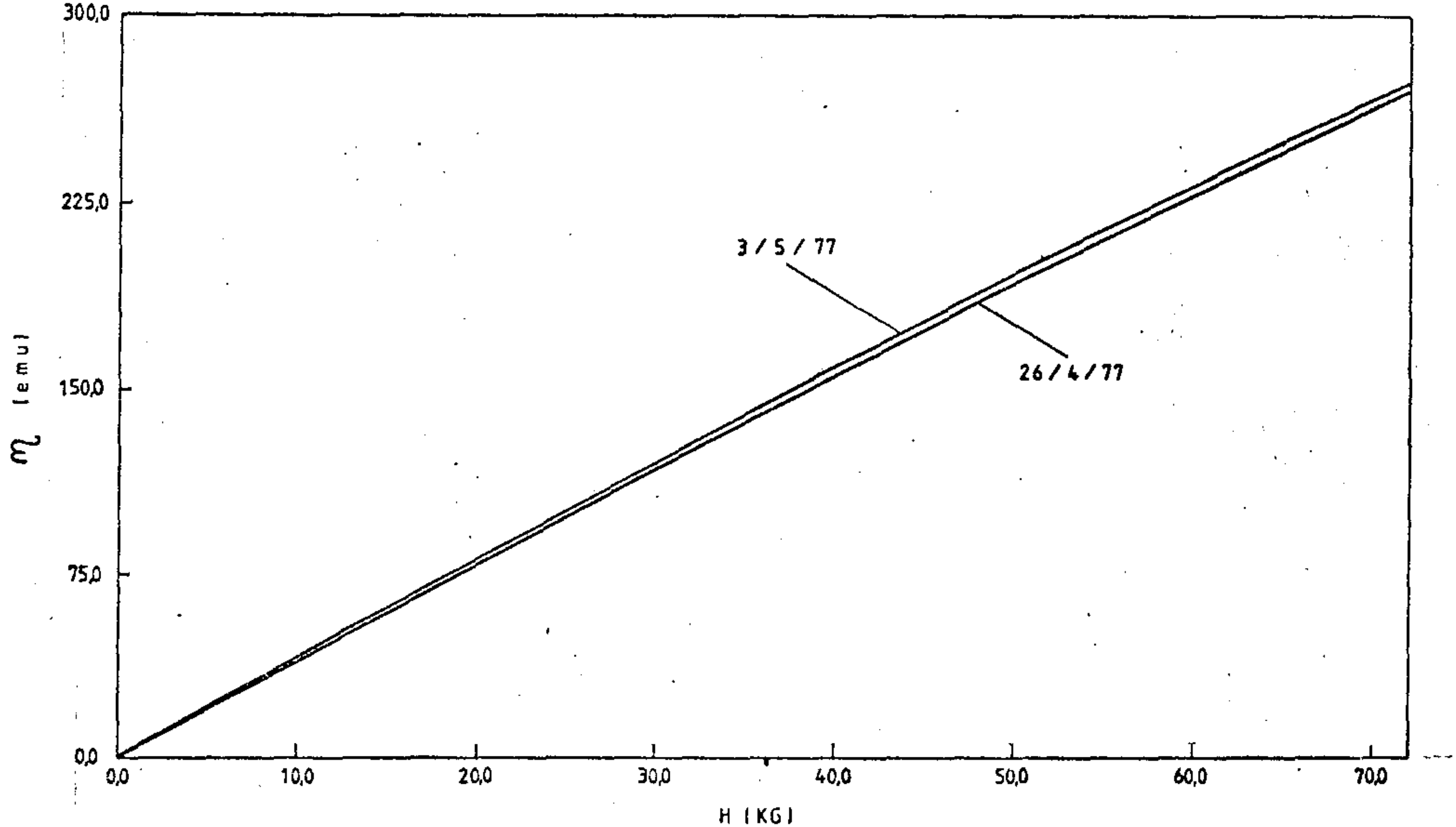


Fig. III-49- $H // a$ - $T = 85\ K$

alta atenuação, o que é minorado pelo fato de que o método de medida é insensível a mudanças no ganho total do sistema, que inclue mudanças de atenuação na amostra. Figuras 50,51 e 52 mostram resultados de testes realizados quando da medida de C_{11} para campo aplicado ao longo do eixo c, para as fases paramagnéticas, de ordenamento senoidal e de domínios de quasi-anti-fase, tiradas em datas diferentes, com transdutores diferentes e mesmo usando um transdutor ou dois transdutores, como é o caso da medida a 45 K. Vemos que a influência de todos os fatores mencionados é ponderável, principalmente quanto aos valores das variações relativas da constante elástica.

O fato de termos picos na atenuação ao redor de transições de fase induzidas pelo campo aplicado desperta dúvidas quanto à realidade de certos dados magnetoelásticos. A origem destes picos de atenuação pode ser diversa : quando temos uma transição de primeira ordem, do tipo antiferro-ferromagnética, a absorção pode ser devida ao espalhamento da onda sonora por paredes de domínios ou por núcleos de uma fase dentro da fase dominante /27/, ou então, quando temos uma transição de segunda ordem (antiferro ou antiferro-paramagnética) a absorção pode se dar por espalhamento devido a flutuação dos spins e interação spin-fonon /28, 18/ e interação magnon-fonon /1/. Como mostrado por Tachiki e Maekawa /28/ o pico de atenuação provoca mudanças significativas na velocidade de propagação do som, mudanças estas que podem não ser indicadoras de uma alteração da constante elástica do material (entendida, como usual, como a medida da dureza ou resistência mecânica do material à deformação), mas apenas do aparecimento do mecanismo da absorção. É claro que num material de forte acoplamento magnetoelástico como o Er é de se esperar que uma transição de fase magnética ocasiona uma mudança nas propriedades mecânicas do material. Surge porém, a dúvida sobre se o processo de medida da constante elástica traduz realmente a medida desejada, ou se ele introduz nessas medidas reflexos provenientes de outros efeitos provocados pela transição de fase. Parece-nos ser este o caso, quando se fala na medida de constantes elásticas através da medida de velocidade de ondas de ultrasom para material sujeito a forte atenuação. Pois, como descrito anteriormente, o processo de medida consiste no envio de um sinal ultrasônico senoidal de curta duração (alguns microsegundos) e que é impresso na amostra por um transdutor piezoelétrico, que tem também como função receber os ecos refletidos na face oposta da amostra. A medida do tempo en

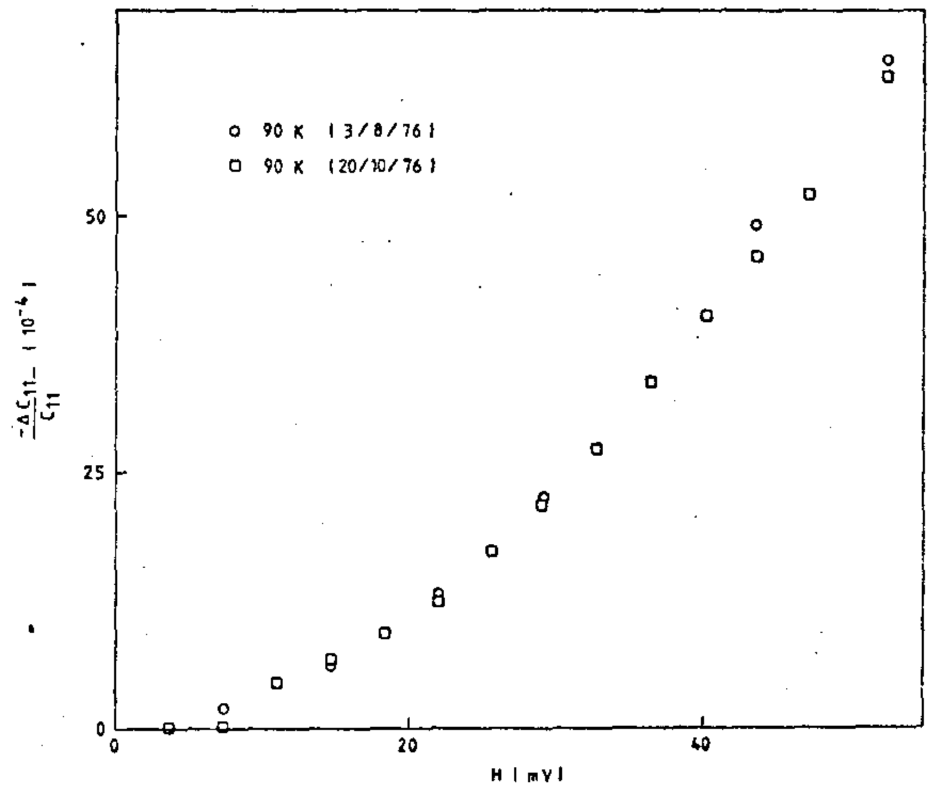


Fig. 50 - $\frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}$ (H//c)

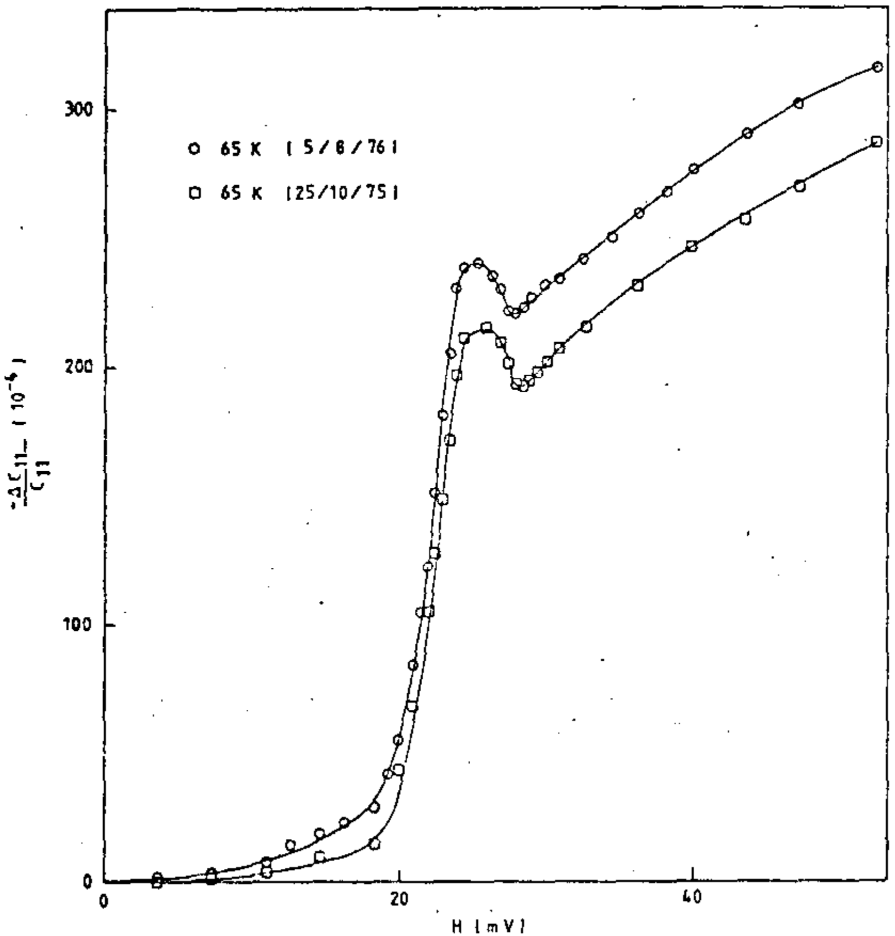


Fig. 51 - $\frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}$ (H//c)

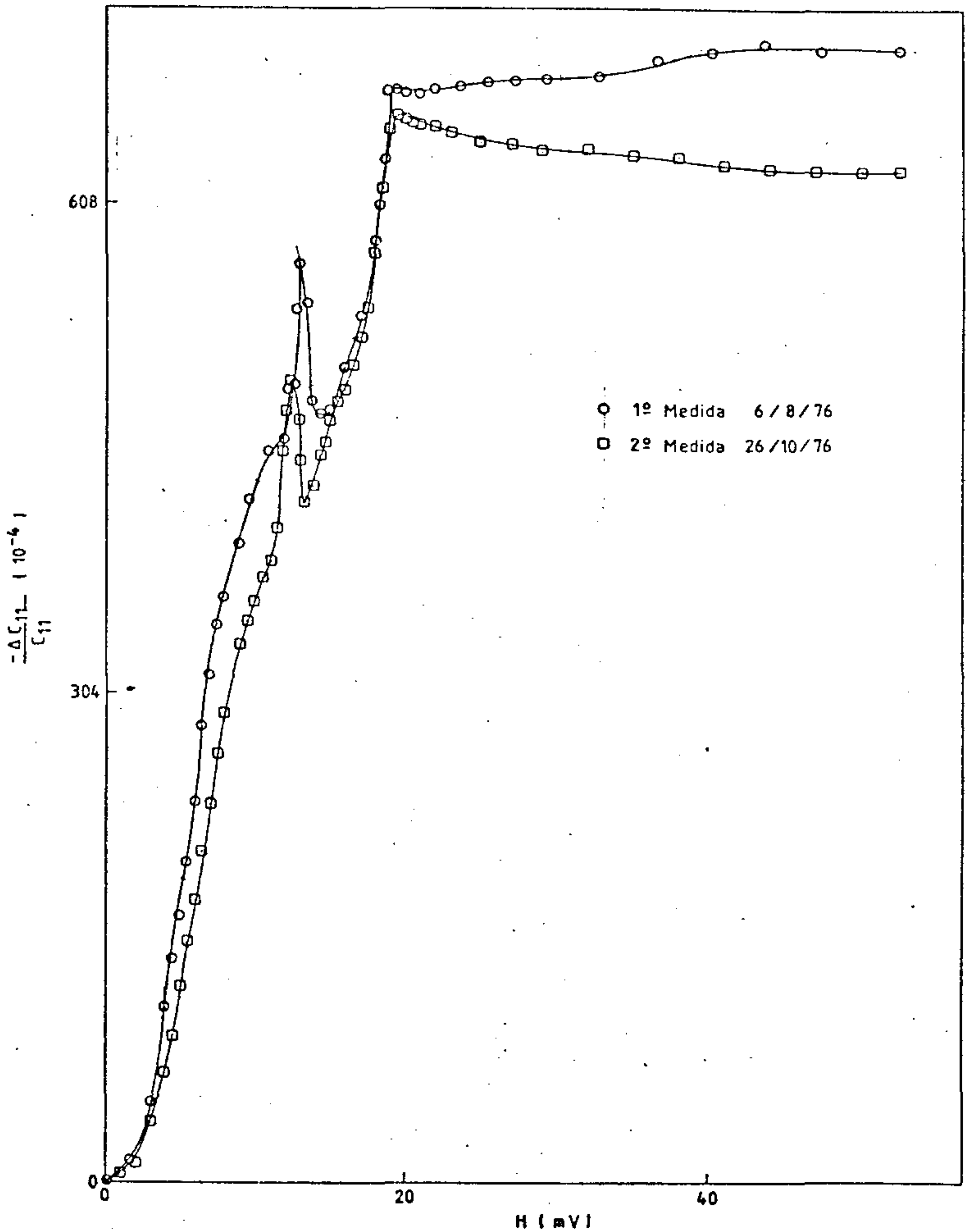


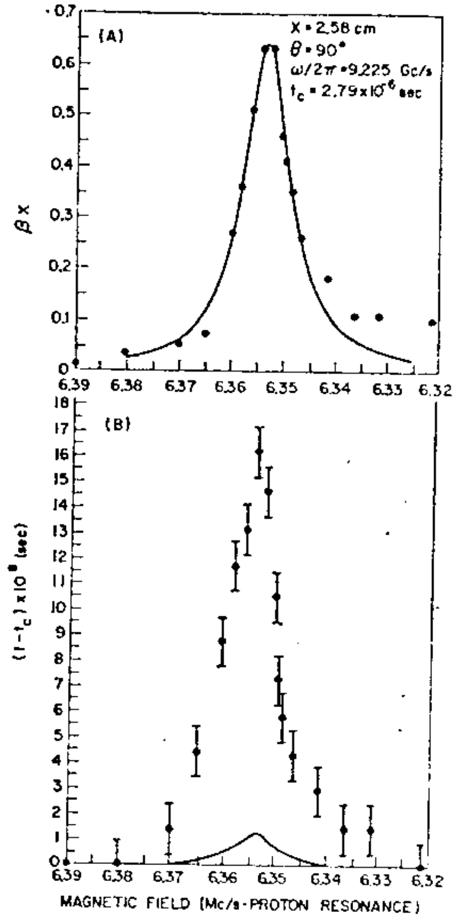
Fig. 52 - $\frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}$ (10^{-4})

tre a chegada de 2 ecos dá a velocidade do sinal e consequentemente, a constante elástica através da relação $C = \rho v^2$. É assumido tacitamente que qualquer mudança na velocidade de propagação é uma medida da mudança do valor da constante elástica. Tal parece-nos inquestionável para materiais que apresentam pouca ou nenhuma atenuação, pois neste caso a velocidade de sinal coincide com a velocidade de grupo e com a velocidade de fase, como discutido abaixo.

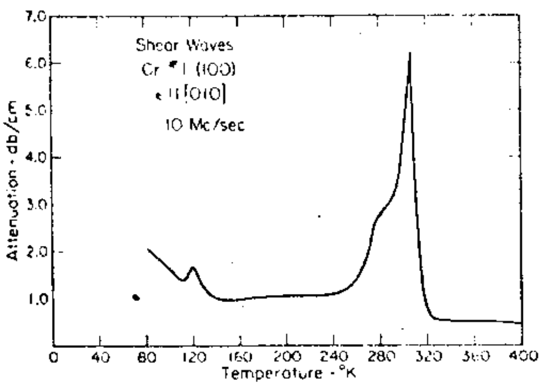
Quando, por qualquer razão, temos uma condição de ressonância acústica, em que o ultrasom é fortemente absorvido, podemos ter uma variação na velocidade do som sem necessariamente termos uma alteração na constante elástica. Thurston /29/ mostra que num sólido em que se consideram perdas térmicas na propagação de ondas, vai existir um intervalo de frequência (para os quais o comprimento de onda é da ordem das distâncias interatômicas) em que ocorre um pico de atenuação e a velocidade de propagação muda da velocidade adiabática para a velocidade isotérmica, ou seja, mudamos o processo de medida de adiabático para isotérmico, sem termos qualquer mudança nas constantes elásticas do meio.

O que mais nos interessa, no entanto, é como a existência de um pico na atenuação afeta a velocidade de propagação e a forma de um sinal. Este assunto foi analisado pela primeira vez por A.Sommerfeld /30,31/ em conexão com o postulado da relatividade restrita que diz que nenhum sinal ou corpo pode se mover com velocidade maior que a da luz no vácuo. Seus resultados foram generalizados por L. Brillouin /32, 33, 34/ e por H.G.Baerwald/35/, que mostraram a necessidade de criar os conceitos da velocidade de transmissão de energia quando se tratar de materiais com forte absorção, além dos conceitos usuais de velocidade de fase e velocidade de grupo. Os resultados dos cálculos destes pesquisadores que nos interessam são: a velocidade de grupo coincide com a velocidade de sinal apenas quando a absorção é pequena, podendo uma diferir muito da outra em situações de alta absorção; fica difícil definir com precisão o que é a velocidade do sinal nas regiões de alta absorção devido a alteração pronunciada da forma do sinal, uma vez que a absorção é fortemente dependente da frequência da onda, e um sinal finito no tempo é descrito por um conjunto de ondas de frequências diferentes (expansão de Fourier). A análise destes autores, conquanto dirigida a sinais luminosos, é geral e se aplica também a sinais de ultrasom em meios materiais. Estes resultados foram verificados experimentalmente por N.S.Shiren/36/, ao estudar a propagação de pulsos ultrasônicos de 9.5GHz em cristal de MgO dopado com íons Ni^{++} e Fe^{++} Shiren provocou um pico de atenuação do ultrasom aplicando um campo magnético no cristal de modo a obter a ressonância entre a onda sonora e os íons paramagnéticos, e mediu os atrasos nos tempos de viagem dos pulsos ultrasonicos no cristal de MgO. Seus resultados são ilustrados na fig. 53.a, onde se observa uma variação de $1,6 10^{-7}$ seg. no tempo de viagem do pulso para uma atenuação de 0.65 dB. Se se interpretasse essa variação na velocidade do som como variação da constante elástica, teríamos uma variação relativa $\frac{\Delta C}{C} = 2 \frac{\Delta v}{v} = - 2 \frac{\Delta t}{t}$ ou $\frac{\Delta C}{c} \cong - 0,114$. Ou seja, um pico na atenuação é acompanhado de um pico invertido na constante elástica, independentemente de o material ter realmente sofrido uma variação das propriedades mecânicas. Temos na literatura vários exemplos desta situação. A fig. 53.b mostra os dados de Bolef & Klerk /37/, para o Cr, onde se tem, a 320 K, um pico de atenuação e um pico invertido na constante elástica. Esta mesma situação aparece para as terras raras pesadas e a fig. 8 do cap. 1 mostra os dados de Fernandez Leon /17/ para o Er e Tb, onde os picos da atenuação nas transições de fase refletem-se nas constantes elásticas como picos invertidos. Alguns de nossos dados mostram este efeito também. Ao examinarmos os dados de C_{11} para campo aplicadoao longo do eixo c na 2ª fase antiferromagnética (entre 53 e 18 K), (fig.12) vemos um pico invertido pronunciado a campos baixos , seguido de um aumento da constante elástica. Esses picos invertidos são acompanhados de picos na atenuação, como mostrado na fig. 39 - conclui-se portanto que esses picos invertidos não correspondem a um efeito magnetoelástico real . No entanto, a aplicação do campo ao longo do eixo a induz numa transição antiferro - ferromagnético no plano basal, e esta transição se manifesta na constante elástica através de seu aumento em função do campo. Acreditamos, portanto, que se a constante elástica fosse medida por um processo estático usando diretamente a relação força/deformação, não veríamos o pico invertido, mas tão somente o aumento da constante elástica. (Curioso observar aqui os dados para 25 K: temos um pico na atenuação que não é acompanhado pelo pico invertido da constante elástica, mas por um decréscimo brusco). Ainda em relação aos nossos dados, temos os dados de C_{33}

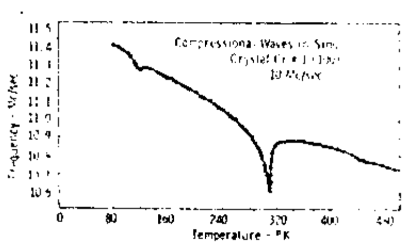
para H ao longo do eixo c. Para campo nesta direção, temos as transições antiferro-ferromagnéticas, e os dados de atenuação mostram picos bem definidos nestas transições (Figs. 45 e 46) Os dados das constantes elásticas .....



(a)



(b)



(c)

Fig. III-53 - a: Pico de atenuação e correspondente mudança no tempo de propagação de pulso ultrasônico (segundo Shiren /36/)
b e c: atenuação ultrasônica e constante elástica de cristal de Cr (segundo Bolef et al /37/)

mostram que C_{33} diminui na transição, mas, durante a transição, ocorrem oscilações no seu comportamento. Aqui novamente, temos sobrepostos os 2 efeitos - o efeito genuinamente magnetoelástico e o efeito provocado pela atenuação. Este efeito mostra-nos então que os dados das constantes elásticas devem ser encaradas com certa cautela, pois, enquanto certamente refletem com fidelidade as transições magnéticas, os valores absolutos das variações das constantes elásticas podem não corresponder aos valores que seriam medidos por um método estático nas situações em que temos forte atenuação.

7. Comparação entre os dados experimentais deste trabalho e os de literatura

1. Magnetização

Os dados de magnetização deste trabalho tem uma estreita correspondência com os dados publicados na literatura /11,14/, apresentando variações quanto aos valores dos campos críticos das transições da fase observada, variações estas que são explicáveis pelos fatores de demagnetização relativamente grandes de nossa amostra de Er, cuja forma é determinada pelo método de medida de constantes elásticas e atenuação ultrasônica. Isto pode ser comprovado pela comparação entre a fig. 1 do cap.1 e as figs 1 a 9 deste capítulo.

2. Constantes Elásticas

Poucas são as medidas de constantes elásticas em função do campo magnético para o Er. Vamos fazer uma breve comparação entre os resultados mais recentes, de Jiles & Palmer /16/, que apresentam resultados para C_{11} em todas as fases magnéticas para campo até 20kG ao longo do eixo c, e para C_{33} na fase cônica, com campo de 20kG no plano basal (ver fig. 6 e 7 do cap.I). Jiles & Palmer /16/ usaram um método automático de medida /23/ e sua medida foi dinâmica, fixando a temperatura e fazendo varredura em campo magnético enquanto o sistema automático registrava o valor absoluto da constante elástica.

a) C_{11} - Há uma clara discrepância entre os dados de Jiles & Palmer /16/ para esta constante elástica para as temperaturas de 20 K e 25 K; para 25 K até mesmo o sinal da variação da constante é diferente do de nossos dados (ver fig. III-17). Para as temp. entre 30 e

50 K o comportamento qualitativo é o mesmo, e também a ordem de grandeza da variação da constante elástica é a mesma: $4,4.10^{-2}$ para Jiles & Palmer /16/ e $6,0.10^{-2}$ dos nossos dados, para a variação global da constante, a 40 K. Há uma diferença fundamental, porém, que é a não observação dos picos na constante elástica observadas por nós para essas temperaturas, e que Jiles & Palmer não observaram. Notar que estes picos coincidem com os observados nas medidas de magnetoestrição /15/ - ver fig. 2 cap.I e figs. 17 e 18 deste capítulo. Há que notar também que para 55 K onde nós observamos uma inversão de comportamento da constante elástica, (observado consistentemente em C_{11} e C_{33} para todas as orientações de campo, como já citado), Jiles & Palmer observam ainda o mesmo comportamento anterior, porém com uma tendência a aumento bem menor que para 50K, por exemplo. Para a fase senoidal e paramagnética o comportamento observado por Jiles e Palmer /16/ é o mesmo que nós, embora a ordem de grandeza da variação de C_{11} não seja a mesma: a 20 kG (antes da transição da fase) e a 70 K, Jiles & Palmer fornecem $\Delta C_{11}/C_{11} \cong -5.10^{-4}$, enquanto nossos dados dão ~ - 11.10^{-4}

b) C_{33} - Jiles & Palmer só fornecem resultados para a fase cônica ferromagnética para campo aplicado ao longo do eixo b. Até o campo de 20 kG o comportamento qualitativo é o mesmo que o observado neste trabalho. Para a temperatura de 15 K, eles dão $\Delta C_{33}/C_{33} \cong -1,6.10^{-2}$, enquanto nossos dados indicam - $6,6\ 10^{-3}$.

3. Atenuação

Treder et al /18/ realizaram medidas de atenuação de ondas longitudinais propagando-se ao longo do eixo c, com campos aplicados paralelos ou perpendiculares a este eixo. Eles usaram o mesmo método da medida que o deste trabalho. No entanto sua atenção concentrou-se na variação do coeficiente de atenuação com a temperatura ou com a variação deste coeficiente com o campo magnético, ao redor da temperatura de transição senoide paramagneto(ver fig. 9 , cap. I). Como a nossa preocupação foi exclusivamente com a variação do coeficiente de atenuação com o campo aplicado (e não com a temperatura) e como o objetivo das medidas de atenuação era apenas complementar às medidas de constantes elásticas,não nos preocupamos em fazer comparações detalhadas entre os dados de Treder e os nossos.

CAPÍTULO IV - A TEORIA

1) O modelo de Kitano e Nagamiya

As estruturas de spin observadas nas terras raras pesadas por difração de nêutrons /9, 10, 11, 38, 39, 40/ foram interpretadas teòricamente por Elliot /42/, Kaplan /45/, Miwa e Yosida /43, 44/, como sendo devidas à ação combinada das energias de troca e anisotropia hexagonal. Cooper /7, 46/, observou que o efeito magnetoelástico é importante para explicar a estabilização de certas estruturas, como a ferromagnética, a baixas temperaturas. Todavia, o problema de explicar o comportamento global das terras raras é complexo e não recebeu até o presente um tratamento definitivo. Kitano /47/ e Nagamiya /48/ propuseram um modelo simplificado, baseado na hipótese do campo molecular, para explicar o comportamento das terras raras tanto em função da temperatura quanto em função de um campo magnético aplicado. Seu modelo, todavia, não leva em conta a contribuição magnetoelástica, e é tratado até segunda ordem e, excepcionalmente, até quarta ordem.

Dos nossos dados experimentais, chamou-nos a atenção os de C_{33}, na fase ferromagnética cônica, para campo aplicado na direção b, bem como os dados de magnetização nessa fase e direção de campo. Foi pensado então em aplicar o modelo de Kitano e Nagamiya /47/ , para a fase ferromagnética cônica, para o Er, incluindo a interação magnetoelástica para dar conta do comportamento de C_{33} e levando a aproximação até quarta ordem a fim de se obter soluções numéricas. Passamos a descrever tal modelo.

O hamiltoniano a ser usado para descrever a fase cônica será:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{e} + \mathcal{H}_{me}$$

onde

$$\mathcal{H}_{tr} = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}\, \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$ energia de troca

$$\mathcal{H}_{ze} = -\sum_{i} g\mu_B\, \vec{H}\cdot\vec{S}_i$$ interação de Zeeman

$$\mathcal{H}_{cr} = -\sum_{i}\left[P_{20}S_{20}(i) + P_{40}S_{40}(i) + P_{60}S_{60}(i)\right]$$

anisotropia de campo cristalino

$$\mathcal{H}_e = \frac{c_1^\alpha}{2}(e_1^\alpha)^2 + \frac{c_2^\alpha}{2}(e_2^\alpha)^2 + c_{12}^\alpha e_1^\alpha e_2^\alpha + \frac{c^\gamma}{2}\left[(e_1^\gamma)^2 + (e_2^\gamma)^2\right] + \frac{c^\varepsilon}{2}\left[(e_1^\varepsilon)^2 + (e_2^\varepsilon)^2\right]$$

energia elástica para simetria hexagonal, como escrito por Callen & Callen, onde

$$c_1^\alpha = (2c_{11} + 2c_{12} + 4c_{13} + c_{33})/9 \qquad e_1^\alpha = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

$$c_2^\alpha = (c_{11} + c_{12} - 4c_{13} + 2c_{33})/18 \qquad e_2^\alpha = 3e_{zz} - e_1^\alpha$$

$$c_{12}^\alpha = (-c_{11} - c_{12} + c_{13} + c_{33})/9 \qquad e_1^\gamma = e_{xx} - e_{yy}$$

$$c^\gamma = (c_{11} - c_{12})/2 \qquad e_2^\gamma = e_{xy}$$

$$c^\varepsilon = 4c_{44} \qquad e_1^\varepsilon = e_{yz}$$

$$e_2^\varepsilon = e_{xz}$$

$$\mathcal{H}_{me} = -\sum_i \left[\left(B_{21}^\alpha e_1^\alpha + B_{22}^\alpha e_2^\alpha\right) S_{20}^\alpha(i) + B^\gamma\left(e_1^\gamma S_{21}^\gamma(i) + e_2^\gamma S_{22}^\gamma(i)\right) + B^\varepsilon\left(e_1^\varepsilon S_{12}^\varepsilon(i) + e_2^\varepsilon S_{22}^\varepsilon(i)\right)\right]$$

= energia magnetoelástica também como escrita por Callen & Callen, e onde

$$S_{20}^\alpha \rightarrow Y_{20}$$

$$S_{12}^\gamma \rightarrow \frac{1}{2}(Y_{22} - Y_{2-2})$$

$$S_{22}^\gamma \rightarrow -\frac{i}{2}(Y_{22} + Y_{2-2})$$

$$S_{12}^\varepsilon \rightarrow \frac{i}{2}(Y_{21} + Y_{2-1})$$

$$S_{22}^\varepsilon \rightarrow -\frac{1}{2}(Y_{21} - Y_{2-1})$$

onde os Y_l^n correspondem aos harmônicos esféricos

O momento angular de cada spin i será descrito por um vetor $\vec{S}$ com coordenadas

$$S_x = S\,\mathrm{sen}(\theta)\cos(\varphi)$$

$$S_y = S\,\mathrm{sen}(\theta)\,\mathrm{sen}(\varphi)$$

$$S_z = S\cos(\theta)$$

Faremos também a hipótese de que o arranjo dos spins se dá por camadas, sendo que dentro de cada camada o alinhamento é ferro magnético, havendo uma mudança da direção nesse alinhamento ao passar de uma camada a outra. Para campo aplicado nulo, o alinhamento cônico é descrito pelas coordenadas:

$$\theta_n = \theta_0$$
$$\varphi_n = n\, q_0 + \alpha$$

onde n rotula a camada em que o spin está e q_o é o ângulo de giro de uma camada a outra . Tal ângulo pode ser colocado em termos de um vetor da rede recíproca $\vec{Q}_o$, tal que para o íon $\underline{i}$, na n-ésima camada, $nq_o+\alpha = \vec{R}_i \cdot \vec{Q}_o$, com $\vec{R}_i$ descrevendo o vetor posição do íon na rede cristalina.

Temos então que a expressão geral para a energia fica na forma:

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2}\sum_m \sum_n S^2 J_{mn}\left\{\cos\theta_m \cdot \cos\theta_n + \operatorname{sen}\theta_m \cdot \operatorname{sen}\theta_n \cdot \cos(\varphi_m-\varphi_n)\right\}$$
$$-\mu H S \sum_n \operatorname{sen}\theta_n \cos\varphi_m + \sum_n \left[W_a(\cos^2\theta_n) + E_e - E^I_{me,n}\right]$$

onde

$$W_a(\cos^2\theta_n) = P_2\cos^2\theta_n + P_4\cos^4\theta_n + P_6\cos^6\theta_n$$

onde os P_2, etc. são combinações dos coeficientes P_{20}, etc., obtidos substituindo os operadores tensoriais irredutíveis pelos harmônicos esféricos normalizados na esfera unitária.

$$P_2 = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\, P_{20} - \frac{90}{16\sqrt{\pi}}\, P_{40} + \frac{105}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}\, P_{60}$$

$$P_4 = \frac{105}{16\sqrt{\pi}}\, P_{40} - \frac{315}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}\, P_{60}$$

$$P_6 = \frac{231}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}\, P_{60}$$

$$E_e = \mathcal{H}_e \quad \text{e}$$

$$E^I_{me,n} = \left(B^\alpha_{21} e^\alpha_1 + B^\alpha_{22} e^\alpha_2\right)\left(\frac{1}{3} + \cos(2\theta_n)\right) + B^\gamma\left[e^\gamma_1\left(\frac{\cos(2\varphi_n)}{2} - \frac{\cos(2\theta_n)\cdot\cos(2\varphi_n)}{2}\right) + e^\gamma_2\left(\frac{\operatorname{sen}(2\varphi_n)}{2} - \frac{\cos(2\theta_n)\operatorname{sen}(2\varphi_n)}{2}\right)\right] +$$
$$+ B^\varepsilon\left(e^\varepsilon_1 \operatorname{sen}\varphi_n + e^\varepsilon_2\cos\varphi_n\right)\frac{\operatorname{sen}(2\theta_n)}{2}$$

Quando aplicamos um pequeno campo magnético ao longo do eixo x, o eixo do cone será deslocado em direção ao campo e simultaneamente cada momento será girado em direção ao campo proporcionalmente à sua componente y. Colocamos então

$$\theta_n = \theta_o + 2\zeta\cos(nq_o+\alpha)$$
$$\varphi_n = nq_o+\alpha - 2\xi\,\mathrm{sen}(nq_o+\alpha)$$

Abreviaremos nq_o+x como x_n. Usando as aproximações:

$$\cos\theta_n = \cos\theta_o - 2\zeta\,\mathrm{sen}\theta_o\cos x_n - 2\zeta^2\cos\theta_o\cos^2 x_n$$
$$\mathrm{sen}\theta_n = \mathrm{sen}\theta_o + 2\zeta\cos\theta_o\cos x_n - 2\zeta^2\mathrm{sen}\theta_o\cos^2 x_n$$
$$\cos(\varphi_m-\varphi_n) = \cos x_m\cdot\cos x_n + 2\xi\cos x_m\cdot\mathrm{sen}^2 x_n - 2\xi^2\cos x_m\cos x_n\cdot$$
$$\cdot\,\mathrm{sen}^2 x_n + 2\xi\cos x_n\,\mathrm{sen}^2 x_m + 4\xi^2\mathrm{sen}^2 x_m\,\mathrm{sen}^2 x_n -$$
$$-\,2\xi^2\cos x_m\,\mathrm{sen}^2 x_m\cos x_n$$

obtemos, para esta estrutura, a expressão:

$$\frac{E}{N} = A + B\xi + C\zeta + D\zeta\xi + F\xi^2 + G\zeta^2, \quad \text{com}$$

$$A = -\frac{S^2 J(0)\cos^2\theta_o}{2} - \frac{S^2 J(Q)\,\mathrm{sen}^2\theta_o}{2} + W_a(\cos^2\theta_o) + E_e -$$
$$-\,S^2(B^\alpha_{21}e^\alpha_1 + B^\alpha_{22}e^\alpha_2)(\tfrac{1}{3}+\cos 2\theta_o)$$
$$B = -(\mu HS + 2S^2 B^\varepsilon e^\varepsilon_2\cos\theta_o)\,\mathrm{sen}\theta_o$$
$$C = -(\mu HS\cos\theta_o + 2S^2 B^\varepsilon e^\varepsilon_2\cos 2\theta_o)$$
$$D = \left[-S^2(J(0)-J(2Q)) + 8S^2 B^\eta e^\eta_1\right]\mathrm{sen}\theta_o\cos\theta_o$$
$$F = \frac{S^2}{2}\left(2J(Q)-J(0)-J(2Q)\right)\mathrm{sen}^2\theta_o - 2S^2B^\eta e^\eta_1(1-\cos 2\theta_o)$$
$$G = \frac{S^2}{2}(J(0)-J(2Q))\cos^2\theta_o + D_2 - 2S^2B^\eta e^\eta_1\cos 2\theta_o +$$
$$+\,4S^2(B^\alpha_{21}e^\alpha_1 + B^\alpha_{22}e^\alpha_2)\cos 2\theta_o$$
$$D_2 = (P_4 + 3P_6\cos^2\theta_o)(1-\cos(4\theta_o)) - (2P_2 + 4P_4\cos^2\theta_o + 6P_6\cos^4\theta_o)\cos(2\theta_o)$$

Para a obtenção dos valores de equilíbrio de

$$\xi,\ \zeta,\ e_1^{\alpha},\ e_2^{\alpha},\ e_1^{\gamma},\ e_2^{\gamma},\ e_1^{\varepsilon}\ \text{e}\ e_2^{\varepsilon}$$

aplicamos as condições de equilíbrio termodinâmico:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial(E/N)}{\partial \xi} &= B + D\zeta + 2F\xi = 0 \\ \frac{\partial(E/N)}{\partial \zeta} &= C + D\xi + 2G\zeta = 0 \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \begin{aligned} \xi &= \frac{CD - 2BG}{4FG - D^2} \\ \zeta &= \frac{BD - 2CF}{4FG - D^2} \end{aligned}$$

com esses valores de equilíbrio de ξ e ζ, a energia pode ser escrita na forma:

$$\frac{E}{N} = A + \frac{B\xi}{2} + \frac{C\zeta}{2}$$

Usando as condições $\frac{\partial(E/N)}{\partial e_1^{\alpha}} = 0$, etc, temos:

$$\bar{e}_1^{\alpha} = \frac{S^2 B_{21}^{\alpha}}{C_1^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + (1 - 2\zeta^2)\cos 2\theta_0\right] \quad ; \quad \bar{e}_2^{\gamma} = 0$$

$$\bar{e}_2^{\alpha} = \frac{S^2 B_{22}^{\alpha}}{C_2^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + (1 - 2\zeta^2)\cos 2\theta_0\right] \quad ; \quad \bar{e}_1^{\varepsilon} = 0$$

$$\bar{e}_1^{\gamma} = \frac{S^2 B^{\gamma}}{C^{\gamma}}\left[4\xi^2 \operatorname{sen} 2\theta_0 - 4\zeta\xi \operatorname{sen} 2\theta_0 - 2\zeta^2 \cos 2\theta_0\right]$$

$$\bar{e}_2^{\varepsilon} = \frac{S^2 B^{\varepsilon}}{C^{\varepsilon}}\left[2\zeta \cos 2\theta_0 + \xi \operatorname{sen} 2\theta_0\right]$$

Com o aumento do valor do campo magnético aplicado, essa estrutura deverá colapsar numa das estruturas seguintes: leque em θ e em φ, leque em θ, leque em φ, alinhamento ferromagnético a um ângulo θ e ferromagnetismo a 90 graus (ver fig. 1). A existência de uma dada estrutura e a sequência em que elas se dão dependem da comparação dos valores das respectivas energias para o valor de campo aplicado. Numa análise qualitativa, Kitano e Nagamyia /47/ concluiram que a estrutura de leque em θ e em φ não é estável para nenhum valor de campo aplicado. Além disso, baseados no sinal do parâmetro γ por eles definidos, propuseram duas sequências de estruturas.

Fazendo cálculos preliminares baseados nos valores experimentais para os parâmetros de troca /7, 13, 46/ e os de campo cristalino /49, 50, 51, 52/ concluimos que o sinal de γ é positivo para o Er, prevendo-se, então, a seguinte sequência pa

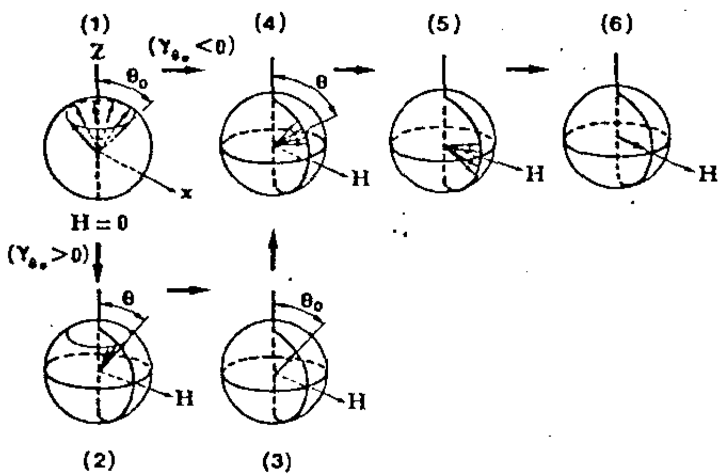


Fig. IV-1 - Estruturas de spin previstas pelo modelo de Kitano e Nagamyia.

ra as estruturas magnéticas em função do campo aplicado: cone, leque em φ, alinhamento ferromagnético a um ângulo teta, leque em teta, leque em teta para teta igual a 90° e ferromagnetismo. Foi com base nessa análise qualitativa que organizou-se a sequência de cálculos de estruturas abaixo. Como a aproximação nos parâmetros ξ e $\mathcal{J}$ foi levada até quarta ordem, a fim de se obter soluções para esses parâmetros, foi incluída no cálculo para fins de comparação, a estrutura de leque em φ e em θ.

- estrutura de leque em θ e em φ:

Partindo do mesmo hamiltoniano, usando as mesmas aproximações acima descritas, e colocando

$$\theta_n = \theta + 2\mathcal{J}\cos x_n$$

$$\varphi_n = 2\xi \operatorname{sen} x_n$$

obtemos a seguinte expressão para a energia desta estrutura:

$$\frac{E}{N} = A + B\mathcal{J}^2 + C\xi^2 + D\mathcal{J}^2\xi^2 + F\mathcal{J}^4 + G\xi^4 \quad , \text{ onde}$$

$$A = -\frac{J(0)S^2}{2} + W_2(\cos^2\theta) - \mu H S \operatorname{sen}\theta - S^2(B_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + B_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha}) \cdot$$
$$\cdot\left(\frac{1}{3} + \cos 2\theta\right) - S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma}(1-\cos 2\theta) - S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta + E_e$$

$$B = S^2[J(0) - J(Q)] + D_2 + \mu H S \operatorname{sen}\theta + 4S^2\cos 2\theta\,(B_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + B_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha}) -$$
$$- 4S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma} \cos^2\theta + 4S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta$$

$$C = S^2 \operatorname{sen}^2\theta\,[J(0) - J(Q)] + \mu H S \operatorname{sen}\theta + 4S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma}(1-\cos 2\theta) +$$
$$+ S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta$$

$$D = S^2\left[J(Q) - \frac{3}{2}J(0)\operatorname{sen}^2\theta - \frac{J(2Q)\cos^2\theta}{2}\right] - \frac{\mu H S \operatorname{sen}\theta}{2} + 8S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma} \cos 2\theta -$$
$$- 6S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta$$

$$F = -S^2\left[J(Q) - \frac{3}{4}J(0) - \frac{J(2Q)}{4}\right] + \frac{D_4}{4} - \mu\frac{HS\operatorname{sen}\theta}{4} - 4S^2(B_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + B_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha}) \cdot$$
$$\cdot \cos 2\theta + 4S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma} \cos 2\theta - 4S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta.$$

$$G = S^2\operatorname{sen}^2\theta\left[J(Q) - \frac{3}{4}J(0) - \frac{J(2Q)}{4}\right] - \mu\frac{HS\operatorname{sen}\theta}{4} - 4S^2 B^{\gamma} e_1^{\gamma}(1-\cos 2\theta)$$
$$- \frac{S^2 B^{\varepsilon} e_2^{\varepsilon} \operatorname{sen} 2\theta}{4}$$

Usando as condições termodinâmicas de equilíbrio a T=0K, temos:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(E/N)}{\partial \xi} &= 2C\xi + 2D\xi\zeta^2 + 4G\xi^3 = 0\\ \frac{\partial(E/N)}{\partial \zeta} &= 2B\zeta + 2D\xi^2\zeta + 4F\zeta^3 = 0\end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \xi^2 = \frac{2CF - BD}{D^2 - 4FG} \qquad \zeta^2 = \frac{2BG - CD}{D^2 - 4FG}$$

Com esses valores de equilíbrio, temos:

$$\frac{E}{N} = A + \frac{B\zeta^2}{2} + \frac{C\xi^2}{2}$$

Usando as relações para as deformações, temos:

$$\bar{e}_1^\alpha = \frac{S^2 B_{21}^\alpha}{C_1^\alpha}\left[\frac{1}{3} + (1-2\zeta^2)^2\cos 2\theta\right]; \quad \bar{e}_2^\varepsilon = \frac{S^2 B^\varepsilon \operatorname{sen} 2\theta}{C^\varepsilon}\left[(1-2\zeta^2)^2 - \xi^2\left(1-\frac{\xi^2}{4}\right) + 6\zeta^2\xi^2\right]$$

$$\bar{e}_2^\alpha = \frac{S^2 B_{22}^\alpha}{C_2^\alpha}\left[\frac{1}{3} + (1-2\zeta^2)^2\cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_1^\gamma = \frac{S^2 B^\gamma}{C^\gamma}\left[(1-2\xi^2)^2 - \cos 2\theta\left((1-2\zeta^2)^2 - 4\xi^2(1-\xi^2) + 8\zeta^2\xi^2\right)\right]; \quad e_1^\varepsilon = e_2^\gamma = 0$$

onde usamos a aproximação

$$C_{12}^\alpha << C_1^\alpha, C_2^\alpha$$

-A estrutura de leque em θ provem da expressão da energia do leque em θ e em φ colocando-se $\zeta = 0$, que nos dá:

$$\frac{E}{N} = A + C\xi^2 + G\xi^4$$

A condição de equilíbrio é:

$$\frac{\partial(E/N)}{\partial \xi} = 2C\xi + 4G\xi^3 = 0 \Rightarrow \xi^2 = -\frac{C}{2G}$$

, que levado à expressão da energia, resulta:

$$\frac{E}{N} = A + \frac{C\xi^2}{2}$$

As deformações de equilíbrio são:

$$\bar{e}_1^\alpha = \frac{S^2 B_{21}^\alpha}{C_1^\alpha}\left(\frac{1}{3} + \cos 2\theta\right); \quad \bar{e}_2^\alpha = \frac{S^2 B_{22}^\alpha}{C_2^\alpha}(1 + \cos 2\theta)$$

$$\bar{e}_1^\gamma = \frac{S^2 B^\gamma}{C^\gamma}\left[(1-2\xi^2)^2 - \cos 2\theta\left(1 - 4\xi^2(1-\xi^2)\right)\right]; \quad \bar{e}_2^\gamma = 0$$

$$\bar{e}_2^\varepsilon = \frac{S^2 B^\varepsilon \operatorname{sen} 2\theta}{C^\varepsilon}\left[1 - \xi^2\left(1 - \frac{\xi^2}{4}\right)\right]$$

$$\bar{e}_1^\varepsilon = 0$$

- a estrutura de leque em teta é obtida da mesma expressão, fazendo $\xi = 0$:

$$\frac{E}{N} = A + B\zeta^2 + F\zeta^4$$

: o valor de equilíbrio de ζ é:

$\mathcal{J}^2 = -\dfrac{B}{2F}$ e o da energia é $\dfrac{E}{N} = A + \dfrac{B\mathcal{J}^2}{2}$

As deformações de equilíbrio ficam:

$$\bar{e}_1^{\alpha} = \frac{S^2 B_{21}^{\alpha}}{C_1^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + (1-2\mathcal{J}^2)^2\cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_2^{\alpha} = \frac{S^2 B_{22}^{\alpha}}{C_2^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + (1-2\mathcal{J}^2)^2\cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_1^{\gamma} = \frac{S^2 B^{\gamma}}{C^{\gamma}}\left[1 - \cos 2\theta(1-2\mathcal{J}^2)^2\right]$$

$$\bar{e}_2^{\gamma} = \bar{e}_1^{\varepsilon} = 0 \quad ; \quad \bar{e}_2^{\varepsilon} = \frac{S^2 B^{\varepsilon}\,\mathrm{sen}\,2\theta}{C^{\varepsilon}}(1-2\mathcal{J}^2)^2$$

- a estrutura de alinhamento ferromagnético a um ângulo teta é obtida colocando $\mathcal{J} = \xi = 0$

ou $\dfrac{E}{N} = A$ e as deformações de equilíbrio ficam:

$$\bar{e}_1^{\alpha} = \frac{S^2 B_{21}^{\alpha}}{C_1^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + \cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_2^{\alpha} = \frac{S^2 B_{22}^{\alpha}}{C_2^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} + \cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_1^{\gamma} = \frac{S^2 B^{\gamma}}{C^{\gamma}}\left[1 - \cos 2\theta\right]$$

$$\bar{e}_2^{\gamma} = \bar{e}_1^{\varepsilon} = 0 \quad ; \quad \bar{e}_2^{\varepsilon} = \frac{S^2 B^{\varepsilon}}{C^{\varepsilon}}\,\mathrm{sen}\,2\theta$$

- a estrutura de leque em ϑ para teta = 90° é obtida colocando $\theta = 90°$ e $\xi = 0$:

$$\frac{E}{N} = A(\theta=\tfrac{\pi}{2}) + B(\theta=\tfrac{\pi}{2})\mathcal{J}^2 + F(\theta=\tfrac{\pi}{2})\mathcal{J}^4 \text{ ou } \mathcal{J}^2 = -\frac{B(\theta=\frac{\pi}{2})}{2E(\theta=\frac{\pi}{2})}$$ ou seja:

$\dfrac{E}{N} = A(\theta=\tfrac{\pi}{2}) + \dfrac{B(\theta=\frac{\pi}{2})}{2}\mathcal{J}^2$ e as deformações de equilíbrio ficam:

$$\bar{e}_1^{\alpha} = \frac{S^2 B_{21}^{\alpha}}{C_1^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} - (1-2\mathcal{J}^2)^2\right]$$

$$\bar{e}_2^{\alpha} = \frac{S^2 B_{22}^{\alpha}}{C_2^{\alpha}}\left[\frac{1}{3} - (1-2\mathcal{J}^2)^2\right] \quad ; \quad \bar{e}_2^{\gamma} = \bar{e}_1^{\varepsilon} = \bar{e}_2^{\varepsilon} = 0$$

$$\bar{e}_1^{\gamma} = \frac{S^2 B^{\gamma}}{C^{\gamma}}\left[1 + (1-2\mathcal{J}^2)^2\right]$$

- a estrutura de alinhamento ferromagnético a 90° é dada por:

$$\frac{E}{N} = A\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) \quad , \quad \xi = \zeta = 0$$

$$\overline{e_1^{\alpha}} = -\frac{2}{3}\,\frac{S^2 B_{21}^{\alpha}}{C_1^{\alpha}} \quad , \quad \overline{e_2^{\alpha}} = -\frac{2}{3}\,\frac{S^2 B_{22}^{\alpha}}{C_2^{\alpha}}$$

$$\overline{e_1^{\gamma}} = \frac{2S^2 B^{\gamma}}{C^{\gamma}} \quad , \quad \overline{e_2^{\gamma}} = \overline{e_1^{\varepsilon}} = 0$$

Obtidas essas expressões para as estruturas, passou-se aos cálculos para poder comparar as energias destas estruturas para saber-se a sua sequência. Para a realização dos cálculos foi elaborado inicialmente um programa de computador, que, para cada valor do campo magnético determina os valores do ângulo teta para os quais a energia é mínima, após, calcula os valores da energia, ξ, ζ e magnetização. Esse programa inicial não calculava as deformações.

2) Dados experimentais usados no programa

Os dados que foram utilizados nos cálculos foram tirados da literatura. Os parâmetros da energia de troca J(0), J(Q) e J(2Q) foram obtidos dos dados de difração de nêutrons no Er a 4,2 K (fase ferromagnética cônica) de Niclow et al. /13/. Os parâmetros P2, P4 e P6 foram retirados dos trabalhos sobre determinação dos parâmetros de campo cristalino usando Er diluído em matrizes hexagonais não magnéticas /49, 52/.

Os valores adotados para as constantes elásticas foram os de 0 K extrapolados a partir das medidas de Rosen et al. /53/. O valor do ângulo de equilíbrio do cone (28,5°) e do ângulo de giro de uma camada a outras (44°) foram obtidos dos dados de difração de nêutrons /9, 10, 11, 38, 39, 40/.

3) Resultados do modelo de Kitano & Nagamiya

Como os valores de P2, P4 e P6 variavam razoavelmente de autor para autor, corremos o programa para um conjunto inicial desses parâmetros obtidos das condições de: 1) mínimo de energia de anisotropia $\left(W_a^i(\cos^2\theta) = 0\right)$, 2) ângulo do cone =

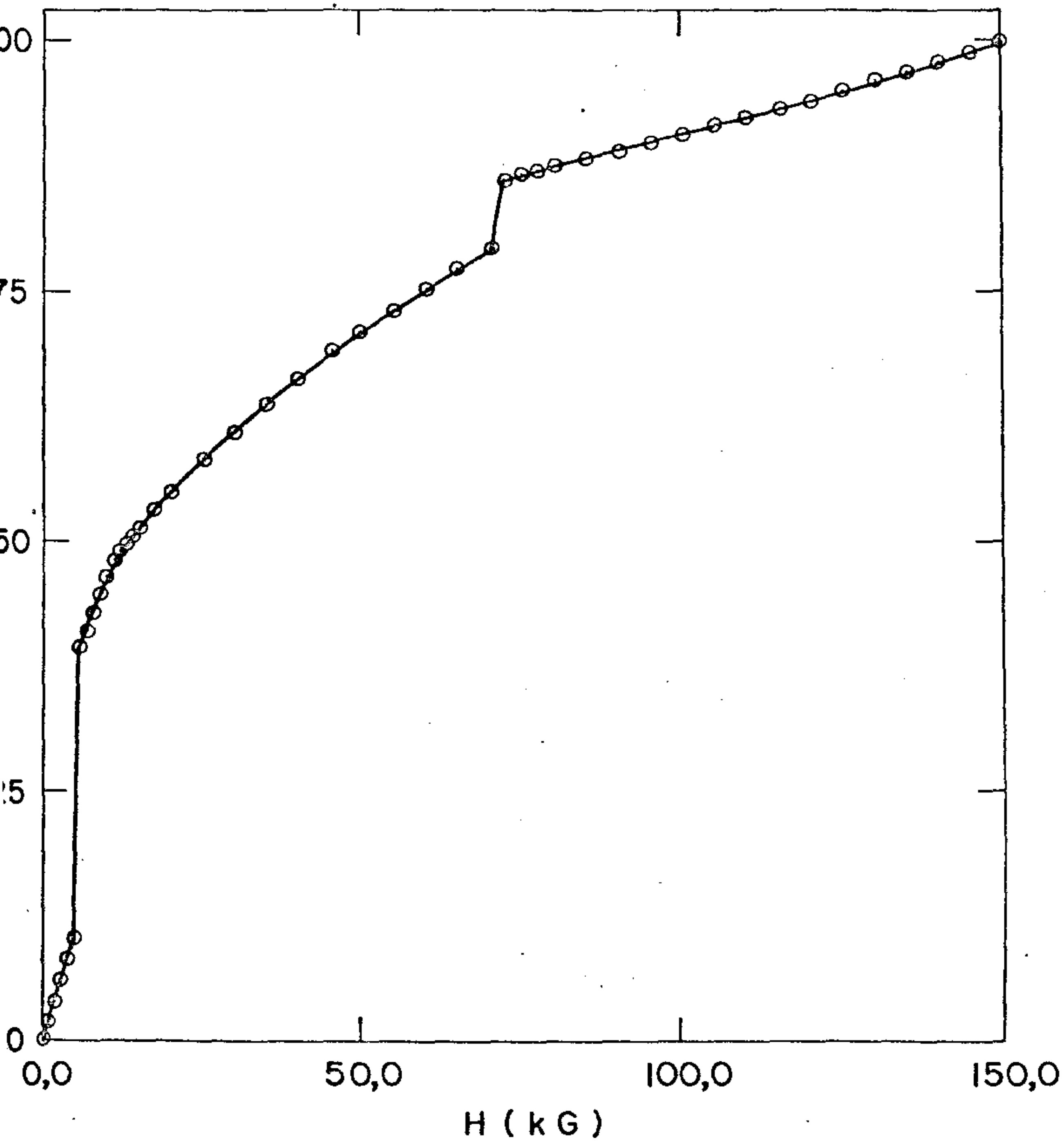


Fig. IV-2 - Curva de Magnetização segundo o modelo de Kitano e Nagamyia (veja texto)

$28,5^{o}$ e 3) valor do campo ao longo do eixo x que induz ferromagnetismo.

$$P_2 = -38,5 \text{ K} \quad P_4 = 11,95 \text{ K} \quad \text{e} \quad P_6 = 7,46 \text{ K/íon}$$

Os resultados são mostrados na fig. 2, onde colocamos o gráfico da magnetização x campo. A sequência das estruturas é: cone, leque em φ, ferromagnetismo a ângulo φ, leque em φ para $\theta = 90^{o}$ e ferromagnetismo a 90^{o}. A curva mostra as diversas transições de fase, mas tem um caráter bastante diferente da curva de magnetização real . Por esse motivo, optou-se por desenvolver um modelo mais sofisticado para o Érbio.

4) O modelo de Jensen (com termos magnetoelásticos)

Usando a abordagem de campo molecular, J. Jensen /12/ elaborou um modelo para as estruturas magnéticas do Er, usando um hamiltoniano sugerido pela análise dos resultados de Niclow et al /13/ da difração de nêutrons para o Er a 4,2 K. O modelo de Jensen não leva em conta o termo magneto-elástico, que foi aqui incorporado. O hamiltoniano é o seguinte:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{troca} + \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}_{ccr} + \mathcal{H}_{me}^{I} + E_e \qquad \text{onde}$$

$$\mathcal{H}_{troca} = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left\{ J_{ij}\left(J_{ix}J_{jx} + J_{iy}J_{jy}\right) + K_{ij}\,J_{iz}J_{jz}\right\} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{K_{22}(i,j)}{8\,J_i^{2}}\left[(J_i^{+}J_j^{-})^{2} + (J_i^{-}J_j^{+})^{2}\right]$$

Para este termo colocamos o produto $J_{iz}\,J_{jz}$ separado das componentes x e y para permitir a eventual introdução da anisotropia axial de troca. O termo correspondente à segunda somatória já corresponde a uma anisotropia de dois íons, e a necessidade de sua inclusão foi demonstrada pela análise das curvas de dispersão de nêutrons obtidas por Niclow et al /13/.

$$\mathcal{H}_{ze} = -\sum_i g\,\mu_B\,\vec{H}\cdot\vec{J}_i$$

$$\mathcal{H}_{ccr} = B_{20}\,O_{20} + B_{40}\,O_{40} + B_{60}\,O_{60} + B_{66}\,O_{66}$$

Neste termo, os $O_{\ell m}$ são operadores de Stevens /54/ definidos por

$$O_{20} = 3J_z^2 - X \quad \text{com} \quad X = J(J+1)$$

$$O_{40} = 35J_z^4 - 30XJ_z^2 + 25J_z^2 + 3X^2 - 6X$$

$$O_{60} = 231J_z^6 - 315XJ_z^4 + 735J_z^4 + 105X^2J_z^2 - 525XJ_z^2 + 294J_z^2 - 5X^2 - 60X$$

$$O_{66} = \frac{1}{2}\left[(J_+)^6 + (J^-)^6\right]$$

O termo magnetoelástico de um ion é:/8/:

$$\mathcal{H}_{me}^{I} = -\sum_i \left[(B_1^\alpha e_1^\alpha + B_2^\alpha e_2^\alpha) O_{20}(i) + B^\gamma (e_1^\gamma O_{22}^+ + e_2^\gamma O_{22}^-) + B^\varepsilon (e_1^\varepsilon O_{21}^- + e_2^\varepsilon O_{21}^+) \right]$$

onde temos:

$$O_{21}^+ = J_x J_z + J_z J_x$$

$$O_{21}^- = J_y J_z + J_z J_y$$

$$O_{22}^+ = J_x^2 - J_y^2$$

$$O_{22}^- = J_x J_y + J_y J_x$$

A energia elástica clássica é:

$$E_e = \frac{c_1^\alpha (e_1^\alpha)^2}{2} + c_{12}^\alpha e_1^\alpha e_2^\alpha + \frac{c_2^\alpha (e_2^\alpha)^2}{2} + \frac{c^\gamma}{2}\left[(e_1^\gamma)^2 + (e_2^\gamma)^2\right] + \frac{c^\varepsilon}{2}\left[(e_1^\varepsilon)^2 + (e_2^\varepsilon)^2\right]$$

Fazendo a aproximação de campo molecular na forma da transformação $J_i \to \langle J_i \rangle + \Delta_i$, onde $\Delta_i = J_i - \langle J_i \rangle$, obtemos a seguinte forma para o hamiltoniano total:

$$\mathcal{H} = \sum_i \Big\{ -\left[(H_{ix}^m + g\mu_B H_x) J_{ix} + (H_{iy}^m + g\mu_B H_y) J_{iy} + (H_{iz}^m + g\mu_B H_z) J_{iz} \right] - K_i^{m+} (J_i^-)^2 - K_i^{m-} (J_i^+)^2 + (B_{20} - B_1^\alpha e_1^\alpha - B_2^\alpha e_2^\alpha) O_{20}(i) + B_{40} O_{40}(i) + B_{60} O_{60}(i) + B_{66} O_{66}(i) - B^\gamma \left[e_1^\gamma O_{22}^+(i) + e_2^\gamma O_{22}^-(i) \right] - B^\varepsilon \left[e_1^\varepsilon O_{21}^-(i) + e_2^\varepsilon O_{21}^+(i) \right] + \frac{1}{2}\left[H_{ix}^m \langle J_{ix} \rangle + H_{iy}^m \langle J_{iy} \rangle + H_{iz}^m \langle J_{iz} \rangle + K_i^{m+} \langle (J_i^-)^2 \rangle + K_i^{m-} \langle (J_i^+)^2 \rangle \right] + E_e(i) \Big\}$$

onde desprezamos os termos quadráticos em e onde os campos moleculares são:

$$H_{ix}^{m} = \sum_{j} J_{ij} \langle J_{jx} \rangle = \sum_{m=-6}^{6} J_{|m|} \langle J_{i+m,x} \rangle$$

$$H_{iy}^{m} = \sum_{j} J_{ij} \langle J_{jy} \rangle = \sum_{m=-6}^{6} J_{|m|} \langle J_{i+m,y} \rangle$$

$$H_{iz}^{m} = \sum_{j} J_{ij} \langle J_{jz} \rangle = \sum_{m=-6}^{6} J_{|m|} \langle J_{i+m,z} \rangle$$

$$K_{i}^{m+} = \frac{1}{8 J_1^2} \sum_{m=-5}^{5} K_{|m|} \langle (J_{i+m}^{+})^2 \rangle$$

$$K_{i}^{m-} = \frac{1}{8 J_1^2} \sum_{m=-5}^{5} K_{|m|} \langle (J_{i+m}^{-})^2 \rangle$$

Aqui passamos da somatória sobre íons para somar sobre camadas, de modo que $\langle J_{i+m} \rangle$ é o valor médio do operador para a camada $i + m$.

J_1 corresponde a $n=1$ na expressão

$$J_n = (J-\tfrac{1}{2})(J-1)\ldots(J-\tfrac{n}{2})$$

Está implícito aqui que a estrutura de spins apresenta um período, que no caso do cone a baixas temperaturas é 8 camadas e que em altas temperaturas é 7 camadas /12/. As constantes J_m e K_m, que descrevem a interação de um íon de uma particular camada com as camadas vizinhas (6 para as constantes J e 5 para as K) foram calculadas por Jensen /12/ e são transcritas na tabela 1.

TABELA I

m	J_m	K_m
0	1,9914	0,0
1	0,6975	-0,3273
2	-0,2043	-0,3157
3	-0,0280	-0,3679
4	-0,1288	+0,1578
5	-0,1253	-0,4770
6	-0,0290	

(^{o}K/íon)

Os parâmetros de campo cristalino também foram calculados por Jensen usando expressões das duas temperaturas de Neel do Érbio e um ajuste dos dados de magnetização a 4,2 K obtidos por Bozorth et al /55/ e por Rhyne et al /56/, e são os seguintes:

$B_{20} = -0,203$ K/íon

$B_{40} = -5,51.10^{-4}$ K/íon

$B_{60} = 1,23.10^{-5}$ K/íon

$B_{66} = -8,01.10^{-5}$ K/íon

- Construção do Programa de computador

Baseado nesse hamiltoniano, construiu-se um programa de computador, em 4 etapas:

1a. etapa - o objetivo inicial era o de se reproduzir os dados obtidos por Jensen, sem incluir os efeitos magneto-elásticos. O programa foi elaborado de modo a calcular o campo molecular atuando no i-ésimo íon (camada) a partir de uma configuração inicial (estrutura) dos spins. O hamiltoniano para essa camada é então diagonalizado, obtendo-se as autoenergias e correspondentes autofunções. Com isso, calcula-se os valores médios dos operadores e a energia livre ($F(i) = -kT \ln (Z(i))$ onde $Z(i) = \sum_j \langle \nu_j | e^{-E_{\nu_j}/kT} | \nu_j \rangle$)
O procedimento é repetido para cada camada i e os novos valores médios dos operadores são usados para recalcular os campos moleculares, e o processo se repete até se obter uma solução autoconsistente. Já nessa etapa foi observado que o tempo de computação para esses cálculos era relativamente alto. Com o objetivo de reduzir esse tempo, decidiu-se trabalhar com spin 3. A razão de se escolher J=3 e não 1 ou 2 é que 3 é o menor valor para o qual todos os operadores tensoriais tem elementos de matriz não nulos, e portanto podem efetivamente contribuir para o hamiltoniano. Para se manter fidelidade ao hamiltoniano para spin 7,5 , procedeu-se então a um escalonamento dos diversos termos de energia. Os parâmetros de troca foram multiplicados por $\frac{S(S+1)}{S'(S'+1)}$ onde S = 7,5 e S' = 3.
Os parâmetros de campo cristalino foram multiplicados por, respectivamente:

$$B_2^0 - S^2/S'^2$$

$$B_{40} - S^4/S'^4$$

$$B_{60} \text{ e } B_{66} - S^6/S'^6$$

A tabela II abaixo dá os valores usados com spin 3.

TABELA II

m	J_m	K_m	(K/íon)
0	10,58	0	B_{20} = -1,27
1	3,71	-1,739	B_{40} = -0,022
2	-1,09	-1,677	B_{60} = 0,003
3	-0,15	-1,955	B_{66} = -0,020
4	-0,68	0,838	
5	-0,67	-2,534	
6	-0,15		

O termo de Zeeman foi multiplicado por S/S'. Os cálculos iniciais foram feitos a 5 K, partindo das condições iniciais de um cone ferromagnético com eixo ao longo da direção z. Só conseguiu-se obter que o programa convergisse para a estrutura cônica desejada fazendo-se duas alterações nos valores dos parâmetros acima: a primeira foi mudar o sinal de B_{40} para positivo, pois com o sinal dado por Jensen o programa convergia para um ferromagneto ao longo do eixo z; a segunda alteração foi no valor de B_{20}, para poder reproduzir o ângulo do cone igual a 28,5º. O novo valor de B_{20} foi -3,0 K/íon. Posteriormente, dada a importância de B_{20} no estabelecimento das temperaturas de Neel, decidiu-se fazer o ajuste do ângulo do cone através de B_{40}, que passou a ser 0,033 K/íon. Quando o programa foi rodado na fase paramagnética, observou-se que com estes valores dos parâmetros as temperaturas $\theta_{\perp}$ e $\theta_{//}$ que aparecem nas expressões da susceptibilidade paramagnética não eram reproduzidos pelo programa. Usou-se então o valor de B_{20} para este ajuste (vide 4a. etapa), obtendo-se o valor B_{20} = -2,0 K/íon, que passamos então a usar.

2a. etapa- Consistiu na colocação do termo magnetoelástico previamente descrito, com o objetivo de, para determinada temperatura e campo magnético, calcular as deformações de equilíbrio. Isto é feito usando as condições de equilíbrio termodinâmico para o sistema de camadas, $\frac{\partial F_{total}}{\partial e_{ij}} = 0$, onde se coloca $F_{total} = F + E_{el}$, onde E_{el} é a energia elástica clássica e F a parte correspondente ao hamiltoniano. Está implícito que estas deformações são macroscópicas, e portanto, são as mesmas para todo o conjunto de camadas. Como temos $\frac{\partial E_{el}}{\partial e_{ij}} = \sum_{kl} C_{ijkl}\, e_{kl}$, a condição de equilíbrio nos dá um sistema de equações nas deformações de equilíbrio da forma:

$$\sum_{kl} C_{ijkl}\, \bar{e}_{kl} = -\frac{\partial F}{\partial \bar{e}_{ij}}$$

que, uma vez resolvido nos fornece as deformações de equilíbrio. Inicialmente foi implementado no programa o cálculo numérico da derivada $\partial F/\partial \bar{e}_{ij}$; este procedimento no entanto, mostrou ser dispendioso em termos de tempo de computação, uma vez que cada derivada exige duas diagonalizações do hamiltoniano. Pensou-se então em usar uma expressão analítica da derivada da $\partial F/\partial \bar{e}_{ij}$, que é obtida da seguinte maneira:

$$F = \sum_k F_k \quad \text{onde} \quad F_k = -kT \ln\left(\sum_n e^{-\beta E_n^{(k)}}\right) = -kT \ln Z_k$$

onde F_k é a energia livre da k-ésima camada. Ou seja:

$$\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = \sum_k \partial F_k/\partial e_{ij} \;;$$

retirando-se, por agora, o índice k dos níveis de energia, temos:

$$\frac{\partial F_k}{\partial e_{ij}} = -\frac{kT}{Z_k} \sum_n \frac{\partial}{\partial e_{ij}}\left(e^{-\beta E_n}\right) = \frac{1}{Z_k} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial e_{ij}}\, e^{-\beta E_n}.$$

Como $E_n = \langle n|\mathcal{H}|n\rangle$ onde $|n\rangle$ = autofunções, temos

$$\frac{\partial E_n}{\partial e_{ij}} = \frac{\partial}{\partial e_{ij}}\langle n|\mathcal{H}|n\rangle = \frac{\partial \langle n|}{\partial e_{ij}}\mathcal{H}|n\rangle + \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_{ij}}|n\rangle +$$

$$\langle n|\mathcal{H}\frac{\partial}{\partial e_{ij}}|n\rangle \quad \text{ou}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial e_{ij}} = \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_{ij}}|n\rangle + E_n \frac{\partial}{\partial e_{ij}}\langle n|n\rangle = \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_{ij}}|n\rangle$$

de modo que

$$\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_{ij}} \right\rangle$$

Como nos interessam as deformações longitudinais(a experiência mostra que a não inclusão das deformações transversais não afeta significativamente os resultados), o hamiltoniano foi reescrito em termos dessas deformações longitudinais, de modo que os operadores de interesse na determinação das deformações de equilíbrio são:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial e_{11}} = -(B_1^{\alpha} - B_2^{\alpha})O_{20} - B^{\gamma} O_{22}^{+}$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial e_{22}} = -(B_1^{\alpha} - B_2^{\alpha})O_{20} + B^{\gamma} O_{22}^{+}$$

$$\mathcal{H}_3 = -(B_1^{\alpha} + 2B_2^{\alpha})O_{20}$$

As condições de equilíbrio, para o sistema de camadas, fornecem o seguinte sistema de equações:

$$C_{11}\overline{e}_{11} + C_{12}\overline{e}_{22} + C_{13}\overline{e}_{33} = -\sum_k \langle \mathcal{H}_1^k \rangle = a$$

$$C_{12}\overline{e}_{11} + C_{11}\overline{e}_{22} + C_{13}\overline{e}_{33} = -\sum_k \langle \mathcal{H}_2^k \rangle = b$$

$$C_{13}\overline{e}_{11} + C_{13}\overline{e}_{22} + C_{33}\overline{e}_{33} = -\sum_k \langle \mathcal{H}_3^k \rangle = c$$

Chamando δ o determinante das incógnitas, $\delta=(C_{11}-C_{12})(C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2)$, a solução do sistema pode ser escrita:

$$\delta\overline{e}_{11} = a\,(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + b(C_{13}^2 - C_{12}C_{33}) + c\,(C_{12}C_{13} - C_{11}C_{13})$$

$$\delta\overline{e}_{22} = a\,(C_{13}^2 - C_{12}C_{33}) + b\,(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + c\,(C_{12}C_{13} - C_{11}C_{13})$$

$$\overline{e}_{33} = \frac{(a+b)C_{13} - c\,(C_{11}+C_{12})}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2}$$

Com isso, o processo de iteração segue o seguinte esquema: inicia com um conjunto de valores para os valores médios dos operadores de spin J_x, J_y e J_z e para as deformações de equilibrio; com este conjunto, calculam-se os campos moleculares correspondentes. Temos então o conjunto inicial completo de grandezas de interesse. Procede-se à construção do hamiltoniano e sua diagonalização, obtendo-se o conjunto de autovalores e autofunções. Com estes, recalculam-se as médias de todos os operadores de interesse, as deformações de equilíbrio e os campos moleculares; os novos valores de $\langle J_x\rangle$, $\langle J_y\rangle$ e $\langle J_z\rangle$ e das deformações de equilíbrio são comparados com os iniciais, e se satisfazem o critério de igualdade, encerra-se a iteração; se não satisfazem, os valores iniciais das grandezas são substituídos pelos novos valores e o processo se repete até ser satisfeito o critério pedido.

A colocação do cálculo das deformações de equilíbrio exige os valores dos parametros magnetoelásticos, que foram determinados usando-se os dados experimentais de Rhyne et al /15/ relativos à magnetoestrição a várias temperaturas a campos de até 30 kG. Os cálculos iniciais na fase cônica mostraram que o termo magnetoelástico de 1 ion não era suficiente para dar conta dos dados experimentais da variação das constantes elásticas com o campo aplicado, de modo que decidiu-se implementar o termo magnetoelástico de 2 ions, que corresponde à modulação pela deformação do termo de troca /8/ e que é dado por:

$$\mathcal{H}_{me}^{II} = -\sum_{ij}\Big\{(D_{11}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{21}^{\alpha} e_2^{\alpha})\vec{J}_i\cdot\vec{J}_j + (D_{12}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha})\cdot$$

$$\cdot\Big(J_{iz}J_{jz} - \frac{1}{3}\vec{J}_i\cdot\vec{J}_j\Big) + D^{\gamma}\big[e_1^{\gamma}(J_{ix}J_{jx} - J_{iy}J_{jy}) + e_2^{\gamma}(J_{ix}J_{jy} + J_{iy}J_{jx})\big] +$$

$$+ D^{\varepsilon}\big[e_1^{\varepsilon}(J_{iy}J_{jz} + J_{iz}J_{jz}) + e_2^{\varepsilon}(J_{ix}J_{jz} + J_{iz}J_{jx})\big]\Big\}$$

onde os parâmetros D são funções da posição $D_{lk}^{\Gamma} = D_{lk}^{\Gamma}(i,j)$. Para este termo faz-se a aproximação de campo molecular, analogamente ao que se fez para o termo de troca, obtendo-se:

$$\mathcal{H}_{me}^{II} = -\sum_{i}\Big\{\vec{J}_i\Big[\sum_j 2(D_{11}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{12}^{\alpha} e_2^{\alpha})\langle\vec{J}_j\rangle\Big] - \langle\vec{J}_i\rangle\cdot\Big[\sum_j 2(D_{11}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{12}^{\alpha} e_2^{\alpha})$$

$$\cdot\langle\vec{J}_j\rangle\Big] + J_{iz}\Big[\sum_j 2(D_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha})\langle J_{jz}\rangle - \vec{J}_i\cdot\Big[\sum_j \frac{2}{3}(D_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{21}^{\alpha} e_2^{\alpha})$$

$$\cdot\langle\vec{J}_j\rangle\Big] - \langle J_{iz}\rangle\Big[\sum_i (D_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha})\langle J_{jz}\rangle + \langle\vec{J}_i\rangle\cdot\Big[\sum_j \frac{1}{3}(D_{21}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{22}^{\alpha} e_2^{\alpha})\cdot$$

$$\cdot\langle\vec{J}_j\rangle\Big] + J_{ix}\Big[\sum_j 2D^{\gamma}e_1^{\gamma}\langle J_{jx}\rangle\Big] - J_{iy}\Big[\sum_j 2D^{\gamma}e_1^{\gamma}\langle J_{jy}\rangle\Big] -$$

$$-\langle J_{ix}\rangle\Big[\sum_j 2D^{\gamma}e_1^{\gamma}\langle J_{jx}\rangle\Big] + \langle J_{iy}\rangle\Big[\sum_j 2D^{\gamma}e_1^{\gamma}\langle J_{jy}\rangle\Big]\Big\}$$

onde se levou em conta apenas as deformações longitudinais. Os termos acima definem os seguintes campos moleculares:

$$h_{1x} = \sum_j 2(D_{11}^{\alpha} e_1^{\alpha} + D_{12}^{\alpha} e_2^{\alpha})\langle J_{jx}\rangle = e_1^{\alpha}\sum_j 2D_{11}^{\alpha}\langle J_{jx}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j 2D_{12}^{\alpha}\langle J_{jx}\rangle$$

$$h_{1y} = e_1^{\alpha}\sum_j 2D_{11}^{\alpha}\langle J_{jy}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j 2D_{12}^{\alpha}\langle J_{jy}\rangle$$

$$h_{1z} = e_1^{\alpha}\sum_j 2D_{11}^{\alpha}\langle J_{jz}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j 2D_{12}^{\alpha}\langle J_{jz}\rangle$$

$$h_{2x} = e_1^{\alpha}\sum_j \frac{2}{3}D_{21}^{\alpha}\langle J_{jx}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j \frac{2}{3}D_{22}^{\alpha}\langle J_{jx}\rangle$$

$$h_{2y} = e_1^{\alpha}\sum_j \frac{2}{3}D_{21}^{\alpha}\langle J_{jy}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j \frac{2}{3}D_{22}^{\alpha}\langle J_{jy}\rangle$$

$$h_{2z} = e_1^{\alpha}\sum_j 2D_{21}\langle J_{jz}\rangle + e_2^{\alpha}\sum_j 2D_{22}^{\alpha}\langle J_{jz}\rangle$$

$$h_{3x} = e_1^{\gamma}\sum_j 2D^{\gamma}\langle J_{jx}\rangle\ \Big(+ e_2^{\gamma}\sum_j 2D^{\gamma}\langle J_{jx}\rangle\Big)$$

$$h_{3y} = e_1^{\gamma}\sum_j 2D^{\gamma}\langle J_{jy}\rangle\ \Big(+ e_2^{\gamma}\sum_j 2D^{\gamma}\langle J_{jy}\rangle\Big)$$

Cada um dos termos acima dá uma contribuição ao campo molecular de cada camada. Essas contribuições foram colocadas na forma:

$$h_{1x} = (d_1 e_1^{\alpha} + d_2 e_2^{\alpha})H_x^n \qquad h_{3x} = D_3(e_1^{\gamma} + e_2^{\gamma})H_x^n$$

$$h_{2x} = (d'_1 e_1^{\alpha} + d'_2 e_2^{\alpha})H_x^n$$

de modo que o campo molecular proveniente da interação magneto-elástica de 2 ions pode se escrever: $h_x = (D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha + D_3 (e_1^\gamma + e_2^\gamma)) H_x^m$,
e

$$\mathcal{H}_{me}^I = -\sum_i \Big\{ (D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha)\Big[J_{ix} H_{ix}^m + J_{iy} H_{iy}^m + J_{iz} H_{iz}^m - \frac{\langle J_{ix}\rangle H_{ix}^m}{2} - \frac{\langle J_{iy}\rangle H_{iy}^m}{2} - \frac{\langle J_{iz}\rangle H_{iz}^m}{2} \Big] + D_3 e_1^\gamma \Big[J_{ix} H_{ix}^m - J_{iy} H_{iy}^m - \frac{\langle J_{ix}\rangle H_{ix}^m}{2} + \frac{\langle J_{iy}\rangle H_{iy}^m}{2} \Big] + D_3 e_2^\gamma \Big[J_{ix} H_{iy}^m + J_{iy} H_{ix}^m - \frac{\langle J_{ix}\rangle H_{iy}^m}{2} - \frac{\langle J_{iy}\rangle H_{ix}^m}{2} \Big] \Big\}$$

O hamiltoniano completo fica:

$$\mathcal{H} = \sum_i \Big\{ -\Big[\big((1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha + D_3 e_1^\gamma) H_{ix}^m + g\mu_B H_x\big) J_{ix} + \big((1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha - D_3 e_1^\gamma) H_{iy}^m + g\mu_B H_y\big) J_{iy} + \big((1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha) H_{iz}^m + g\mu_B H_z\big) J_{iz} \Big] - K_i^{m+} (J_i^-)^2 - K_i^{m-} (J_i^+)^2 + (B_{20} - B_1^\alpha e_1^\alpha - B_2^\alpha e_2^\alpha) O_{20}(i) + B_{40} O_{40}(i) + B_{60} O_{60}(i) + B_{66} O_{66}(i) - B^\gamma \big(e_1^\gamma O_{22}^+(i) + e_2^\gamma O_{22}^-(i)\big) - B^\varepsilon \big(e_1^\varepsilon O_{21}^-(i) + e_2^\varepsilon O_{21}^+(i)\big) + \frac{1}{2} \Big[(1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha + D_3 e_1^\gamma) \cdot H_{ix}^m \langle J_{ix}\rangle + (1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha - D_3 e_1^\gamma) H_{iy}^m \langle J_{iy}\rangle + (1 + D_1 e_1^\alpha + D_2 e_2^\alpha) H_{iz}^m \langle J_{iz}\rangle \Big] \Big\}$$

Obtido o hamiltoniano completo, passou-se à tarefa de se obter os valores dos parametros B's e D's. Para isso, foi usado o esquema baseado na equação que dá as deformações de equilíbrio para campo e temperatura especificados (onde agora usamos as deformações isomorfas às representações irredutíveis do grupo hexagonal):

$$\frac{\partial F}{\partial e_1^\alpha} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_1^\alpha} \right\rangle + C_1^\alpha e_1^\alpha = 0$$

(desprezando C_{12}^α comparado com C_1^α e C_2^α)

$$\frac{\partial F}{\partial e_2^\alpha} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_2^\alpha} \right\rangle + C_2^\alpha e_2^\alpha = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial e_1^\gamma} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_1^\gamma} \right\rangle + C^\gamma e_1^\gamma = 0$$

Temos: $\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_1^\alpha} \right\rangle = -B_1^\alpha \langle O_{20}\rangle - D_1 \langle \mathcal{H}_1^\alpha \rangle$

onde $\langle \mathcal{H}_1^\alpha \rangle = \frac{1}{2} \sum [H_x^m \langle J_x\rangle + H_y^m \langle J_y\rangle + H_z^m \langle J_z\rangle]$

$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_2^\alpha} \right\rangle = -B_2^\alpha \langle O_{20}\rangle - D_2 \langle \mathcal{H}_2^\alpha \rangle$ onde $\langle \mathcal{H}_2^\alpha \rangle = \langle \mathcal{H}_1^\alpha \rangle$

$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e_1^\gamma} \right\rangle = -B^\gamma \langle O_{22}^+\rangle - D_3 \langle \mathcal{H}_1^\gamma \rangle$, $\langle \mathcal{H}_1^\gamma \rangle = -\frac{1}{2} \sum [H_x^m \langle J_x\rangle - H_y^m \langle J_y\rangle]$

Estas equações fornecem então:

$$C_1^{\alpha} e_1^{\alpha} = B_1^{\alpha} \langle O_{20} \rangle + D_1 \langle \mathcal{H}_1^{\alpha} \rangle$$
$$C_2^{\alpha} e_2^{\alpha} = B_2^{\alpha} \langle O_{20} \rangle + D_2 \langle \mathcal{H}_2^{\alpha} \rangle$$
$$C^{\gamma} e_1^{\gamma} = B^{\gamma} \langle O_{2\frac{1}{2}} \rangle + D_3 \langle \mathcal{H}_1^{\gamma} \rangle$$

Os dados experimentais de magnetoestrição fornecem as variações das deformações entre campo aplicado nulo e campo aplicado de 30 kG; seja na direção a, seja na direção z /15/. Vamos usar os dois conjuntos de dados simultaneamente, em cada fase magnética, para o ajuste dos parâmetros magnetoelásticos (veja tabela 3). Para essas variações, as equações acima ficam:

$H /\!/ x$

$$p_x B_1^{\alpha} + q_x D_1 = r_x$$
$$p_x B_2^{\alpha} + q_x D_2 = s_x$$
$$t_x B^{\gamma} + u_x D_3 = w_x$$

$H /\!/ z$

$$p_z B_1^{\alpha} + q_z D_1 = r_z$$
$$p_z B_2^{\alpha} + q_z D_2 = s_z$$
$$t_z B^{\gamma} + u_z D_3 = w_z$$

onde

$$p_x = \Delta(\langle O_{20} \rangle)$$
$$q_x = \Delta(\langle \mathcal{H}_1^{\alpha} \rangle)$$
$$t_x = \Delta(\langle O_{2\frac{1}{2}} \rangle)$$
$$u_x = \Delta(\langle \mathcal{H}^{\gamma} \rangle)$$

para campo aplicado ao longo do eixo a variando de zero a 30 kG.

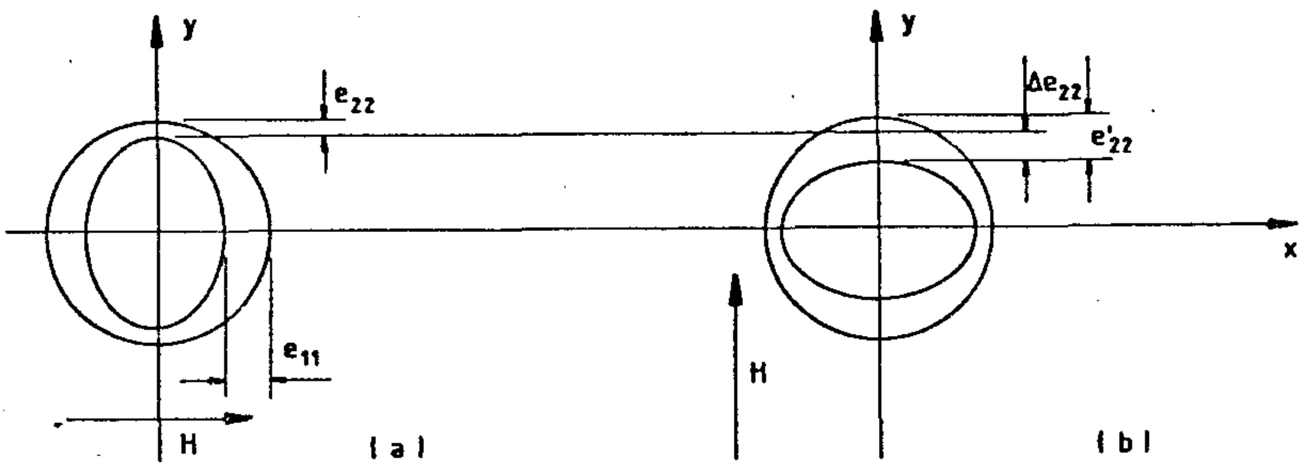
$r_x = C_1^{\alpha} \Delta e_1^{\alpha}$ corresponde à variação experimental da deformação. (os índices z correspondem às mesmas variações para H// c)

Temos então três conjuntos de duas equações em duas incógnitas, cujas soluções são:

$$B_1^{\alpha} = \frac{r_x q_z - r_z q_x}{p_x q_z - p_z q_x} \qquad D_1 = \frac{r_z p_x - p_z r_x}{p_x q_z - p_z q_x} \qquad B^{\gamma} = \frac{w_x u_y - w_y u_x}{t_x u_y - t_y u_x}$$

$$B_2^{\alpha} = \frac{s_x q_z - s_z q_x}{p_x q_z - p_z q_x} \qquad D_2 = \frac{s_z p_x - s_x p_z}{p_x q_z - p_z q_x} \qquad D_3 = \frac{w_x t_y - w_y t_x}{t_x u_y - t_y u_x}$$

Para o uso destas equações os dados experimentais de magnetoestrição disponíveis eram os para campo magnético aplicado paralelo a a e a c, e a variação de e_{22} para campo girando no plano basal do eixo a ao eixo b /15/. No entanto, faltava e_{22} para H // a, que foi determinado usando-se o seguinte argumento:



Suponhamos que para H // a temos deformações e_{11} e e_{22}; quando o campo é girado para o eixo b, desprezando-se a anisotropia do plano basal, temos que a figura a se transforma na figura b, e a deformação do eixo b é e'_{22}, e temos $e_{22}=e'_{22} - \Delta e_{22}$; da figura, temos $e'_{22} = e_{11}$, que é conhecido. Usando então este argumento, obtemos os valores da tabela III para as deformações experimentais. Estes valores foram colocados na subrotina PMEINI e os valores dos parâmetros foram calculados.

TABELA III

		paramagneto	senoidal	cone anti ferro	cone
H // a	Δe_{11}	$-6,61.10^{-5}$	$-1,10.10^{-4}$		$-2,68.10^{-4}$
	Δe_{22}	$-2,48.10^{-5}$	$-2,40.10^{-5}$		$-3,41.10^{-4}$
	Δe_{33}	$1,17.10^{-4}$	$1,80.10^{-4}$		$1,01.10^{-3}$
	ΔC_{11}	$-9.40.10^{-4}$	$-1,82.10^{-3}$		$-1,43.10^{-4}$
	ΔC_{33}	$-3,65.10^{-3}$	$-7,85.10^{-3}$		$-1,04.10^{-2}$
H // c	Δe_{11}	$-5.41.10^{-5}$	$-5.10.10^{-4}$		$-1,17.10^{-4}$
	Δe_{22}	$-5,41.10^{-5}$	$-5,10.10^{-4}$		$-5,85.10^{-5}$
	Δe_{33}	$2,11.10^{-4}$	$1,20.10^{-3}$		$2,34.10^{-4}$
	ΔC_{11}	$-1,24.10^{-3}$	$-8,39.10^{-3}$		$3,20.10^{-4}$
	ΔC_{33}	$-8,92.10^{-3}$	$-3,34.10^{-2}$		$-9,30.10^{-5}$
Temperatura:		90 K	65 K		10 K

A experiência mostrou que os valores dos parâmetros assim obtidos não reproduziam bem os valores das variações das deformações quando recolocados no programa. Pensou-se então em usar um processo iterativo que levasse a melhores valores dos parâmetros. Para isso, implementou-se um programa de ajuste de curvas, chamado LSQF, cujo princípio de funcionamento está descrito por Bevington /57/. Uma descrição resumida do funcionamento deste programa é: calcula-se a funçaõ $\chi^2 = \sum \frac{1}{\sigma_i^2}(y_i - y_i(x))^2$, que corresponde à soma (ponderada por σ_i) dos desvios entre os valores experimentais y_i e os valores calculados pela função $y_i(x)$ (que no nosso caso corresponde às variações das deformações obtidas pelo processo iterativo já descrito). Essa função χ^2 é função dos parâmetros de ajuste, no nosso caso B_1^α, B_2^α, B^α, D_1, D_2 e D_3. Determinar os valores corretos dos parâmetros é o mesmo que obter os valores que zeram a (ou dão o mínimo da) função χ^2, ou seja, numéricamente o problema é o de minimizar χ^2 em relação aos parâmetros. O programa faz isso lançando mão de um algoritmo que combina dois métodos de obtenção de mínimos de função: o método do gradiente e expansão analítica da função (substitui a função por uma superfície quadrática no espaço de parâmetros). O método do gradiente consiste em partir de um determinado ponto inicial e procurar o mínimo dando acréscimos aos parâmetros tais que o ponto correspondente no espaço de parâmetros caminha em direção ao mínimo no sentido oposto ao do gradiente, que é o de máxima variação da função χ^2. Este método é eficiente quando o ponto inicial não está perto do mínimo, mas torna-se ineficiente (incrementos muito pequenos) nas vizinhanças do mínimo, onde o método analítico converge rapidamente. O algoritmo é construido de modo que no valor inicial dos parâmetros o programa faz a substituição de χ^2 pela hipersuperfície quadrática, e testa para ver quão boa é esta aproximação; se ela é boa, ele continua com este método; se não, ele faz variar um parâmetro interno (designado por λ) tal que quando ele atinge valores grandes, o algoritmo passa a calcular os incrementos aos parâmetros pelo método do gradiente. Para valores intermediários do parâmetro λ, o algoritmo mescla ambos os métodos. (Este algoritmo é chamado método de Marquardt /57/). Com a implementação desse algoritmo os valores dos parâmetros calculados pelas equações de equilíbrio ($\frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = 0$) foram colocados como valores de partida para este último. Os valores obtidos por LSQF reproduzem bem as deformações e estão colocados na tabela IV.

3a. etapa: Cálculo da contribuição magnetoelástica (me) às constantes elásticas.

Inicialmente foi pensado realizar este cálculo numéricamente, como descrito na sequência. Ao se proceder a isto, porém, ficou patente que em determinadas circunstâncias apareciam osci-

TABELA IV

	D_1	D_2	D_3	B_1^α	B_2^α	B^γ
Paramagneto	0,2255	0,1902	-0,2201	-0,1154	0,8861	-0,2939
Senóide	-0,4463	-1,2626	-0,2772	-1,3843	-4,1349	-1,3700
quasi-anti fase						
cone	-2,1189	-3,2498	-1,5147	-0,7404	-0,7559	-52,920

Obs.: as unidades dos parâmetros B's são K/ion. Os dados de constantes elásticas foram retirados de Rosen et al /56/ à temperatura de 300 K, e usados em todas as fases:

$C_{11}= 1{,}832.10^5$ K/ion	$C_1^\alpha = 9{,}670.10^4$ K/ion
$C_{33}= 1{,}877.10^5$ "	$C_2^\alpha = 2{,}413.10^4$ "
$C_{12}= 6{,}402.10^4$ "	$C_{12}^\alpha=-1{,}384.10^3$ "
$C_{13}= 4{,}706.10^4$ "	$C^\gamma = 5{,}959.10^4$ "
$C_{44}= 6{,}178.10^4$ "	$C^\varepsilon = 6{,}178.10^4$ "

lações nas contribuições às constantes elásticas ou mesmo "anomalias" (como picos e antipicos) em regiões de campo e temperatura em que anomalias seriam totalmente inesperadas. Com o objetivo de sanar estas circunstâncias, e também com o objetivo de aclarar a dependência das contribuições às constantes elásticas em alguns parâmetros me, foi desenvolvida uma expressão analítica para estas contribuições, lançando-se mão de cálculo de perturbação termodinâmica. Ambas as abordagens são descritas a seguir.

1) cálculo numérico: Essas contribuições são obtidas da derivada segunda dos potenciais termodinâmicos em relação às deformações. Um dos problemas que se tem é decidir se se calcula a contribuição isotérmica ou adiabática. Em princípio a propagação da onda acústica no sólido é adiabática; no nosso caso, todavia, estamos interessados nos efeitos de acoplamento do sistema mecânico (elástico) ao magnético, de modo que se o tempo de relaxação spin-fonon é pequeno, a descrição mais apropriada passa a ser a isotérmica. Com o objetivo de ter alguma indicação da diferença entre as duas abordagens, resolveu-se calcular ambas no programa. A contribuição às constantes elásticas isotérmicas C_{ij}^T é calculada por diferenciação numérica direta da energia livre do sistema de camadas; isto feito, calculam-se as contribuições adiabáticas C_{ij}^S das relações abaixo (ver apêndice I):

$$C_{ij}^{S} - C_{ij}^{T} = \frac{T}{C_x}\left(\frac{1}{2kT^2}\right)^2 \left[\left\langle \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)(\mathcal{H} - \langle \mathcal{H}\rangle) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H}\rangle)\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\right\rangle\right] \left[\text{idêntica expressão em i}\right]$$

Nesta expressão C_x= calor específico à deformação constante, é dado por:

$$C_x = \frac{1}{kT^2}\left(\langle \mathcal{H}^2\rangle - \langle \mathcal{H}\rangle^2\right)$$

A tensão t_i é dada por:

$$t_i = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n} \frac{\partial \mathcal{E}_n^k}{\partial x_i} e^{-\beta \mathcal{E}_n^k} \text{, onde } Z = \sum_{n,k} e^{-\beta \mathcal{E}_n^k}$$

onde k rotula camadas e n níveis de energia.Estes termos foram implementados no programa; C_{ij}^T é calculada numéricamente usando a seguinte expressão /58/:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = -\frac{1}{2hk}\left(f_{10} + f_{-1,0} + f_{01} + f_{0-1} - f_{11} - f_{-1-1} - 2f_{00}\right) \text{ onde}$$

h e k são os incrementos nas variáveis e f_{11}=f(x+h,y+k), etc..

Eventualmente para evitar situações de simetria no plano basal, em que e_1^{γ} ficava muito pequena, o cálculo foi mudado para derivação em relação às deformações cartezianas e_{11}, e_{22} e e_{33}. Mesmo assim, apareceram circunstâncias em que as contribuições me mostravam oscilações de origem numérica. Pensou-se entã num esquema de realizar este cálculo usando primeira derivada numérica, notando que a tensão termodinâmica é dada por:

$$t_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(-kT \ln Z\right) = \frac{1}{Z}\sum_{n} \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial x_i} e^{-\beta \mathcal{E}_n} \Rightarrow t_i = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle$$

Como o hamiltoniano pode ser escrito na forma $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_i \mathcal{H}_i x_i + \mathcal{E}_{el}$ onde os $\mathcal{H}_i$ são os operadores correspondentes à parte magnetoelástica de um e dois ions, temos: $t_i = \langle \mathcal{H}_i\rangle + \sum_j c_{ij} x_j$

A contribuição magnetoelástica às constantes elásticas fica então: $\dfrac{\partial t_i}{\partial x_j} = \dfrac{\partial}{\partial x_j}\langle \mathcal{H}_i\rangle + c_{ij}$

Com isso, reduziu-se consideravelmente o problema de oscilações, e, pelo fato de se calcular numéricamente a primeira derivada, aumentou-se a confiança nos resultados do cálculo. Os cálculos numéricos apresentados neste trabalho foram basicamente obtidos por esse esquema, sendo que ambos os processos numéricos fornecem os mesmos resultados, quando não ocorrem oscilações.

2) <u>Cálculo analítico</u> - uso da teoria de perturbação termodinâmica

Se temos um operador $F(\beta) = e^{-\beta(\mathcal{H}_o + B)}$ onde $\mathcal{H}_o$ é, por exemplo, um hamiltoniano cujos níveis de energia e auto funções são E_n e $|n\rangle$, e B é uma perturbação que não necessàriamente comuta com $\mathcal{H}_o$, definindo:

$$G(\beta) = e^{\beta \mathcal{H}_o} e^{-\beta(\mathcal{H}_o + B)} \quad e \quad B(\beta) = e^{\beta \mathcal{H}_o} B \, e^{-\beta \mathcal{H}_o}$$

temos/48,59/:

$$G(\beta) = 1 - \int_0^\beta B(\lambda) G(\lambda) d\lambda = 1 - \int_0^\beta B(\lambda) d\lambda + \int_0^\beta B(\lambda_1) d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} B(\lambda_2) d\lambda_2 + \ldots$$

de modo que

$$\langle n | F(\beta) | n \rangle = \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} | n \rangle = \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}_o} G(\beta) | n \rangle = e^{-\beta E_n^o} \langle n | G(\beta) | n \rangle$$

que nos permite calcular a função de partição em termos dos elementos de matriz da perturbação. Colocando como hamiltoniano não perturbado $\mathcal{H}_o = \mathcal{H}_{tr} + \mathcal{H}_{ccr} + \mathcal{H}_{me}(eq) + \mathcal{H}_{el}(eq)$, onde $\mathcal{H}_{me}(eq)$ e $\mathcal{H}_{el}(eq)$ são os termos me de um e dois ions e a energia elástica calculados com as deformações de equilíbrio para determinada temperatura e campo aplicado. Como parte perturbativa vamos colocar os termos $\mathcal{H}_{me}$ e $\mathcal{H}_{el}$ calculados com deformações ξ_i sobrepostas às deformações de equilíbrio (essas deformações podem ser provenientes da onda ultrasônica, por exemplo). A forma de $\mathcal{H}_{me}$ é a mesma anterior, mas a da energia elástica tem a forma:

$$\mathcal{H}_{el} = I \left\{ \frac{C_{11}}{2} \left[(2\bar{e}_{11} + \xi_{11}) \xi_{11} + (2\bar{e}_{22} + \xi_{22}) \xi_{22} \right] + \frac{C_{33}}{2} \xi_{33} (2\bar{e}_{33} + \xi_{33}) + \right.$$
$$\left. + C_{12} (\bar{e}_{11} \xi_{22} + \bar{e}_{22} \xi_{11} + \xi_{11} \xi_{22}) + C_{13} \left[\xi_{33} (\bar{e}_{11} + \bar{e}_{22} + \xi_{11} + \xi_{22}) + \bar{e}_{33} (\xi_{11} + \xi_{22}) \right] \right\} = \mathcal{E}_{el} I$$

onde I= operador identidade. Ou seja, o operador perturbação fica:

$$B = \sum_i \mathcal{H}_i \xi_i + \mathcal{E}_{el} I$$

Temos então (ver apêndice II):

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = c_{ij} + \beta \langle \mathcal{H}_i \rangle \langle \mathcal{H}_j \rangle + \frac{\beta}{Z_o} \sum_{m,n} g_{nm} \left[\langle n | \mathcal{H}_i | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_j | n \rangle + \right.$$
$$\left. + \langle n | \mathcal{H}_j | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_i | n \rangle \right]$$

$$g_{nm} = \frac{e^{-\beta E_n^o}}{\beta (E_n^o - E_m^o)} \left[1 - \frac{e^{\beta (E_n^o - E_m^o)} - 1}{\beta (E_n^o - E_m^o)} \right]$$

Esta expressão analítica especificada para C_{11}, C_{22} e C_{33}, é que foi implementada no programa. Notar que enquanto o cálculo numérico leva em conta a variação dos valores médios dos operadores com as deformações, esta expressão trabalha com os valores médios constantes. É de se esperar que os dois tipos de cálculo forneçam resultados diferentes, e que, quando se procede no cálculo numérico de modo a manter os valores médios dos operadores constantes, ambos os resultados devem coincidir. Tal é o que se verifica na prática.

Quando os valores dos parâmetros me determinados a partir das equações provenientes das equações de equilíbrio foram colocados no programa para o cálculo das constantes elásticas, observou-se que os valores obtidos para estas eram muito menores que os experimentais (1000 vezes em alguns casos) e que o comportamento de algumas constantes era o oposto do experimental. Tentou-se o acerto dos parâmetros de modo a ajustarem simultaneamente o conjunto de deformações e de constantes elásticas (as experimentais disponíveis foram C_{11} e C_{33} para H paralelo a a e a c), o que se mostrou impossível com o número de parâmetros disponíveis. Procurou-se então aumentar o número de parâmetros agregando-se ao hamiltoniano termos de um ion em 1=4 ou 1=6, da forma /20,21/:

$$\mathcal{H}^{(4)}_{me} = \sum\left[\left(B_4^{\alpha,1}\varepsilon_1^{\alpha} + B_4^{\alpha,2}\varepsilon_2^{\alpha}\right)O_{40} + B_4^{\gamma}\left(\varepsilon_1^{\gamma}O_{42}^{+} + \varepsilon_2^{\gamma}O_{42}^{-}\right) + B_4^{\gamma_2}\left(\varepsilon_1^{\gamma}O_{44}^{+} + \varepsilon_2^{\gamma}O_{44}^{-}\right)\right]$$

$$\mathcal{H}^{(6)}_{me} = \sum\left[\left(B_6^{\alpha,1}\varepsilon_1^{\alpha} + B_6^{\alpha,2}\varepsilon_2^{\alpha}\right)O_{60} + B_1^{\gamma}\left(\varepsilon_1^{\gamma}O_{62}^{+} + \varepsilon_2^{\gamma}O_{62}^{-}\right) + B_2^{\gamma 4}\left(\varepsilon_1^{\gamma}O_{64}^{+} + \varepsilon_2^{\gamma}O_{64}^{-}\right) + \left(B_3^{\alpha,6}\varepsilon_1^{\alpha} + B_4^{\alpha,6}\varepsilon_2^{\alpha}\right)O_{66}^{+}\right]$$

Este expediente também não forneceu o ajuste desejado. Isto soou estranho, pois aparentemente podia-se ter à maõ tantos parâmetros ajustáveis quanto condições experimentais. Quando se escreveu as equações para as deformações e constantes elásticas cartezianas, todavia, viu-se que estes parâmetros aparecem agrupados, e que o número de parâmetros realmente disponíveis para o ajuste acaba sendo menor que as condições experimentais. Por exemplo,
$\Delta C_{11} = f(B^{\alpha 1} - B^{\alpha 2};\ B^{\gamma},\ B_4^{\alpha 1} - B_4^{\alpha 2},\ B_4^{\gamma_1}, B_4^{\gamma_2})$ e $\Delta C_{33} = g(B^{\alpha 1} + 2B^{\alpha 2};\ B_4^{\alpha 1} + 2B_4^{\alpha 2})$.
Se fixarmos os parâmetros provenientes de 1=2 nos valores em que eles ajustam as deformações, temos $\Delta C_{11} = f(B_4^{\alpha 1} - B_4^{\alpha 2};\ B_4^{\gamma_1}, B_4^{\gamma_2})$ e $\Delta C_{33} = g(B_4^{\alpha 1} + 2B_4^{\alpha,2})$, o que mostra que é impossível acertar ΔC_{33} simultaneamente para H//a e H//c usando somente os termos 1=4. Foi tentado então colocar os termos α de 1=4 e 1=6, de modo que $\Delta C_{33} = g(B_4^{\alpha 1} + 2B_4^{\alpha 2};\ B_6^{\alpha 1} + 2B_6^{\alpha,2})$, mas isso também não funcionou. Uma possível razão para isto é que as variações das constantes elásticas são funções complexas (no mínimo quadráticas - ver cálculo de perturbação) dos parâmetros lineares de um e dois ions, podendo acontecer de o sistema de equações obtido das deformações e constantes elásticas não possuir solução real. Além dos esquemas acima, foram tentados mais dois: usar o termo completo em 1=6 e trabalhar com termos em 1=4 e 1=6 de dois ions, na forma:

/63/:

$$(F_1^{\alpha} e_1^{\alpha} + F_2^{\alpha} e_2^{\alpha})(O_{20}\langle O_{20}\rangle - \tfrac{1}{2}\langle O_{20}\rangle^2) + (G_1^{\alpha} e_1^{\alpha} + G_2^{\alpha} e_2^{\alpha})(O_{30}\langle O_{30}\rangle - \tfrac{1}{2}\langle O_{30}\rangle^2)$$

Ambos também naõ funcionaram. Restou então a alternativa de usar termos bilineares nas deformações, conforme sugerido em trabalhos anteriores /20,21,22/. Isto foi feito nos seguintes moldes: /61/:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^b_{me} = \sum \tfrac{1}{2}\{ & B^{\alpha_1\alpha_1}(e_1^{\alpha})^2 + 2B^{\alpha_1\alpha_2} e_1^{\alpha} e_2^{\alpha} + B^{\alpha_2\alpha_2}(e_2^{\alpha})^2 + B_1^{\gamma\gamma}[(e_1^{\gamma})^2 + (e_2^{\gamma})^2]\} O_{20} + \\
& + \{B^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} e_1^{\gamma} + B^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} e_1^{\gamma} + \tfrac{1}{2} B_2^{\gamma\gamma}[(e_1^{\gamma})^2 - (e_2^{\gamma})^2]\} O_{22}^{+} + \{B^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} e_1^{\gamma} + \\
& + B^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} e_2^{\gamma} + B_2^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma} e_2^{\gamma}\} O_{22}^{-} + \tfrac{1}{2}\{C^{\alpha_1\alpha_1}(e_1^{\alpha})^2 + 2C^{\alpha_1\alpha_2} e_1^{\alpha} e_2^{\alpha} + C^{\alpha_2\alpha_2}(e_2^{\alpha})^2 + \\
& + C_1^{\gamma\gamma}[(e_1^{\gamma})^2 + (e_2^{\gamma})^2]\} O_{40} + C_1^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha}(e_1^{\gamma} O_{42}^{+} + e_2^{\gamma} O_{42}^{-}) + C_1^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha}(e_1^{\gamma} O_{42}^{+} + \\
& + e_2^{\gamma} O_{42}^{-}) + \tfrac{1}{2} C_2^{\gamma\gamma}[((e_1^{\gamma})^2 - (e_2^{\gamma})^2) O_{42}^{+} - 2 e_1^{\gamma} e_2^{\gamma} O_{42}^{-}] + C_2^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha}(e_1^{\gamma} O_{44}^{+} + \\
& + e_2^{\gamma} O_{44}^{-}) + C_2^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha}(e_1^{\gamma} O_{44}^{+} + e_2^{\gamma} O_{44}^{-}) + \tfrac{1}{2} C_3^{\gamma\gamma}[((e_1^{\gamma})^2 - (e_2^{\gamma})^2) O_{44}^{+} - \\
& - 2 e_1^{\gamma} e_2^{\gamma} O_{44}^{-}].
\end{aligned}$$

(Para satisfazer plenamente a simetria, foram colocados os termos relativos à deformação $e_{12} = e_2^{\gamma}$)

Usando as condições $\frac{\partial F}{\partial e_i^{\Gamma}} = c_i^{\Gamma} e_i^{\Gamma} + \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_i^{\Gamma}} \right\rangle = 0$
obtemos quatro equações nas incógnitas e_1^{α}, e_2^{α}, e_1^{γ} e e_2^{γ} , que é resolvido numéricamente pela subrotina MATINV. Resta então o cálculo das constantes elásticas, que é feito numéricamente, como usual. No entanto, para ter uma idéia de como o termo biquadrático influencia as constantes elásticas, procedemos ao cálculo das constantes elásticas por teoria de perturbação termodinâmica (ver apêndice III), que mostrou que este termo aparece linearmente, de acordo com a expressão:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = c_{ij} + \beta\langle \mathcal{H}_i\rangle\langle \mathcal{H}_j\rangle + \langle \mathcal{H}_{ij}\rangle + \beta \sum_{m \neq n} g_{nm}[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle]$$

Explicitando o hamiltoniano biquadrático em termos das deformações cartezianas, temos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^b_{me} = {} & \frac{e_{11}^2}{2}\mathcal{H}_{11} + \frac{e_{22}^2}{2}\mathcal{H}_{22} + \frac{e_{33}^2}{2}\mathcal{H}_{33} + e_{11}e_{22}\mathcal{H}_{12} + e_{11}e_{33}\mathcal{H}_{13} + \\
& + e_{22}e_{33}\mathcal{H}_{23} + \frac{e_{12}^2}{2}\mathcal{H}_4 + e_{11}e_{12}\mathcal{H}_{14} + e_{22}e_{12}\mathcal{H}_{24} + e_{33}e_{12}\mathcal{H}_{34},
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{11} = {} & (B^{\alpha_1\alpha_1} - 2B^{\alpha_1\alpha_2} + B^{\alpha_2\alpha_2} + B_1^{\gamma\gamma}) O_{20} + (2B^{\gamma\alpha_1} - 2B^{\gamma\alpha_2} + B_2^{\gamma\gamma}) O_{22}^{+} + \\
& (C^{\alpha_1\alpha_1} - 2C^{\alpha_1\alpha_2} + C^{\alpha_2\alpha_2} + C_1^{\gamma\gamma}) O_{40} + (2C_1^{\gamma\alpha_1} - 2C_1^{\gamma\alpha_2} + C_2^{\gamma\gamma}) O_{42}^{+} + \\
& + (2C_2^{\gamma\alpha_1} - 2C_2^{\gamma\alpha_2} + C_3^{\gamma\gamma}) O_{44}^{+}
\end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{22} = (B^{\alpha_1\alpha_1} - 2B^{\alpha_1\alpha_2} + B^{\alpha_2\alpha_2} + B^{\gamma\alpha_1}) O_{20} + (-2B^{\gamma\alpha_1} + 2B^{\gamma\alpha_2} + B_2^{\gamma\gamma}) O_{22}^{+} +$$
$$+ (C^{\alpha_1\alpha_1} - 2C^{\alpha_1\alpha_2} + C^{\alpha_2\alpha_2} + C_1^{\gamma\gamma}) O_{40} + (-2C_1^{\gamma\alpha_1} + 2C_1^{\gamma\alpha_2} + C_2^{\gamma\gamma}) O_{42}^{+} +$$
$$+ (-2C_1^{\gamma\alpha_1} + 2C_2^{\gamma\alpha_2} + C_3^{\gamma\gamma}) O_{44}^{+}$$

$$\mathcal{H}_{33} = (B^{\alpha_1\alpha_1} + 4B^{\alpha_1\alpha_2} + 8B^{\alpha_2\alpha_2}) O_{20} + (C^{\alpha_1\alpha_1} + 4C^{\alpha_1\alpha_2} + 8C^{\alpha_2\alpha_2}) O_{40}$$

$$\mathcal{H}_{12} = (B^{\alpha_1\alpha_1} - 2B^{\alpha_1\alpha_2} + B^{\alpha_2\alpha_2} - B_1^{\gamma\gamma}) O_{20} - B_2^{\gamma\gamma} O_{22}^{+} + (C^{\alpha_1\alpha_1} - 2C^{\alpha_1\alpha_2} +$$
$$C^{\alpha_2\alpha_2} - C_1^{\gamma\gamma}) O_{40} - C_2^{\gamma\gamma} O_{42}^{+} - C_3^{\gamma\gamma} O_{44}^{+}$$

$$\mathcal{H}_{13} = (B^{\alpha_1\alpha_1} + B^{\alpha_1\alpha_2} - 2B^{\alpha_2\alpha_2}) O_{20} + (B^{\gamma\alpha_1} + 2B^{\gamma\alpha_2}) O_{22}^{+} + (C^{\alpha_1\alpha_1} + C^{\alpha_1\alpha_2} -$$
$$- 2C^{\alpha_2\alpha_2}) O_{40} + (C_1^{\gamma\alpha_1} + 2C_1^{\gamma\alpha_2}) O_{42}^{+} + (C_2^{\gamma\alpha_1} + 2C_2^{\gamma\alpha_2}) O_{42}^{+}$$

$$\mathcal{H}_{23} = (C^{\alpha_1\alpha_1} + C^{\alpha_1\alpha_2} - 2C^{\alpha_2\alpha_2}) O_{20} - (B^{\gamma\alpha_1} + 2B^{\gamma\alpha_2}) O_{22}^{+} + (C^{\alpha_1\alpha_1} +$$
$$C^{\alpha_1\alpha_2} - 2C^{\alpha_2\alpha_2}) O_{40} - (C_1^{\gamma\alpha_1} + 2C_1^{\gamma\alpha_2}) O_{42}^{+} - (C_2^{\gamma\alpha_1} + 2C_2^{\gamma\alpha_2}) O_{44}^{+}$$

$$\mathcal{H}_{4} = B_1^{\gamma\gamma} O_{20} - B_2^{\gamma\gamma} O_{22}^{+} + C_1^{\gamma\gamma} O_{40} - C_2^{\gamma\gamma} O_{42}^{+} - C_3^{\gamma\gamma} O_{44}^{+}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}_{14} &= (B^{\gamma\alpha_1} - B^{\gamma\alpha_2} + B_2^{\gamma\gamma}) O_{22}^{-} \\ \mathcal{H}_{24} &= (B^{\gamma\alpha_1} - B^{\gamma\alpha_2} - B_2^{\gamma\gamma}) O_{22}^{-} \\ \mathcal{H}_{34} &= (B^{\gamma\alpha_1} + 2B^{\gamma\alpha_2}) O_{22}^{-} \end{aligned}\right\}$$

Não se levou em conta os termos em l=4 para estes termos.

A experiência mostra que os parâmetros biquadráticos tem pouca (ou nenhuma) influência nas deformações, mas são fundamentais na determinação das constantes elásticas. Seu efeito é equivalente a "desacoplar" as equações relativas às deformações das equações relativas às constantes elásticas.

O procedimento de acerto simultâneo das deformações e constantes elásticas foi:

1) acertar as deformações, colocando os parâmetros biquadráticos iguais a zero, o que nos dá o conjunto de parâmetros l=2 colocados na tabela 4, e que reproduzem fielmente as deformações.

2) fixando estes parâmetros, obter a equação linear relacionando cada parâmetro biquadrático com cada constante elástica. Essas equações são da forma:

$$\Delta C_{11} = \langle \mathcal{H}_{11} \rangle + b_1$$
$$\Delta C_{33} = \langle \mathcal{H}_{33} \rangle + b_3$$

$$b_i = \beta \langle \mathcal{H}_{i1} \rangle^2 + 2\beta \sum_{m \neq n} g_{nm} \left[\langle n|\mathcal{H}_1|m\rangle \langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \right]$$

$$i = 1, 3$$

colocando $\langle \mathcal{H}_{11} \rangle = D_{120} \langle O_{20} \rangle + D_{122} \langle O_{22}^+ \rangle + D_{140} \langle O_{40} \rangle +$
$+ D_{142} \langle O_{42}^+ \rangle + D_{144} \langle O_{44}^+ \rangle$ e
$\langle \mathcal{H}_{33} \rangle = D_{320} \langle O_{20} \rangle + D_{340} \langle O_{40} \rangle \Rightarrow$

$$\Delta C_{11} = D_{120} \langle O_{20} \rangle + D_{122} \langle O_{22}^+ \rangle + D_{140} \langle O_{40} \rangle + D_{142} \langle O_{42}^+ \rangle + D_{144} \langle O_{44}^+ \rangle + b_1$$

$$\Delta C_{33} = D_{320} \langle O_{20} \rangle + D_{340} \langle O_{40} \rangle$$

Como estamos interessados na variação da constante elástica quando o campo varia de 0 a 30 kG (escolhido este valor porque corresponde ao maior campo em que as deformações foram medidas/15/), escrevemos:

$$\Delta C_{11}(H/\!/x) = a\, D_{120} + b\, D_{122} + R_{1x}$$
$$\Delta C_{11}(H/\!/z) = c\, D_{120} + d\, D_{122} + R_{1z}$$
$$\Delta C_{33}(H/\!/x) = a\, D_{320} + e\, D_{340} + R_{3x}$$
$$\Delta C_{33}(H/\!/z) = c\, D_{320} + f\, D_{340} + R_{3z} \quad , \text{ onde}$$

$D_{120} = B^{\alpha_1\alpha_1} - 2B^{\alpha_1\alpha_2} + B^{\alpha_2\alpha_2} + B_1^{\gamma\gamma}$; $D_{122} = 2B^{\gamma\alpha_1} - 2B^{\gamma\alpha_2} + B_2^{\gamma\gamma}$

$D_{320} = B^{\alpha_1\alpha_1} + 4B^{\alpha_1\alpha_2} + 8B^{\alpha_2\alpha_2}$; $D_{340} = C^{\alpha_1\alpha_1} + 4C^{\alpha_1\alpha_2} + 8C^{\alpha_2\alpha_2}$

$$\left.\begin{aligned} a &= \Delta(\langle O_{20} \rangle) \\ b &= \Delta(\langle O_{22}^+ \rangle) \\ e &= \Delta(\langle O_{40} \rangle) \\ R_{1x} &= \Delta(b_1) \\ R_{3x} &= \Delta(b_3) \end{aligned}\right\} H/\!/x \qquad \left.\begin{aligned} c &= \Delta(\langle O_{20} \rangle) \\ d &= \Delta(\langle O_{22}^+ \rangle) \\ f &= \Delta(\langle O_{40} \rangle) \\ R_{1z} &= \Delta(b_1) \\ R_{3z} &= \Delta(b_3) \end{aligned}\right\} H/\!/z$$

onde optamos por colocar $D_{140}=D_{142}=D_{144}=0$ por não termos condições experimentais suficientes para determiná-los. As variações dos operadores (a,b,...,f) para as diversas orientações de campo foram determinadas variando cada parâmetro biquadrático, enquanto os demais eram zerados, e determinando os parâmetros da reta através de um ajuste de mínimos quadrados. As equações assim obtidas foram então resolvidas para os parâmetros usando os dados experimentais das constantes elásticas colocados na tabela III. Esses parâmetros biquadráticos mais os lineares anteriormente obtidos foram colocados em LSQF e se procedeu ao ajuste simultâneo de deformações e constantes elásticas; os valores obtidos estão colocados na tabela V. Como só se tem condição de determinar D_{120},D_{122} e D_{320} , e como o cálculo das deformações é feito em termos dos parâmetros B's, fez-se a seguinte escolha de B's diferentes de zero: $B^{\alpha_1\alpha_2}$, $B_1^{\gamma\gamma}$ e $B_2^{\gamma\gamma}$. O parâmetro D_{340} não foi explicitado em termos dos parâmetros C's, e como a influência deste termo nas deformações é praticamente nula, ele não foi incluido no cálculo das deformações.

TABELA V

	paramagneto	senoide	
D_1	0,2128	-0,1891	
D_2	0,5465	-0,8976	
D_3	0,1893	-0,5601	
B_1^{α}	$1{,}927.10^{-3}$	-1,2781	K/ion
B_2^{α}	-2,1273	-1,5039	
B^{γ}	-6,3531	5,8848	
$B^{\alpha_2\alpha_2}$	255,33	-797,26	
$B_1{}^{\gamma\gamma}$	-301,14	2688,50	
$B_2{}^{\gamma\gamma}$	-222,03	4916,14	
D_{340}	-549,78	684,99	

Etapa: Completado o hamiltoniano e as alternativas de cálculo das constantes elásticas, iniciaram-se os cálculos a partir da estrutura de cone ferromagnético a 5 K. Ao fazer uma varredura de campo magnético variando de 0 kG a 400 kG, para campo aplicado ao longo do eixo a, observou-se que a estrutura cone sofre uma transição para leque em Θ e ϕ num campo ao redor de 22 kG, sendo esta estrutura estável até 150 kG, quando se transforma num leque em Θ, com as componentes y = 0. Realizando a varredura em sentido inverso, para verificar se a transição ocorria no mesmo campo, foi observado que esta nova estrutura era mais estável que o leque proveniente do cone até campo próximo de zero, quando este leque em Θ se transformava numa elipse xz (com o semi-eixo maior ao longo do eixo c) - ou seja, a campo zero a elipse xz era energeticamente mais estável que o cone ferromagnético. Isto está de acordo com os resultados de Jensen /12/, que estudou a estrutura de elipse na região antiferromagnética (20 a 50K), observando que ela é mais estável que o cone ferromagnético a 0 K. O hamiltoniano abriga outras estruturas estáveis de spin: a de cone ferrimagnético, em que se tem uma hélice de spins no plano basal com 3 componentes z negativas (ou positivas) e 5 positivas (ou negativas); a de cone antiferromagnético, com uma elipse no plano basal e 4 componentes z positivas e 4 negativas, e a estrutura de ferromagneto a ângulo Θ. Ao se estudar a energia dessas estruturas (a 5 K), verificou-se que a de cone antiferromagnético era a mais estável, seguida do cone ferrimagnético, da elipse xz e finalmente cone ferromagnético.Esta sequência está em claro desacordo com os resultados de difração de neutrons, que mostram com clareza que a 5 K a estrutura existente no Er é o cone ferromagnético. Notando esta discrepància entre seu hamiltoniano e os dados experimentais, Jensen colocou a idéia de que, embora seu hamiltoniano fosse conveniente para explicar os dados de neutrons, poderia ser incompleto no que diz respeito à descrição detalhada das estruturas de spin. Ele adiantou então que um termo de troca axialmente anisotrópico da forma:

$$-\frac{1}{2}\sum K(i,j)\, J_{iz} J_{jz}$$

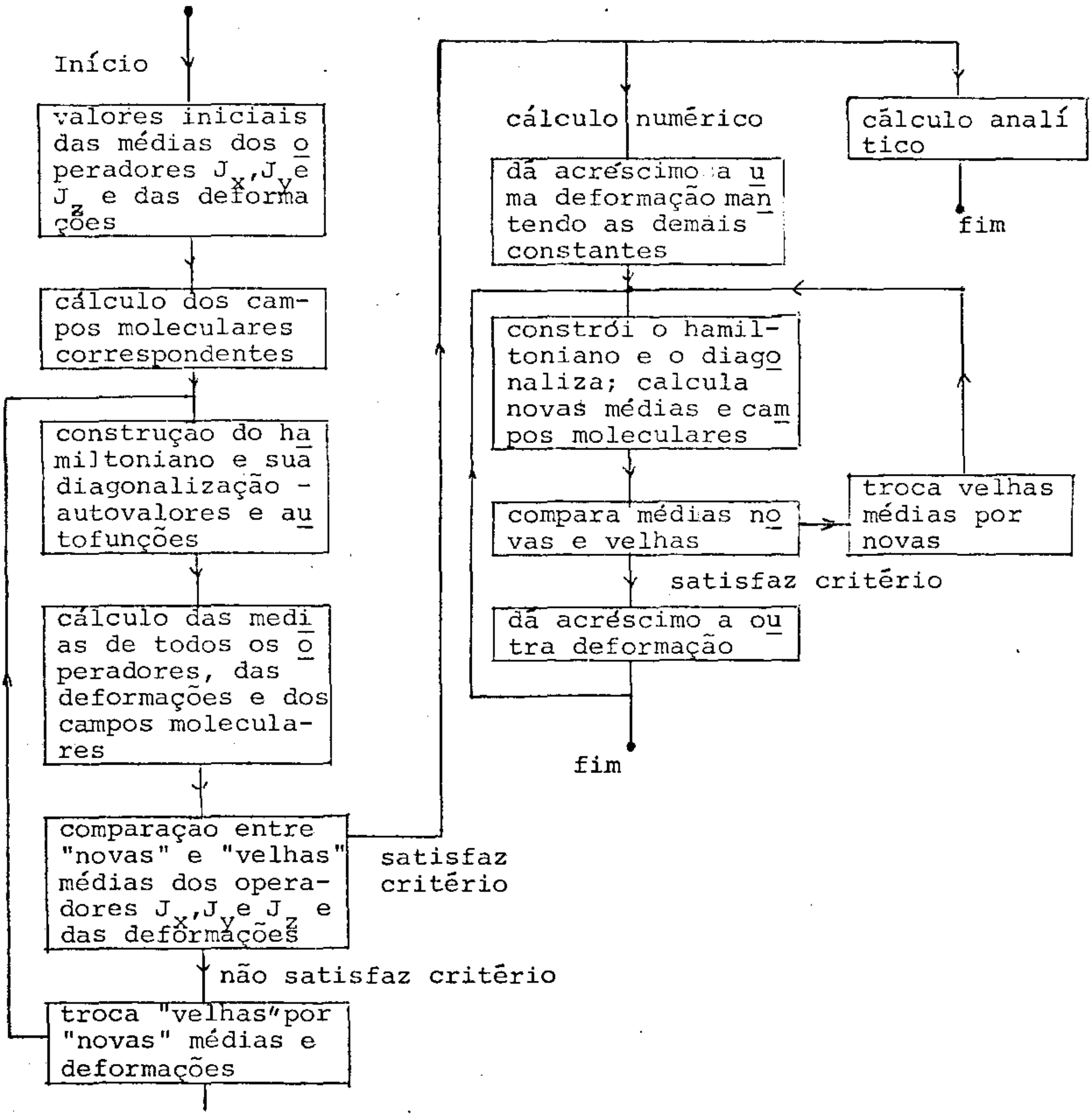
poderia melhorar o modelo sem alterar significativamente as relações de dispersão para magnons por ele obtidas anteriormente. Na verdade, ao se observar cuidadosamente as relações deduzidas por Jensen /60/, constata-se que quando se faz $K(i,j)=\Delta=$constante, as relações de dispersão simplesmente não se alteram. Daí optarmos por incluir no hamiltoniano um termo extra de anisotropia de troca da forma:

$$-\frac{\Delta_z}{\alpha}\sum J_{iz} J_{jz}$$

Resta então o problema de que valor atribuir ao parametro Δ_z. Como já foi observado, os resultados de difração de neutrons mostram que de 0 K a 18 K prevalece a estrutura de cone ferromagnético, de 18 K em diante prevalece o cone antiferromagnético. Ajustou-se então o valor de Δ_z de modo a, a 18 K, se obter o cone ferromagnético com a mesma energia que o cone antiferromagnético; esse valor (Δ_z=0,2934 K/ion) mostrou que para temperaturas menores que 18 K o cone ferro permanece mais estável e que acima de 18 K prevalece o cone antiferromagnético. As demais estruturas ficam energèticamente menos estáveis que estas duas.

Quando o programa foi rodado na fase paramagnética e se determinou as temperaturas paramagnéticas de Curie, que aparecem nas expressões da susceptibilidade paramagnética,verificou-se que seus valores não eram reprodutíveis com este valor de Δ_z e dos parâmetros de campo cristalino. Procurou-se então acertar estas temperaturas de Curie usando-se Δ_z e B_{20}. Os valores obtidos são Δ_z=0,060 e B_{20}= -2,0 K/ion, e foram usados na fase paramagnética e senoidal. (Embora a inclusão no hamiltoniano deste termo anisotrópico esteja relatada na quarta etapa, cronològicamente ela antecedeu à colocação dos termos magnetoelásticos,de modo que o ajuste dos parâmetros magnetoelásticos leva em conta a influência deste termo)

A conclusão desta quarta etapa encerra o período de construção do hamiltoniano e do programa correspondente. Todos os cálculos a seguir reportados foram feitos no computador VAX-11/780 do IFGW em precisão dupla. O critério de comparação das grandezas de interesse nas iterações foi o erro relativo ser menor que 10^{-6}. A listagem completa do programa está no apêndice IV, e segue-se um esquema simplificado do funcionamento do programa.



CAPÍTULO V - OS RESULTADOS DO MODELO DE JENSEN E COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS

1) Introdução

Neste capítulo descreveremos como se comportam as estruturas magnéticas do Er sob campo aplicado ao longo dos eixos a e c e campo de 30 kG girando 180 graus no plano basal a partir do eixo a, usando os parâmetros fenomenológicos obtidos pelos métodos descritos no capítulo IV. As grandezas de interesse nesta análise são a magnetização, a magnetoestrição, as constantes elásticas isotérmicas e adiabáticas e a contribuição magnética ao calor específico. Apresentaremos também as conclusões finais deste trabalho.

2) Resultados para a fase paramagnética

As figuras 1 a 5 mostram os resultados para campo magnético aplicado ao longo do eixo a numa varredura até 500 kG. As figuras 6 a 10 mostram os dados para igual varredura ao longo do eixo c. Ambos os conjuntos de dados foram obtidos para as temperaturas de 90, 100, 110 e 120 K. No que diz respeito à magnetização, o modelo fornece uma boa concordância com o experimento, como é de se esperar da aplicação de campo molecular a temperaturas relativamente altas. Essa boa concordância é testemunhada pela comparação das temperaturas de Curie $\Theta_{\perp}$ e $\Theta_{//}$ fornecidas pelo modelo e pela experiência. Os cálculos do modelo dão $\Theta_{//}$=60,523 K e $\Theta_{\perp}$=32,429 K, enquanto que os valores experimentais são /1/ : $\Theta_{//}$= 61,7 K e $\Theta_{\perp}$=32,5 K (lembrar que o acerto de $\Theta_{//}$ e $\Theta_{\perp}$ foi feito antes da inclusão dos termos magnetoelásticos).

Quanto às magnetoestrições, a concordância do modelo com a experiência parece ser bastante razoável. Isto é atestado pelas figuras 11 e 12, que mostram curvas do modelo e curvas experimentais, até 30 kG ao longo do eixo c, para as temperaturas de 90 e 120 K (notar que o modelo foi ajustado a 30 kG e 90 K). Outro dado a comprovar a boa concordância entre modelo e experimento é fornecido pela figura 13, que corresponde às deformações e_{11} e e_{22} variando com campo de 30 kG girando no plano basal de 180 graus a partir do eixo a. A curva teórica coincide com a experimental (embora isto não esteja mostrado na figura) e obedece a uma equação do tipo $\text{sen}^2\,\Theta$, co

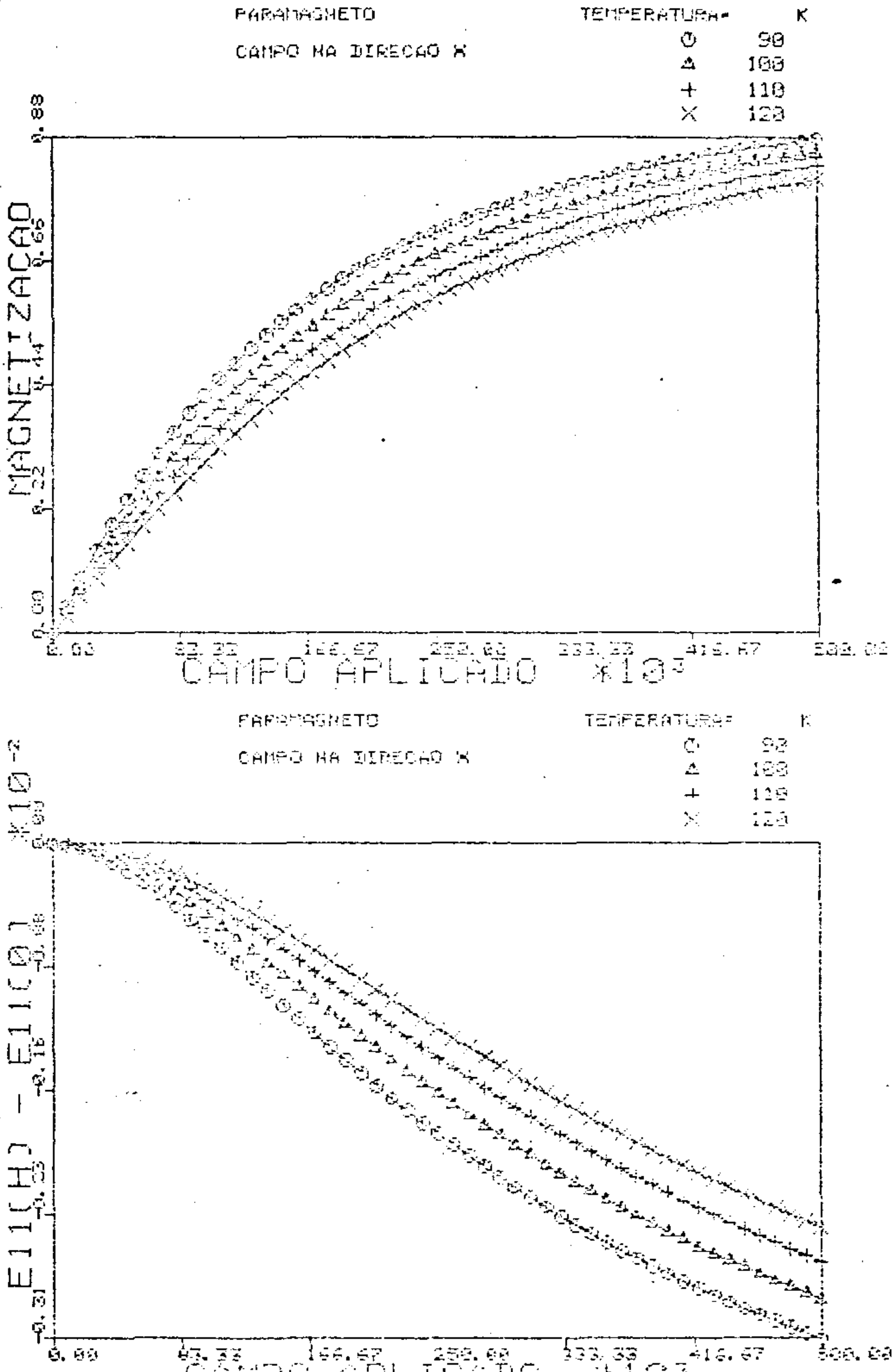

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
MAGNETIZACAO
CAMPO APLICADO *10^3
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
E11(H) - E11(0) *10^-2
CAMPO APLICADO *10^3

Fig. V-1

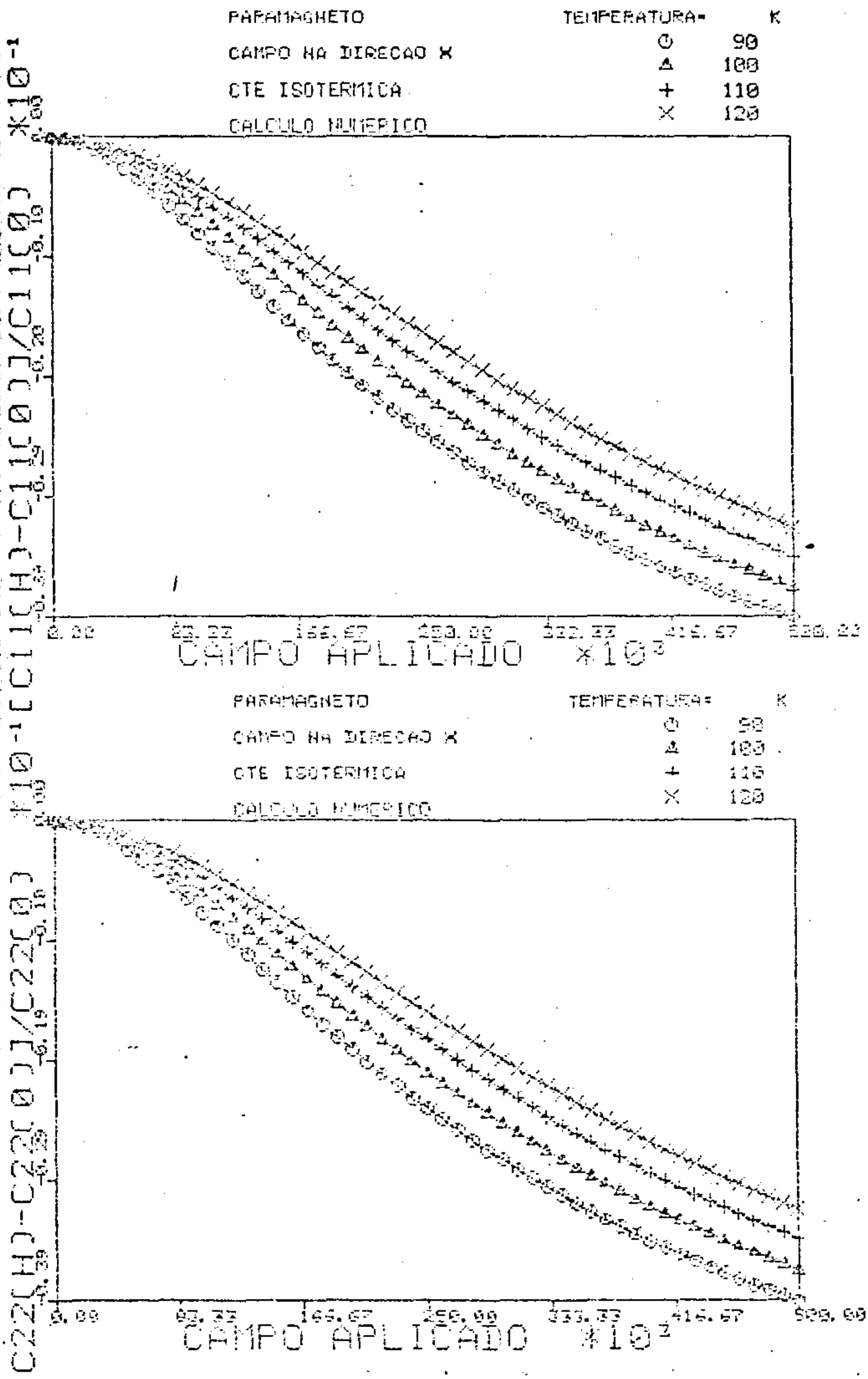
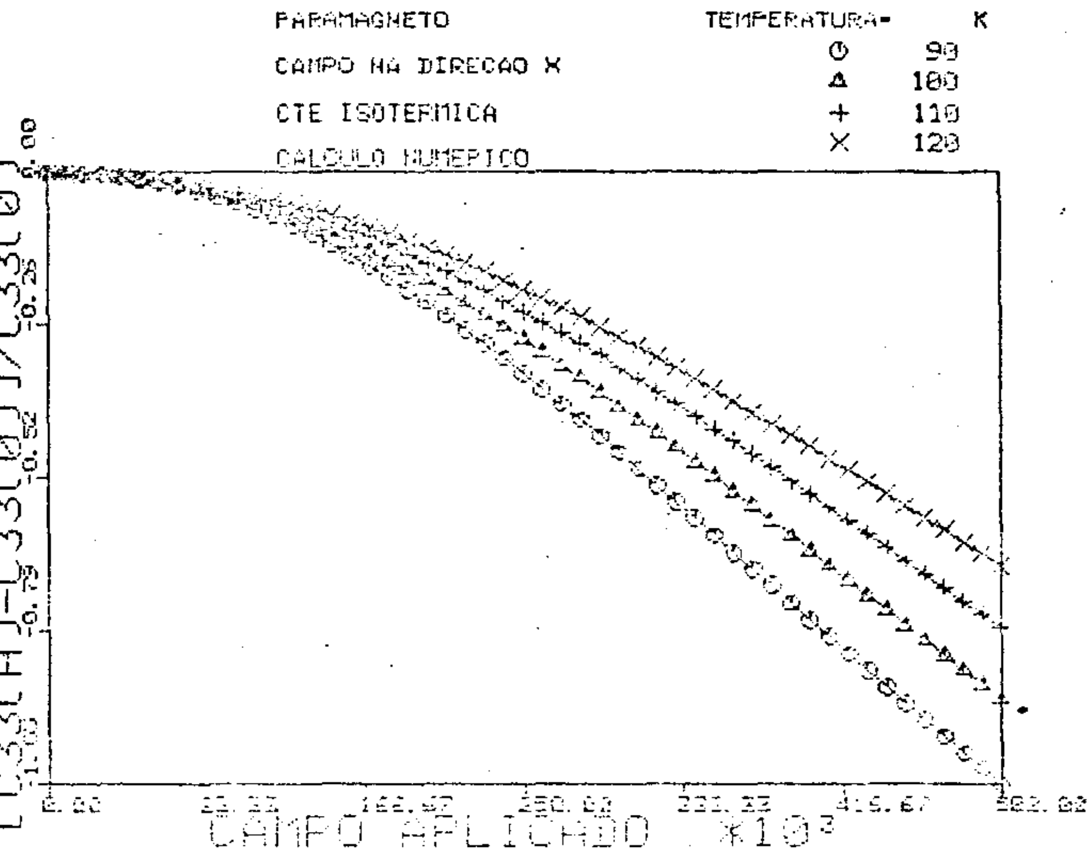

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C11(H)-C11(0)]/C11(0) *10-1
CAMPO APLICADO *10
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
C22(H)-C22(0)]/C22(0) *10-1
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00
CAMPO APLICADO *10

Fig. V-2


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
CAMPO APLICADO *10³

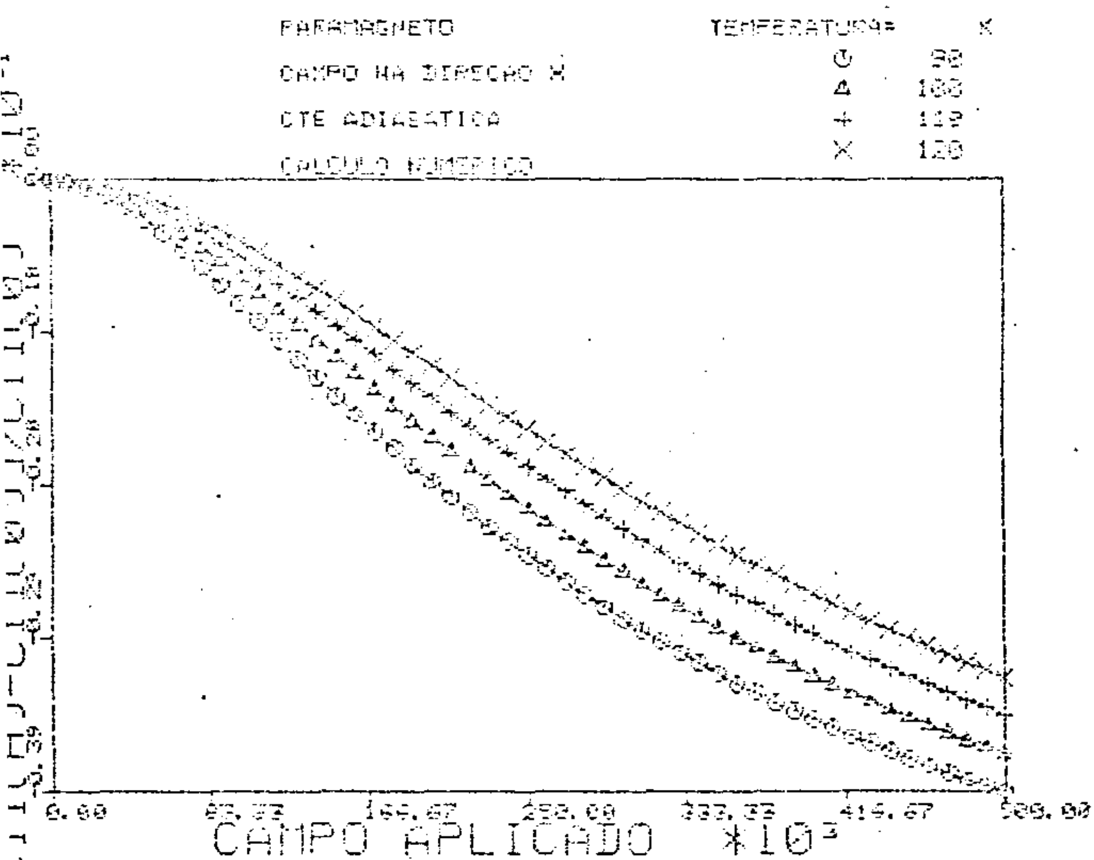

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00
CAMPO APLICADO *10³

Fig.V-3

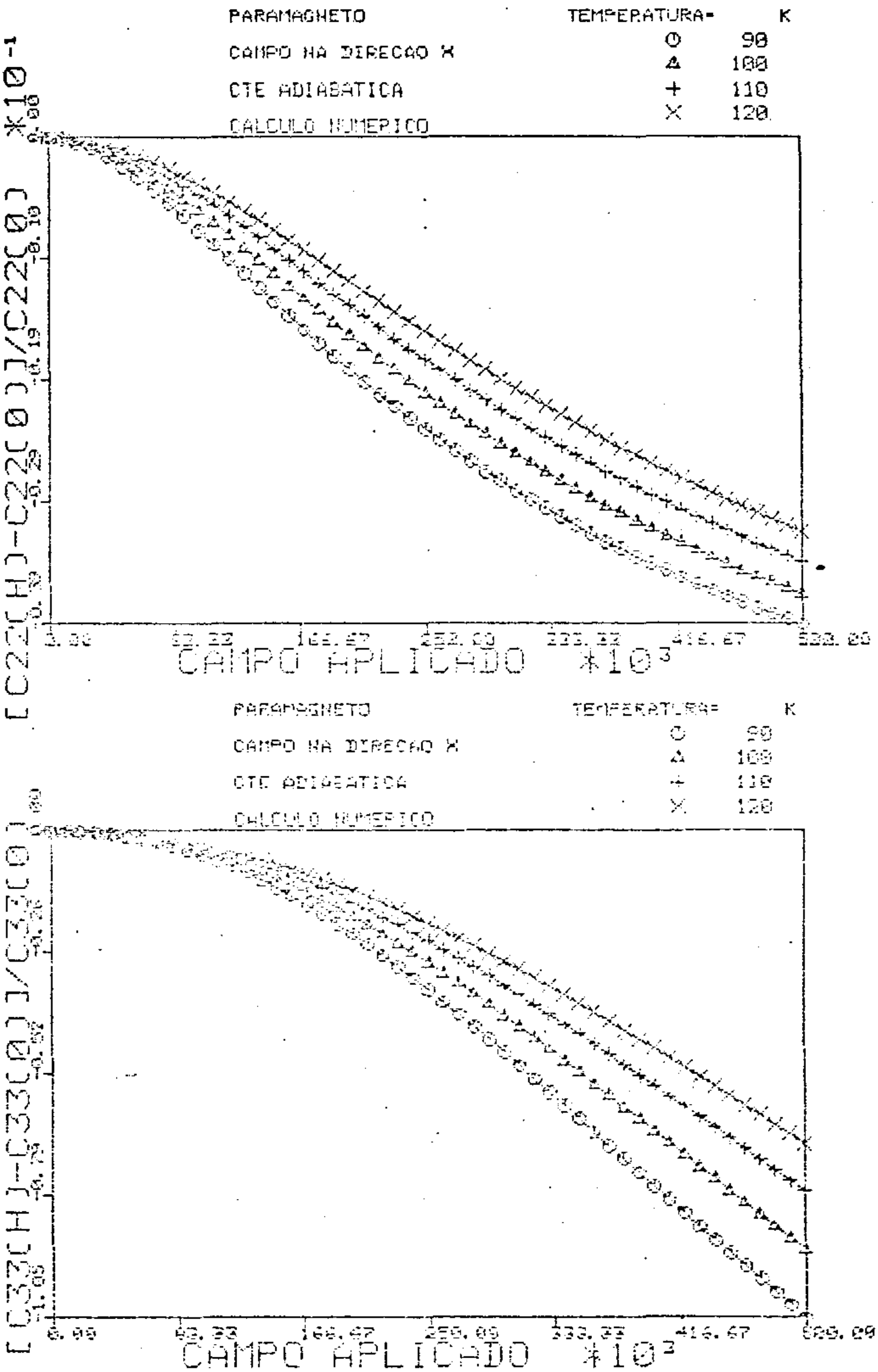

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C22(H)-C22(0)]/C22(0)] *10^-1
CAMPO APLICADO *10^3
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C33(H)-C33(0)]/C33(0)]
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00
CAMPO APLICADO *10^3

Fig. V-4

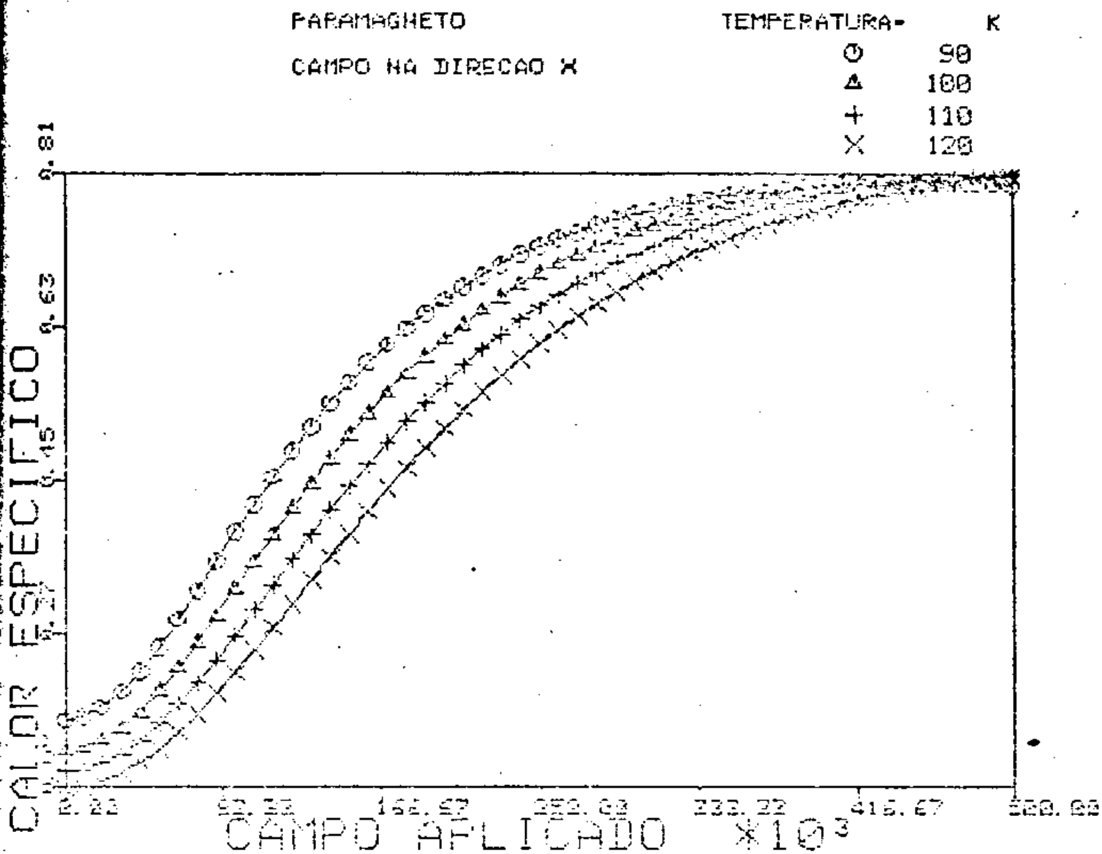
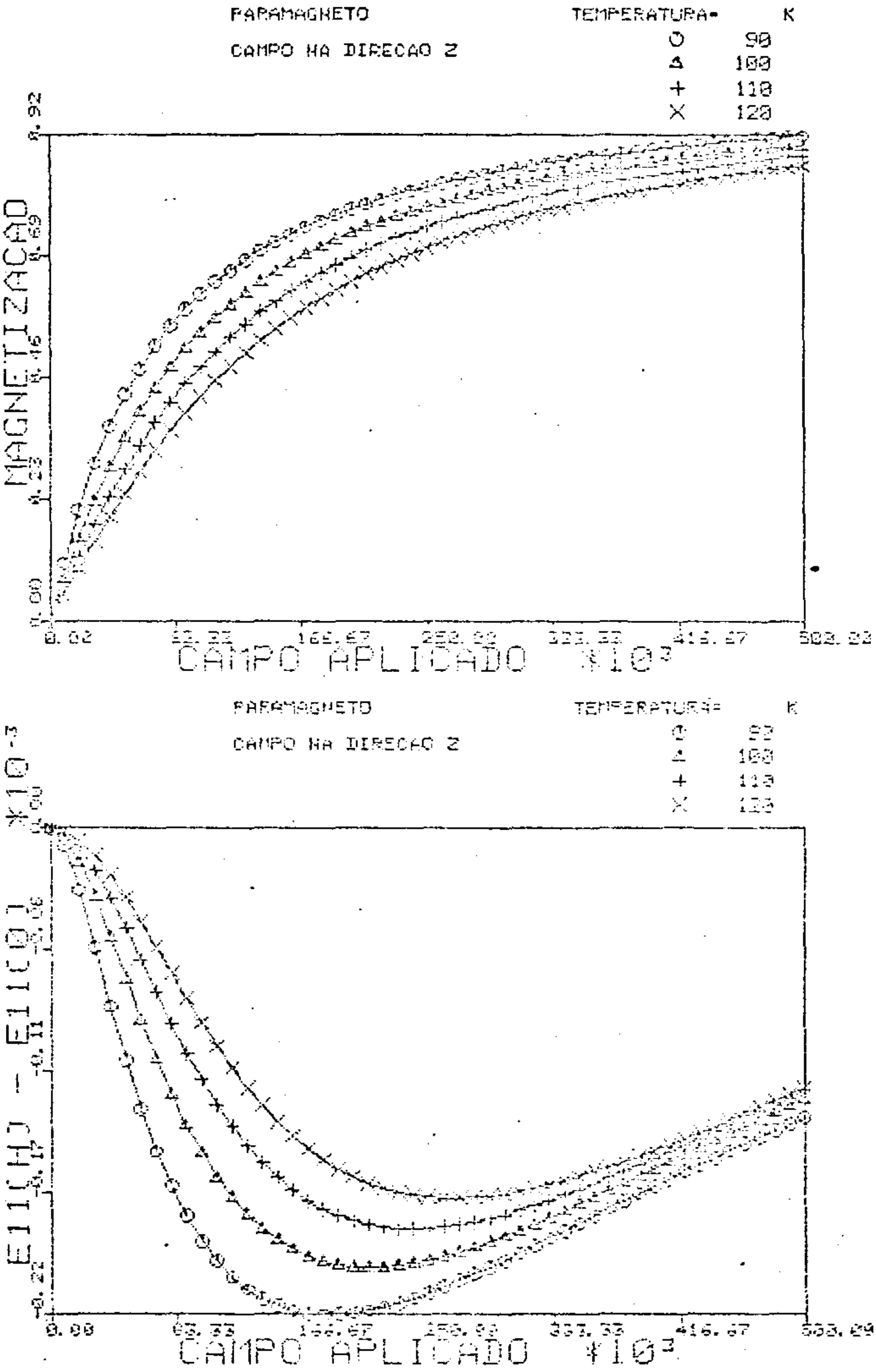
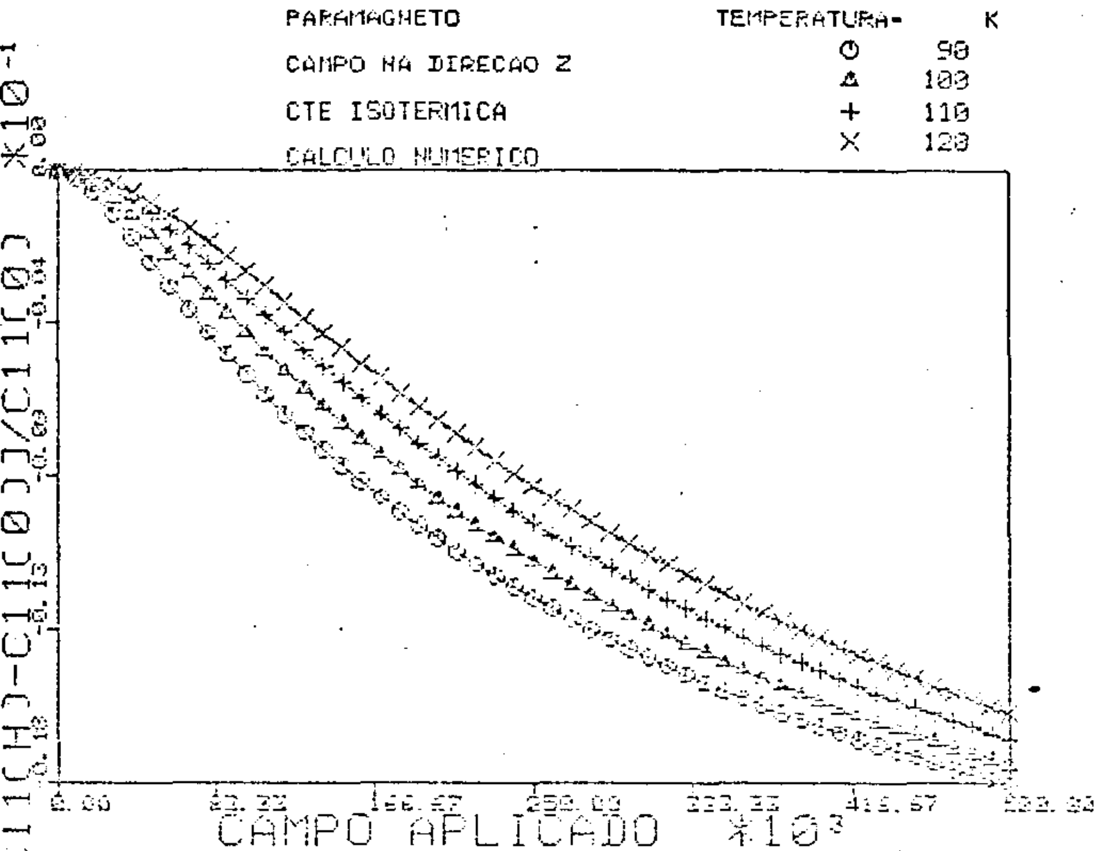

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
CALOR ESPECIFICO
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-5



PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
MAGNETIZACAO
CAMPO APLICADO *10³
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA= K
100
E1(H) - E1(0)
*10⁻³
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-6


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
CAMPO APLICADO *10³

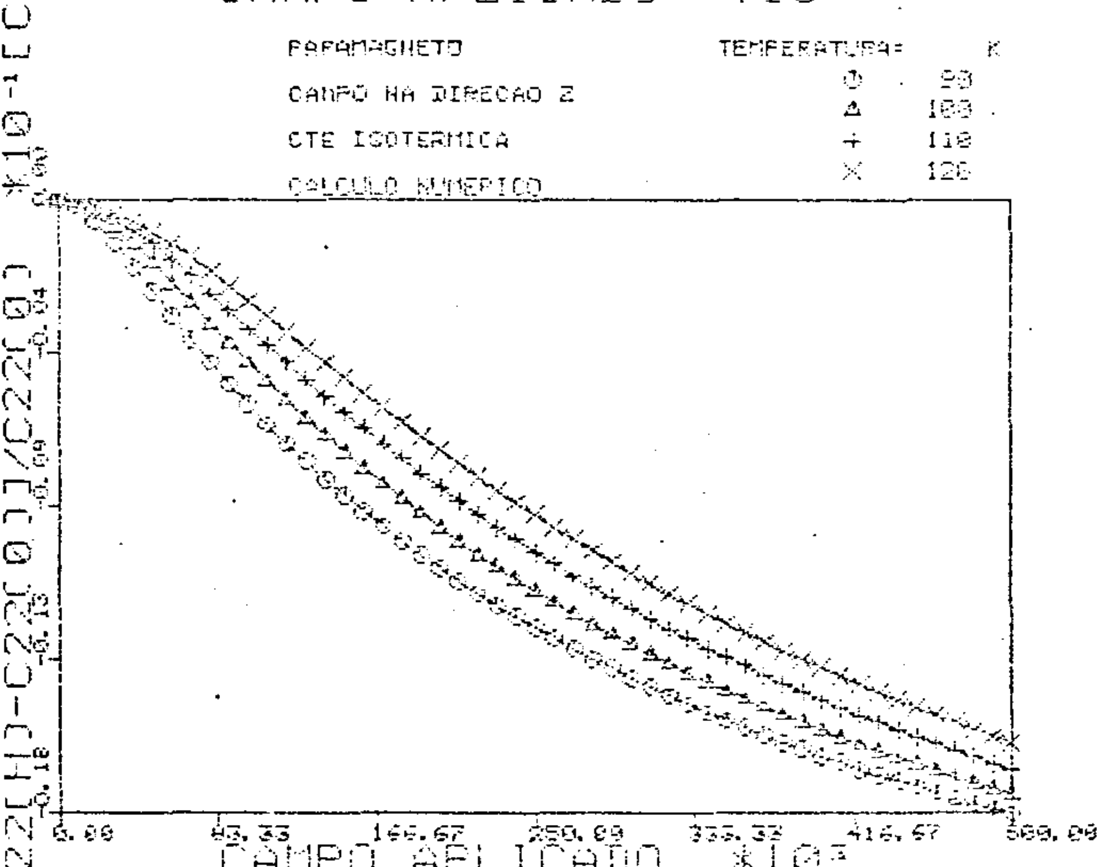
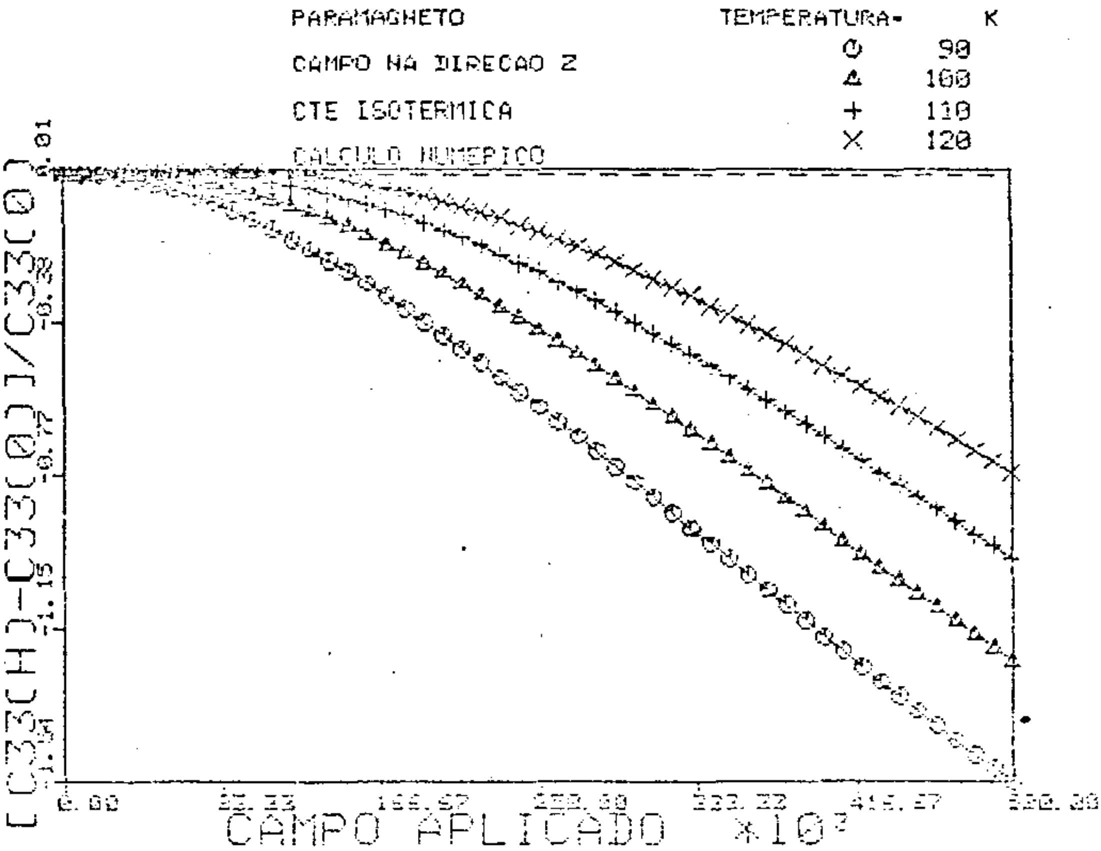

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-7


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C33(H)-C33(0)]/C33(0)
CAMPO APLICADO *10³

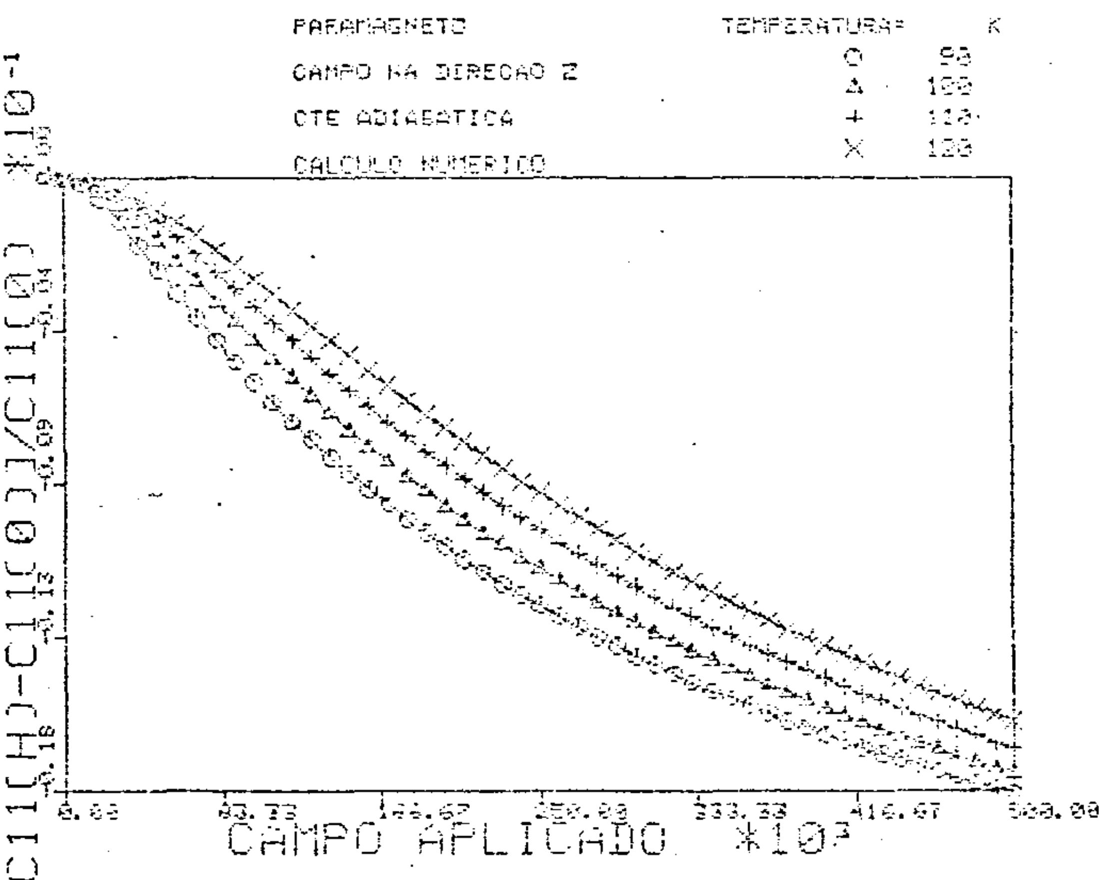

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
C11(H)-C11(0)]/C11(0) *10⁻¹
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-8

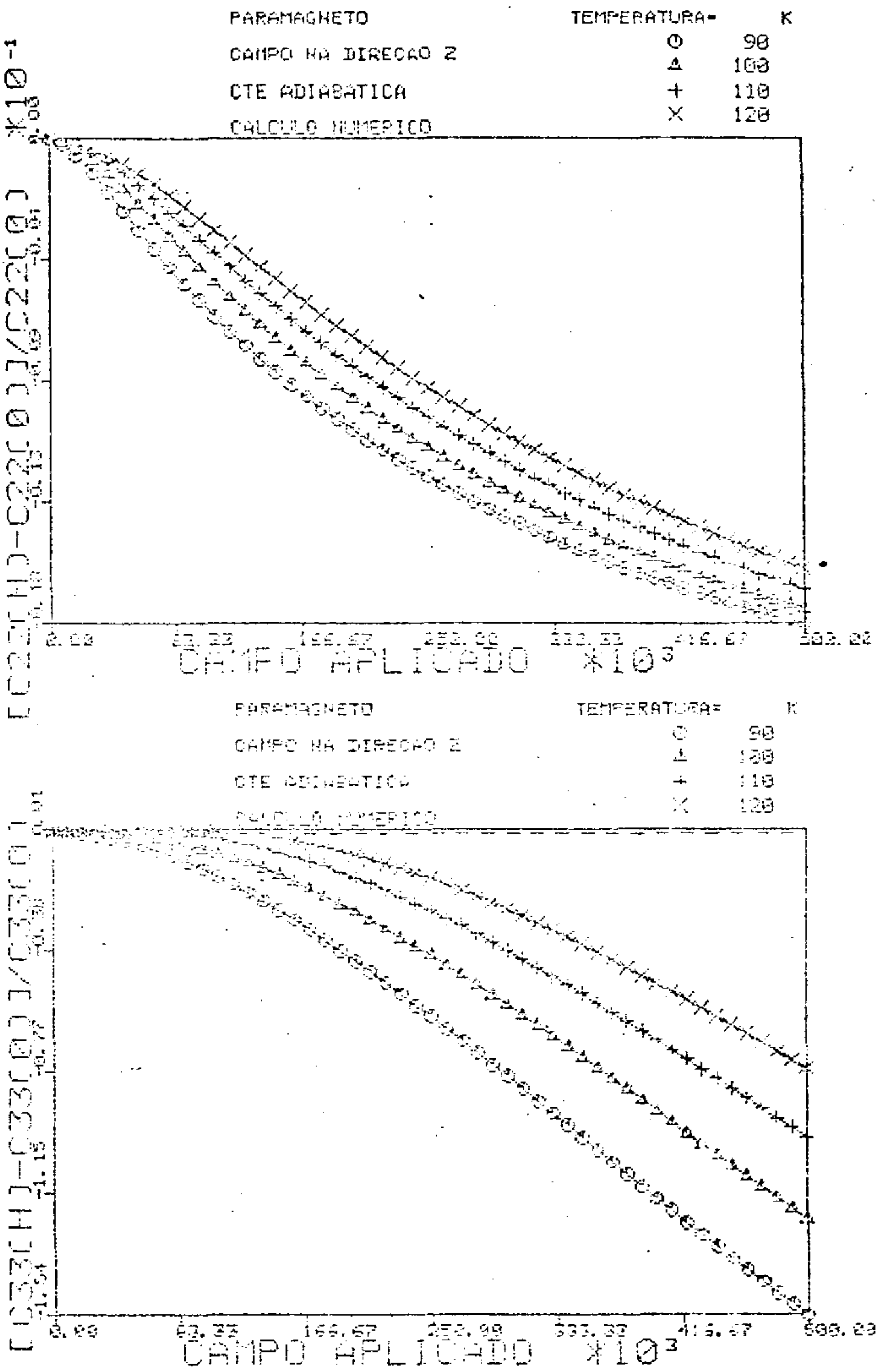

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C22(H)-C22(0)]/C22(0) *10⁻¹
CAMPO APLICADO *10³
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
[C33(H)-C33(0)]/C33(0)
CAMPO APLICADO *10³
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00

Fig. V-9

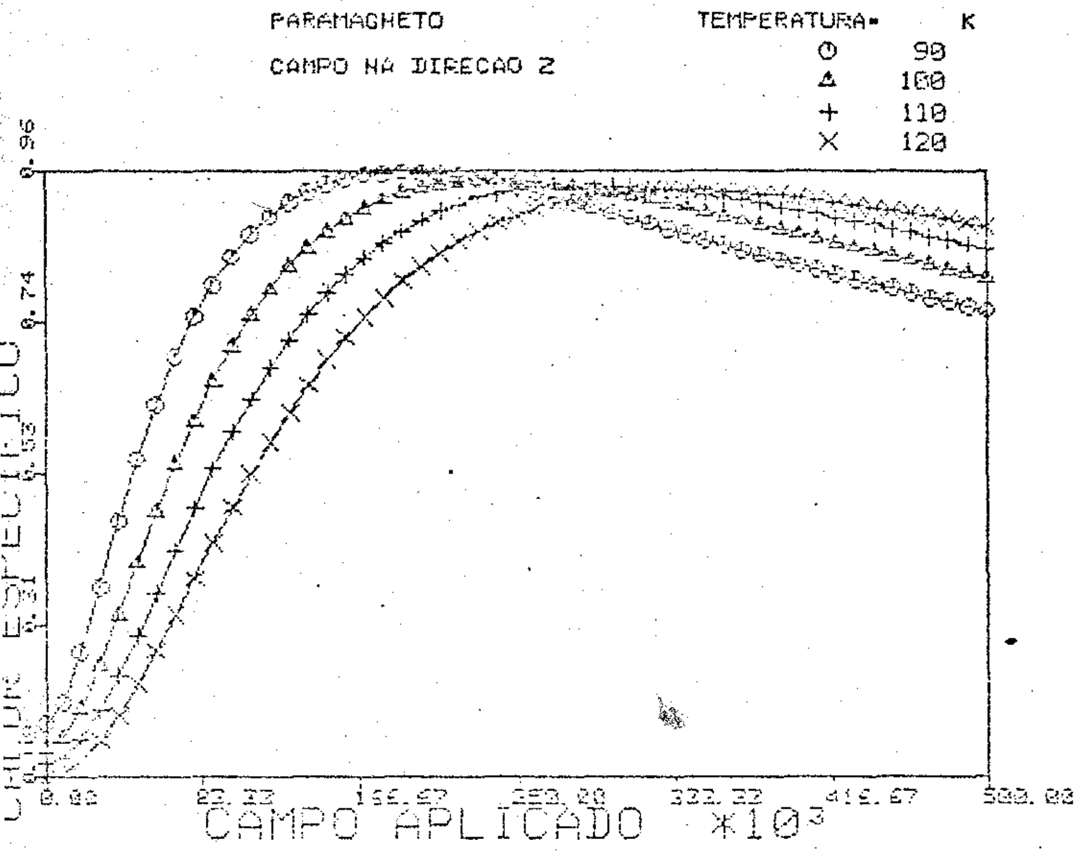

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA= K
90
100
110
120
CALOR ESPECIFICO
0.96
0.74
0.53
0.31
0.00
83.33
166.67
250.00
333.33
416.67
500.00
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-10

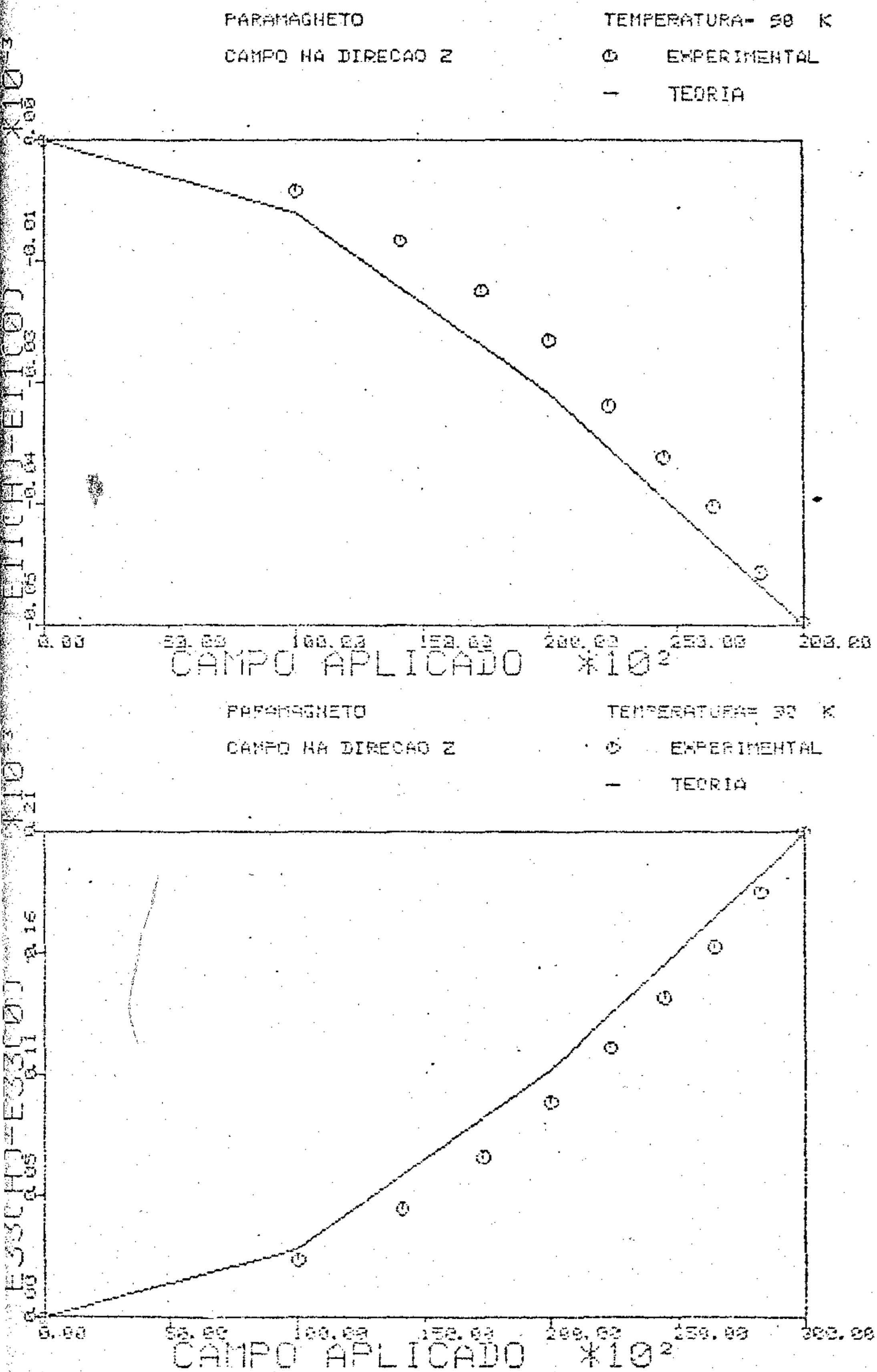

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA= 50 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
0.00
-0.01
-0.03
-0.04
-0.05
0.00
100.00
150.00
200.00
250.00
300.00
CAMPO APLICADO *10²
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
EXPERIMENTAL
TEORIA
0.21
0.16
0.11
0.05
0.00
0.00
100.00
150.00
200.00
250.00
300.00
CAMPO APLICADO *10²

Fig.V-11

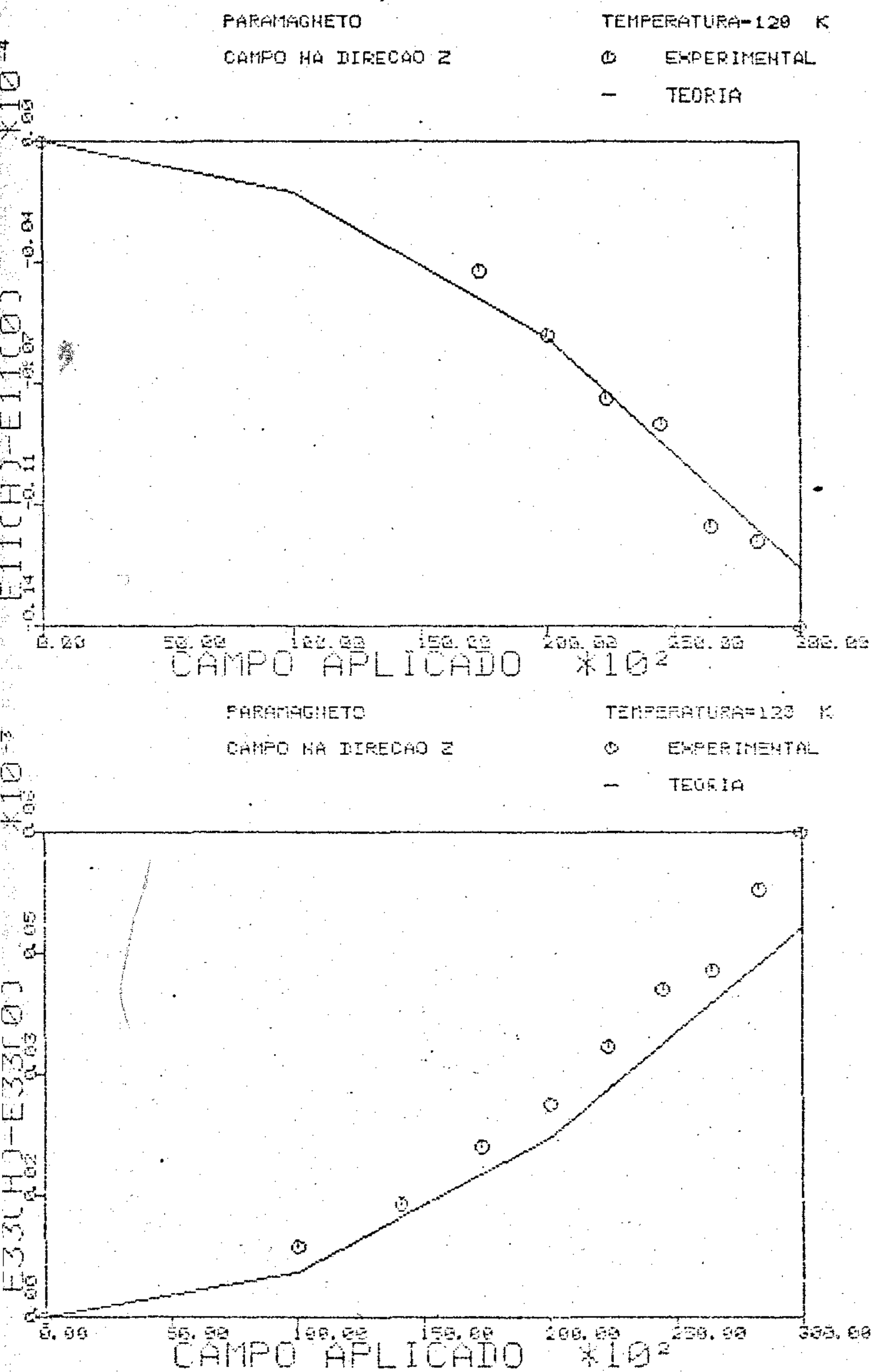

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
E11(H)-E11(0) *10^-4
CAMPO APLICADO *10²
PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
E33(H)-E33(0) *10^-3
CAMPO APLICADO *10²

Fig. V-12

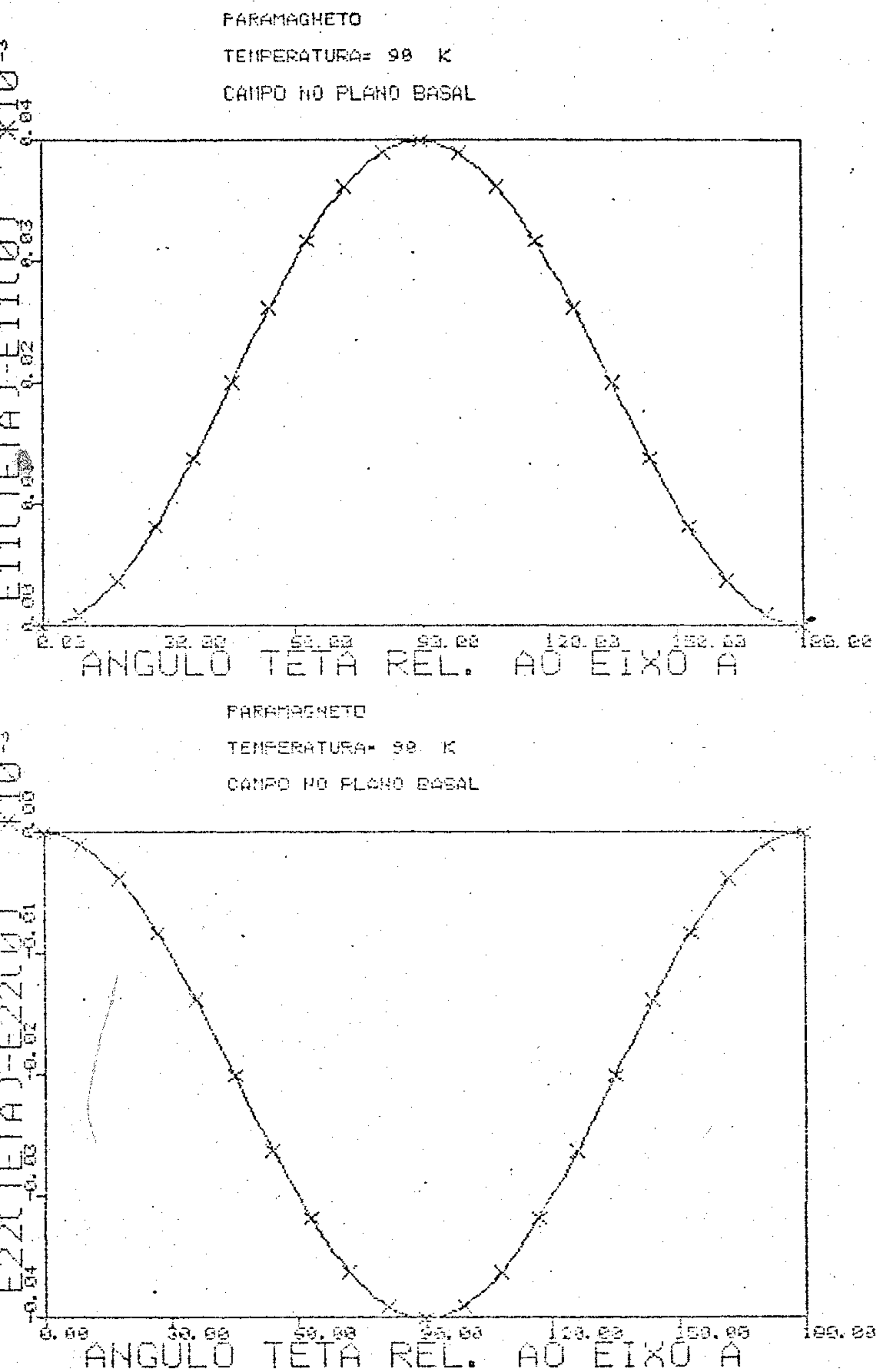

PARAMAGNETO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A
PARAMAGNETO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-13

mo esperado (ver abaixo).

No que diz respeito às constantes elásticas a concordância só é razoável para C_{11}, que embora ajustada a 90 K para campo de 30 kG, é bem reproduzida pelo modelo para as temperaturas de 100 e 120 K, para campo aplicado nas direções a e c (ver figuras 14 a 19). Já C_{33} não é bem reproduzida, a não ser a 90 K, campo paralelo a c, e a discrepância aumenta com o aumento da temperatura, principalmente para H paralelo a c, culminando a 120 K, onde o comportamento fornecido pelo modelo é o oposto do comportamento experimental (figura 19). (Os dados de constantes elásticas foram comparados com a constante isotérmica teórica porque nesta região de temperatura a diferença entre constante adiabática e isotérmica é muito pequena, não importando qual delas se escolha.) Ainda quanto às constantes elásticas, foi feito também o cálculo de como elas se comportam quando um campo aplicado é girado no plano basal a partir do eixo a de 180 graus, tal como se fez para as deformações. Para ter uma idéia de como o modelo prediz o comportamento das constantes elásticas, toma-se a expressão das constantes fornecidas pela teoria de perturbação termodinâmica, desprezando-se os termos que multiplicam g_{nm} (ver apêndice III):

$$\Delta C_{ii} = \beta \langle \mathcal{H}_i \rangle^2 + \langle \mathcal{H}_{ij} \rangle + \dots$$

fazendo i=1 ou 2, temos:

$$\mathcal{H}_{1,2} = - B_{120} O_{20} \mp B_{122} O_{22}^{+}$$

(o sinal - para 1 e + para 2)

$$\mathcal{H}_b = \mathcal{H}_{11,22} = D_{120} O_{20} + D_{122} O_{22}^{+}$$

$$\Delta C_{11,22} = \beta \langle \mathcal{H}_{1,2} \rangle^2 + \langle \mathcal{H}_b \rangle = \beta [B_{120}^2 \langle O_{20} \rangle^2 + B_{122} \langle O_{22}^{+} \rangle^2 \pm$$
$$\pm B_{120} B_{122} \langle O_{20} \rangle \langle O_{22}^{+} \rangle] + D_{120} \langle O_{20} \rangle + D_{122} \langle O_{22}^{+} \rangle + \dots$$

Usando os resultados de Callen e Callen/8/ de que , para magnetização no plano basal, $\sigma = \sigma_o(\cos\Theta, \text{sen}\Theta, 0)$:

$$\langle O_{22}^{+} \rangle = \frac{\langle O_{20} \rangle}{2} (\cos^2\theta - \text{sen}^2\theta) = \frac{\langle O_{20} \rangle}{2} (1 - 2\,\text{sen}^2\theta)$$

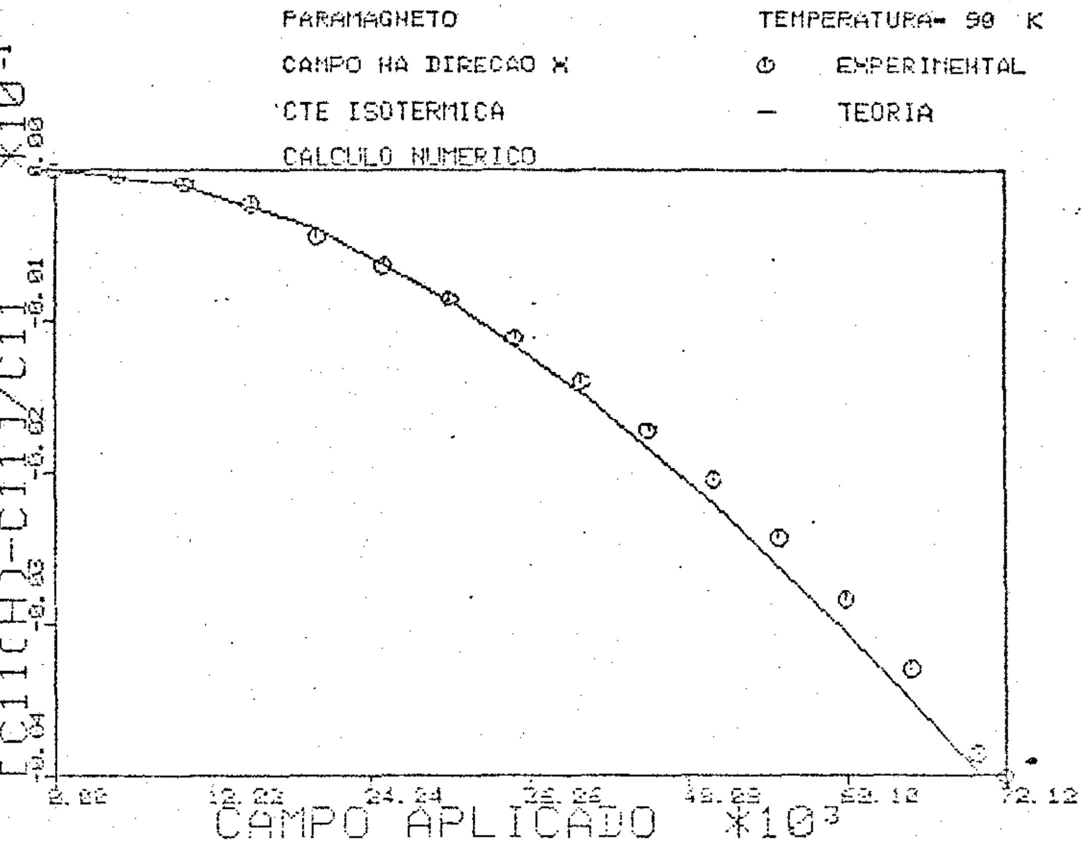
tem-se : $\Delta C_{11,22} = \beta [B_{120}^2 + B_{122}^2/4 \pm B_{120} \cdot B_{122}/2] \langle O_{20} \rangle^2 +$

$$+ D_{120} \langle O_{20} \rangle + 4\beta \langle O_{20} \rangle^2 \left(B_{120}^2 + \frac{B_{122}^2}{4} \right)(\text{sen}^4\theta - \text{sen}^2\theta) \mp B_{120} B_{122}\,\text{sen}^2\theta - D_{122} \langle O_{20} \rangle \text{sen}^2\theta$$

Esta expressão mostra que, em termos angulares $\Delta C_{11,22}$ é função de $\text{sen}^2\Theta$, proveniente do termo biquadrático, e de $4\text{sen}^4\Theta - 4\text{sen}^2\Theta \mp 2\text{sen}^2\Theta$, originário do termo linear. Então

$$\Delta C_{11}(\theta) + \Delta C_{22}(\theta) = 2\beta \left(B_{120}^2 + \frac{B_{122}^2}{4} \right) \langle O_{20}^2 \rangle + 2 D_{120} \langle O_{20} \rangle +$$
$$+ 8\beta \langle O_{20} \rangle^2 (B_{120}^2 + B_{122}^2/4)(\text{sen}^4\theta - \text{sen}^2\theta) - 2 D_{122} \langle O_{20} \rangle \text{sen}^2\theta \quad \text{e}$$

$$\Delta C_{22}(\theta) - \Delta C_{11}(\theta) = -\beta B_{120} B_{122} \langle O_{20} \rangle^2 + 2\beta \langle O_{20} \rangle^2 B_{120} B_{122}\,\text{sen}^2\theta$$


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
[C11(H)-C11]/C11 *10^-1
CAMPO APLICADO *10^3

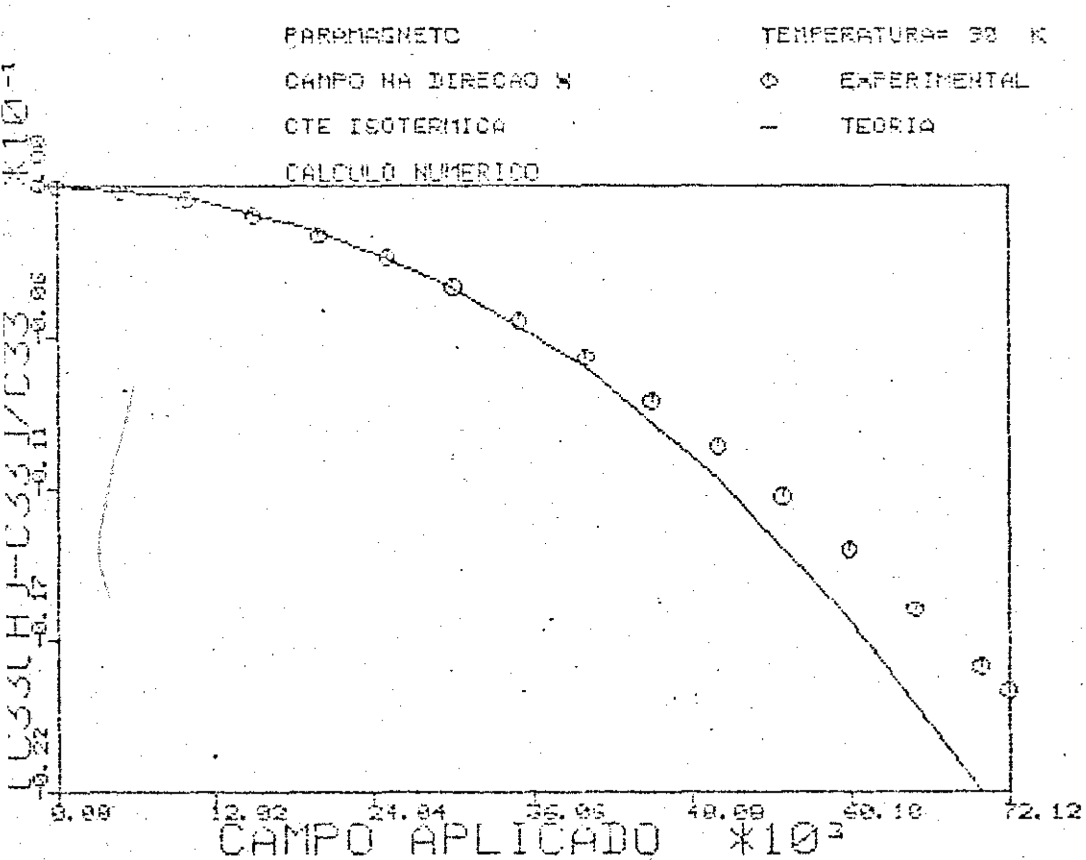

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
[C33(H)-C33]/C33 *10^-1
CAMPO APLICADO *10^3

Fig. V-14

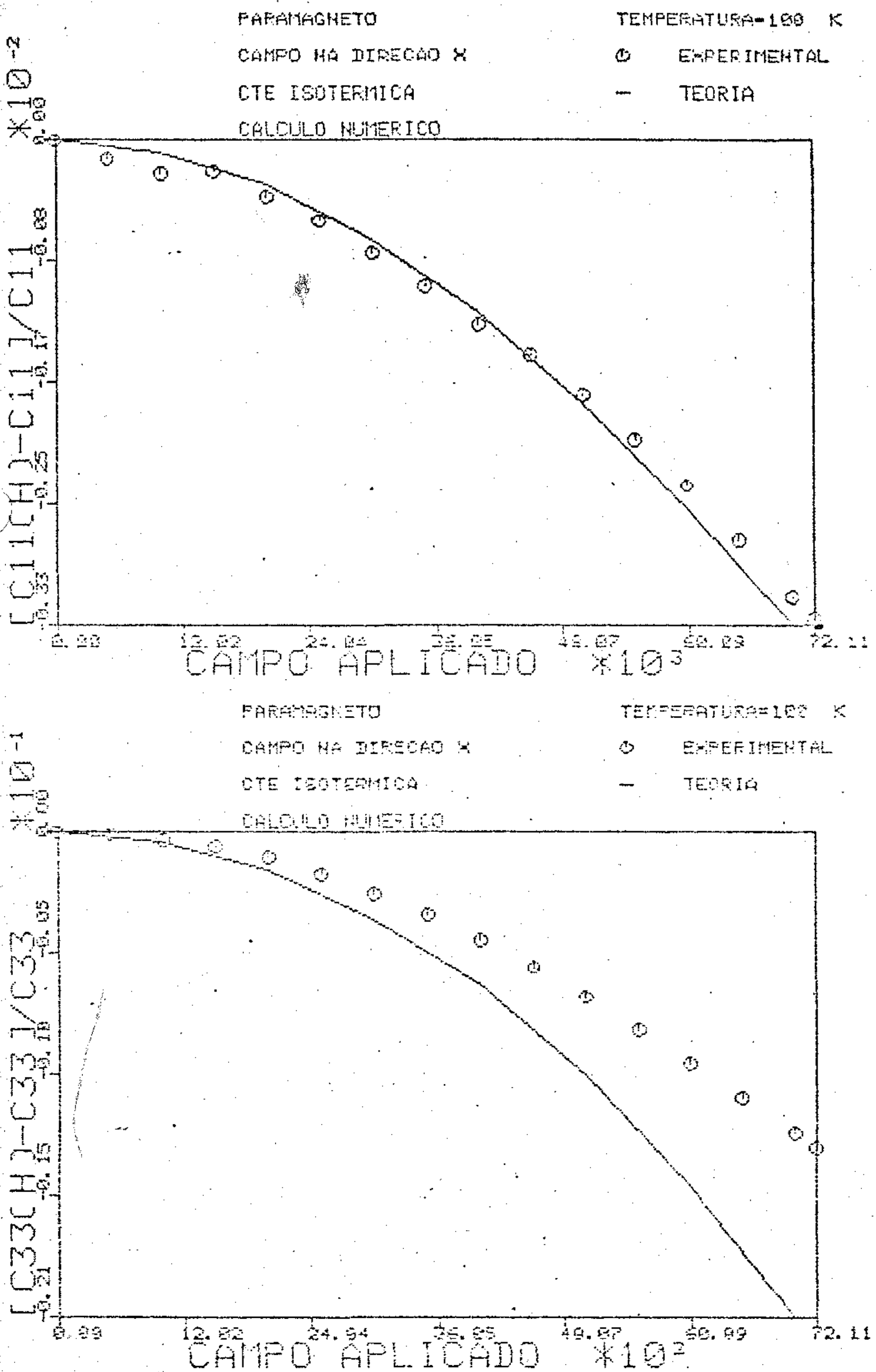
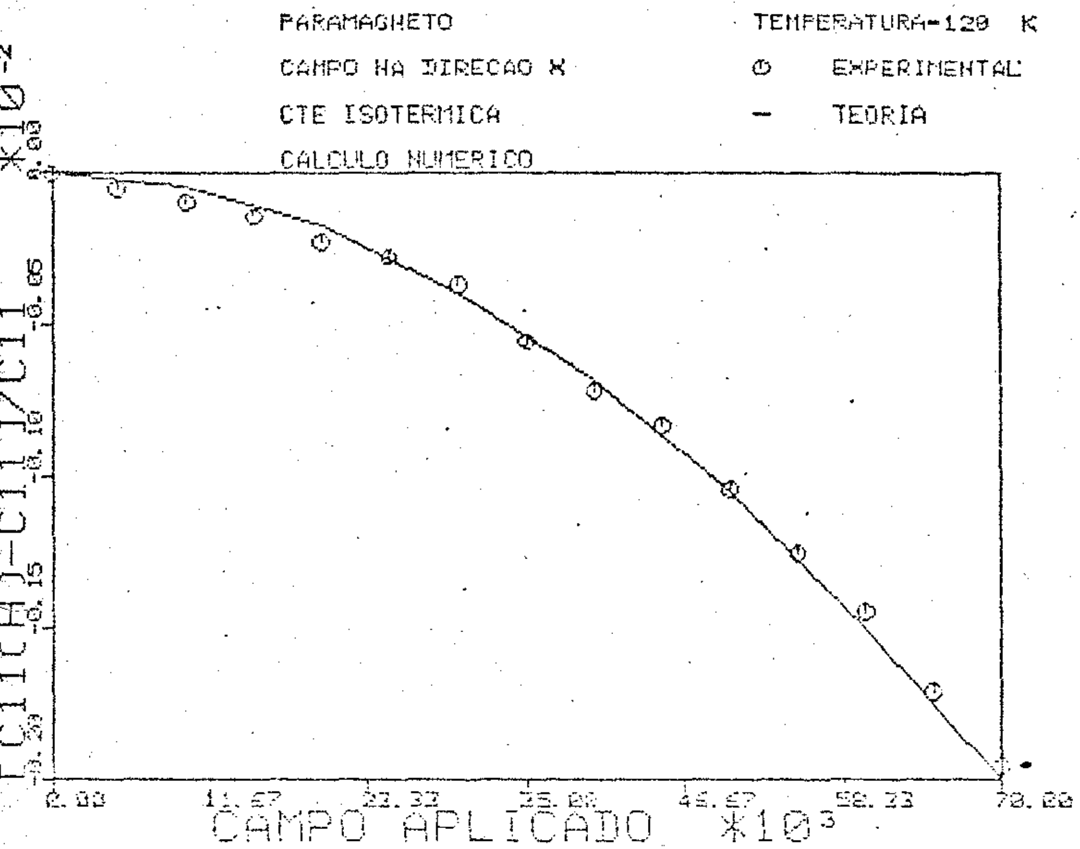

PARAMAGNETO
TEMPERATURA=100 K
CAMPO NA DIRECAO X
EXPERIMENTAL
CTE ISOTERMICA
TEORIA
CALCULO NUMERICO
[C11(H)-C11]/C11 *10^-2
0.00
-0.08
-0.17
-0.25
-0.33
0.00
12.02
24.04
36.05
48.07
60.09
72.11
CAMPO APLICADO *10^3
PARAMAGNETO
TEMPERATURA=100 K
CAMPO NA DIRECAO X
EXPERIMENTAL
CTE ISOTERMICA
TEORIA
CALCULO NUMERICO
[C33(H)-C33]/C33 *10^-1
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.21
0.00
12.02
24.04
36.05
48.07
60.09
72.11
CAMPO APLICADO *10^3

Fig. V-15


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

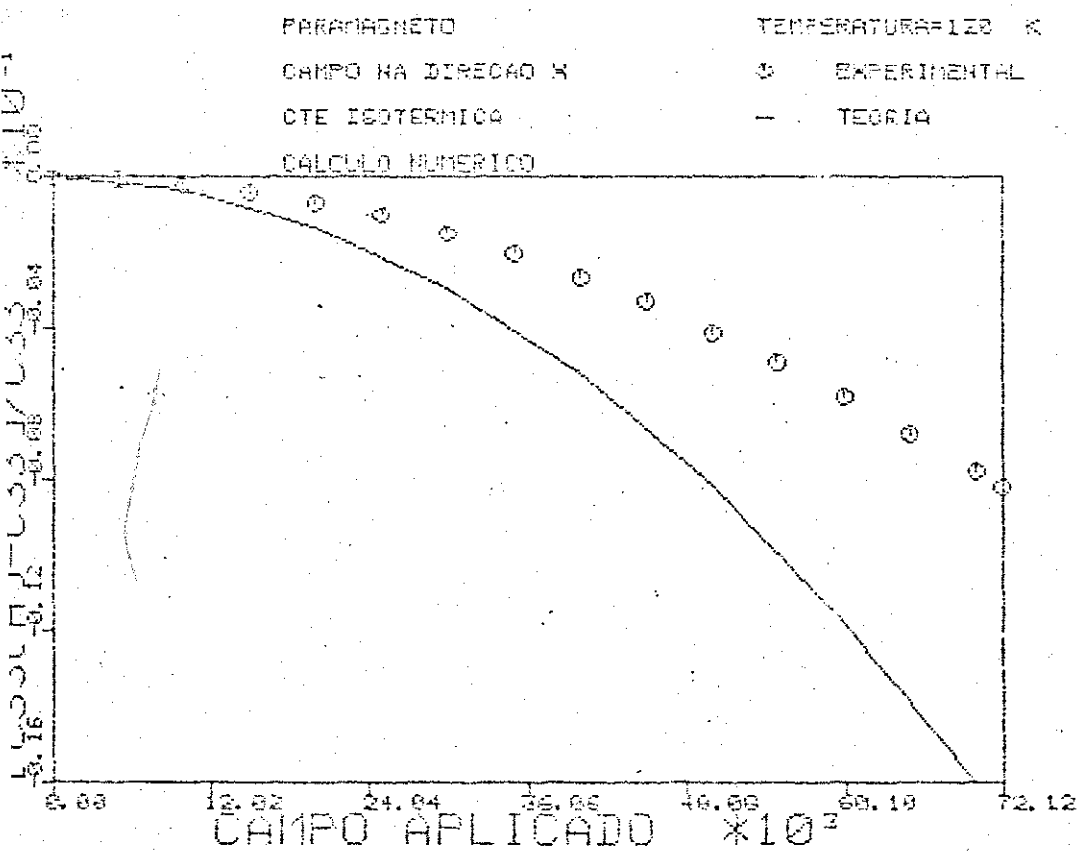
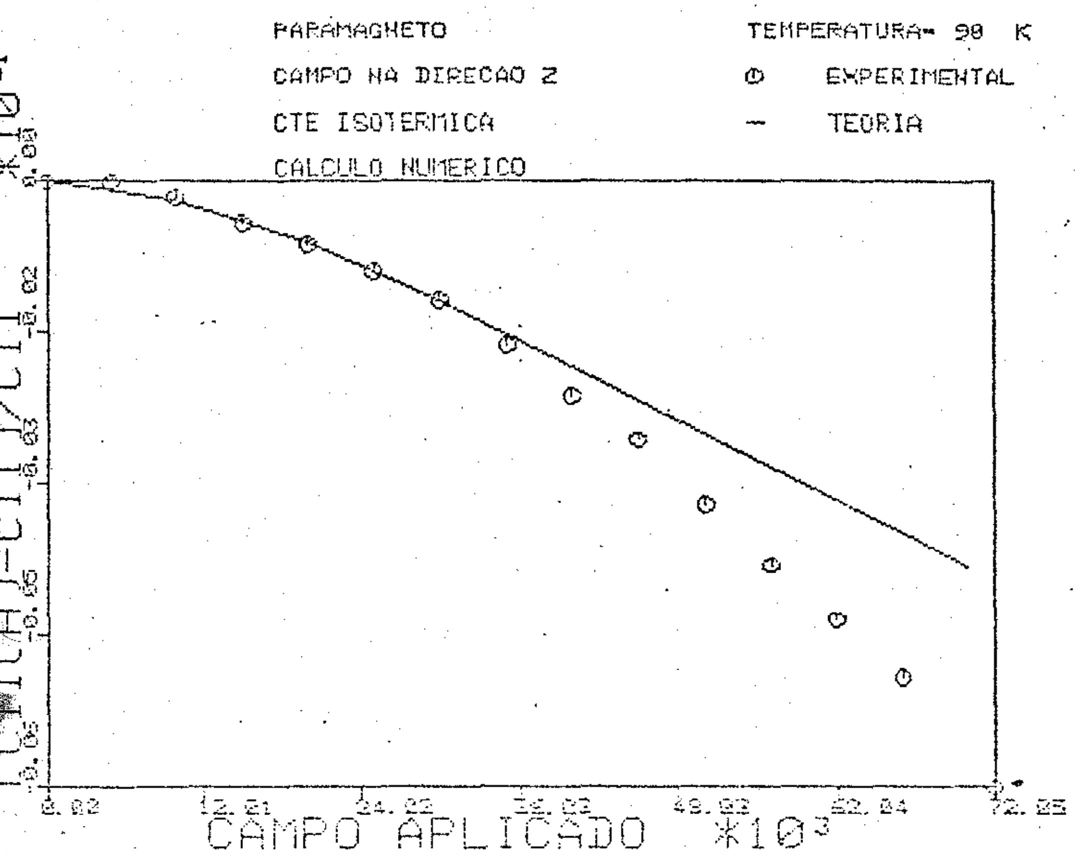

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-16


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

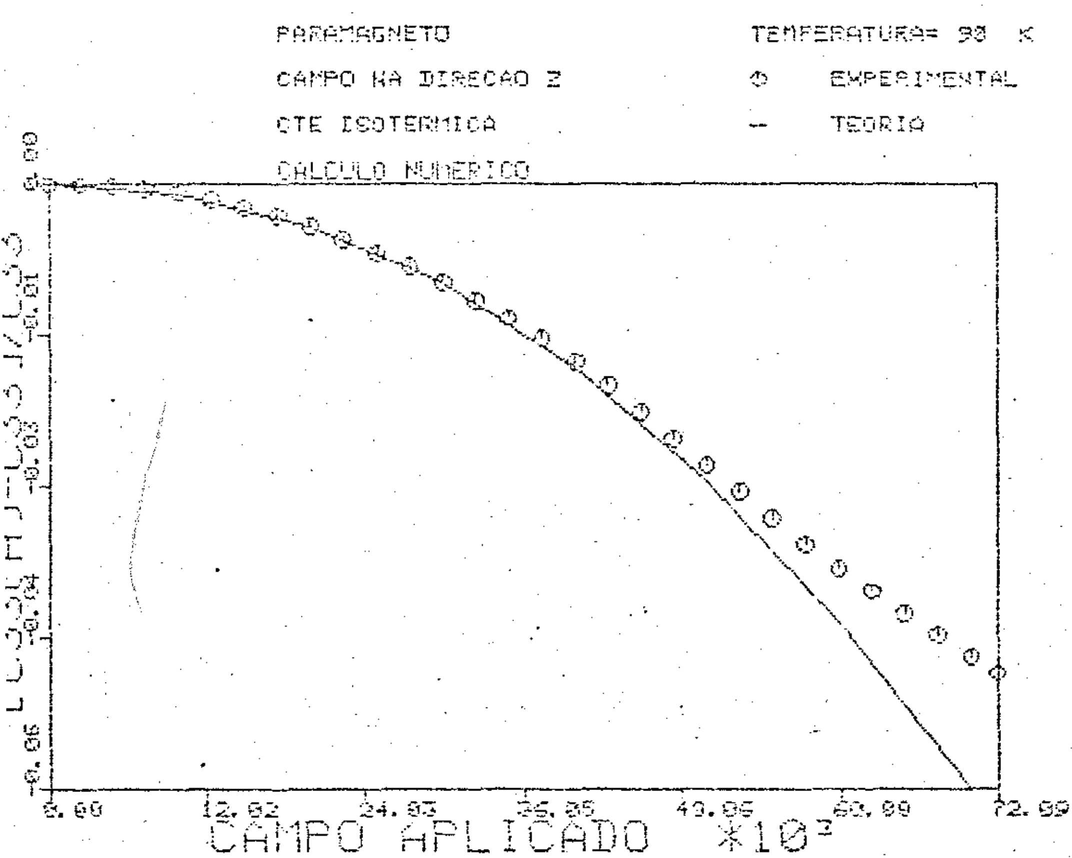
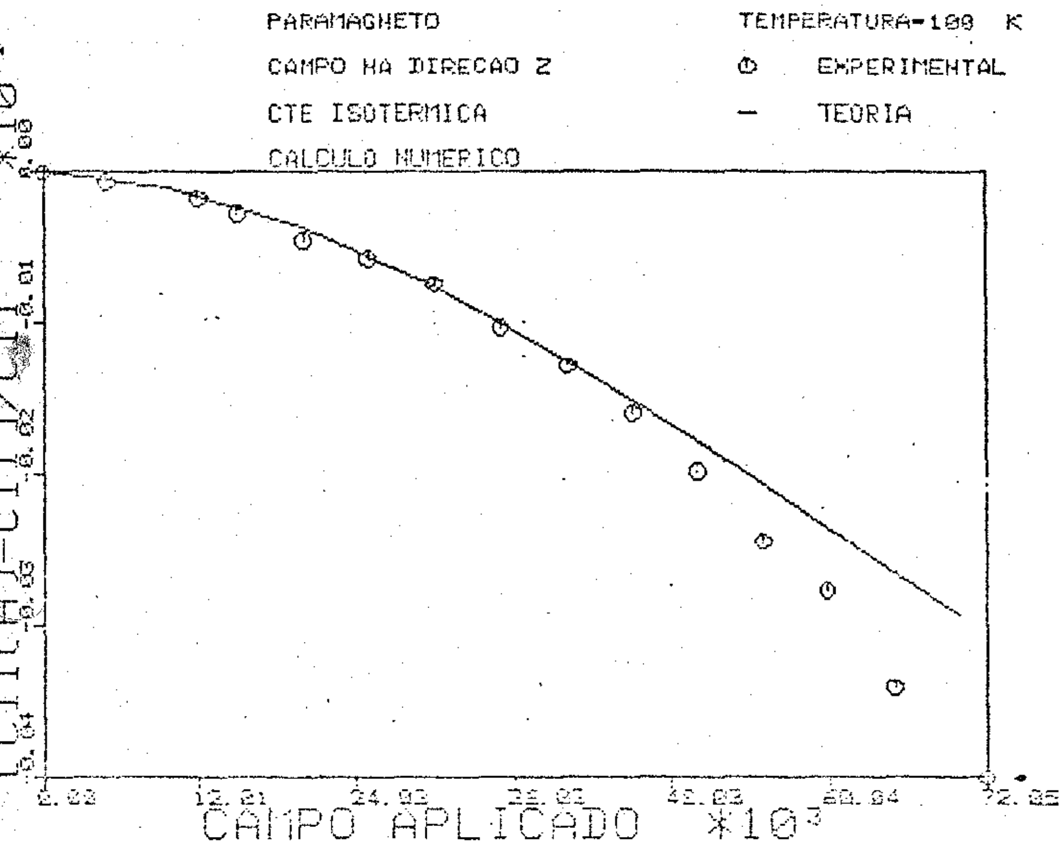

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-17


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA=100 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

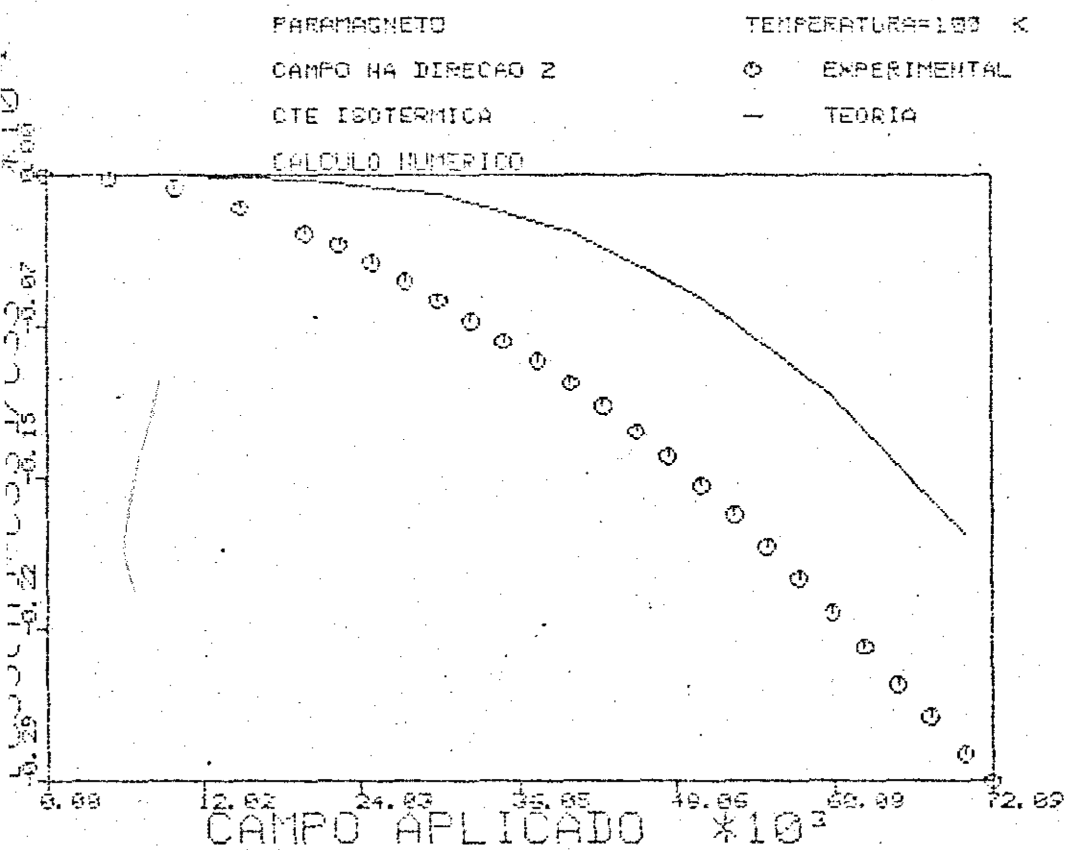
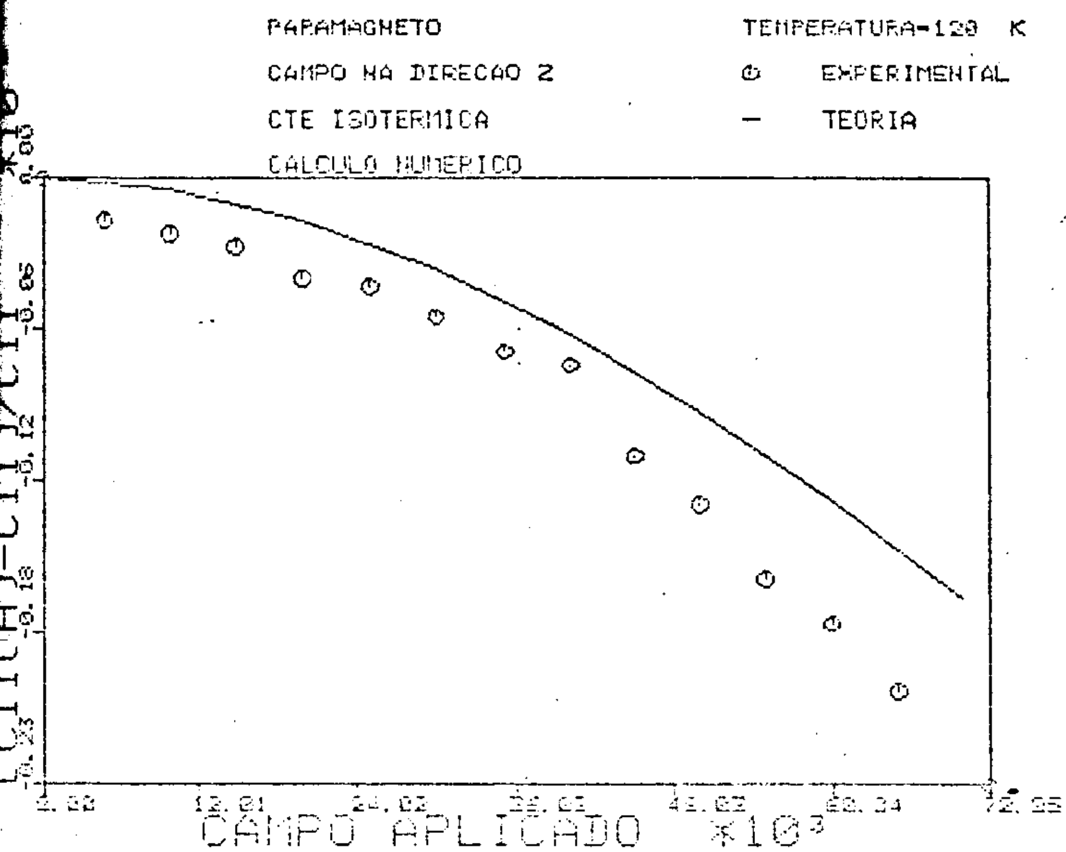

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-18


PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

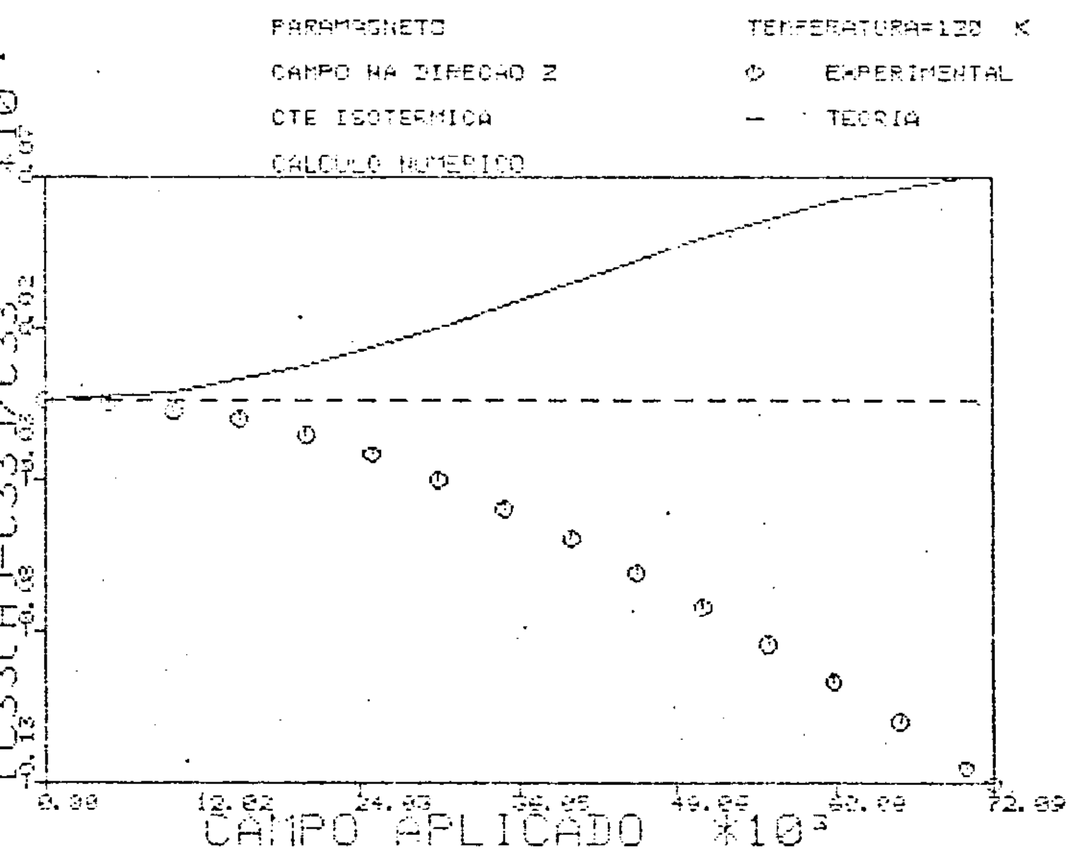

PARAMAGNETO
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA=120 K
EXPERIMENTAL
TEORIA
CAMPO APLICADO *10³

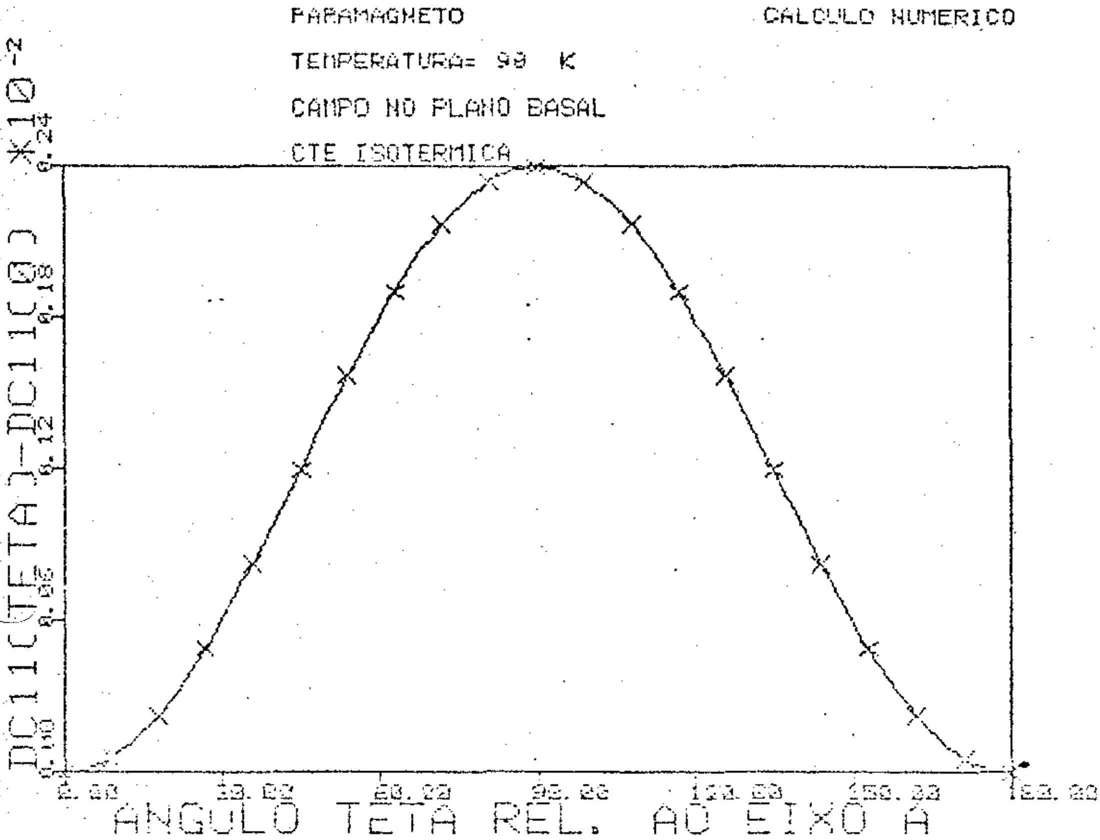
Fig. V-19

Fica claro que estes resultados são apenas indicativos, uma vez que estamos desprezando uma parcela considerável da expressão das constantes elásticas. De qualquer modo, estes resultados indicam que ΔC_{11} e ΔC_{22} devem seguir uma dependencia que é fundamentalmente do tipo $sen^2\Theta$ quando o campo é girado no plano basal. Isto é corroborado pela figura 20, que mostra o cálculo de ΔC_{11} e ΔC_{22} para campo de 30 kG girando no plano basal. O modelo também prevê que a diferença $\Delta C_{22}(\Theta) - \Delta C_{11}(\Theta)$ é proporcional a $sen^2\Theta$, independentemente do predomínio ou não dos termos biquadráticos sobre os lineares (isto é mostrado na figura 21). Por outro lado, o modelo prevê que $\Delta C_{11}(\Theta) + \Delta C_{22}(\Theta)$ é função de $sen^4\Theta - sen^2\Theta$, por influência dos termos lineares, e função de $sen^2\Theta$ por influência dos termos biquadráticos. Se tivermos o predomínio dos termos lineares, a soma de constantes elásticas deverá apresentar a dependência na função $sen^4\Theta - sen^2\Theta$, como os cálculos mostram que acontece quando se anulam os termos biquadráticos; caso contrário, a dependência é em $sen^2\Theta$. A preponderância dos termos biquadráticos na determinação das constantes elásticas é mostrada pela figura 22, que mostra que a soma $\Delta C_{11}(\Theta) + \Delta C_{22}(\Theta)$ é muito bem descrita por uma função do tipo $sen^2\Theta$. Esta forte influência dos termos biquadráticos já tinha sido percebida quando da tentativa de acerto simultâneo de deformações e constantes elásticas, como descrito no capítulo anterior.

3) Resultados para a fase senoidal

- Campo aplicado ao longo do eixo a

As figuras 23 a 27 mostram os resultados do modelo para a fase senoidal com campo aplicado na direção a variando de 0 a 500 kG. O comportamento da estrutura senoidal sob campo nesta direção é o de formar um leque antiferromagnético centrado na direção a, e cujo ângulo de abertura diminue à medida que o valor do campo aumenta. Esse leque transforma-se, ao redor de 160 kG, em alinhamento ferromagnético na direção a. Essa transição de fase aparece em todas as grandezas: na magnetização por uma mudança de inclinação; nas deformações por máximos (e_{33}) ou mínimos (e_{11} e e_{22}) (ver figura 23); as constantes elásticas apresentam mudanças bruscas de inclinação (ver figuras 24 a 26), e o calor específico mostra também uma


PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
DC11(TETA)-DC11(0) *10 -2
0.00
0.06
0.12
0.18
0.24
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

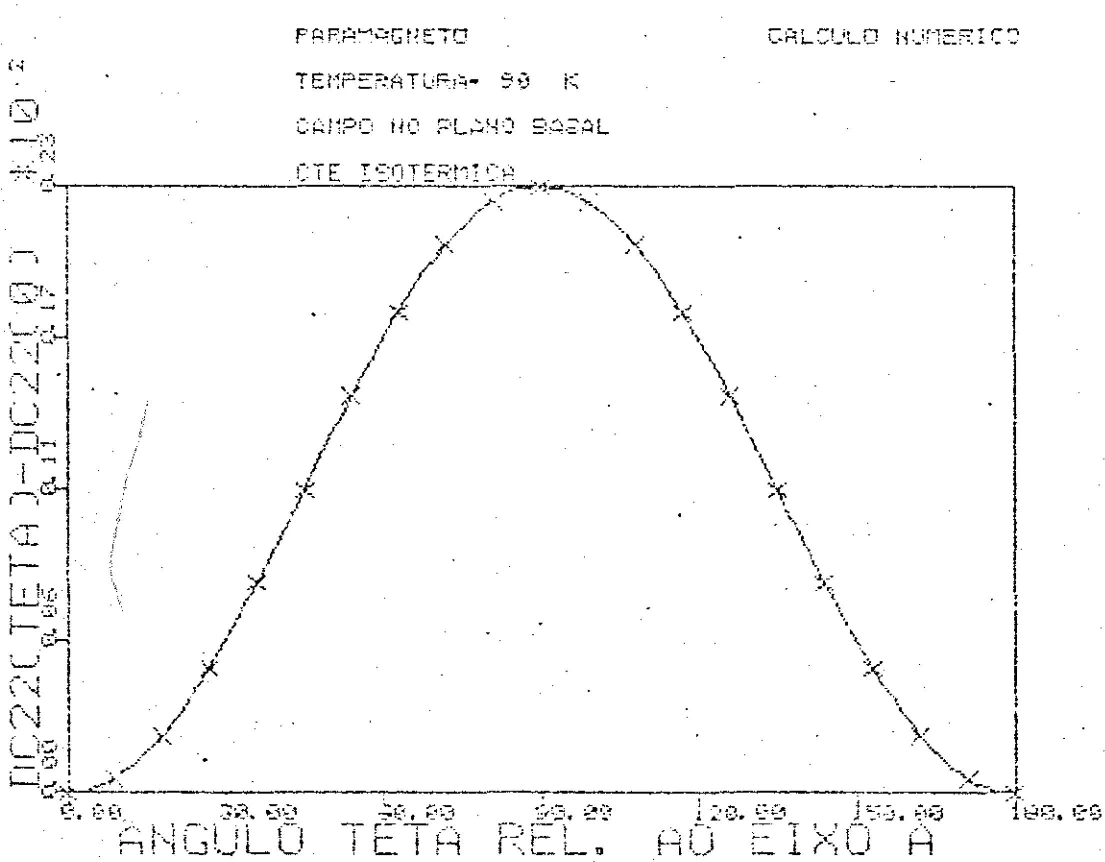
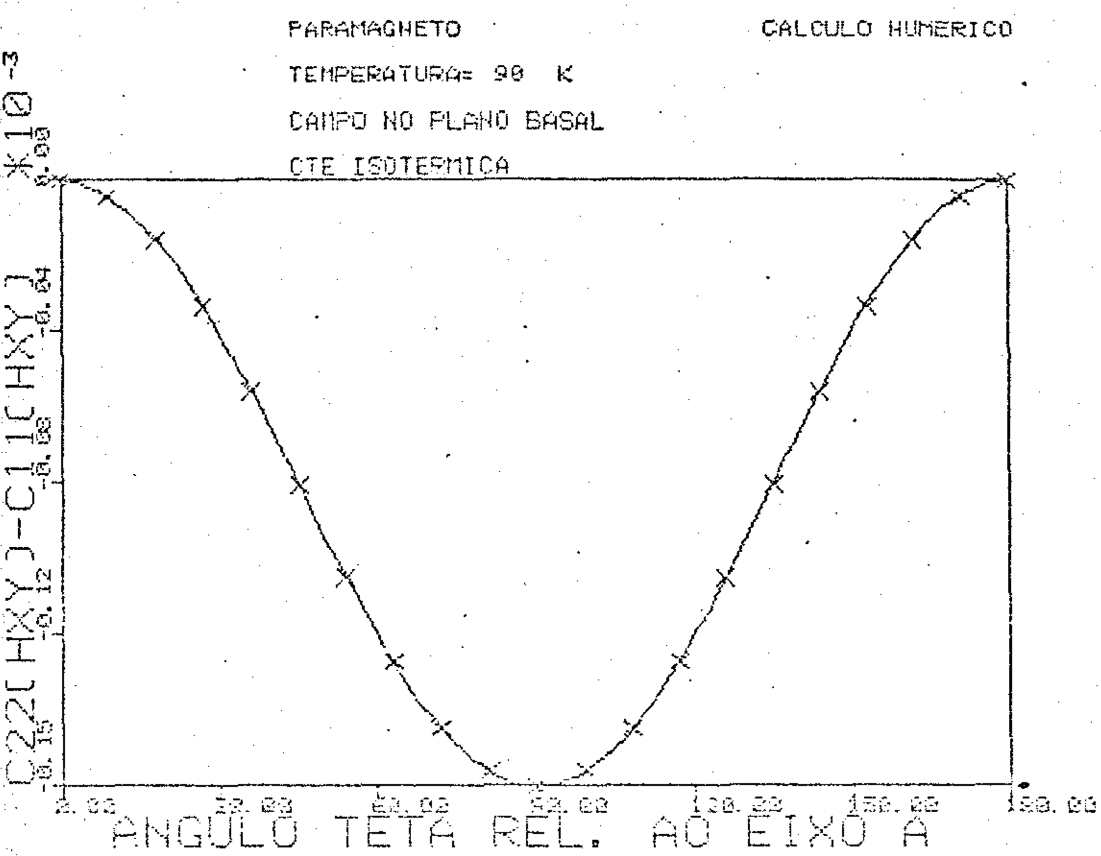

PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
DC22(TETA)-DC22(0) *10 -2
0.00
0.06
0.11
0.17
0.23
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-20


PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
C22[HXY]-C11[HXY] *10 -3
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

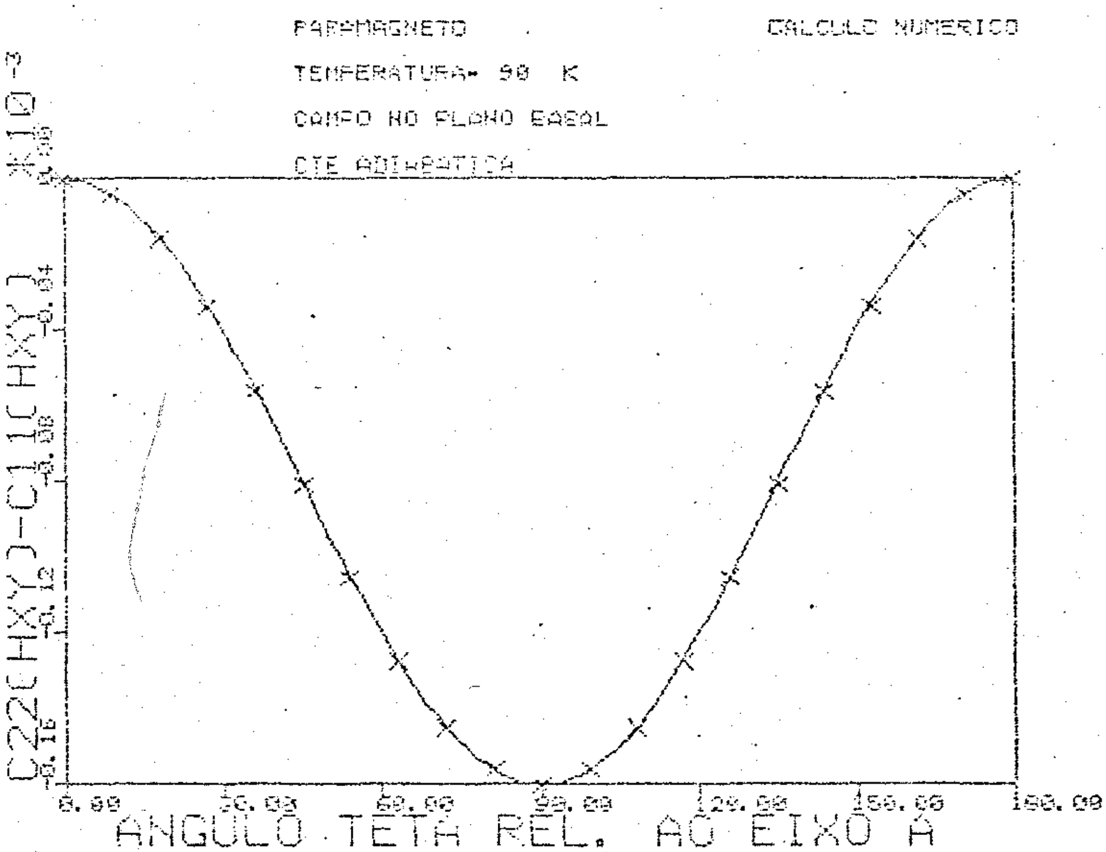
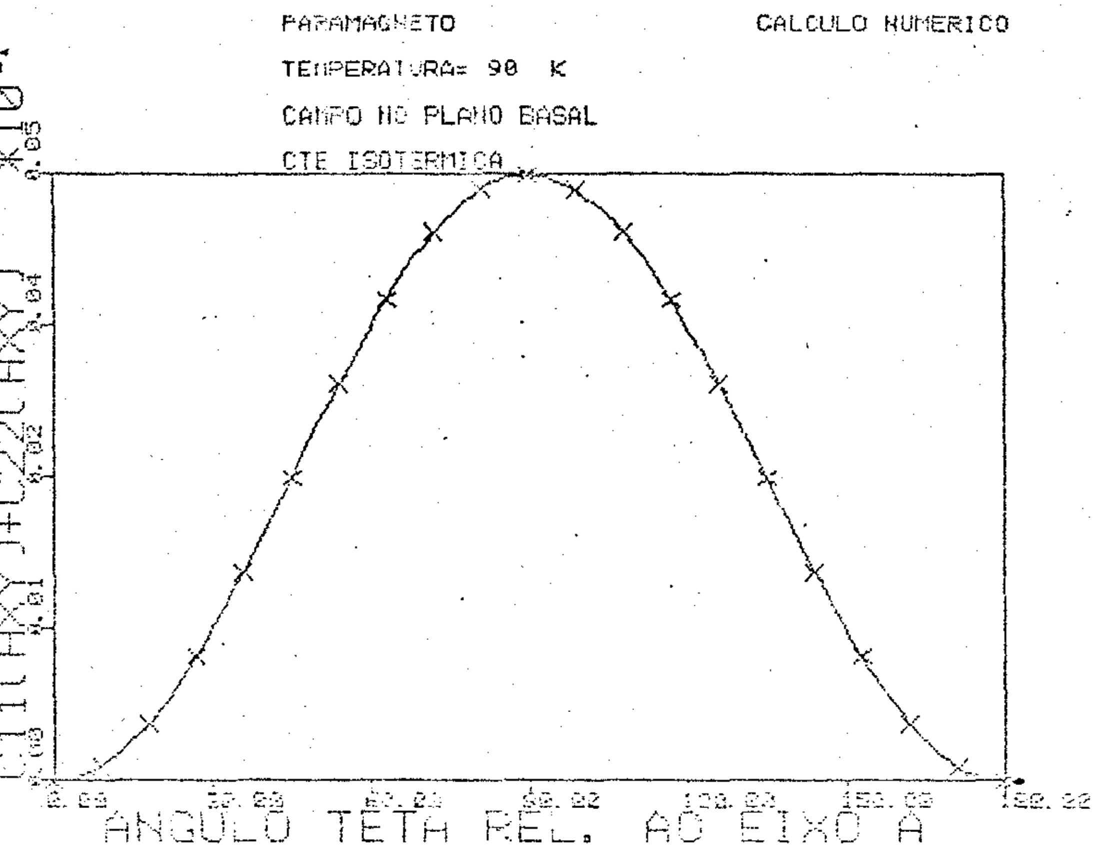

PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ADIABATICA
C22[HXY]-C11[HXY] *10 -3
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-21


PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

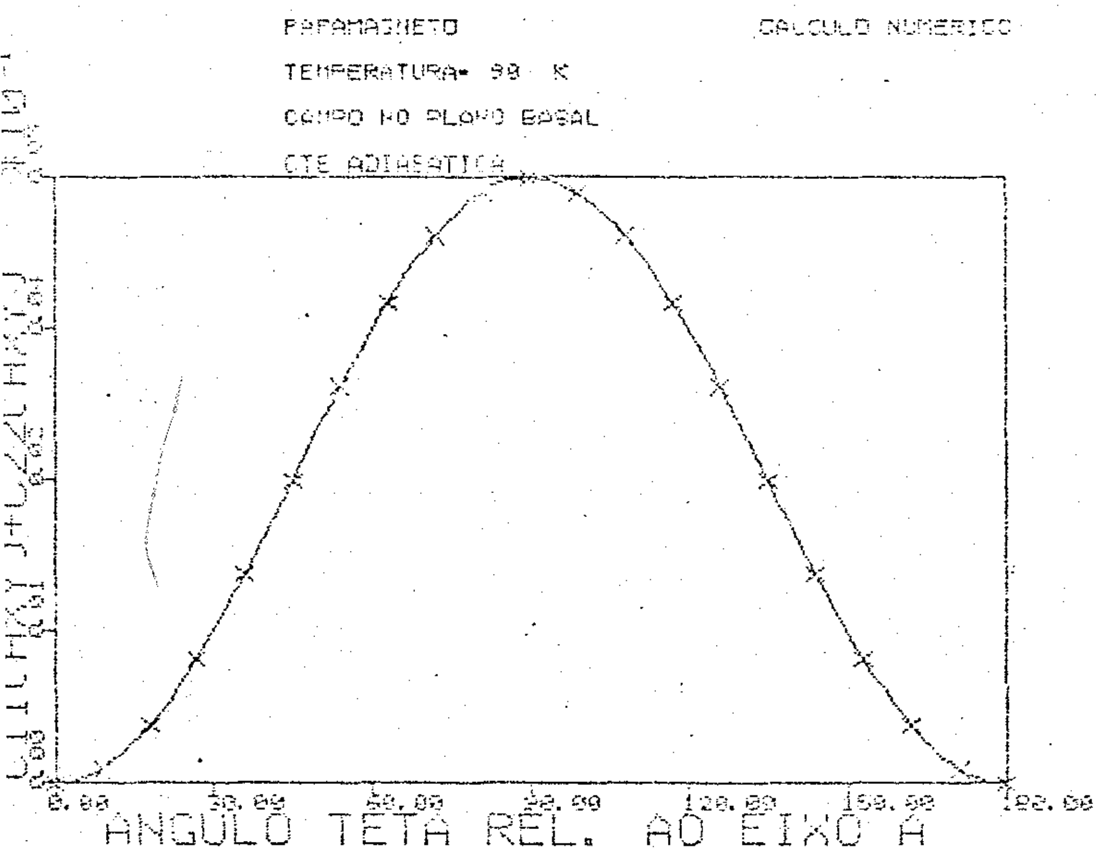
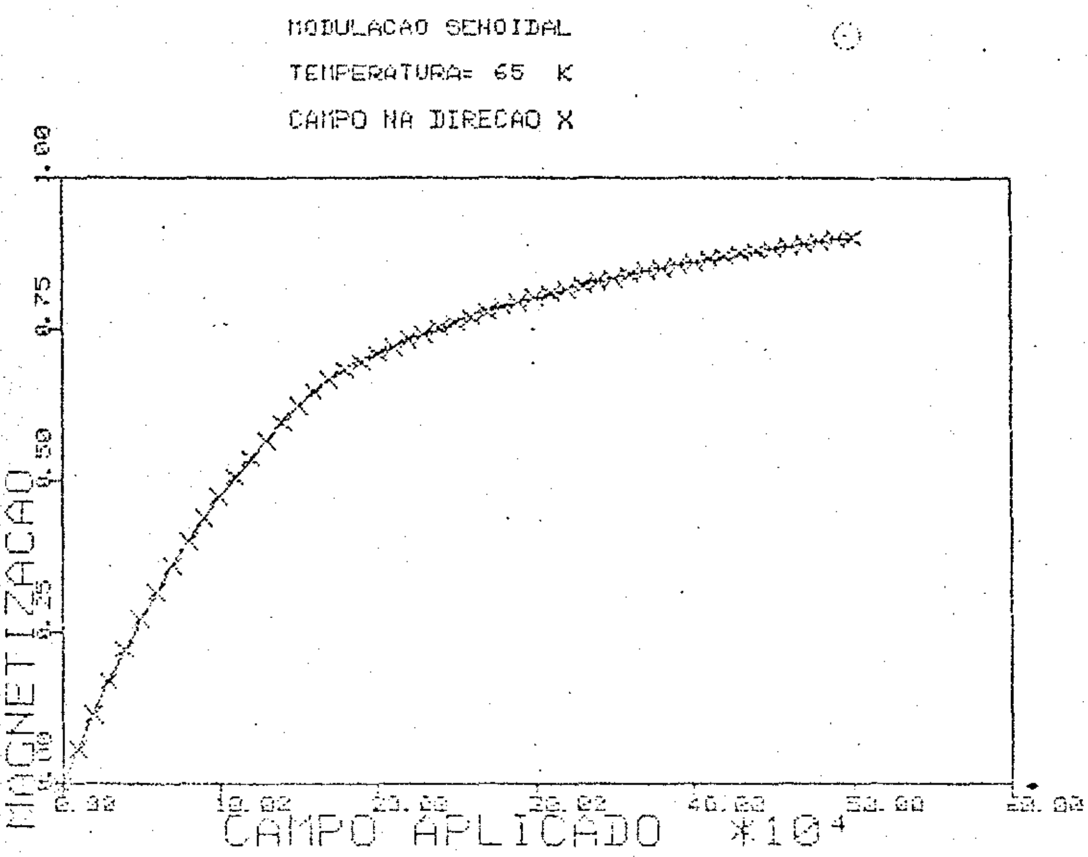

PARAMAGNETO
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 90 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ADIABATICA
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-22


MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
MAGNETIZACAO
CAMPO APLICADO *10⁴

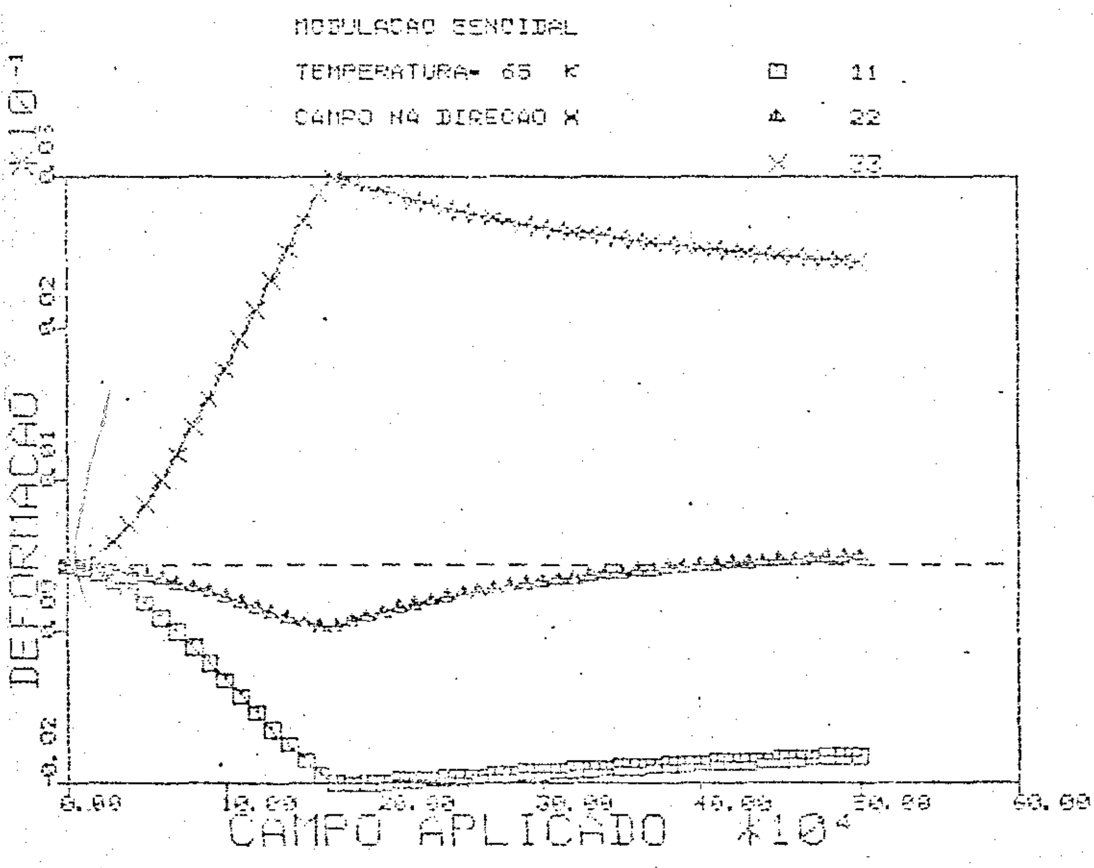
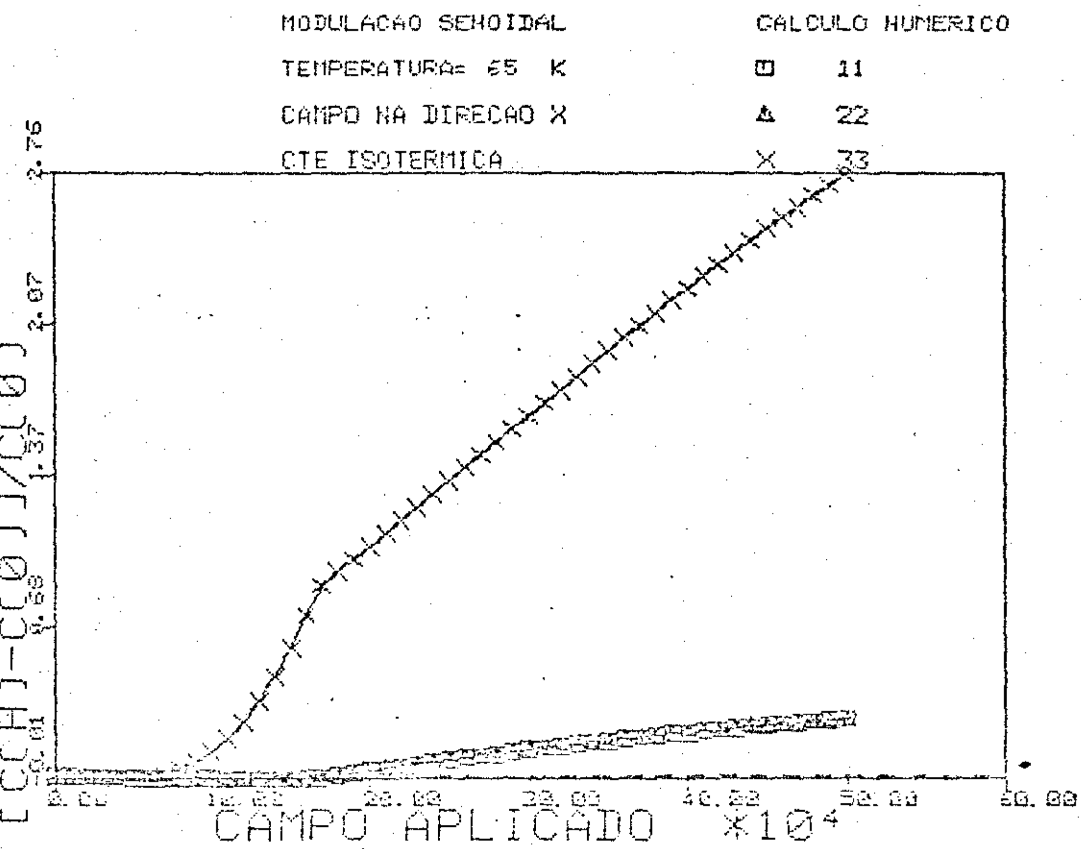

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
11
22
33
DEFORMACAO *10⁻¹
CAMPO APLICADO *10⁴

Fig. V-23


MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
11
22
33
CAMPO APLICADO *10⁴

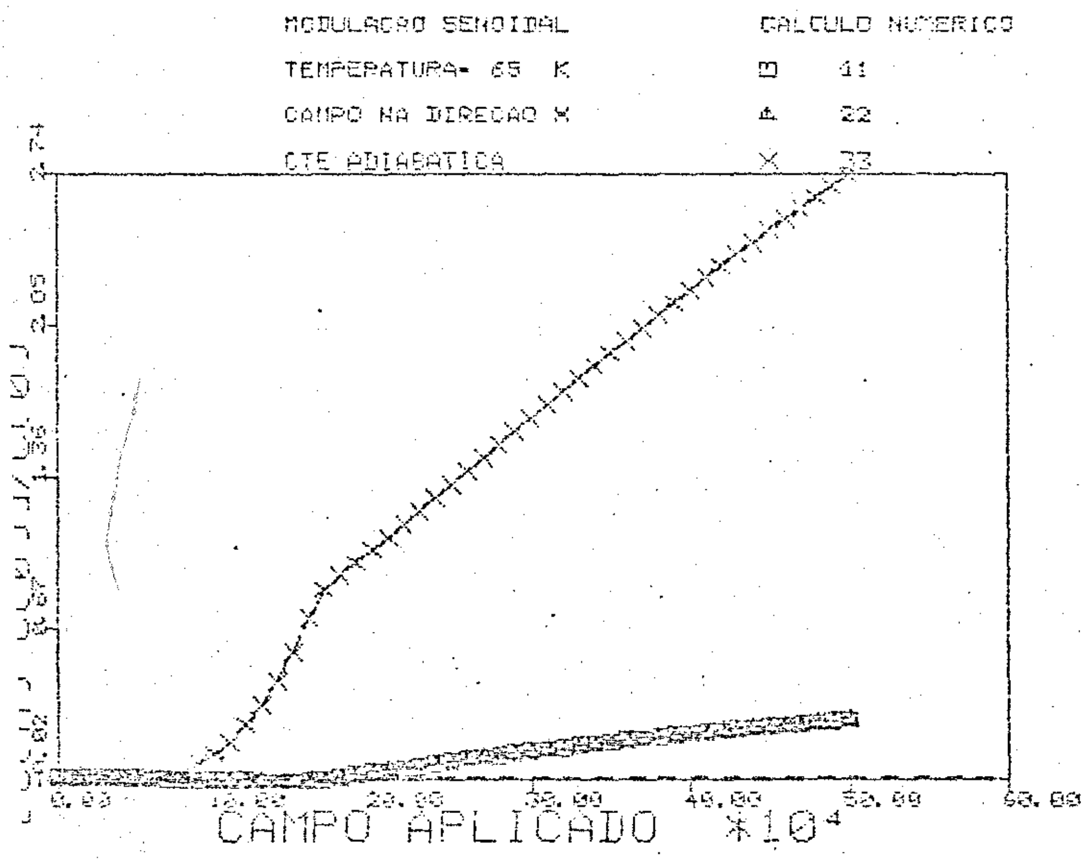
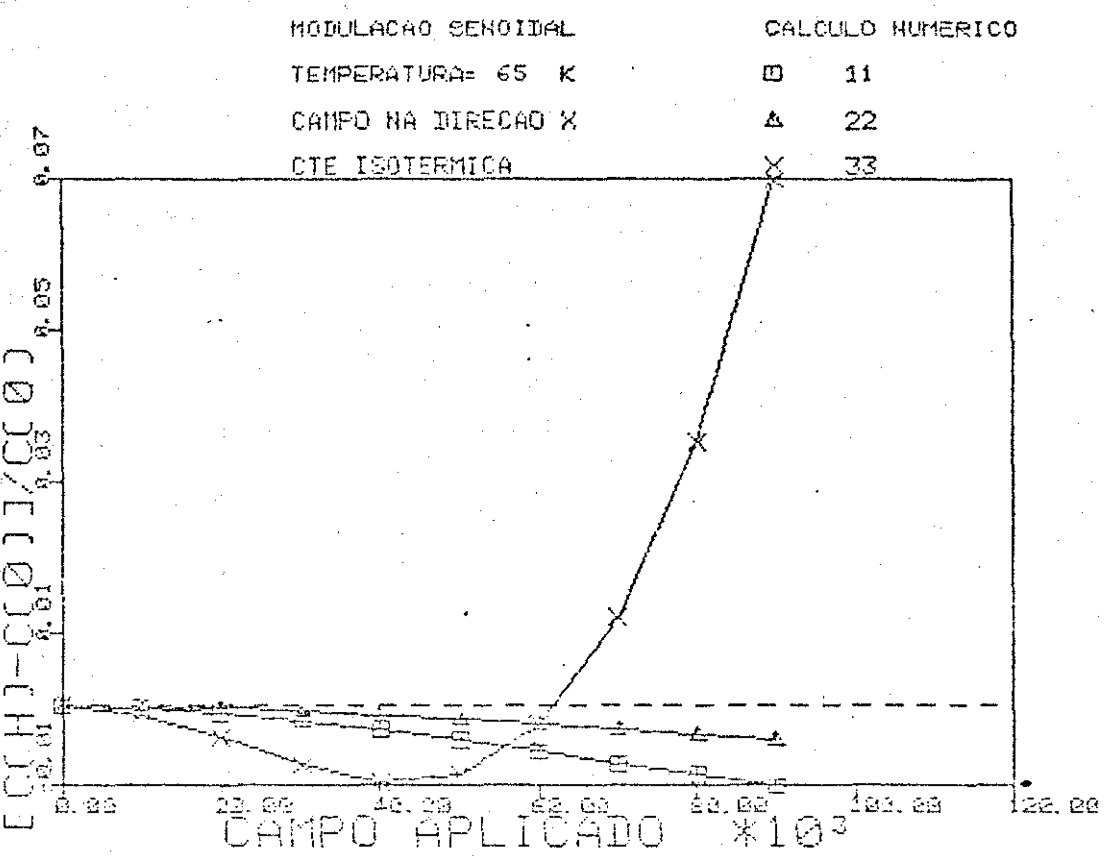

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
11
22
33
CAMPO APLICADO *10⁴

Fig. V-24


MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
11
CAMPO NA DIRECAO X
22
CTE ISOTERMICA
33
[C(H)-C(0)]/C(0)
CAMPO APLICADO *10³
0.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00

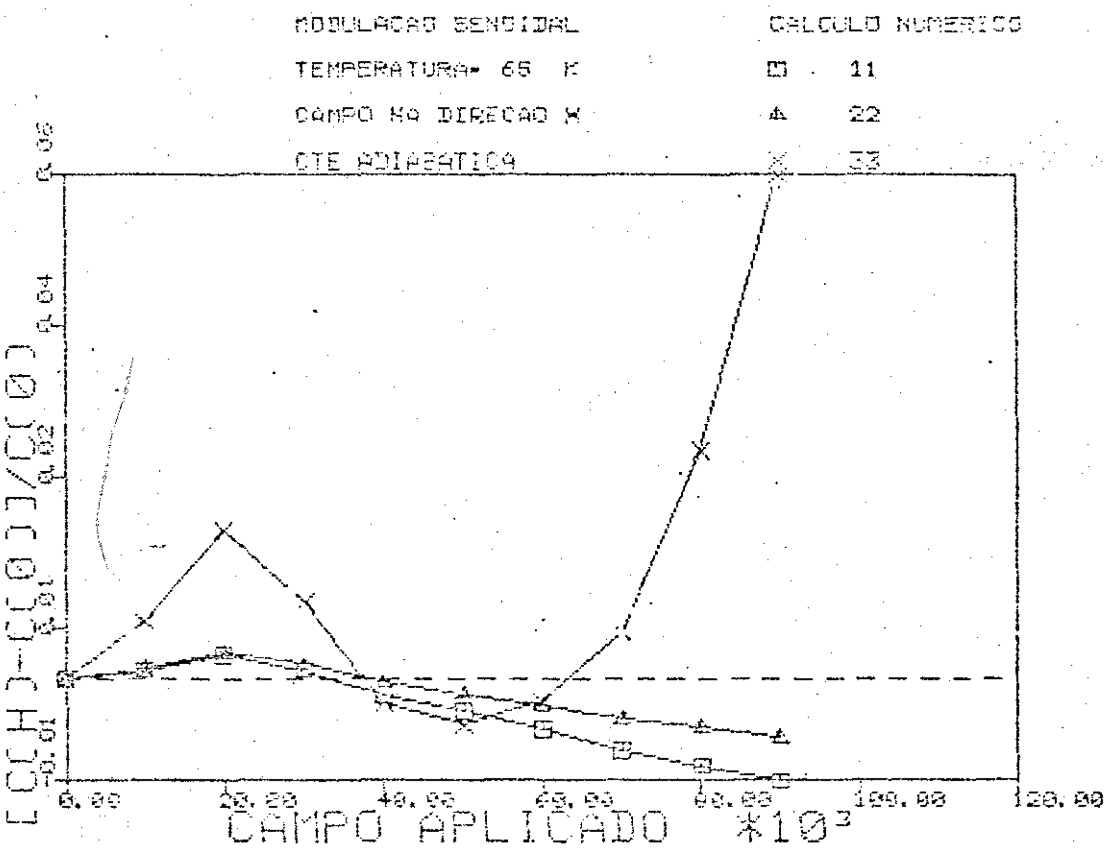
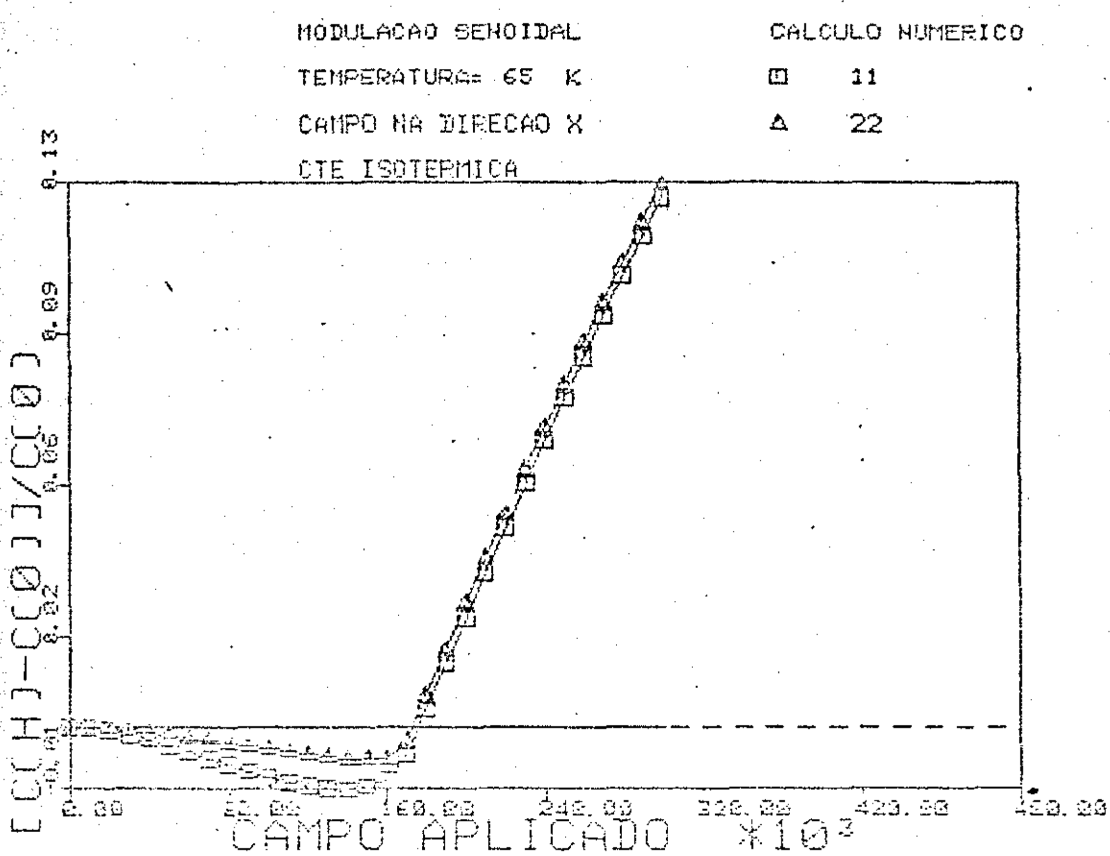

MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
11
CAMPO NA DIRECAO X
22
CTE ADIABATICA
33
[C(H)-C(0)]/C(0)
CAMPO APLICADO *10³
0.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00

Fig. V-25


MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
11
22
[C(H)-C(0)]/C(0)
CAMPO APLICADO *10³

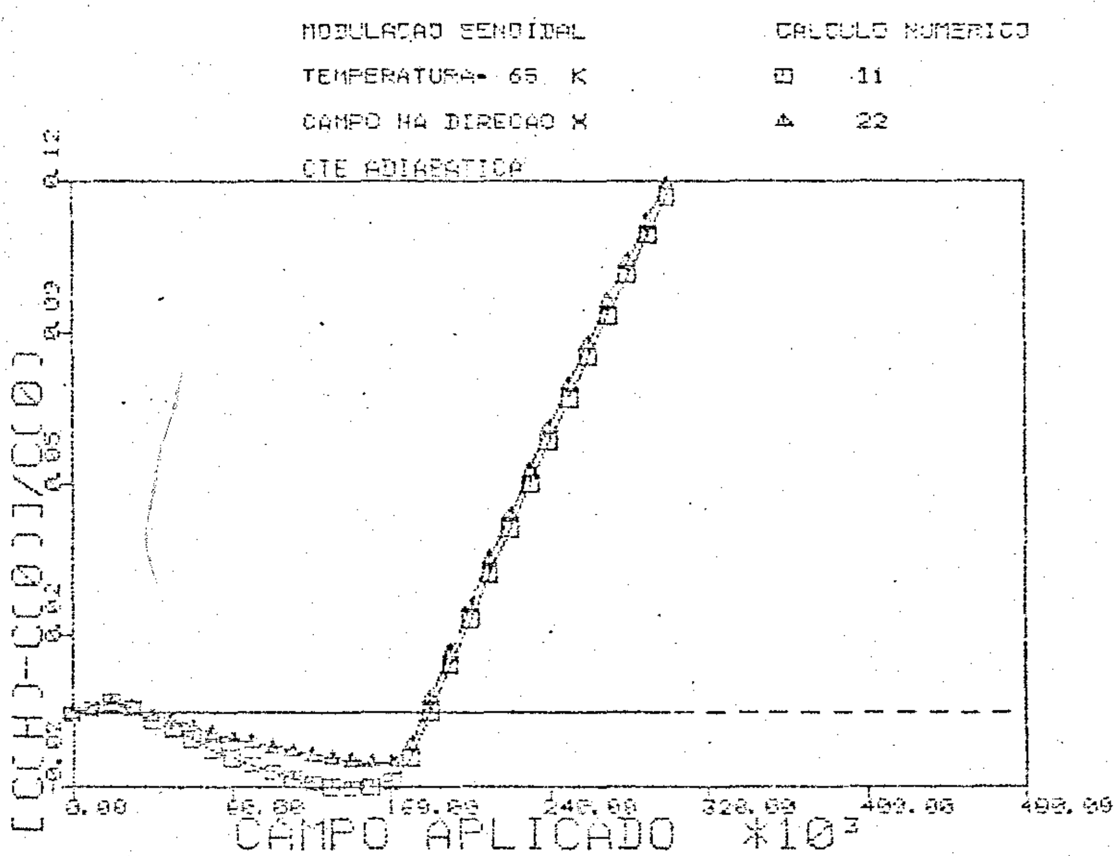

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
11
22
[C(H)-C(0)]/C(0)
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-26

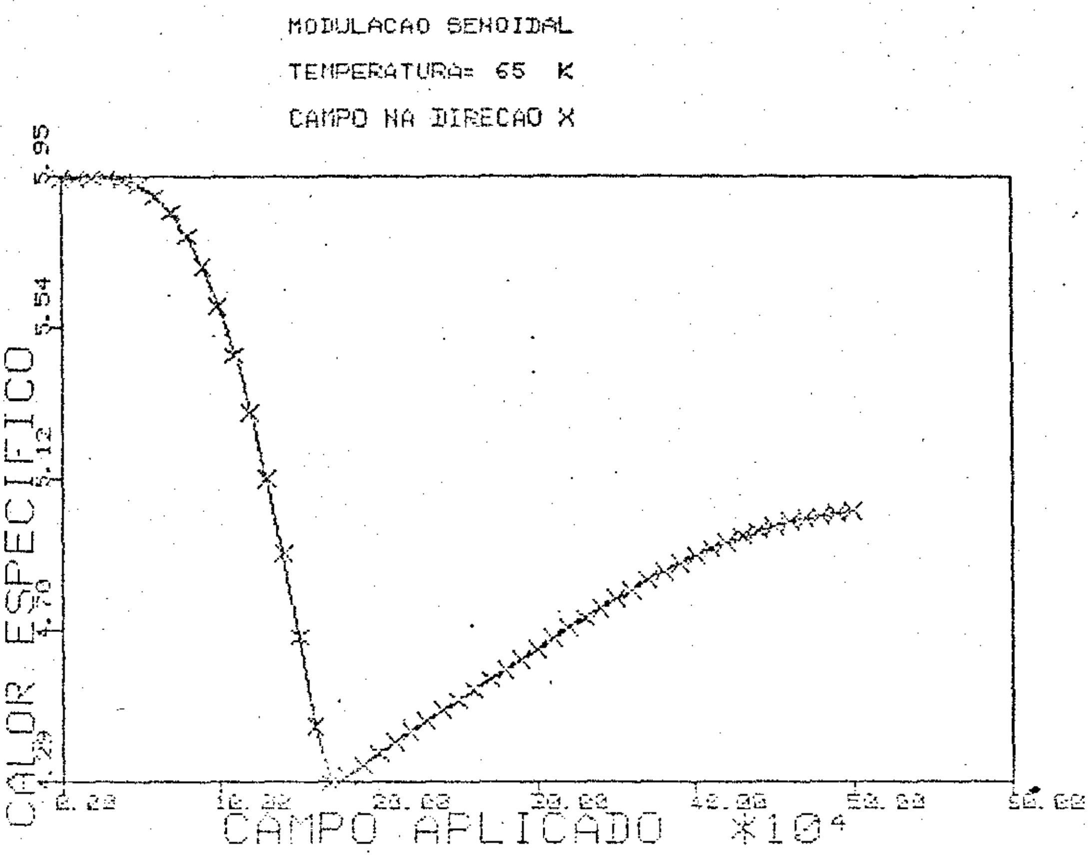

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO X
5.95
5.54
CALOR ESPECIFICO
CAMPO APLICADO *10⁴

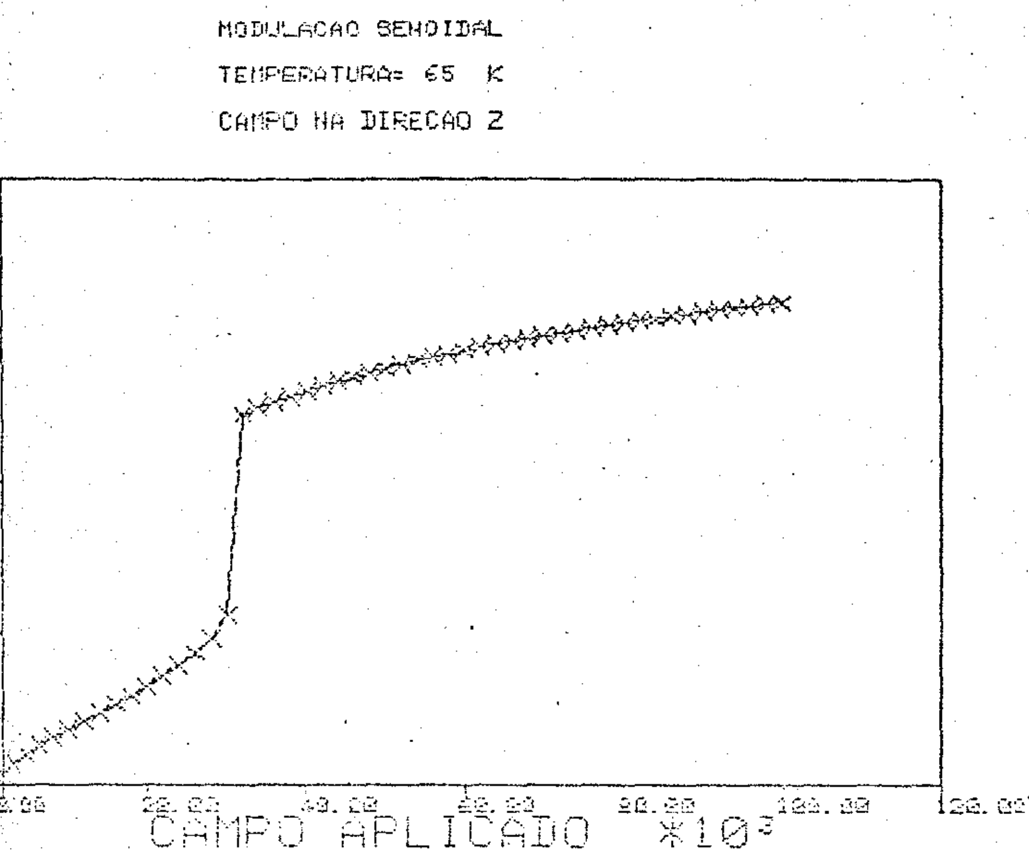
Fig. V-27

mudança brusca de inclinação. O campo em que o modelo prediz essa transformação de fase está fora do nosso alcance experimental, de modo que não há a possibilidade de comparação com o experimento, e constitui uma das previsões do modelo.

Quanto à comparação com o experimento, até 70 kG, para a temperatura de 65 K, a susceptibilidade σ/H medida neste trabalho para esta temperatura é $\chi = 5{,}71.10^{-6}/G$, enquanto o modelo fornece $5{,}14.10^{-6}/G$; quanto às deformações, até 30kG elas são razoavelmente bem reproduzidas; isto é ratificado examinando-se o gráfico para campo girando no plano basal (figura 32), em que o modelo prediz a equação $e_{22}=-1{,}84.10^{-4}.\mathrm{sen}^2\Theta$ e a experiência /15/ $e_{22}= -8{,}24.10^{-5}\mathrm{sen}^2\Theta$. No que diz respeito às constantes elásticas, o modelo parece funcionar mal, embora elas tenham sido ajustadas aos valores experimentais por LSQF. Isto é evidenciado pela figura 25, que mostra as constantes C_{11}, C_{22} e C_{33}, isotérmicas e adiabáticas, até 90 kG. O comportamento de C_{11} e C_{22} isotérmicas é o esperado experimentalmente, mas C_{33} só reproduz o comportamento experimental até o campo de ajuste (30 kG), a partir do qual inverte a tendência esperada, passando a crescer fortemente. A discrepância é maior ainda quando se examinam as constantes elásticas adiabáticas, que a campos baixos apresentam um máximo positivo. A figura 26 mostra que C_{11} e C_{22} têm a mesma tendência que C_{33}, só que esta tendência se manifesta mais próximo da transição de fase.

- Campo aplicado ao longo do eixo c

As figuras 28 a 31 mostram o comportamento da estrutura senoidal para campo aplicado ao longo do eixo c. Para o modelo, o campo nesta direção induz uma transição antiferromagneto-ferromagneto para campo de 26 kG, enquanto que experimentalmente esta transição se dá a 22,4 kG /1/. Para a determinação do campo de transição procedeu-se a uma varredura com campo crescente a partir de campo nulo, e outra decrescente, a partir de um campo em que a nova fase é estável (no caso em pauta, H= 40 kG). Este procedimento permite determinar o campo de transição através da comparação das energias livres das diferentes fases, pois pode acontecer de o programa convergir, para determinado campo, a uma estrutura que é metaestável a esse campo, pois as condições iniciais que o programa utiliza para cada valor de campo são as condições determinadas na convergência para o valor de campo imediatamente anterior. Este


MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO Z
.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00
CAMPO APLICADO *10³

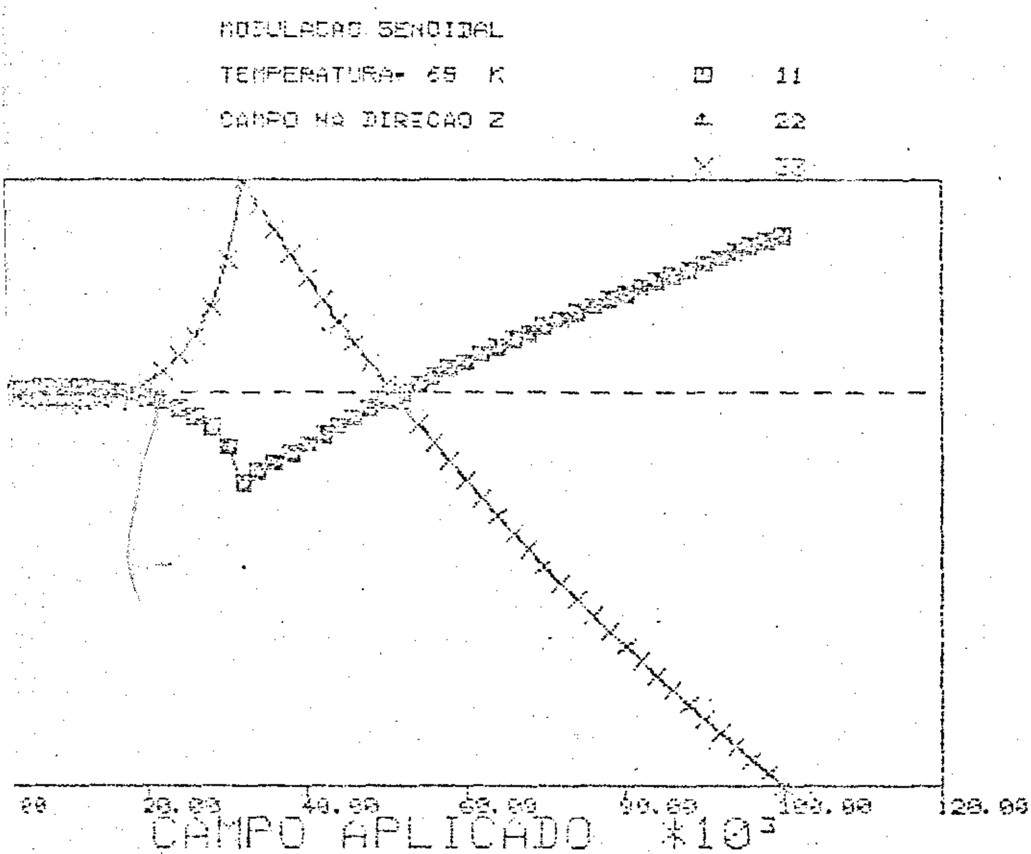
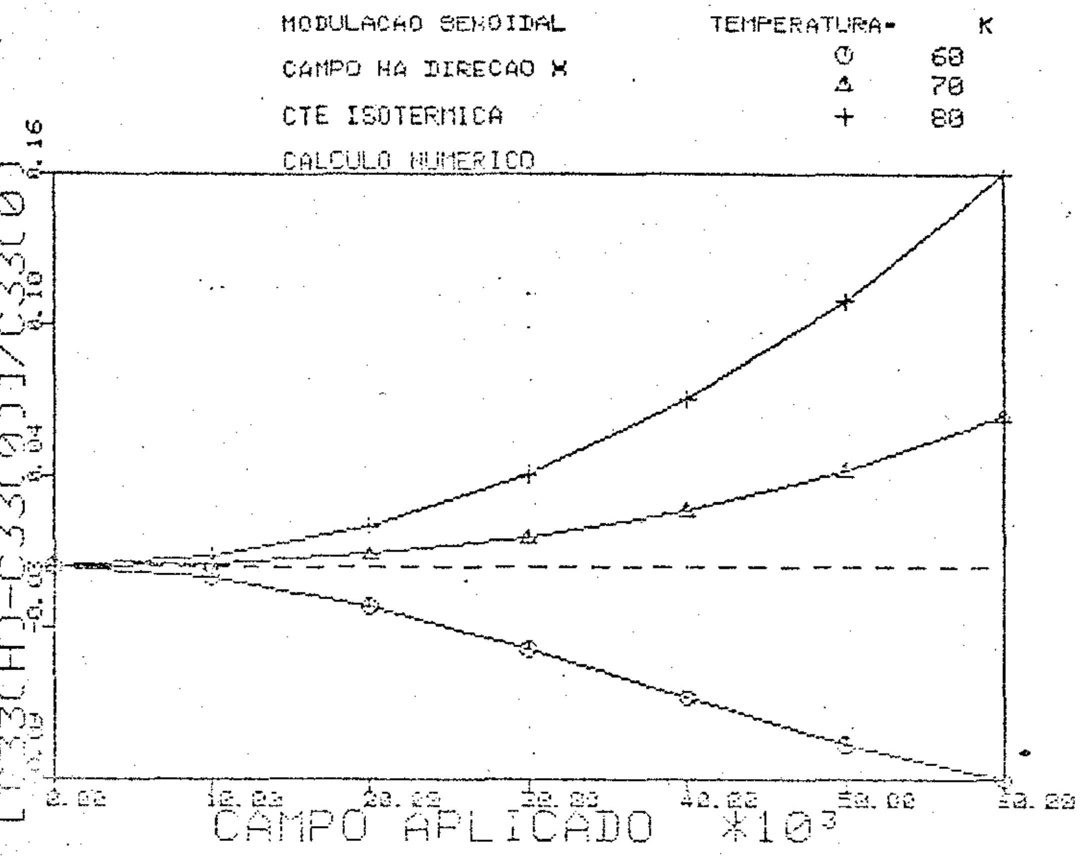

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO Z
□ 11
+ 22
× 33
.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-28


MODULACAO SENOIDAL
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
60
70
80
CAMPO APLICADO *10³

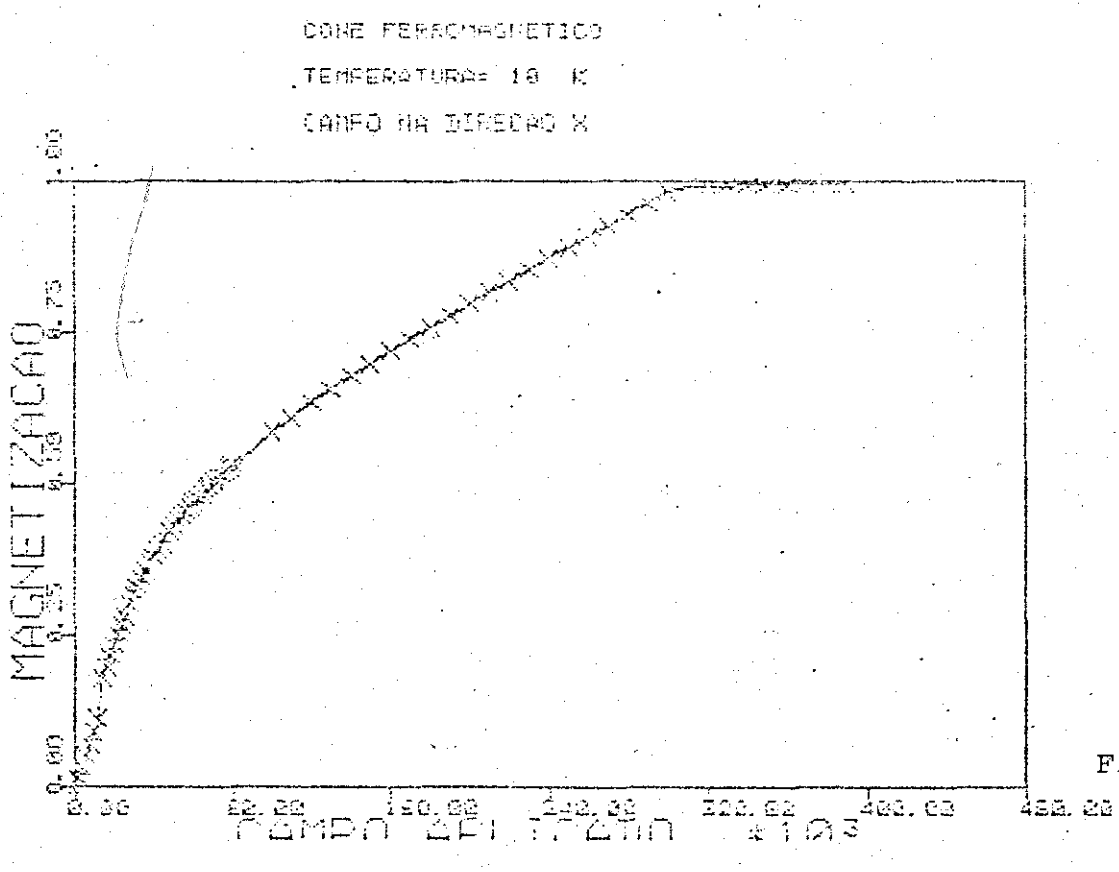

CONE FERROMAGNETICO
TEMPERATURA= 10 K
CAMPO NA DIRECAO X
MAGNETIZACAO

Fig. V-29

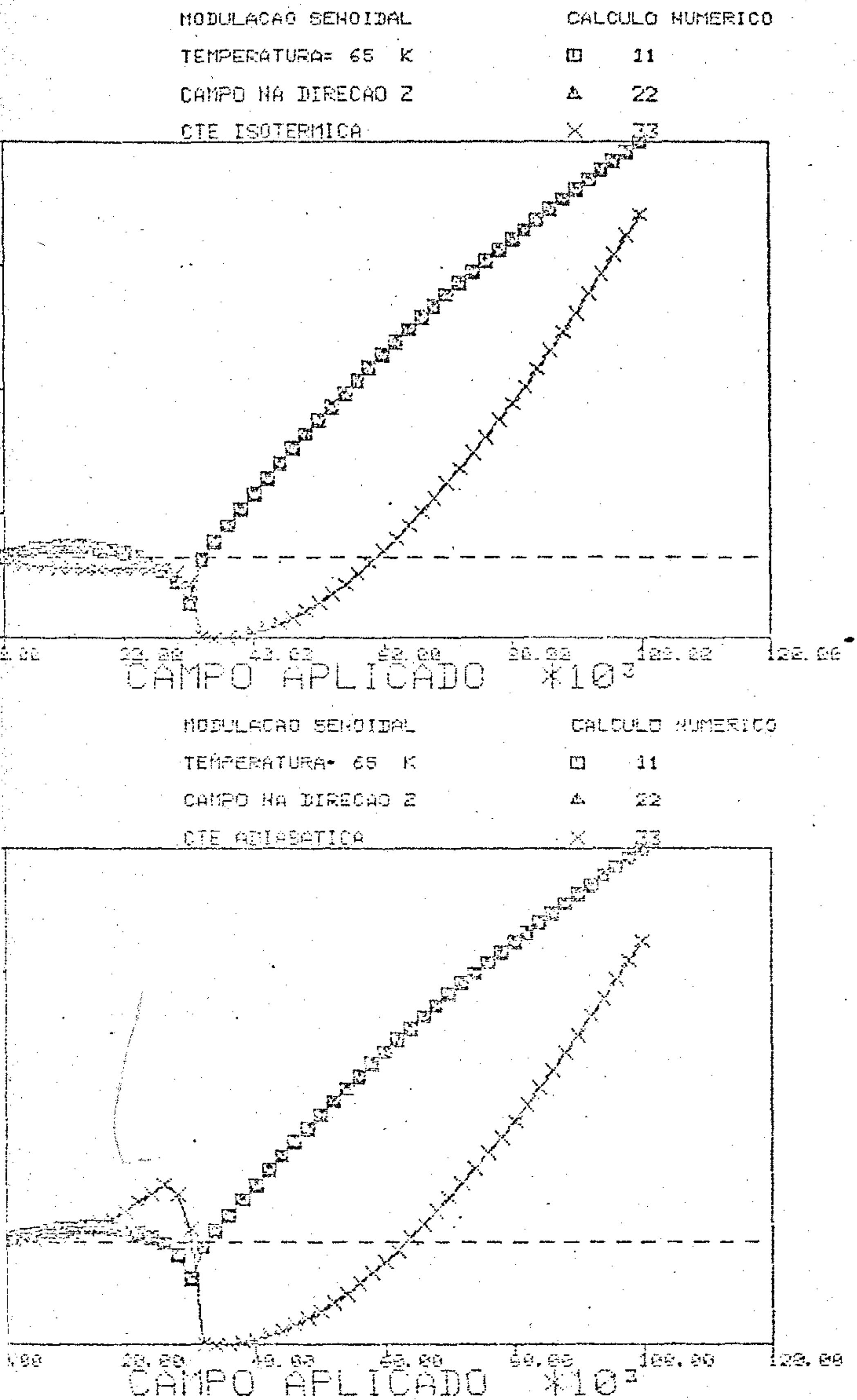

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
11
22
33
CAMPO APLICADO *10³
MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO Z
CTE ADIABATICA
CALCULO NUMERICO
11
22
33
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-30

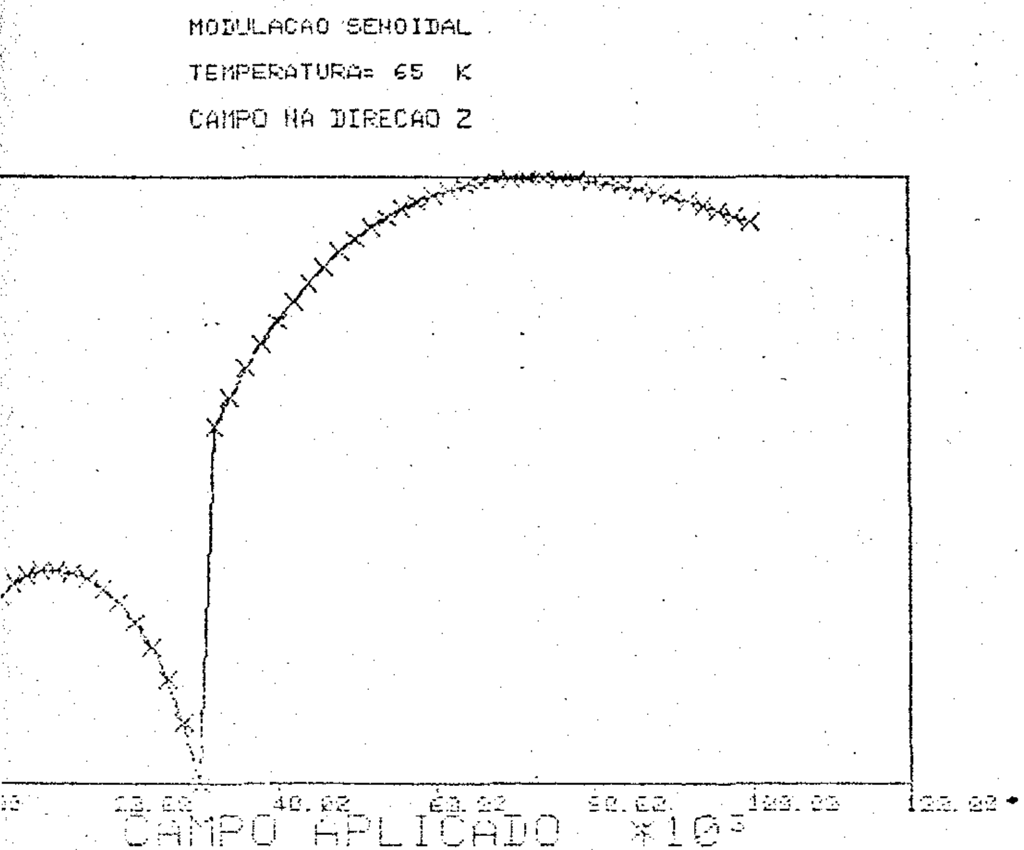

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NA DIRECAO Z
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-31

procedimento permite inclusive "descobrir" estruturas mais estáveis em determinados intervalos de campo, como já reportado para a fase cônica no capítulo IV.

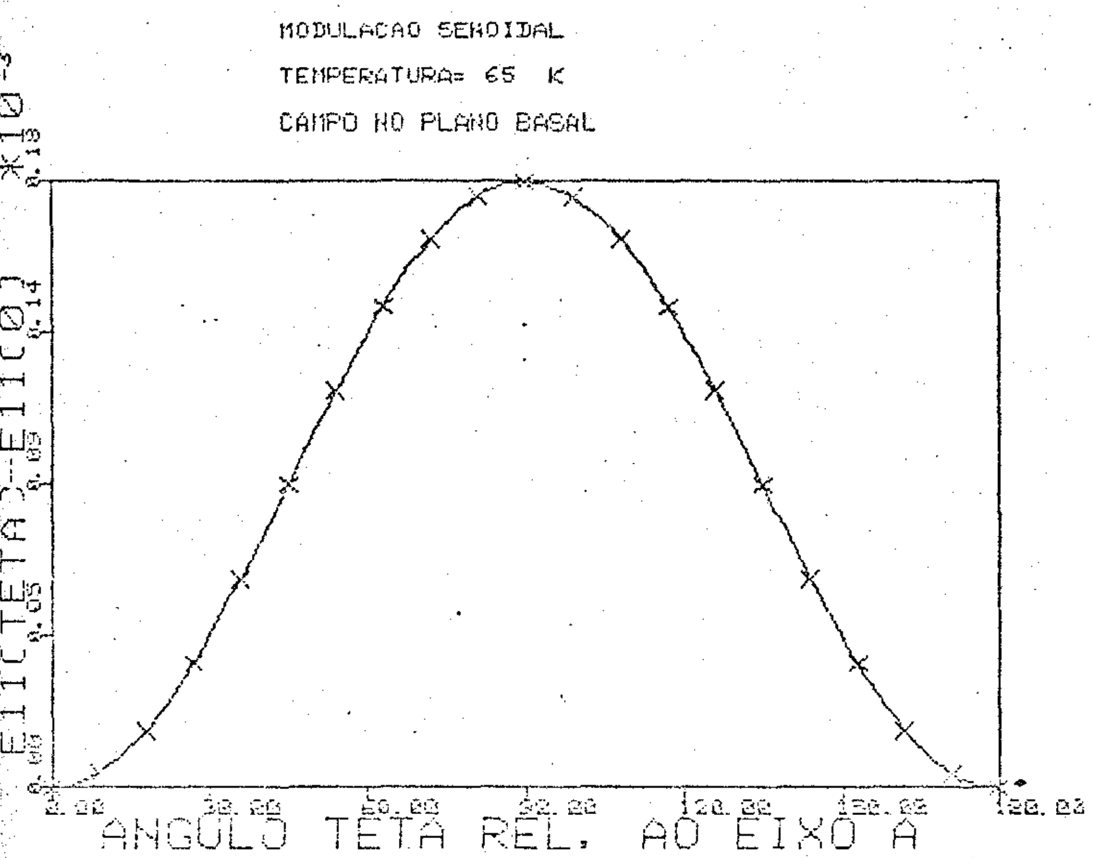
Esta transição antiferro-ferromagneto transparece na magnetização como um salto, reproduzindo qualitativamente a experiência, pois experimentalmente tem-se um acréscimo de 0,41 na magnetização, enquanto o modelo fornece 0,33. Nas deformações, temos que e_{11} e e_{22} apresentam um pico negativo, enquanto e_{33} apresenta um pico positivo na transição, mas o comportamento depois da transição não corresponde ao esperado (comparar figura 2 do cap. I com a figura 28). Quanto às constantes elásticas isotérmicas ou adiabáticas, o seu comportamento é radicalmente diferente do experimental (comparar fig. 13, 16, 19, 24 e 29 do cap. III com figs. 29 e 30). No que diz respeito ao calor específico, ele apresenta um pico negativo e um salto na transição, conforme se vê na figura 31.

O comportamento das constantes elásticas, adiabáticas ou isotérmicas, para campo girando no plano basal, segue o mesmo padrão que no caso paramagnético; no entanto, começa-se a observar-se uma discrepância da dependência puramente em $\text{sen}^2\Theta$ para $\Delta C_{22}(\Theta) - \Delta C_{11}(\Theta)$, em que a parcela $\text{sen}^4\Theta\text{-sen}^2\Theta$ parece começar a influenciar esse resultado.(ver figs. 32 a 35).

As figuras 36 a 38 mostram os resultados de uma varredura em temperatura para campo até 60 kG, ao longo do eixo a, considerando 60, 70 e 80 K. A magnetização e as deformações seguem o comportamento esperado experimentalmente, ao passo que as constantes elásticas isotérmicas já apresentam fortes discrepâncias em relação à experiência, sendo que C_{33} tem o comportamento oposto ao experimental a 70 e 80 K.

4) <u>Resultados para a fase cônica</u>

Quando se tentou o ajuste dos parâmetros magnetoelásticos para a fase cônica, constatou-se que o tempo de computação para o ajuste era demasiadamente alto. Isto se deve ao fato de que o campo de ajuste (30 kG) estar próximo a campos de transformação de fase, em que várias estruturas magnéticas diferentes têm energias próximas, exigindo um número elevado de iterações para cada cálculo de LSQF (estas estruturas com energias próximas já foram citadas no cap. IV,quando do comentário sobre a colocação do segundo termo de anisotropia de troca). O ajuste foi feito em duas etapas, a primeira sendo o ajuste para as deformações, usando os parâmetros lineares de l=2; esse


MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
E11(TETA)-E11(0) *10^-3
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

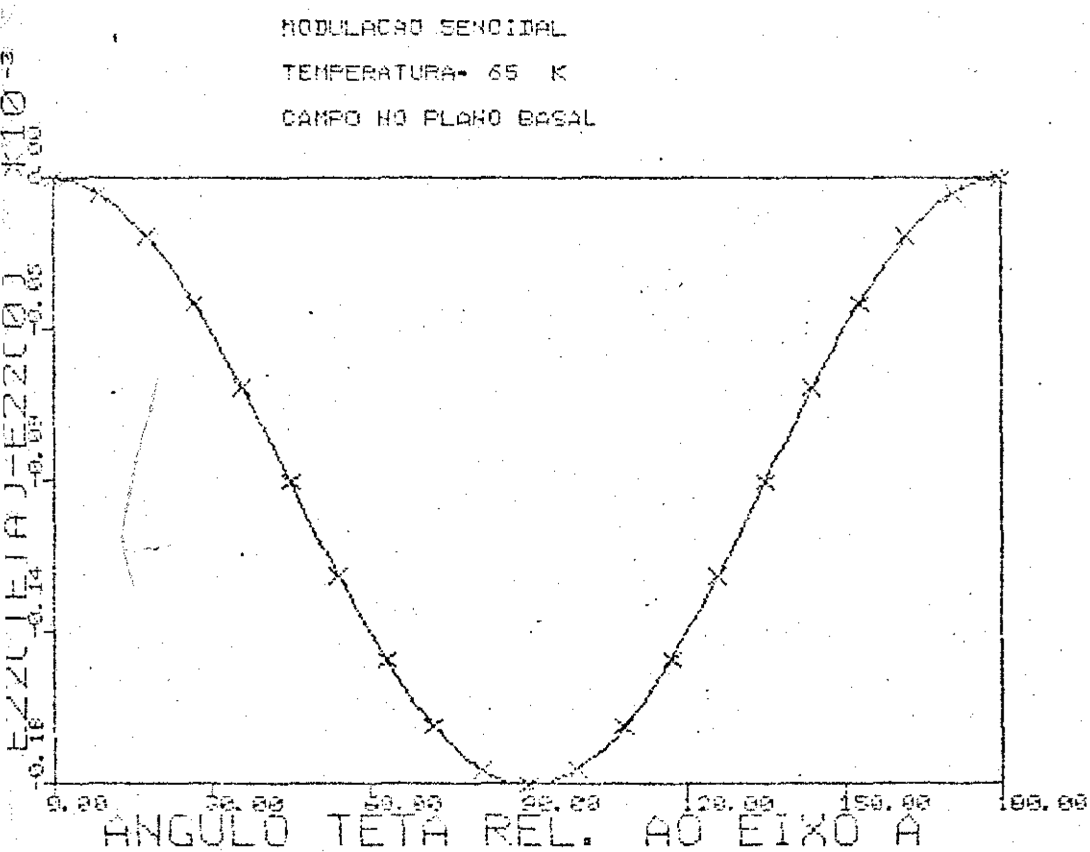
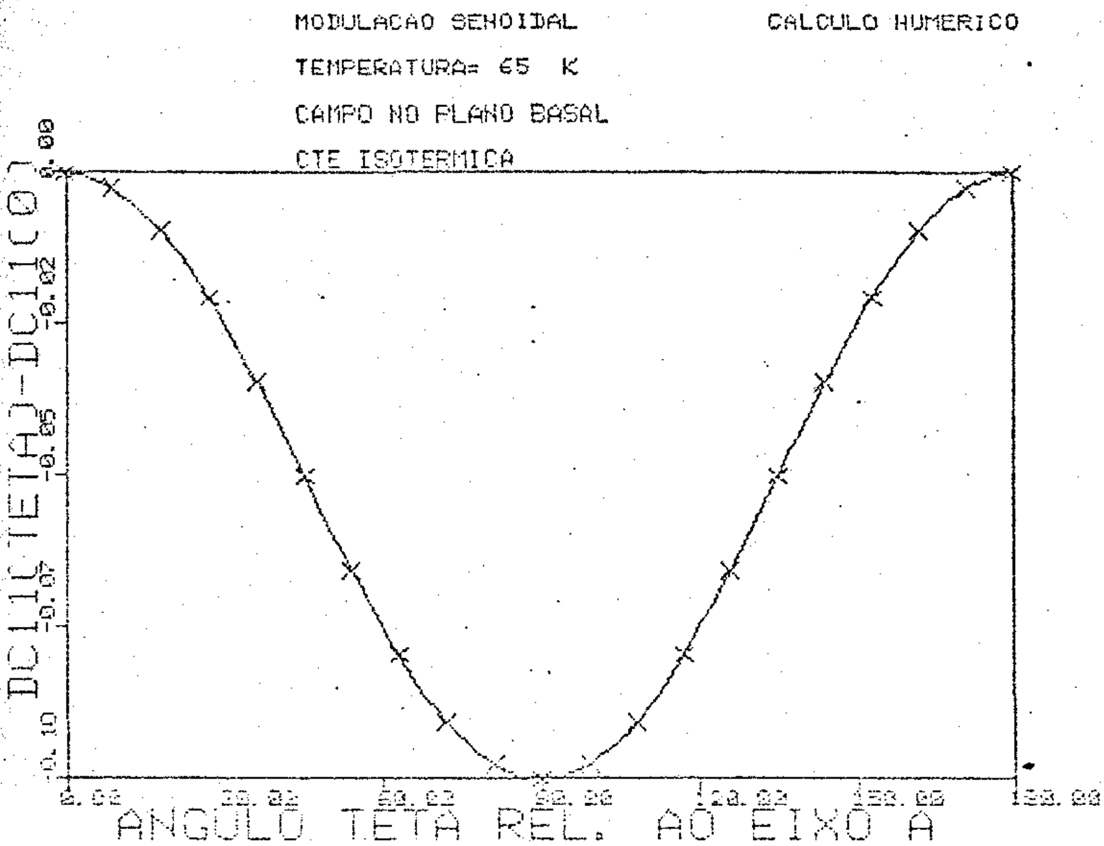

MODULACAO SENOIDAL
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
E22(TETA)-E22(0) *10^-3
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-32


MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
DC11(TETA)-DC11(0)
0.00
-0.02
-0.05
-0.07
-0.10
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

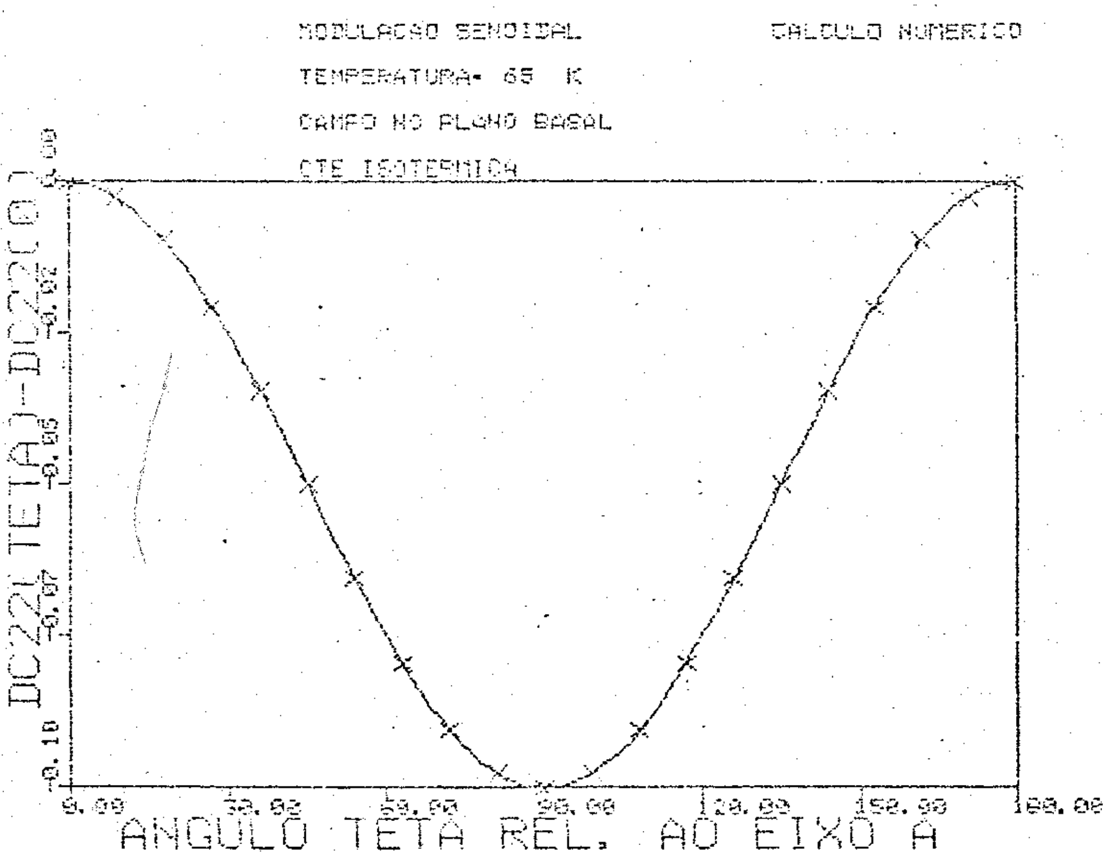
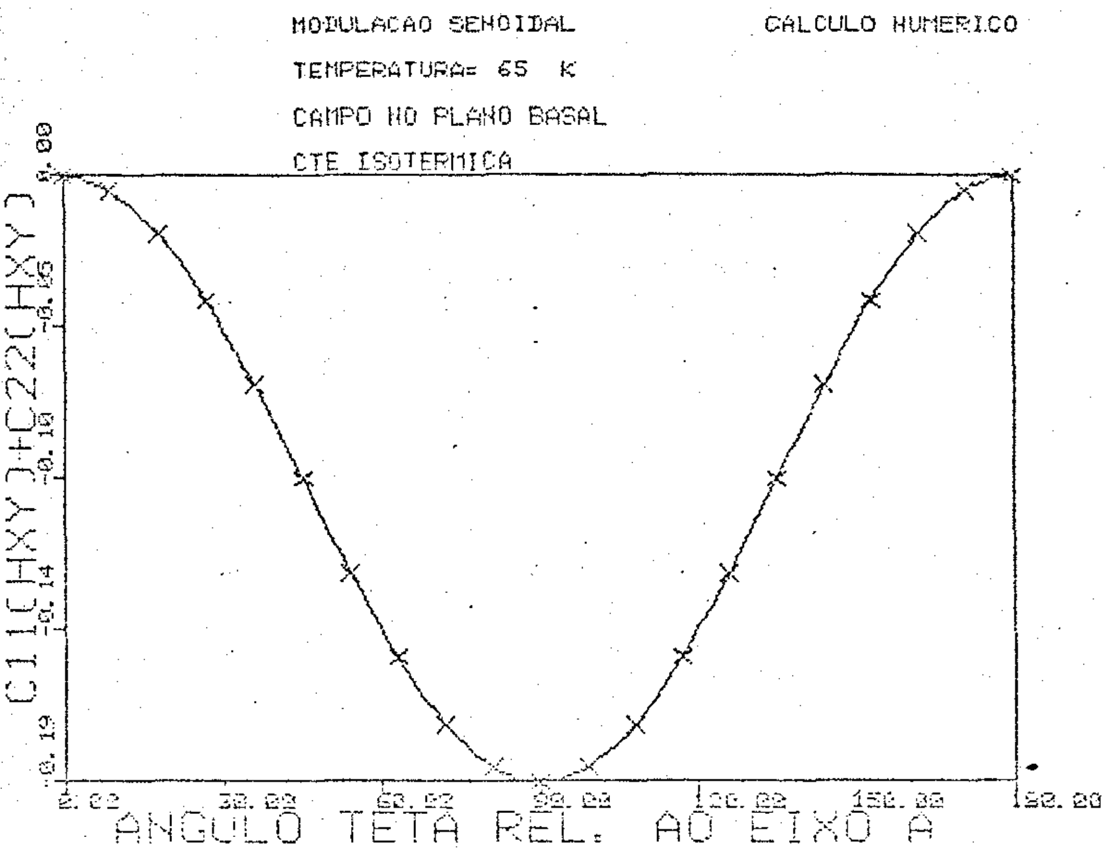

MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
DC22(TETA)-DC22(0)
-0.02
-0.05
-0.07
-0.10
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-33


MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
C11(HXY)+C22(HXY)
0.00
-0.05
-0.10
-0.14
-0.19
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

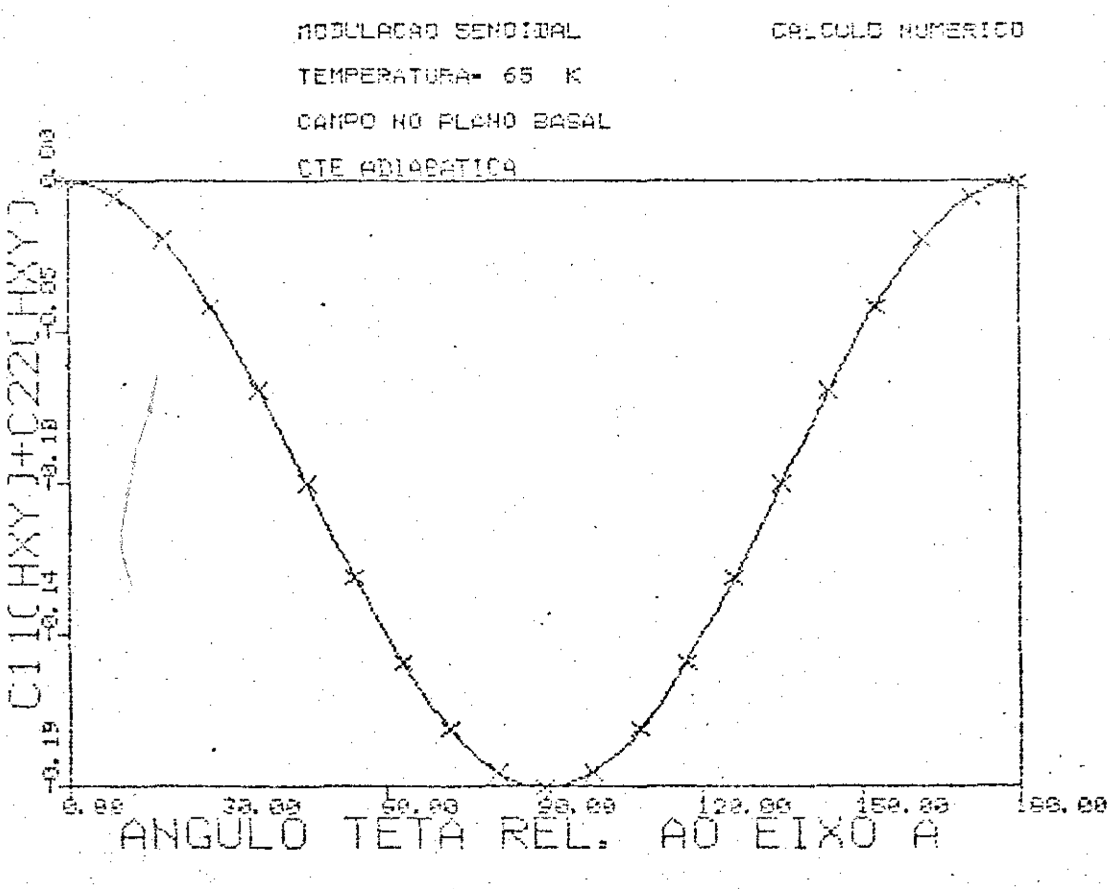
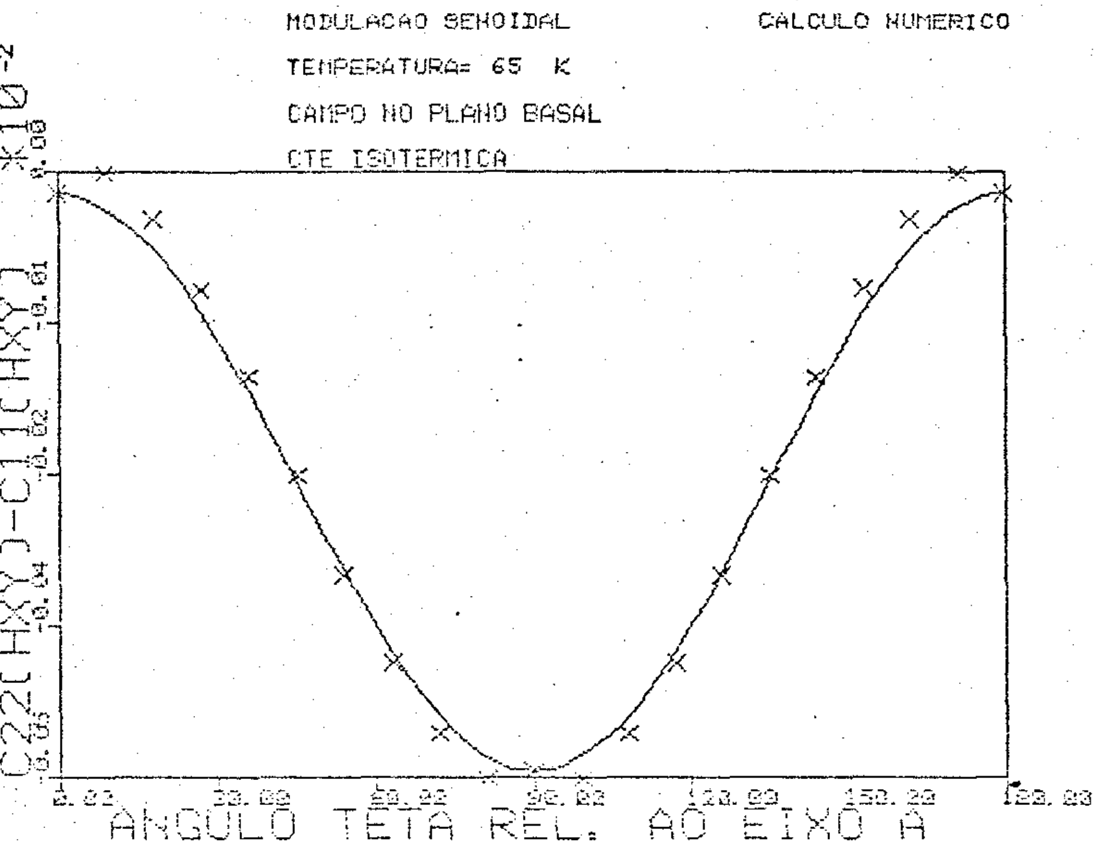

MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ADIABATICA
C11(HXY)+C22(HXY)
0.00
-0.05
-0.10
-0.14
-0.19
0.00
30.00
60.00
90.00
120.00
150.00
180.00
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-34


MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ISOTERMICA
C22[HXY]-C11[HXY] *10 -2
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

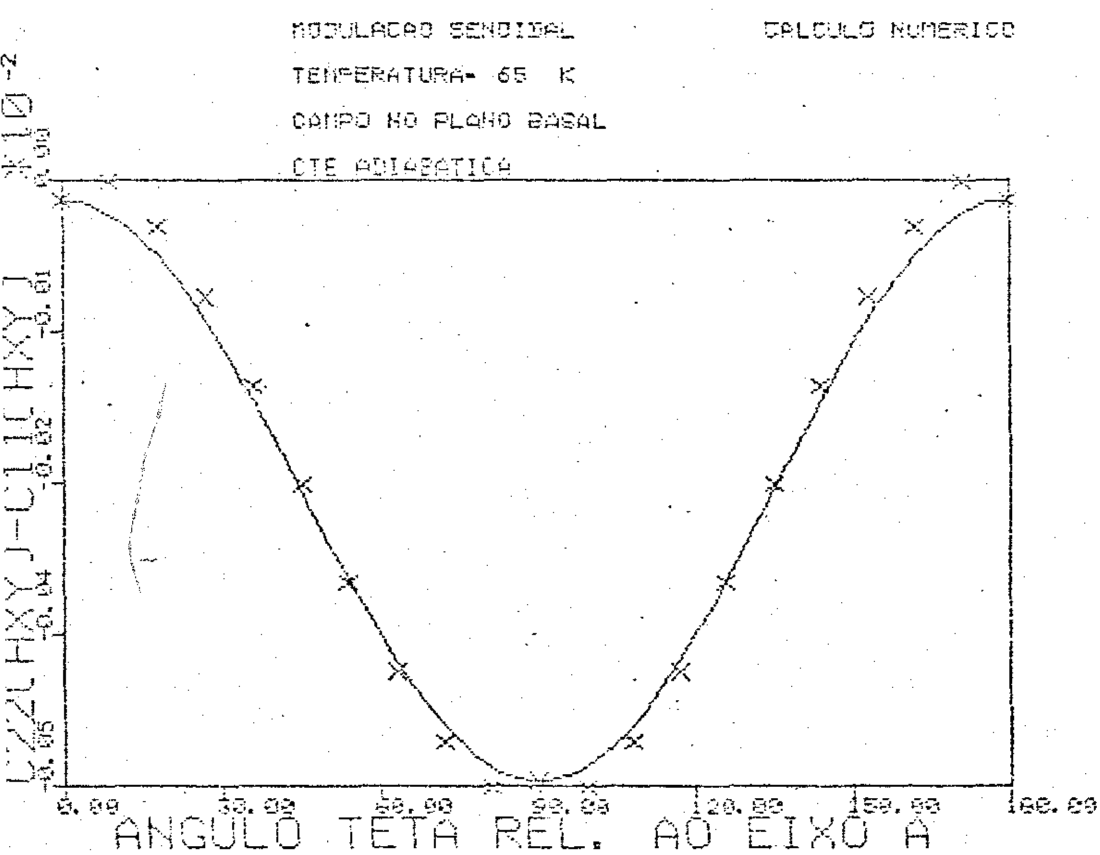
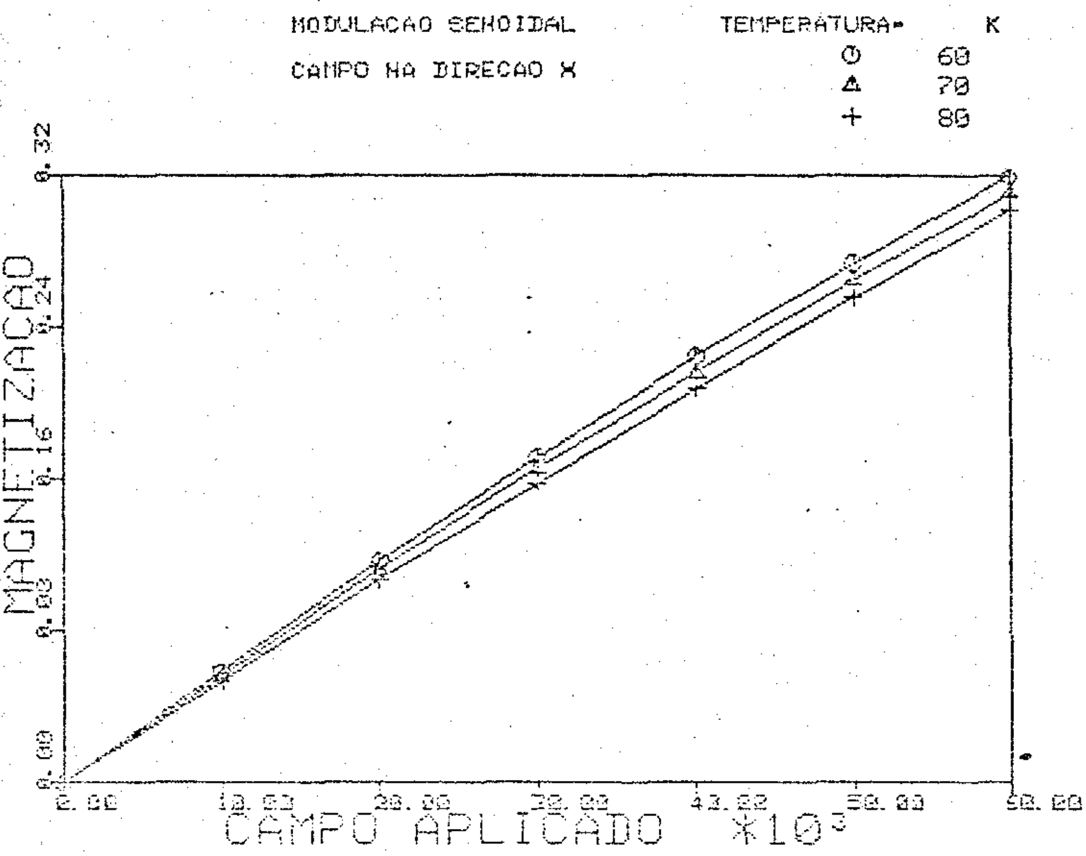

MODULACAO SENOIDAL
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= 65 K
CAMPO NO PLANO BASAL
CTE ADIABATICA
C22[HXY]-C11[HXY] *10 -2
ANGULO TETA REL. AO EIXO A

Fig. V-35


MODULACAO SENOIDAL
CAMPO NA DIRECAO X
TEMPERATURA= K
60
70
80
MAGNETIZACAO
0.00
0.08
0.16
0.24
0.32
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
CAMPO APLICADO *10³

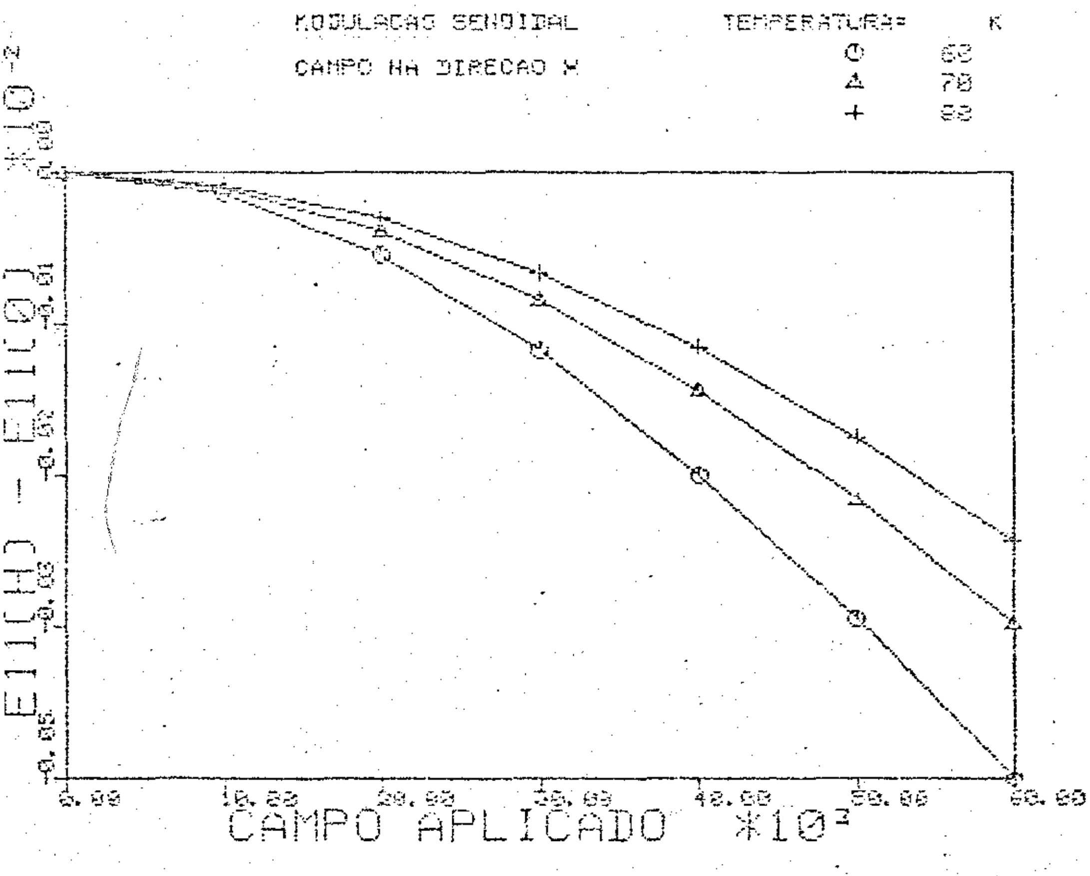

MODULACAO SENOIDAL
CAMPO NA DIRECAO X
TEMPERATURA= K
60
70
80
E11(H) - E11(0) *10⁻²
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
-0.05
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
CAMPO APLICADO *10³

Fig. V-36

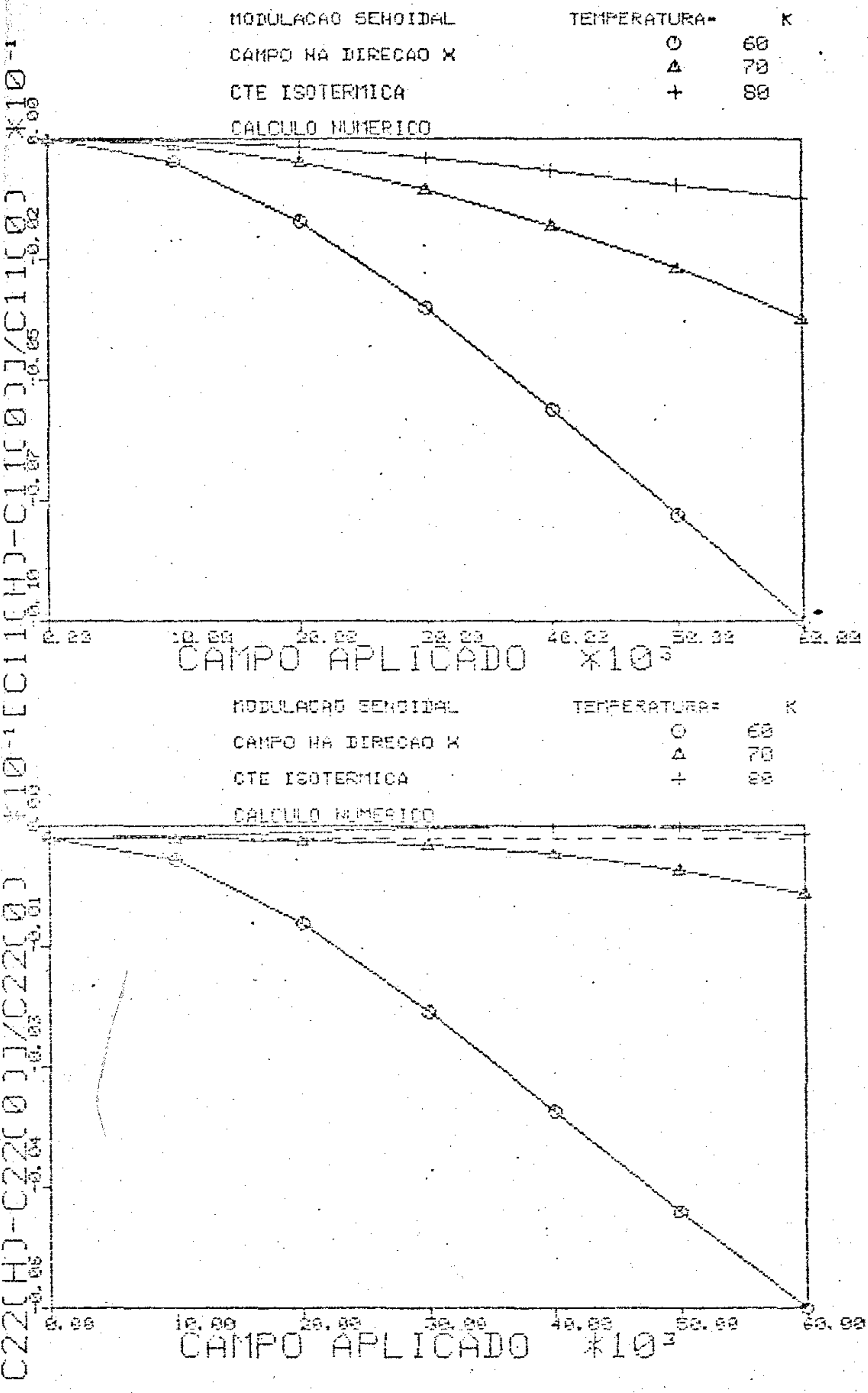

MODULACAO SENOIDAL
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
60
70
80
CAMPO APLICADO *10³
[C11(H)-C11(0)]/C11(0) *10⁻¹
MODULACAO SENOIDAL
CAMPO NA DIRECAO X
CTE ISOTERMICA
CALCULO NUMERICO
TEMPERATURA= K
60
70
80
CAMPO APLICADO *10³
[C22(H)-C22(0)]/C22(0) *10⁻¹

Fig. V-37

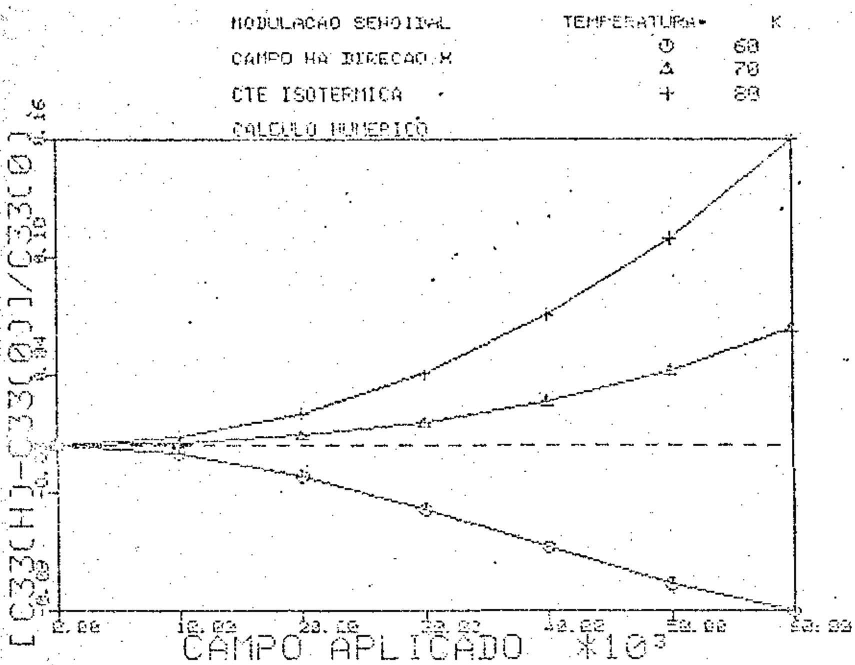


Fig. V - 38

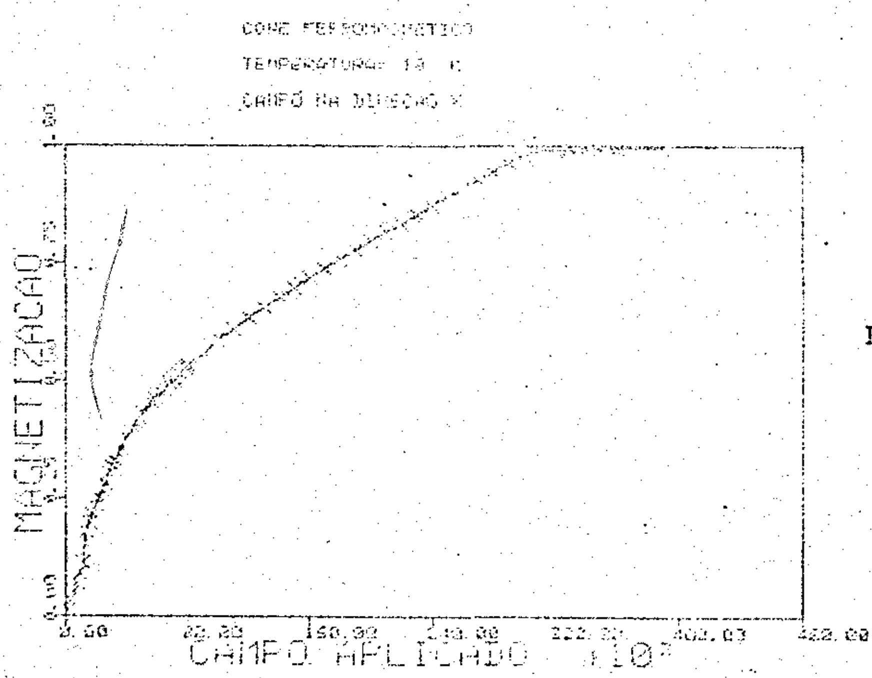


Fig. V - 39

ajuste foi razoável, pois foram usadas as equações de deformações de equilíbrio para cálculo dos valores iniciais dos parâmetros e LSQF convergiu a um valor razoavelmente baixo de χ^2 em poucas iterações. A segunda etapa consistiu em usar a dependência linear das constantes elásticas nos parâmetros bilineares, mas agora, diferentemente do que aconteceu nas fases paramagnética e senoidal, a colocação dos parâmetros bilineares passou a afetar significativamente as estruturas magnéticas, de modo que LSQF não convergiu rapidamente para um χ^2 razoável. Dado o problema do tempo de computação, foi decidido trabalhar nas condições a que chegamos após 10 iterações de LSQF, embora o ajuste fosse insatisfatório. Ao se fazer o cálculo da estrutura cone a 10 K (que é a temperatura de ajuste) e compará-la com cálculo análogo da estrutura cônica antiferromagnética, viu-se que esta se torna mais estável que a anterior - a inclusão dos parâmetros magnetoelásticos lineares e bilineares altera o balanço de energia das estruturas anteriormente fixado com o valor do parâmetro de anisotropia de troca Δz. Além disso uma varredura com campo ao longo do eixo a revelou que o comportamento das deformações, inicialmente acertado com os parâmetros lineares, ficou o oposto do experimental após a inclusão dos parâmetros biquadráticos. Isto mostrou ser inútil insistir em querer calcular os efeitos magnetoelásticos na fase cônica com os parâmetros determinados desta forma. A partir desta constatação, foi feito um cálculo com os parâmetros magnetoelásticos determinados na fase senoidal, e após, outro com os parâmetros determinados na fase paramagnética . Ambos deram resultados conflitantes com os experimentais. Assim, decidiu-se não fazer o cálculo dos efeitos magnetoelásticos na fase cônica ferromagnética, e simplesmente apresentar as estruturas magnéticas que o modelo abriga e suas transformações induzidas pelo campo magnético.

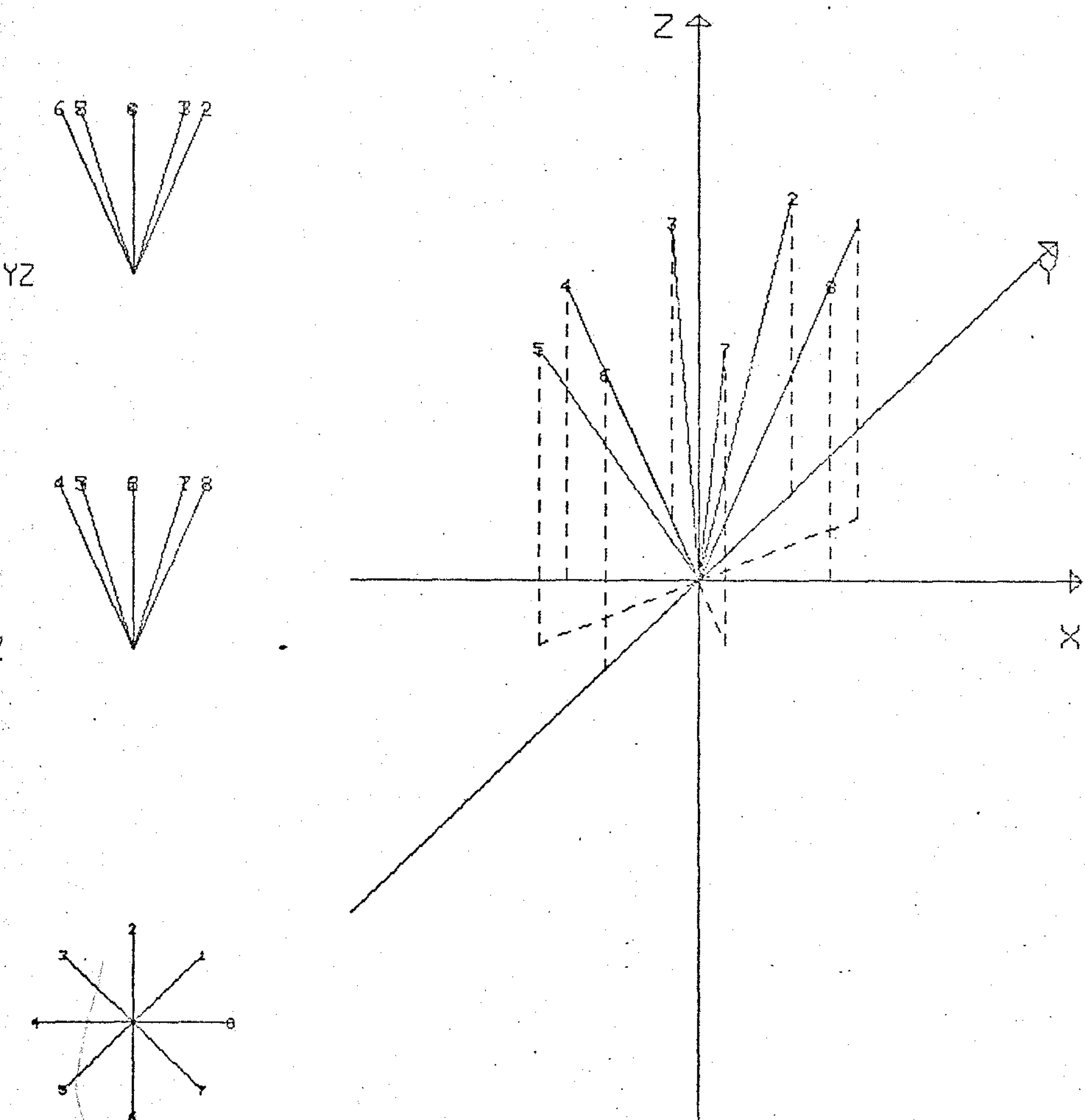
- Campo na direção a

Quando o campo é aplicado nesta direção o cone se distorce, de modo que seu eixo se afasta do eixo c e a hélice de spins no plano basal se alonga na direção do campo; este cone distorcido se transforma, a 14 kG, num leque em Θ e ϕ centrado na direção do campo, que a ~56 kG se transforma num ferromagneto a ângulo $\Theta \simeq$ 32,5 graus. À medida que o campo vai aumentando, esta estrutura se transforma continuamente em alinhamento ferromagnético ao longo da direção do campo, para valor de 300 kG. Esta sequência de estruturas é originada do cone ferromagnético. O modelo indica, todavia, que quando aplicamos campo na direção a, na mesma temperatura, para a estrutura de cone antiferromagnético, há um intervalo de campo em que a estrutura originária deste cone é mais estável que a estrutura originária do cone ferromagnético. Isto se dá a ~12 kG, um pouco antes da transformação cone distorcido - leque em Θ e ϕ. O que o modelo indica é que a esse valor de campo a estrutura de cone distorcido é substituida por um leque em Θ e ϕ antiferromagnético - ou seja, esta é uma transição em que a componente z se anula. Esta situação permanece até o campo de 24 kG, quando este leque antiferro é energéticamente superado pelo leque ferromagnético. A partir daí, a sequência de estruturas é a descrita acima. Resumindo, o modelo prediz que, a 10 K com campo aplicado na direção a, a sequência de estruturas é:

- de 0 a 12 kG - cone ferromagnético distorcido
- de 12 a 24 kG - leque antiferromagnético em Θ e ϕ.
- de 24 a 56 kG - leque ferromagnético em Θ e ϕ .
- de 56 a 300kG - ferromagneto a ângulo Θ.
- de 300 kG acima - ferromagneto ao longo do eixo a.

A figura 39 apresenta o comportamento da magnetização para esta sequência de estruturas e as figuras 40 a 44 mostram esquematicamente como são estas estruturas, utilizando vetores e suas projeções nos planos xy, xz e yz.

Quando olhamos os dados de magnetização da literatura /1,14/ (ver figura 1, cap. I) e os obtidos neste trabalho (ver figuras 1 e 5, cap. III) verificamos que realmente encontramos uma anomalia a campos da ordem de 10 a 12 kG para todas as temperaturas da região ferromagnética, e mesmo para as da região antiferromagnética próximas à temperatura de transição de fase a 18 K. Devido talvez à pequenez do efeito, tal anomalia não é citada como tal, mesmo porque ela parece não se encaixar na descrição usual do comportamento da fase cônica, que é a descrição em que o cone se transforma, abruptamente, num leque em Θ e ϕ , transição que se dá a campos de 18 kG na fase ferromagnética, ou entre 20 e 30 kG na fase antiferro /14/. No entanto, essa anomalia transparece de modo muito nítido nos dados da constante elástica C_{33}, para campo aplicado ao longo dos eixos a e b (figuras 19 e 26, cap. III), aparecendo sob a forma de uma mudança de inclinação da variação da constante com o campo. Não parece ser razoável atribuir tal anomalia a essa transição cone distorcido-leque em Θ e ϕ, pois esta produz uma alteraçao razoável da magnetização induzida, e está mais de acordo com

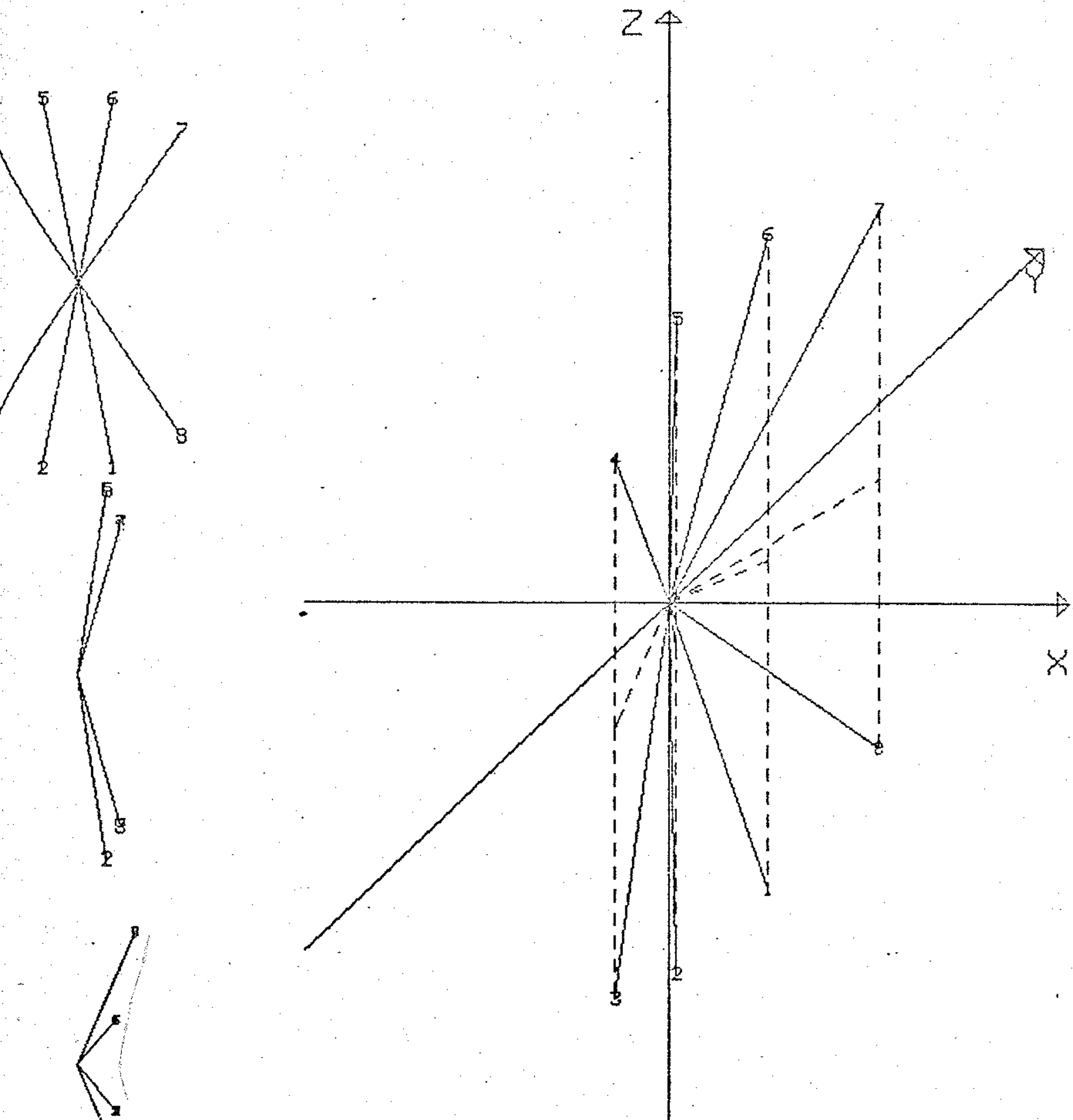


CONE FERROMAGNETICO

TEMPERATURA= 10 K H=0 kG

CAMPO NA DIRECAO X

Fig. V-40

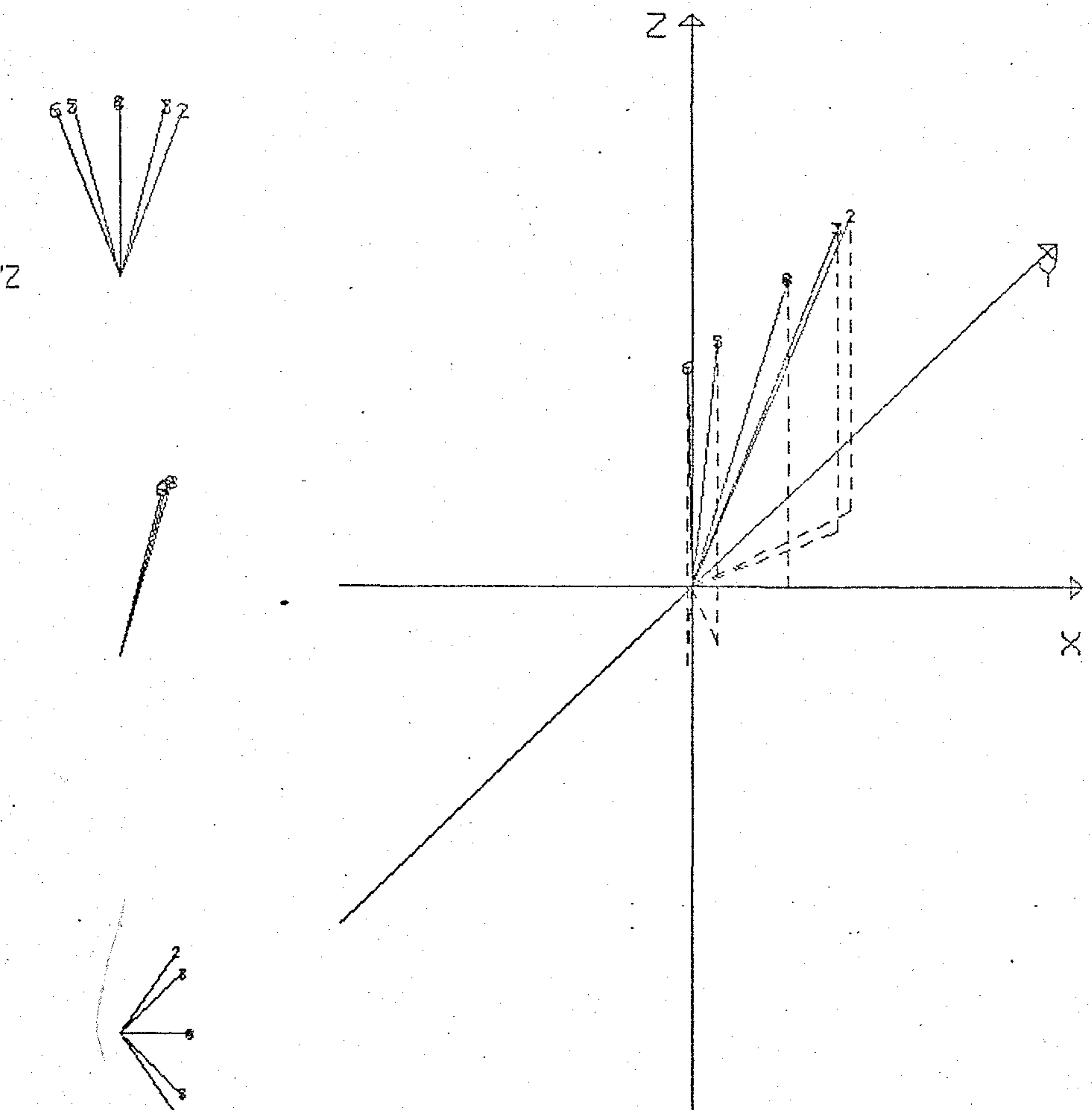


CONE ANTIFERRO

TEMPERATURA= 10 K H= 14 kG

CAMPO NA DIRECAO X

Fig. V-41

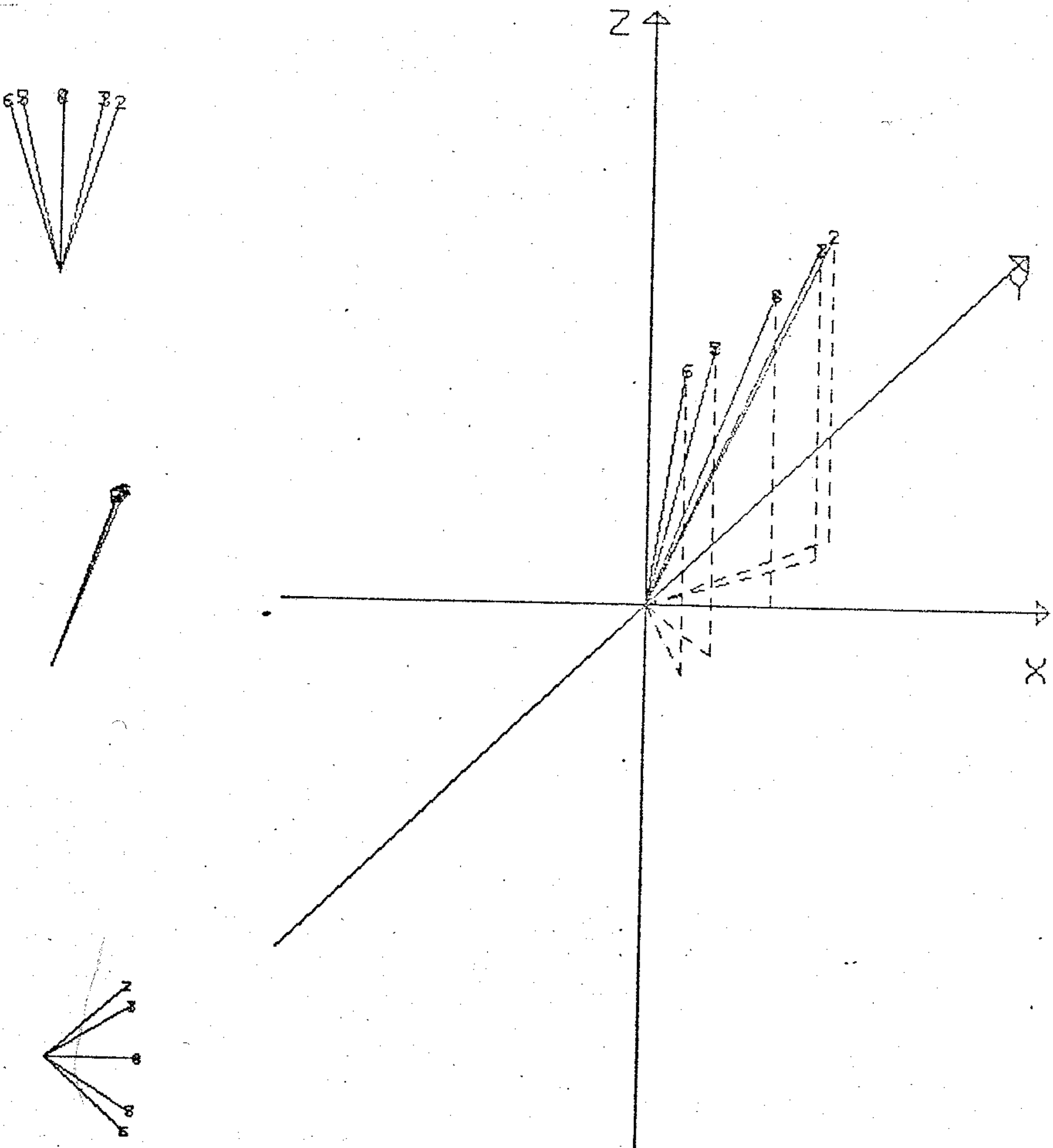


CONE FERROMAGNETICO

TEMPERATURA= 10 K

CAMPO NA DIRECAO X $H = 20\,kG$

Fig. V-42

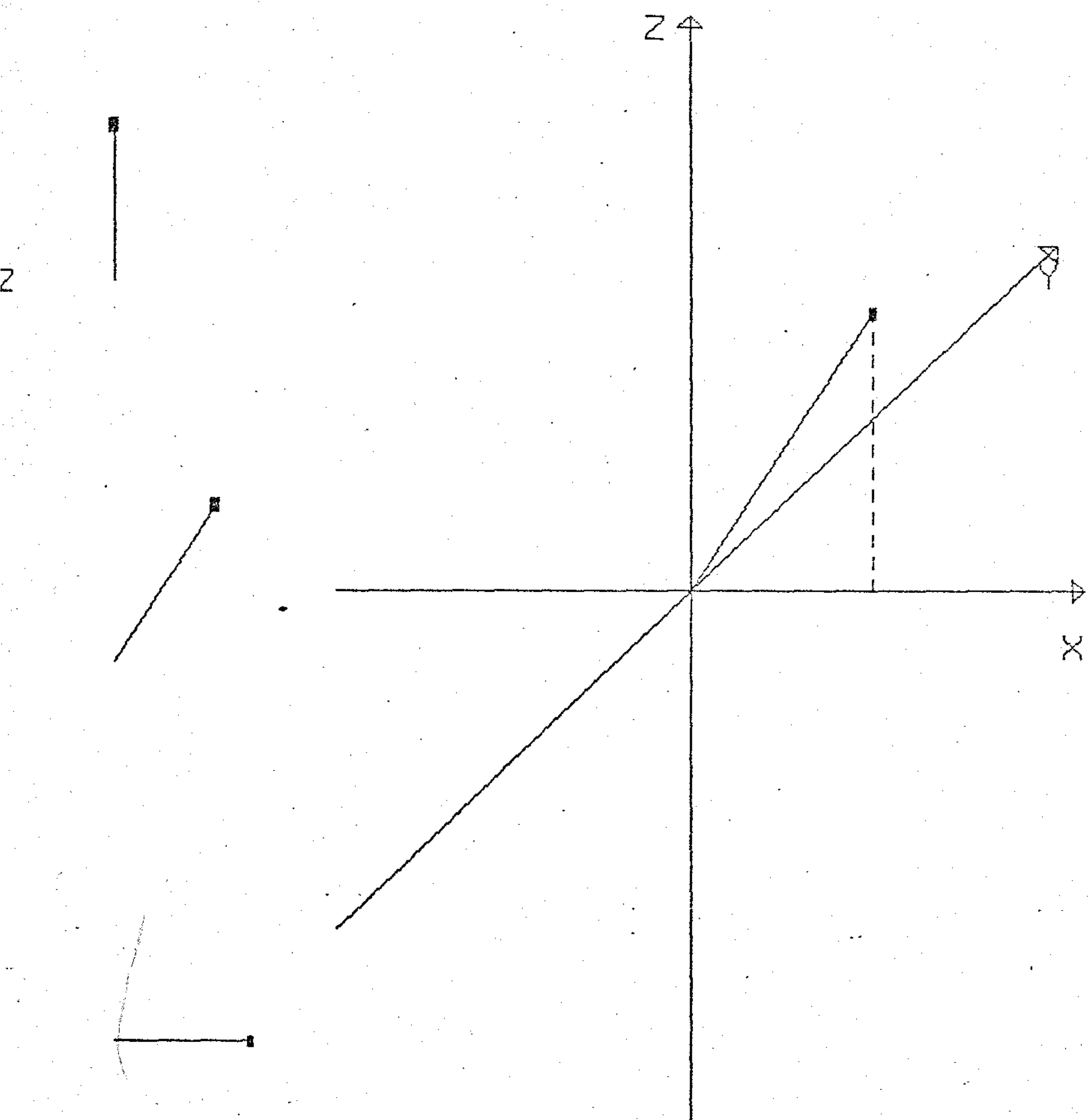


CONE FERROMAGNETICO

TEMPERATURA= 10 K

CAMPO NA DIRECAO X H= 30kG

Fig. V-43



CONE FERROMAGNETICO
TEMPERATURA= 10 K H= 706G
CAMPO NA DIRECAO X

Fig. V-44

a segunda anomalia mostrada nas figuras 19 e 26 do cap. III. Afirma-se isso, pois é sistemáticamente observado que sempre que a magnetização muda bruscamente de uma quantidade razoável, como numa transição antiferro- ferromagnetismo, as constantes elásticas têm um comportamento análogo. Não se tem, no momento, nenhum modelo para o tipo de alteração nas estruturas magnéticas capaz de explicar essa anomalia. Os dados da constante C_{33} e os de magnetização mostram que a campos altos ocorre uma primeira transição magnética, que, devido ao valor de campo em que ocorre, é razoável atribuir à transformação cone distorcido-leque em Θ e ϕ. Os mesmos dados mostram que ocorre, a campos mais altos , uma segunda transição, que no modelo corresponderia à retomada do ferromagnetismo pela componente z. Nesta imagem não há lugar para a transição leque em Θ e ϕ -ferromagnetismo a ângulo Θ.É de se observar, todavia, que,a despeito dos valores dos campos críticos e das observações acima, o modelo nos provê com três campos críticos, como indicado pelos dados de magnetização e constantes elásticas, e que, até o momento não se dispõe na literatura de uma descrição das estruturas magnéticas coerente com estas observações.

Finalmente, a experiência mostra que a estrutura de alinhamento a ângulo Θ se transforma em ferromagnetismo através de um salto pequeno a campos ao redor de 270 kG /19/ (ver figura 1, cap. I), enquanto que o modelo preve uma transição contínua ocorrendo a 300 kG.

- <u>Campo na direção c</u>

Para esta direção de campo temos que o modelo indica o fechamento contínuo do ângulo do cone e que ferromagnetismo é alcançado a um campo de 28 kG. A figura 45a mostra o comportamento da magnetização para esta direção de campo.

5) <u>Estrutura Antiferromagnética entre 18 K e 54 K</u>

As experiências de difração de neutrons /9,10,11,38, 39/ indicam que para este intervalo de temperatura a estrutura antiferromagnética corresponde a um arranjo da componente z que, originalmente senoidal , vai se tornando quadrado, à medida que harmônicos de ordem superior vão se intensificando com a diminuição de temperatura. No plano basal tem-se um arranjo helicoidal cujo vetor de onda é o fundamental do eixo c. No entanto, esta estrutura teve uma descrição diferente dada por Jensen /12/, que a partir da análise dos resultados de Niclow et al /13/ concluiu que uma estrutura de hélice práticamente confinada no plano xz era mais conveniente para a descrição desta fase. Todavia, o hamiltoniano desenvolvido por Jensen /12/ abriga outras estruturas antiferromagnéticas que diferem da hélice xz em termos de energia. Como já descrito anteriormente, o modelo de Jensen foi adaptado neste trabalho para reproduzir corretamente, em termos energéticos, a sequência de estruturas observada experimentalmente. Quando isto foi feito, observou-se que para esta faixa de temperaturas a hélice xz não é a estrutura mais estável, e que seu lugar é tomado por um arranjo em que os momentos do plano basal estão confinados numa reta a 45 graus do eixo a. O efeito global é ter a hélice de spins neste plano, ao invéz de no plano xz, como descrito por Jensen.

Tal como aconteceu com a estrutura ferromagnética cônica, também aqui não foi possível descrever o comportamento das deformações de equilíbrio e das constantes elásticas usando os parâmetros lineares e bilineares da fase senoidal (com os quais se esperava uma boa descrição, pois ambas as estruturas são antiferromagnéticas e próximas em temperatura), ou os da fase paramagnética, ou os da fase cônica. Resolveu-se seguir a mesma política seguida na fase cônica: não incluir os efeitos magnetoelásticos e procurar descrever apenas as sequências de estruturas induzidas pelo campo magnético.

- <u>Campo aplicado na direção x</u>

Quando o campo é aplicado nesta direção temos a campos baixos,da ordem de 4 kG, que as componentes dos momentos deixam de estar num plano, formando um leque complexo na direção do campo. Já a 8 kG a componente x é ferromagnética (embora oscilando em amplitude) e temos um leque antiferromagnético ao longo da direção do campo. Este leque se transforma de forma contínua num leque antiferro confinado no plano xz. Esta transformação se completa a ~70 kG. Este arranjo, por sua vez, se transforma, também continuamente, em alinhamento ferromagnético para campos de 260 kG. A figura 45b mostra o comportamento da magnetização para esta sequência e as figuras 46 a 48 mostram esquemáticamente como são estas estruturas, utilizando vetores e suas projeções nos planos cartesianos.

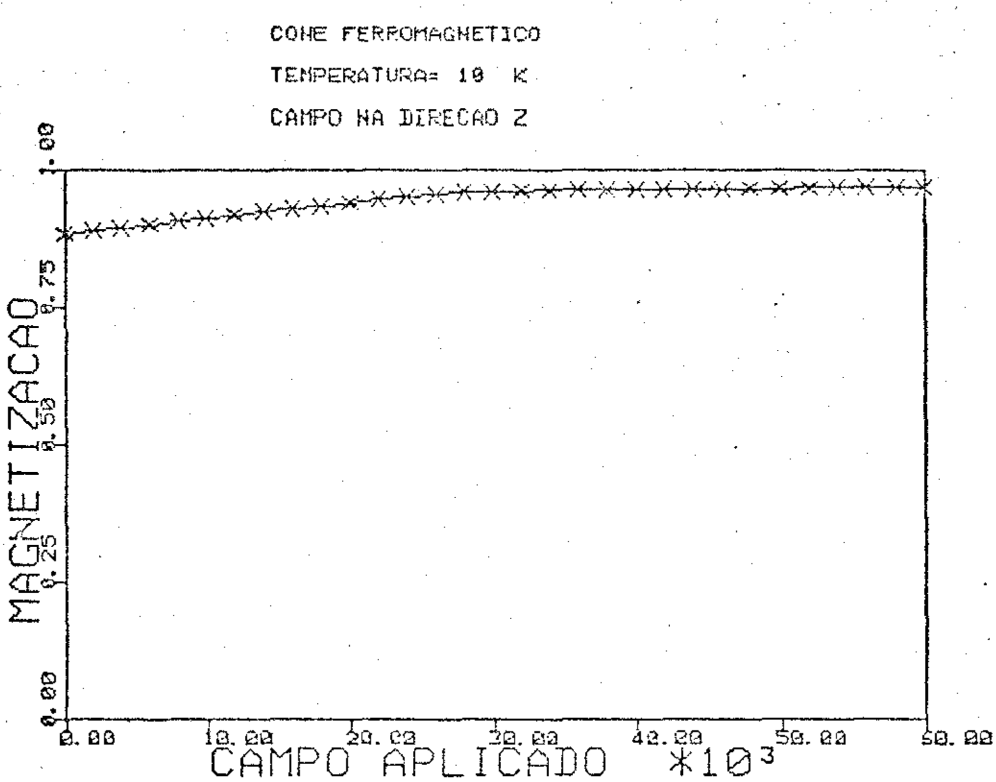
Quando comparamos os dados da literatura para a magnetização induzida nesta direção e nesta temperatura /14/, não se percebe claramente uma indicação de qualquer transição ocorrendo abruptamente. Isto também é patente nos dados de magnetização deste trabalho (ver fig. 5, cap. III). Quando, todavia, se examinam os dados de C_{11} para campo nesta direção (ver fig. 12 e 39, cap. III) vê-se que a campo nulo temos uma atenuação alta e que a campos baixos ocorre um pico na atenuação da onda acústica, que se manifesta na constante elástica como um pico invertido, seguido de um máximo bastante aberto. O campo em que ocorre esse pico - ~6 kG é bastante próximo ao campo de alinhamento ferromagnético da componente x dos momenta. As figuras 12 e 39 do cap. III nada nos informam sobre o que ocorre a campos altos. No entanto, a figura 15, sobre C_{11} com campo paralelo ao eixo b, embora não fornecendo indicação a campos baixos por causa da forte atenuação, mostra uma mudança brusca de comportamento a campos altos, ao redor de 50 kG. As figuras 22 e 27 sobre C_{33} com campo paralelo a a e b, respectivamente, também nada informam sobre o que acontece a campos baixos, mas, tal como C_{11}, mostram uma anomalia a campos ao redor de 50 kG, que no caso corresponde a um máximo bem aberto, que lembra o comportamento de C_{11} para campo paralelo a b. Estas anomalias poderiam ser identificadas com o estabelecimento do leque antiferro confinado no plano xz (anulamento da componente y), segundo o modelo.

Os dados da literatura /19/ (ver fig. 1, cap. I) indicam que para essa temperatura o alinhamento ferromagnético ao longo do eixo z se dá a campos maiores que 250 kG (notando que para 33 K o campo de alinhamento é ~300 kG), enquanto que o modelo prediz esse valor de campo para 260 kG.

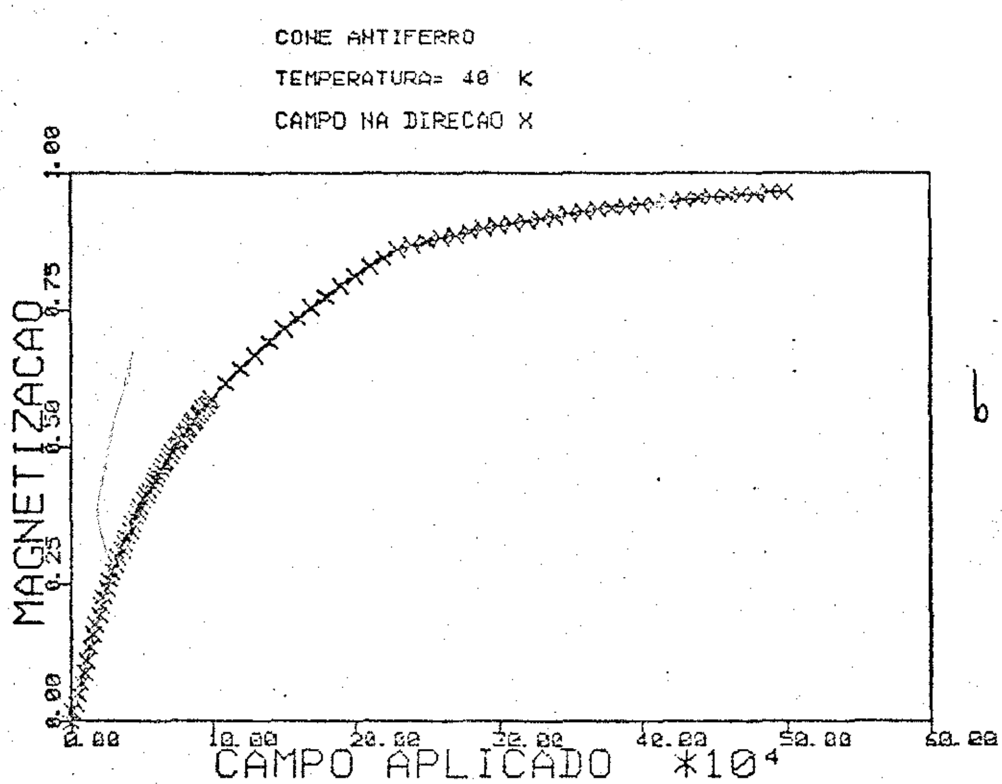
- <u>Campo aplicado na direção c</u>

Segundo o modelo, quando o campo é aplicado nesta direção, a transição para ferromagnetismo se dá em duas etapas - inicialmente temos duas componentes z mudando de sentido, para valor de campo de 14 kG. À medida que o campo é aumentado até esse valor, as componentes no plano basal diminuem gradativamente. O alinhamento ferromagnético se completa a 26 kG, com as duas componentes z negativas se orientando segundo o campo. e ocorrendo simultaneamente o anulamento das componentes no plano basal. O comportamento da magnetização é descrito pela figura 49, e a figura 50 mostra esquematicamente como é o arranjo de spins com as duas componentes z negativas.

Comparando este comportamento com os dados da literatura /14/ (ver fig. 1, cap. I) e com os dados deste trabalho (ver fig. 7, cap. III) vê-se que não há correspondência entre

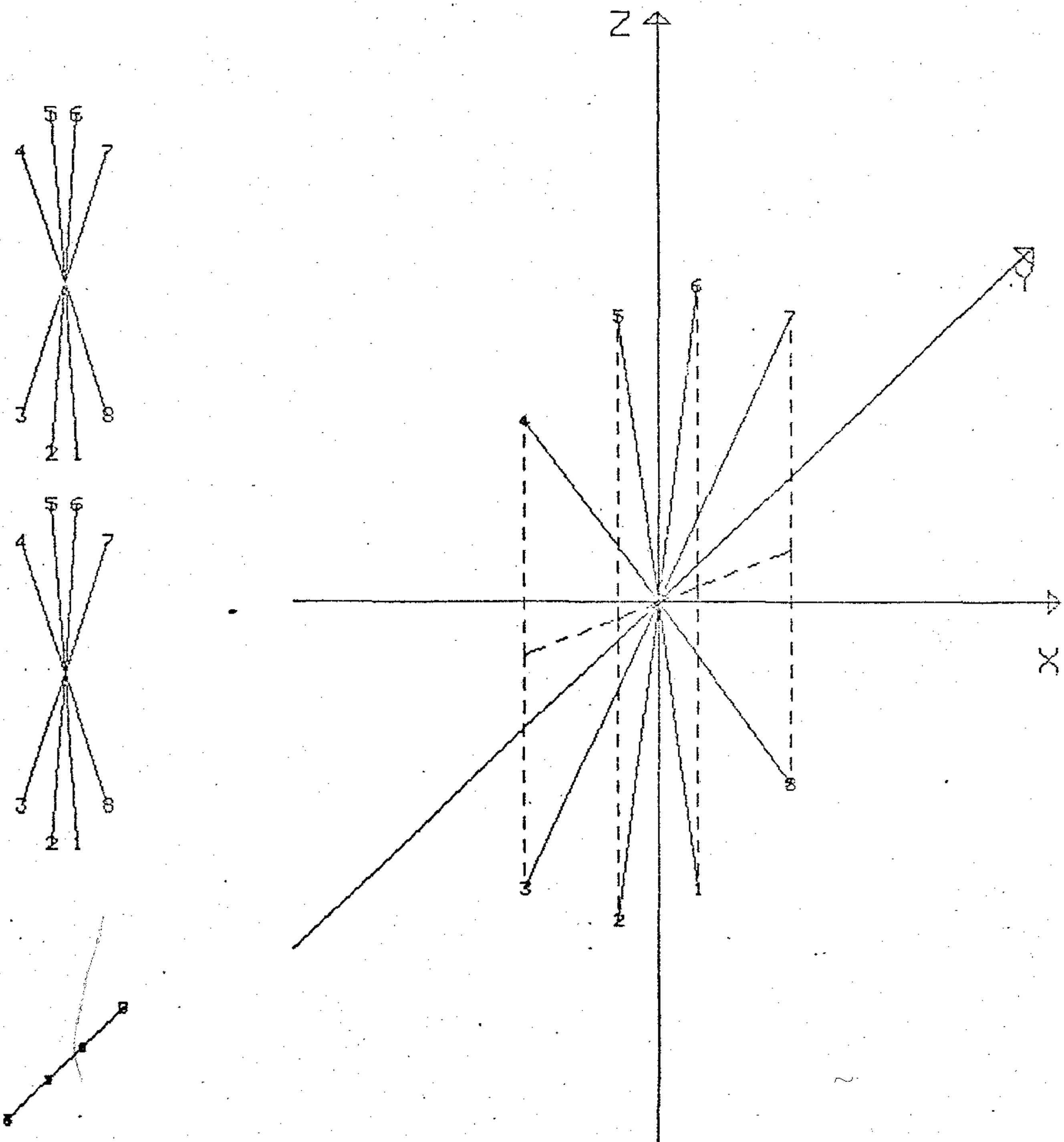

CONE FERROMAGNETICO
TEMPERATURA= 10 K
CAMPO NA DIRECAO Z
MAGNETIZACAO
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
CAMPO APLICADO *10³

a


CONE ANTIFERRO
TEMPERATURA= 40 K
CAMPO NA DIRECAO X
MAGNETIZACAO
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
CAMPO APLICADO *10⁴

b

Fig. V-45

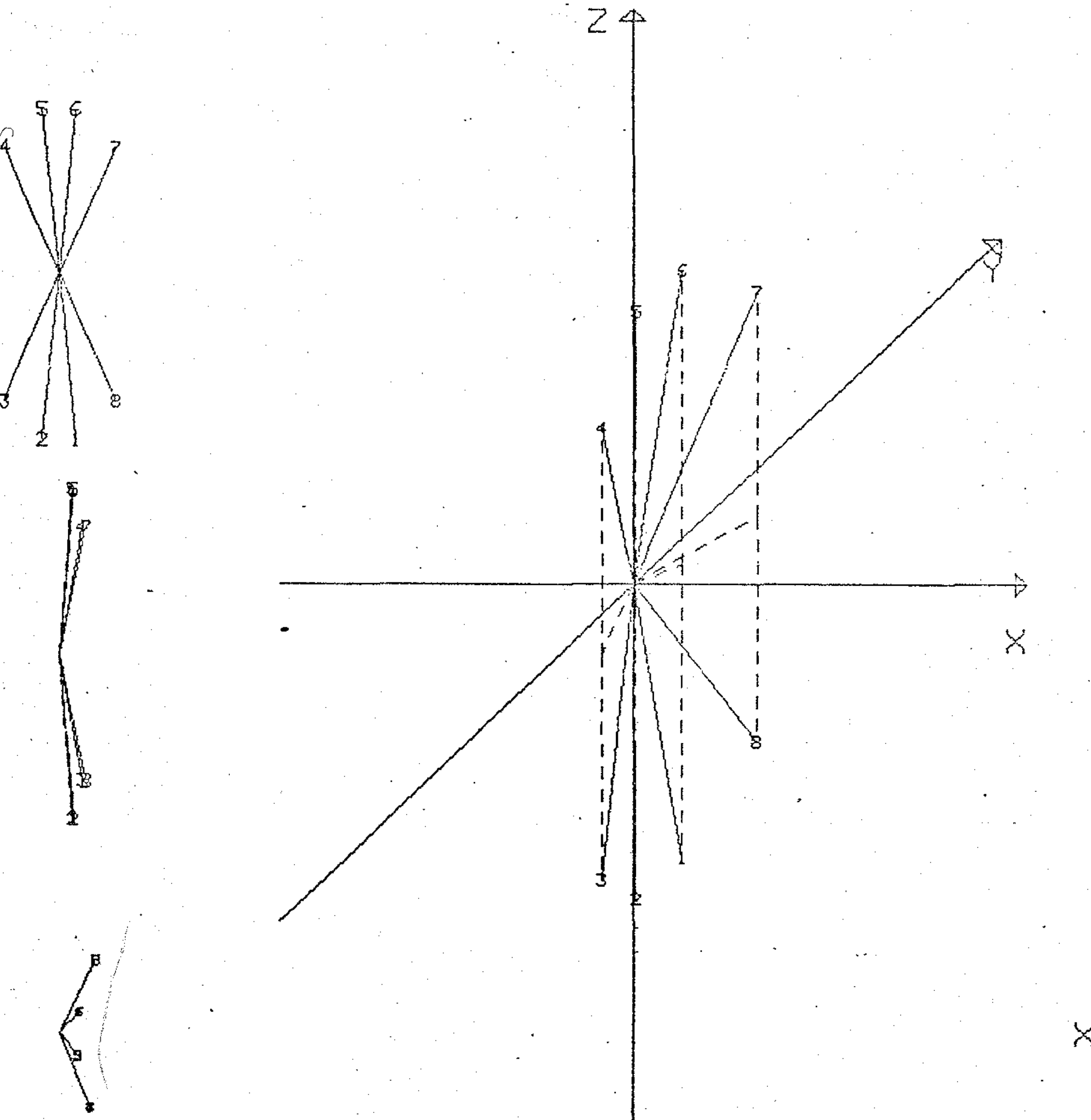


CONE ANTIFERRO

TEMPERATURA= 40 K H= 0 kG

CAMPO NA DIRECAO X

Fig. V-46



CONE ANTIFERRO

TEMPERATURA= 40 K

CAMPO NA DIRECAO X H= 10 kG

Fig. V-47

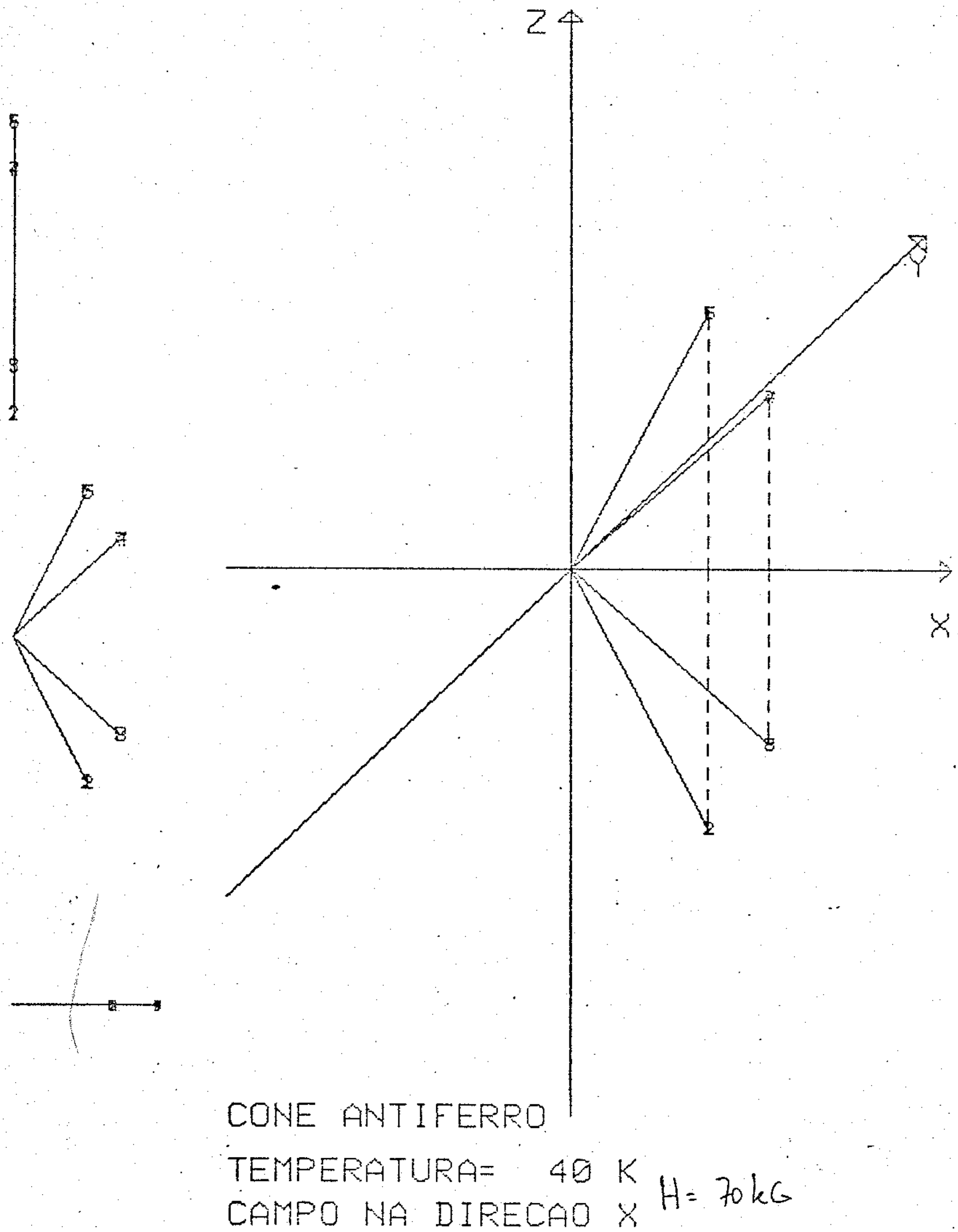

Z
X
Y
5
7
8
2
CONE ANTIFERRO
TEMPERATURA= 40 K
CAMPO NA DIRECAO X
H= 70 kG

Fig. V-48

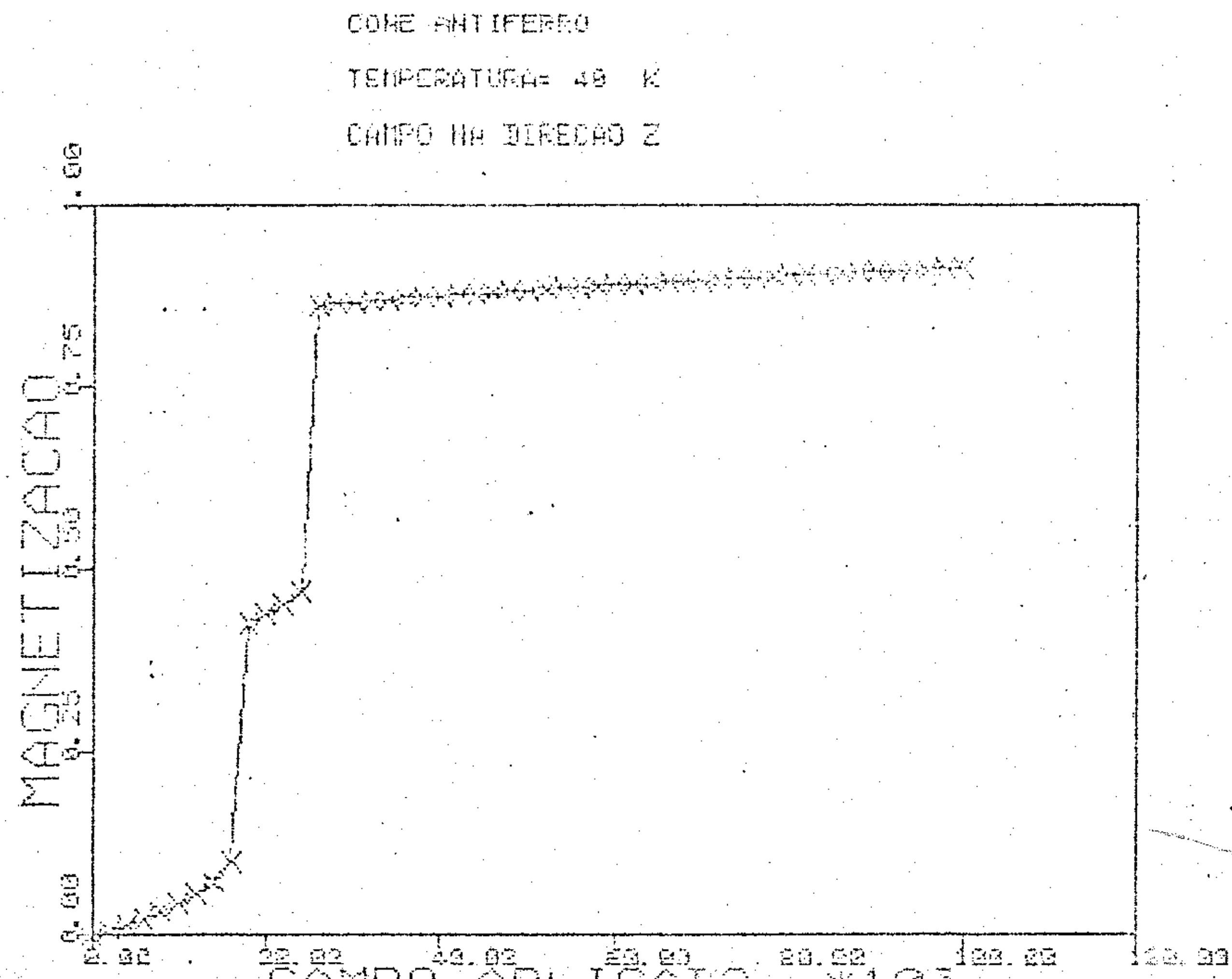
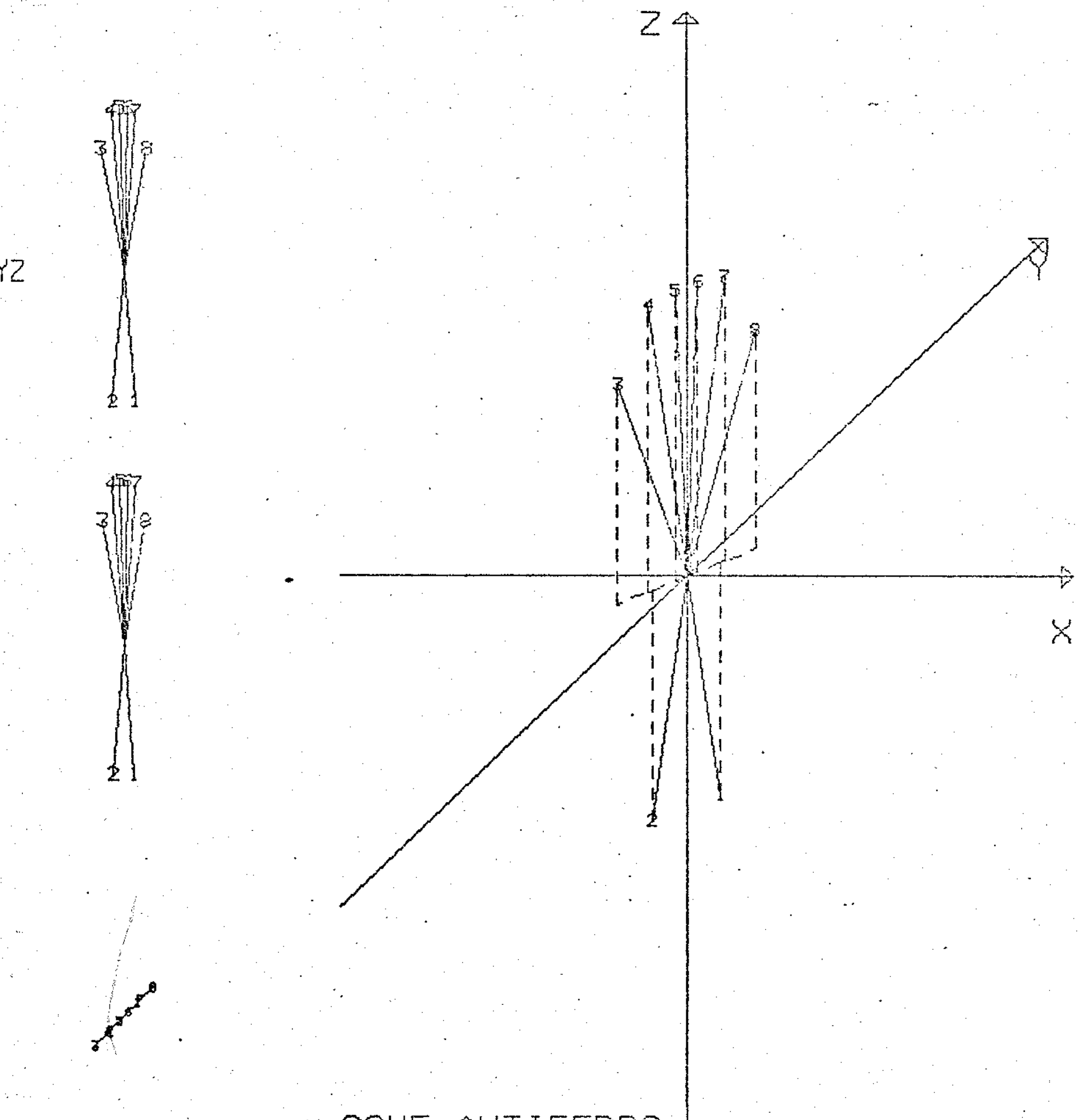

CORE ANTIFERRO
TEMPERATURA= 40 K
CAMPO NA DIRECAO Z
MAGNETIZACAO
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
0.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
120.00

Fig. V-49



CONE ANTIFERRO

TEMPERATURA= 40 K H=18 kG

CAMPO NA DIRECAO Z

Fig. V-50

o modelo e a experiência, pois esta mostra que a transição, para essa temperatura, ocorre num campo de 10 kG /14/ (ou ao redor de 12 kG, segundo nossos dados) e que é uma transição única, e não dupla. Todavia, um exame dos dados das constantes elásticas C_{11} e C_{33} para esta orientação de campo (ver fig. 17 e 33, cap. III) mostram que é possível uma interpretação diferente. Os dados de C_{11} mostram um aumento grande da constante elástica que se completa, a essa temperatura, num campo de ~25 kG, a partir do qual ela praticamente não varia com o campo. Superposta a essa região de crescimento aparece um pico a um campo de ~14 kG (ver fig. 18, cap. III). Um comportamento análogo ocorre com C_{33}, que, antes de uma transição bem definida que se completa a ~26 kG, apresenta uma oscilação a um campo de ~14 kG. (É de se notar que tanto para C_{11} quanto para C_{33} estas regiões de campo são regiões de alta atenuação ultrasônica, sendo que a medida de C_{33} apresenta picos bem definidos a esses campos. Assim, a análise dos dados de constantes elásticas permite-nos ousar admitir que essa transição antiferro-ferromagnética se dê em dois passos distintos, talvez mais próximos em termos de campo magnético.

6) Conclusões

- Experimentalmente

a) Magnetização

Os resultados do presente trabalho coincidem com os da literatura, conforme já analisado no capítulo III. As discrepancias encontradas são explicáveis pela forma da amostra, conveniente às medidas por ultrasom, o que resulta em fatores de demagnetização cuja influência é difícil de se levar em conta nas comparações.

b) Constantes Elásticas e Atenuação

Nossos resultados apresentam discrepâncias e concordâncias com os poucos dados experimentais já publicados. A se considerar nossos dados como corretos, temos os seguintes fatos: 1) para a fase ferromagnética cônica, os dados de C_{33} mostram a existencia de três anomalias no seu comportamento com o campo aplicado no plano basal, que são indicações de alterações induzidas no arranjo de spins, sendo que a primeira delas não se encaixa nas interpretações atuais.
2) Para a estrutura antiferromagnética entre 18 K e 54 K, para campo no plano basal, temos que C_{11} e C_{33} mostram uma tran-

sição a campos baixos associada à formação de um leque na direção do campo, e outra transição a campos altos associada à modificação deste leque. Para campo aplicado no eixo c, C_{11} e C_{33} mostram claramente a transição antiferro-ferromagnetismo e indicam que sobreposta a esta transição aparecem picos, possivelmente indicativos de que esta transição se dê em duas etapas (ver abaixo comentário sobre o modelo teórico).

3) Para a fase senoidal entre 54 K e 84 K, para campo aplicado no plano basal, C_{11} e C_{33} mostram comportamento monótono, indicativo de que para os valores de campos usados não se tem nenhuma transição de fase induzida, como é esperado teoricamente. O comportamento das constantes elásticas é igual ao da fase paramagnética. Para campo aplicado ao longo do eixo c, C_{11} e C_{33} mostram a transição antiferro-ferromagnetismo, novamente indicando que esta transição parece ocorrer em duas etapas, como na fase precedente.

- <u>Teoricamente</u>

O modelo de Jensen aqui desenvolvido com a inclusão dos efeitos magnetoelásticos lineares e bilineares nas deformações consegue, nas fases paramagnética e senoidal, explicar bem o comportamento da magnetização e das deformações de equilíbrio (notar que estes efeitos são de primeira ordem - derivadas primeiras da energia livre do sistema). Tal já tinha sido estabelecido em trabalhos anteriores /8,20,21,22/ para outros materiais. Mesmo quando aplicado às fases ordenadas de temperaturas mais baixas, o modelo reproduz bem as principais características das estruturas magnéticas do Er, como o comportamento do cone para campo no plano basal e o comportamento da hélice a 45 graus na fase antiferromagnética intermediária. É de se esperar que devido aos valores da temperatura em que estas fases ocorrem, o modelo não dê bons resultados, uma vez que se tornam importantes os modos de ondas de spin, que, na aproximação de campo molecular empregada, não são levados em conta. É de se esperar, todavia, que para a fase paramagnética, que ocorre já em temperatura relativamente alta, e que não apresenta os momentos ordenados, o modelo dê bons resultados, como realmente ocorre, como indicado pela magnetização e magnetoestrições de equilíbrio. Com um pouco de reserva, isto se aplica tambem à fase senoidal. Observamos, no entanto, que o cálculo das constantes elásticas na fase paramagnética só é bom para C_{11} para temperaturas próximas à de ajuste, e que, para temperaturas mais distantes à de ajuste as discrepâncias se tornam grandes, sendo que C_{33} passa inclusive a se comportar de modo oposto ao experimental. Além do mais, os parâmetros magnetoelásticos na fase paramagnética, quando aplicados à fase senoidal, resultam em comportamentos das magnetoestrições e das constantes elásticas que estão longe de se comparar com o comportamento esperado.

Quando se faz o ajuste destes parâmetros na fase senoidal, os números resultantes são diferentes não só em módulo, mas também em sinal (ver tabela 5, cap. IV). Nenhum destes conjuntos de parâmetros fornecem resultados bons quando usados nas demais fases. Este fato - diferentes fases magnéticas exigindo diferentes conjuntos de parâmetros magnetoelásticos - parece ser uma clara indicação de que o modelo está incompleto no que diz respeito à descrição dos efeitos magnetoelásticos.É certo que para efeitos de ajuste (por falta de um conjunto maior de dados experimentais) não foram incluidos no hamiltoniano vários termos magnetoelásticos bilineares permitidos pela simetria hexagonal. Também não foi incluida a energia elástica de terceira ordem (cujas constantes foram medidas recentemente /62/ para o Er) , que foi usada por Torikachivili /20/ para explicar alguns efeitos magnetoelásticos do Tb na fase paramagnética. (Há dois pontos a notar: o primeiro é que a inclusão destes termos aumenta consideravelmente o número de parâmetros ajustáveis, exigindo um grande número de condições experimentais atualmente não disponíveis, e aumentando consideravelmente o tempo de computação; o segundo é que para uma determinada temperatura, na fase paramagnética, por exemplo, consegue-se, com os termos biquadráticos escolhidos, um ajuste dos dados experimentais muito bom, e que persiste para temperaturas próximas à de ajuste).

Além disto, só foi incluido o termo magnetoelástico estático, desprezando-se os modos de fonons e a interação spin-fonon; e, dos termos anisotrópicos de troca possíveis, só foi incluido o escolhido por Jensen para ajustar as curvas de dispersão de magnons.

Outro ponto a notar é que o modelo nos dá a contribuição magnética às constantes elásticas estáticas, entendidas como a razão tensão-deformação. No entanto, na presença de dispersão, a propagação de um sinal acústico como o usado no processo de medida de constantes elásticas, não revela simplesmente a constante elástica, mas sim a soma de efeitos puramente ondulatórios como a distorção do sinal pela dispersão, e o fato de que o sinal deixa de ser puramente mecanico, tornando-se uma mescla de onda de spin e onda acústica /63/, e o modelo não leva isto em conta.

Feitas estas ressalvas, vejamos os resultados que o modelo nos fornece, lembrando que a descrição abaixo de 54 K é feita sem a inclusão dos efeitos magnetoelásticos.

1) Fase ferromagnética cônica: o modelo descreve bem o comportamento do cone de spins para campo aplicado ao longo do eixo c. Quando o campo é aplicado no plano basal, o modelo sugere que o cone distorcido pelo campo cede lugar a uma estrutura leque antiferromagnético em Θ e em ϕ, proveniente da hélice de spins (análoga à que existe entre 18 e 54 K) e que é energeticamente metaestável a campo nulo. A um valor superior do campo, a estrutura leque proveniente do cone volta a ser mais estável, ocorrendo uma segunda transição. Esse segundo leque transforma-se em ferromagneto a ângulo Θ a campos mais altos e este finalmente em ferromagneto ao longo de x. Como notado anteriormente, esta sequência de transições está em acordo qualitativo com as anomalias observadas nos dados de magnetização e constantes elásticas.

2) Estrutura antiferromagnética entre 18 e 54 K: para esse intervalo de temperatura o modelo mostra que a estrutura mais estável é a de um leque plano confinado num plano a 45 graus do eixo a. Para campos aplicados ao longo do eixo a, temos uma transição a campos baixos em que a componente x torna-se ferromagnética, sendo que a campos altos este leque antiferromagnético fica confinado ao plano xz. Finalmente, este leque se transforma em alinhamento ferromagnético na direção do campo. Todas as transições se daõ continuamente. Para campo no eixo c, temos a transição para ferromagnetismo processando-se em duas etapas, sendo que na primeira duas componentes z se alinham com o campo, e na segunda, as demais. Esta segunda etapa coincide com o anulamento das componentes de spin no plano basal. A segunda etapa pode explicar picos nas constantes elásticas associados ao estabelecimento do ferromagnetismo ao longo do eixo c.

3) Estrutura senoidal: para campo aplicado ao longo do eixo a temos apenas o crescimento da componente x até o alinhamento ferromagnético. Para campo aplicado ao longo do eixo c, o modelo descreve o aparecimento do alinhamento ferromagnético como esperado experimentalmente.

4) Paramagnetismo: é a estrutura melhor descrita pelo modelo, como já analisado anteriormente.

Finalmente, vejamos as perspectivas abertas por este trabalho, pois, como já colocado anteriormente, seu objetivo principal era o de fazer um estudo global coerente das propriedades magnetoelásticas do Er. Dada a alta atenuação ultrasônica observada nas fases ordenadas a campos baixos, os dados de constantes elásticas devem ser encarados com cautela para estas circunstâncias. Estes dados, todavia, indicam a existência de anomalias no comportamento das estruturas de spin com o campo magnético, algumas em concordância com o modelo teórico, outras naõ.

Parece razoável sugerir, a nivel das instalações do Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW-Unicamp, a realização de medidas de calor específico magnético do Er com o objetivo de confirmar estas anomalias como transições de fase ou naõ. Essas medidas de calor específico não são atualmente disponíveis na literatura, e poderiam contribuir decisivamente para o entendimento da evolução das estruturas de spins com o campo magnético.

Parece-nos importante sugerir também a realização de medidas de constantes elásticas em função da orientação do campo magnético aplicado no plano basal, que poderão fornecer indicações precisas sobre a importância dos termos magnetoelásticos bilineares frente aos lineares.

Embora de execução bem mais difícil, parece-nos importante tentar desenvolver processo estático de medida de constantes elásticas, para ser adaptado aos espaços exíguos dos criostatos disponíveis, para se levantar as suspeitas sobre a validade do método ultrasônico de medida destas constantes.

Parece-nos importante sugerir a realização de uma medida da componente z da magnetização do Er para campo aplicado na direção a, para a estrutura de cone ferromagnético, com o objetivo de confirmar ou não a previsão do modelo de que a componente z torna-se antiferromagnética e após volta a ser ferromagnética com o aumento do campo.

Parece-nos também válido sugerir o desenvolvimento do modelo teórico de propagação de sinais acústicos em materiais de alta atenuação, nos moldes sugeridos por Brillouin /32,33,34/ e por Jacobsen e Stevens /63/, com o objetivo de aclarar teoricamente a relação entre a velocidade de propagação do som sob forte atenuação e as constantes elásticas.

APÊNDICE I

- Obtenção da expressão da constante elástica isotérmica, da diferença entre constante isotérmica e adiabática, e do calor específico magnético a deformação constante.

Seja $\mathcal{Z} = \prod_k \mathcal{Z}_k$ onde $\mathcal{Z}_k = \sum_n e^{-\beta E_n^k(x_i)}$ e onde $\beta = \frac{1}{kT}$

Z_k é a função partição para a k-ésima camada e E_n^k são os níveis de energia colocados como função das deformações x_i (representaremos as tensões por t_i).

Deixando de lado o índice k, temos:

$$\mathcal{U} = kT^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T}\Big|_{x_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$F = -kT \ln \mathcal{Z}, \quad t_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}\Big|_T = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x_i}\Big|_S$$

Tem-se $C_{ij}^S = \frac{\partial t_i}{\partial x_j}\Big|_S$ onde C_{ij}^S = constante elástica adiabática.

$C_{ij}^T = \frac{\partial t_i}{\partial x_j}\Big|_T$ = constante elástica isotérmica.

Da regra de cadeia para derivadas parciais, tem-se:

$$\frac{\partial t_i}{\partial x_j} = \frac{\partial t_i}{\partial x_j}\Big|_T + \frac{\partial t_i}{\partial T}\Big|_{x_j} \frac{\partial T}{\partial x_j}\Big|_S \quad \text{ou} \quad C_{ij}^S - C_{ij}^T = \frac{\partial t_i}{\partial T}\Big|_{x_j} \frac{\partial T}{\partial x_j}\Big|_S$$

Das relações de Maxwell, tem-se:

$$\frac{\partial t_i}{\partial T}\Big|_{x_j} = -\frac{\partial S}{\partial x_i}\Big|_{T,x_j'} ; \text{ de } dS = \frac{\partial S}{\partial x_j}\Big|_{T,x_j'} dx_j + \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{x_j} dT \quad \text{obtem-se}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x_j}\Big|_{S,x_j'} = -\frac{(\partial S/\partial x_j)_T}{(\partial S/\partial T)_{x_j}} \quad ; \text{ como } \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{x_j} = \frac{1}{T} c_{x_j} \quad \text{onde}$$

c_{x_j} = calor específico a x_j constante.

$$C_{ij}^S - C_{ij}^T = \frac{T}{c_{x_j}} \frac{\partial S}{\partial x_i}\Big|_T \frac{\partial S}{\partial x_j}\Big|_T \quad \text{Como } S = \frac{\partial}{\partial T}(kT \ln \mathcal{Z}) \Rightarrow$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_j}\Big|_{T,x_j'} = \frac{\partial^2}{\partial T \partial x_j}(kT \ln \mathcal{Z}) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial x_j}\Big|_{T,x_j'} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum \frac{\partial E_n}{\partial x_j} e^{-\beta E_n}\right] = -\frac{\partial}{\partial T}\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle_{x_j}$$

Explicitando, tem-se:

$$\frac{\partial S}{\partial x_j}\Big|_{T,x_j'} = \left(\frac{1}{\mathcal{Z} kT^2} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}\right)\left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial x_j} e^{-\beta E_n}\right) - \frac{1}{\mathcal{Z} kT^2} \sum_n E_n \frac{\partial E_n}{\partial x_j} e^{-\beta E_n}$$

$$\left.{}_{x_j}\right|_{T,x_j} = -\frac{1}{2kT^2}\left[\left\langle\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\left(\mathcal{H}_0 - \langle\mathcal{H}\rangle\right)\right\rangle + \left\langle\left(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle\right)\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\right\rangle\right] -$$

$$\Rightarrow C^S_{ij} - C^T_{ij} = \frac{T}{C_{x_j}}\left(\frac{1}{2kT^2}\right)^2\left[\left\langle\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\left(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle\right)\right\rangle + \right.$$

$$\left. + \left\langle\left(\mathcal{H} - \langle\mathcal{H}\rangle\right)\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\right\rangle\right]\cdot\left[\text{idêntica expressão em i}\right]$$

Por outro lado, tem-se:

$$t_i = \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_i}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n} \Rightarrow$$

$$\left.\frac{\partial t_i}{\partial x_j}\right|_T = \frac{1}{\mathcal{Z}^2}\left(\sum_n \beta\frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_j}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n}\right)\left(\sum_n \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_i}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n}\right) + \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_n \frac{\partial^2\mathcal{E}_n}{\partial x_i\partial x_j}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n} -$$

$$- \frac{\beta}{\mathcal{Z}}\sum_n \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_i}\frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_j}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n} \Rightarrow$$

$$C^T_{ij} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_n \frac{\partial^2\mathcal{E}_n}{\partial x_i\partial x_j}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n} - \frac{\beta}{2}\left[\left\langle\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle\right)\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\right\rangle + \left\langle\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_j}\right\rangle\right)\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i} - \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle\right)\right\rangle\right]$$

O calor específico pode ser obtido de:

$$C_x = \left.\frac{\partial\langle\mathcal{H}\rangle}{\partial T}\right|_{x_j} = \frac{1}{kT^2}\left[\sum_n \frac{\mathcal{E}_n^2 e^{-\beta\mathcal{E}_n}}{\mathcal{Z}} - \left(\sum_n \frac{\mathcal{E}_n e^{-\beta\mathcal{E}_n}}{\mathcal{Z}}\right)^2\right] \Rightarrow$$

$$C_x = \frac{1}{kT^2}\left[\langle\mathcal{H}^2\rangle - \langle\mathcal{H}\rangle^2\right]$$

Notar que em geral $\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum \frac{\partial^2\mathcal{E}_n}{\partial x_i\partial x_j}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n}$ não é igual a $\left\langle\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial x_i\partial x_j}\right\rangle$, embora $\frac{1}{\mathcal{Z}}\sum \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial x_i}\, e^{-\beta\mathcal{E}_n}$ seja igual a $\left\langle\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_i}\right\rangle$. Esta propriedade é satisfeita em casos particulares, por exemplo, se $\mathcal{H}_0(x_i) = A\, f(x_i)$, sendo A um operador hermitiano e $f(x_i)$ uma função dos parâmetros x_i, porem não é verdade para o nosso hamiltoniano.

APÊNDICE II

- Cálculo da constante elástica por teoria de perturbação termodinâmica.

Seja $\mathcal{H}_0$ hamiltoniano com autofunções $|n\rangle$ e autovalores E_n, e B uma perturbação que não necessàriamente comute com $\mathcal{H}_0$. Se queremos os elementos de matriz do operador $F(\beta)=\exp(-\beta(\mathcal{H}_0+B))$, podemos obtê-los definindo:

$G(\beta)=e^{\beta\mathcal{H}_0}e^{-\beta(\mathcal{H}_0+B)}$ e $B(\beta)=e^{\beta\mathcal{H}_0}B\,e^{-\beta\mathcal{H}_0}$, de modo que

$$G(\beta)=1-\int_0^\beta B(\lambda)G(\lambda)d\lambda=1-\int_0^\beta B(\lambda)d\lambda+\int_0^\beta B(\lambda_1)d\lambda_1\int_0^{\lambda_1}B(\lambda_2)d\lambda_2+\ldots$$

e então:

$$\langle n|F(\beta)|n\rangle=\langle n|e^{-\beta\mathcal{H}}|n\rangle=\langle n|e^{-\beta\mathcal{H}_0}G(\beta)|n\rangle=e^{-\beta E_n^0}\langle n|G(\beta)|n\rangle$$

$$\langle n|G(\beta)|n\rangle=1-\int_0^\beta e^{\lambda E_n^0}\langle n|B|n\rangle e^{-\lambda E_n^0}d\lambda+\sum_m\int_0^\beta d\lambda\int_0^\lambda d\lambda'\langle n|B(\lambda)|m\rangle\langle m|B(\lambda')|n\rangle=$$

$$=1-\beta\langle n|B|n\rangle+\sum_m\langle n|B|m\rangle\langle m|B|n\rangle\int_0^\beta d\lambda\int_0^\lambda d\lambda'\,e^{\lambda(E_n^0-E_m^0)}e^{\lambda'(E_m^0-E_n^0)}d\lambda'$$

A integral é dada por $\dfrac{\beta}{E_m^0-E_n^0}+\dfrac{e^{\beta(E_n^0-E_m^0)}-1}{(E_n^0-E_m^0)^2}$

definindo $g_{nm}=\dfrac{e^{-\beta E_n^0}}{\beta(E_n^0-E_m^0)}\left[1-\dfrac{e^{\beta(E_n^0-E_m^0)}-1}{\beta(E_n^0-E_m^0)}\right]$

cujo limite para $E_n^0\to E_m^0$ é: $\lim\limits_{E_n^0\to E_m^0} g_{nm}=-\dfrac{e^{-\beta E_n^0}}{2}$ temos:

$$Z=\sum_n\langle n|e^{-\beta\mathcal{H}}|n\rangle=Z_0-\beta\sum_n e^{-\beta E_n^0}\langle n|B|n\rangle-\beta^2\sum_{m,n}g_{nm}\langle n|B|m\rangle\langle m|B|n\rangle$$

Especificando $B=\sum_i\mathcal{H}_i\xi_i+E_{el}I$ temos:

$$\langle n|B|m\rangle=\langle n|\sum_i\mathcal{H}_i\xi_i+E_{el}I|m\rangle=\sum_i\xi_i\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle+E_{el}\delta_{mn}$$

Ou seja,

$$\langle n|B|m\rangle\langle m|B|n\rangle=\sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle+2E_{el}\sum_i\xi_i\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle\delta_{mn}+E_{el}^2\delta_{mn}$$

Então $$Z=Z_0-\beta E_{el}Z_0+\frac{\beta^2E_{el}^2Z_0}{2}-\beta\sum_n\sum_i\xi_i e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle+$$

$$+\beta^2E_{el}\sum_{n,i}\xi_i e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle-\beta^2\sum_{m,n}g_{nm}\sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle$$

que é a expressão básica que usaremos na dedução da contribuição às constantes elásticas.

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \xi_i} = -\beta \mathcal{Z}_0 \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} + \beta^2 \mathcal{Z}_0 \mathcal{E}_{el} \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} - \beta \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle + \beta^2 \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} \sum_n \sum_i$$

$$\xi_i \, e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle + \beta^2 \mathcal{E}_{el} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle - \beta^2 \sum_{m,n} g_{nm} \sum_j \xi_j \left[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \right.$$

$$\left. + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \right]$$

A derivada segunda é: $\dfrac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \xi_j \partial \xi_i} = -\beta \mathcal{Z}_0 c_{ij} + \beta^2 \mathcal{Z}_0 \mathcal{E}_{el} c_{ij} + \beta^2 \mathcal{Z}_0 \dfrac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} \dfrac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_j} +$

$$+ \beta^2 c_{ij} \sum_n \sum_i \xi_i \, e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle + \beta^2 \left(\frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_j|n\rangle + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_j} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle \right) - \beta^2 \sum_{m,n} g_{nm} \left(\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \right)$$

Tomando o valor das derivadas para $\xi_i \to 0$, temos:

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \xi_i} = -\beta \left(\mathcal{Z}_0 \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} + \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle \right)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = -\beta \left[\mathcal{Z}_0 c_{ij} - \beta \mathcal{Z}_0 \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_j} - \beta \left(\frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_i} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_j|n\rangle + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{\partial \mathcal{E}_{el}}{\partial \xi_j} \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n^0} \langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle \right) + \beta \sum_{m,n} g_{nm} \left(\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \right) \right]$$

Como: $F = -kT \ln \mathcal{Z} \Rightarrow \dfrac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \dfrac{kT}{\mathcal{Z}^2} \dfrac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \xi_i} \dfrac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \xi_j} - \dfrac{kT}{\mathcal{Z}} \dfrac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$

fazendo as substituições de $\dfrac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \xi_i}$ e $\dfrac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$ e cancelando termos, obtemos finalmente

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = c_{ij} + \beta \langle \mathcal{H}_i \rangle \langle \mathcal{H}_j \rangle + \frac{\beta}{\mathcal{Z}_0} \sum_{m,n} g_{nm} \left(\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \right.$$

$$\left. + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \right)$$

APÊNDICE III

- Equações para o cálculo das deformações de equilíbrio e cálculo da influência do termo biquadrático nas constantes elásticas (por teoria de perturbação termodinâmica).

Para a obtenção das equações de equilíbrio, temos que as derivadas do termo biquadrático em relação às deformações são:

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_1^{\alpha}} = -D_1\left(\mathcal{H}_1^{\alpha} - \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\alpha}\rangle}{2}\right) + \left(-B_1^{\alpha} + B^{\alpha_1\alpha_1} e_1^{\alpha} + B^{\alpha_1\alpha_2} e_2^{\alpha}\right) O_{20} + B^{\gamma\alpha_1}\left(e_1^{\gamma} O_{22}^{+} + e_2^{\gamma} O_{22}^{-}\right) +$$

$$+ \left(C^{\alpha_1\alpha_2} e_1^{\alpha} + C^{\alpha_1\alpha_2} e_2^{\alpha}\right) O_{40} + C_1^{\gamma\alpha_1}\left(e_1^{\gamma} O_{42}^{+} + e_2^{\gamma} O_{42}^{-}\right) + C_2^{\gamma\alpha_1}\left(e_1^{\gamma} O_{44}^{+} + e_2^{\gamma} O_{44}^{-}\right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_2^{\alpha}} = -D_2\left(\mathcal{H}_1^{\alpha} - \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\alpha}\rangle}{2}\right) + \left(-B_2^{\alpha} + B^{\alpha_1\alpha_2} e_1^{\alpha} + B^{\alpha_2\alpha_2} e_2^{\alpha}\right) O_{20} + B^{\gamma\alpha_2}\left(e_1^{\gamma} O_{22}^{+} + e_2^{\gamma} O_{22}^{-}\right) +$$

$$+ \left(C^{\alpha_1\alpha_2} e_2^{\alpha} + C^{\alpha_2\alpha_2} e_2^{\alpha}\right) O_{40} + C_1^{\gamma\alpha_2}\left(e_1^{\gamma} O_{42}^{+} + e_2^{\gamma} O_{42}^{-}\right) + C_2^{\gamma\alpha_2}\left(e_1^{\gamma} O_{44}^{+} - e_2^{\gamma} O_{44}^{-}\right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_1^{\gamma}} = -D_3\left(\mathcal{H}_1^{\gamma} - \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\gamma}\rangle}{2}\right) + B_1^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma} O_{20} + \left(-B^{\gamma} + B^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + B^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} + B^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{22}^{+} + B^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{22}^{-} +$$

$$+ C_1^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma} O_{40} + \left(C_1^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + C_1^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} + C_2^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{42}^{+} + \left(C_2^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + C_2^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} + C_3^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{44}^{+} -$$

$$- C_2^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{42}^{-} - C_3^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{44}^{-}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_2^{\gamma}} = -D_3\left(\mathcal{H}_2^{\gamma} - \frac{\langle \mathcal{H}_2^{\gamma}\rangle}{2}\right) + \left(-B^{\gamma} + B^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + B^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} + B_2^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{22}^{-} + B_1^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{20} -$$

$$- B_2^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{22}^{+} + C_1^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma} O_{40} + \left(C_1^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + C_2^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} - C_2^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{42}^{-} - \left(C_2^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + C_2^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} +\right.$$

$$\left. + C_3^{\gamma\gamma} e_1^{\gamma}\right) O_{44}^{-} + \left(C_1^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} + C_1^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} - C_2^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma}\right) O_{42}^{+} + \left(C_2^{\gamma\alpha_1} e_1^{\alpha} - C_2^{\gamma\alpha_2} e_2^{\alpha} -\right.$$

$$\left. - C_3^{\gamma\gamma} e_2^{\gamma}\right) O_{44}^{+}$$

Usando as condições $\frac{\partial F}{\partial e_i^{\Gamma}} = c_i^{\Gamma} e_i^{\Gamma} + \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_{me}}{\partial e_i^{\Gamma}} \right\rangle = 0$ obtemos as equações:

$$e_1^{\alpha}\left(c_1^{\alpha} + B^{\alpha_1\alpha_1}\langle O_{20}\rangle + C^{\alpha_1\alpha_1}\langle O_{40}\rangle\right) + e_2^{\alpha}\left(B^{\alpha_1\alpha_2}\langle O_{20}\rangle + C^{\alpha_1\alpha_2}\langle O_{40}\rangle\right) +$$

$$+ e_1^{\gamma}\left(B^{\gamma\alpha_1}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_1}\langle O_{42}^{+}\rangle + C_2^{\gamma\alpha_1}\langle O_{44}^{+}\rangle\right) + e_2^{\gamma}\left(B^{\gamma\alpha_1}\langle O_{22}^{-}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_2}\langle O_{42}^{-}\rangle +\right.$$

$$\left. + C_2^{\gamma\alpha_1}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) = D_1 \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\alpha}\rangle}{2} + B_1^{\alpha}\langle O_{20}\rangle$$

$$e_1^{\alpha}\left(B^{\alpha_1\alpha_2}\langle O_{20}\rangle + C^{\alpha_1\alpha_2}\langle O_{40}\rangle\right) + e_2^{\alpha}\left(C_2^{\alpha} + B^{\alpha_2\alpha_2}\langle O_{20}\rangle + C^{\alpha_2\alpha_2}\langle O_{40}\rangle\right) +$$
$$+ e_1^{\gamma}\left(B^{\gamma\alpha_2}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_2}\langle O_{42}^{+}\rangle + C_2^{\gamma\alpha_2}\langle O_{44}^{+}\rangle\right) + e_2^{\gamma}\left(B^{\gamma\alpha_2}\langle O_{22}^{-}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_2}\langle O_{42}^{-}\rangle +\right.$$
$$\left. + C_2^{\gamma\alpha_2}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) = D_2 \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\alpha}\rangle}{2} + B_2^{\alpha}\langle O_{20}\rangle$$

$$e_1^{\alpha}\left(B^{\gamma\alpha_1}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_1}\langle O_{42}^{+}\rangle + C_2^{\gamma\alpha_1}\langle O_{44}^{+}\rangle\right) + e_2^{\alpha}\left(B^{\gamma\alpha_2}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_2}\langle O_{42}^{+}\rangle +\right.$$
$$\left. C_2^{\gamma\alpha_2}\langle O_{44}^{+}\rangle\right) + e_1^{\gamma}\left(C^{\gamma} + B_1^{\gamma\gamma}\langle O_{20}\rangle + B_2^{\gamma\gamma}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\gamma}\langle O_{40}\rangle + C_2^{\gamma\gamma}\langle O_{42}^{+}\rangle + C_3^{\gamma\gamma}\langle O_{44}^{+}\rangle\right) +$$
$$+ e_2^{\gamma}\left(B_2^{\gamma\gamma}\langle O_{22}^{-}\rangle - C_2^{\gamma\gamma}\langle O_{42}^{-}\rangle - C_3^{\gamma\gamma}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) = D_3 \frac{\langle \mathcal{H}_1^{\gamma}\rangle}{2} + B^{\gamma}\langle O_{22}^{+}\rangle$$

$$e_1^{\alpha}\left(B^{\gamma\alpha_1}\langle O_{22}^{-}\rangle + C_1^{\gamma\alpha_1}\langle O_{42}^{-}\rangle - C_2^{\gamma\alpha_1}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) + e_2^{\alpha}\left(B^{\gamma\alpha_2}\langle O_{22}^{-}\rangle + C_2^{\gamma\alpha_2}\langle O_{42}^{-}\rangle -\right.$$
$$\left. C_2^{\gamma\alpha_2}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) + e_1^{\gamma}\left(B_2^{\gamma\gamma}\langle O_{22}^{-}\rangle - C_2^{\gamma\gamma}\langle O_{42}^{-}\rangle - C_3^{\gamma\gamma}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) + e_2^{\gamma}\left(C^{\gamma} + B_1^{\gamma\gamma}\langle O_{20}\rangle -\right.$$
$$\left. - B_2^{\gamma\gamma}\langle O_{22}^{+}\rangle + C_1^{\gamma\gamma}\langle O_{40}\rangle - C_2^{\gamma\gamma}\langle O_{42}^{-}\rangle - C_3^{\gamma\gamma}\langle O_{44}^{-}\rangle\right) = D_3 \frac{\langle \mathcal{H}_2^{\gamma}\rangle}{2} + B^{\gamma}\langle O_{22}^{-}\rangle$$

NESTAS EQUAÇÕES: $\mathcal{H}_1^{\alpha} = -\sum\left[H_x^{n} J_x + H_y^{n} J_y + H_z^{n} J_z - \frac{1}{2}\left(H_x^{n}\langle J_x\rangle + H_y^{n}\langle J_y\rangle + H_z^{n}\langle J_z\rangle\right)\right]$

$$\mathcal{H}_1^{\gamma} = -\sum\left[H_x^{n} J_x - H_y^{n} J_y - \frac{1}{2}\left(H_x^{n}\langle J_x\rangle - H_y^{n}\langle J_y\rangle\right)\right]$$
$$\mathcal{H}_2^{\gamma} = -\sum\left[H_x^{n} J_y + H_y^{n} J_x - \frac{1}{2}\left(H_x^{n}\langle J_y\rangle + H_y^{n}\langle J_x\rangle\right)\right]$$

Para a obtenção da influência do termo biquadrático, a parte perturbativa é escrita:

$$\mathcal{B} = \sum_i \mathcal{H}_i \xi_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mathcal{H}_{ij}\xi_i\xi_j + E_{el}\, I$$

onde $\mathcal{H}_i = \lim\limits_{\xi_i \to 0} \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_i}$ (ξ_i = deformação)

$$\mathcal{H}_{ij} = \lim_{\xi_i,\xi_j \to 0} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Rightarrow$$

$$\langle n|\mathcal{B}|m\rangle = \sum_i \xi_i \langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_{ij}|m\rangle + E_{el}\,\delta_{nm} \Rightarrow$$

$$\langle n|\mathcal{B}|m\rangle\langle m|\mathcal{B}|n\rangle = \sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k\Big[$$
$$\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_{jk}|n\rangle + \langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle\langle n|\mathcal{H}_{jk}|m\rangle\Big] + E_{el}\sum_i \xi_i\Big[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle +$$

$$+ \langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle \Big]\delta_{mn} + \frac{1}{4}\sum_{ijkl} \xi_i\xi_j\xi_k\xi_l \langle n|\mathcal{H}_{ij}|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_{kl}|n\rangle + \frac{E_{el}}{2}\sum_{ij}\Big[\langle n|\mathcal{H}_{ij}|m\rangle +$$

$$+ \langle m|\mathcal{H}_{ij}|n\rangle\Big]\delta_{mn} \Rightarrow$$

$$Z = Z_0 - \beta E_{el} Z_0 + \frac{\beta^2 E_{el}^2 Z_0}{2} - \beta\sum_n e^{-\beta E_n^0}\Big[\sum_i \xi_i\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_{ij}|n\rangle\Big]$$

$$+ \beta^2 E_{el}\sum_n e^{-\beta E_n^0}\Big[\sum_i \xi_i\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ij}\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_{ij}|n\rangle\Big] - \beta^2\sum_{m\neq n} g_{nm}\Big[\xi_i\xi_j\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle$$

$$\cdot\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \frac{1}{2}\sum_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k\Big[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_{jk}|n\rangle + \langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle\langle n|\mathcal{H}_{jk}|m\rangle\Big] +$$

$$+ \frac{1}{4}\sum_{ijkl}\xi_i\xi_j\xi_k\xi_l\langle n|\mathcal{H}_{ij}|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_{kl}|n\rangle\Big] \Rightarrow$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \xi_i} = -\beta Z_0\frac{\partial E_{el}}{\partial \xi_i} - \beta\sum_n e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial\xi_i\partial\xi_j} = -\beta Z_0 C_{ij} + \beta^2 Z_0\frac{\partial E_{el}}{\partial\xi_i}\frac{\partial E_{el}}{\partial\xi_j} - \beta\sum_n e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_{ij}|n\rangle +$$

$$+\beta^2\frac{\partial E_{el}}{\partial\xi_i}\sum_n e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_j|n\rangle + \beta^2\frac{\partial E_{el}}{\partial\xi_j}\sum_n e^{-\beta E_n^0}\langle n|\mathcal{H}_i|n\rangle - \beta^2\sum_{m\neq n}$$

$$g_{nm}\Big[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle + \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle\Big]$$

Como $F = -kT\ln Z \Rightarrow \dfrac{\partial^2 F}{\partial\xi_i\partial\xi_j} = \dfrac{kT}{Z_0^2}\dfrac{\partial Z}{\partial\xi_i}\dfrac{\partial Z}{\partial\xi_j} - \dfrac{kT}{Z_0}\dfrac{\partial^2 Z}{\partial\xi_i\partial\xi_j} \Rightarrow$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\xi_i\partial\xi_j} = C_{ij} + \beta\langle\mathcal{H}_i\rangle\langle\mathcal{H}_j\rangle + \langle\mathcal{H}_{ij}\rangle + \beta\sum_{m\neq n} g_{nm}\Big[\langle n|\mathcal{H}_i|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_j|n\rangle +$$

$$+ \langle n|\mathcal{H}_j|m\rangle\langle m|\mathcal{H}_i|n\rangle\Big].$$

—— / . ——

Apêndice IV – O Programa de Computador

Este apêndice referente à listagem do programa de computador, que compoem o exemplar desta tese em papel , das páginas 211 à 244, não consta do conteúdo da tese digital por estar ilegível para ser disponibilizado.

REFERÊNCIAS

/1/ COQBLIN, B. - The Eletronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys - The Magnetic Heavy Rare-Earth Academic Press (1977).

/2/ DE GENNES, P.G. - J.Phys. Radium, 23, 510 (1962).

/3/ RUDERMAN, M.A., KITTEL C. - Phys Rev. 96, 99 (1954)

/4/ STEVENS, K.W.H. - Proc. Phys. Soc. A 65, 209 (1952)

/5/ ELLIOTT, R.J. , STEVENS, K.W.H. - Proc. Phys. Soc. (London) A 218 553 (1953).

/6/ ELLIOTT, R.J. - Phys. Rev. 124, 346 (1961).

/7/ COOPER B.R. - Magnetic Properties of Rare Earth Metals in Solid State Physics - vol. 21 - Academic Press (1968).

/8/ CALLEN, E., CALLEN, H.B. - Phys. Rev. 139, A 455 (1965).

/9/ CABLE, J.W., WOLLAN B.O., KOEHLER W.C., WILKINSON M.K. - Phys. Rev. 140 A , 1896 (1965).

/10/ HABENSCHUSS, M., STASSIS, C., SINHA S.K., DECKMAN, H.W., SPEDDING F.H. - Phys. Rev. B 10, 1020 (1974).

/11/ ATOJI, M. - Solid St. Commun 14, 1047 (1974).

/12/ JENSEN, J. - Jour Phys. F (Metal Physics) 6, 1145 (1976).

/13/ NICLOW, R.M., WAKABAYASHI, N., WILKINSON, M.K., REED, R.E. - Phys. Rev. Lett. 27, 334 (1971).

/14/ FERON, J.L. - Tese (1969) - Grenoble.

/15/ RHYNE, J.J., LEGVOLD, S. - Phys. Rev. 140, A 2143 (1965).

/16/ JILES,D.C., PALMER, S.B., J.Phys. F. (Metal Physics) 11, 45 (1981).

/17/ FERNANDEZ LEON, J.A. - Tese de Mestrado - UNICAMP. (1977)

/18/ TREDER, R., TACHIKI, M., LEVY, M., J.Mag. Magn. Mat. 12, 167, (1979).

/19/ TAKOVENKO, V.L., BRIL' V.E., DRUZHININ, V.V., LEVITTIN, R.Z., MEL'NIKOV, V.M., OSIPOVA, R.B. - Sov. Phys. (JETP) 51, 1, 77 (1980).

/20/ TORIKACVILLI, M.S. - Tese de Doutorado - IFGW - UNICAMP.(1978)

/21/ KALE, B.M. - Tese de Doutorado - IFGW - UNICAMP. (1977)

/22/ ARELLANO, M. - Tese de Doutorado - IFGW - UNICAMP. (1979)

/23/ WHITEHEAD, D.G., PALMER, S.B. - IEEE Trans.Instrum. and Meas. - IM-28, 3, 220, (1979).

/24/ RHYNE, J.J., FONER, S., MC. NIFF, B.J., DOCLO, R.J. - Appl. Phys 39, 892 (1968).

/25/ FLIPPEN, R.B., J. Appl. Phys. 35, 1047 (1964).

/26/ RHYNE, J.J., LEGOVOLD, S. - Phys. Rev. 140, A 2143 (1965).

/27/ TRUELL , R., ELBAUM, C., CHICK, B.B., - In Ultrasonics Methods in Solid State Physics. - Cap. 3, Academic Press (1969).

/28/ TACHIKI, M., MAEKAWA, S., - Prog. Theor Phys. 51, 1, (1974).

/29/ THURSTON, R.N. - Wave Propagation in Fluids and Normal Solids- Cap. 1 de Physical Acoustics - Principles and Methods, ed W.P. MASON, Vol.1 - Part A, Academic Press (1964).

/30/ SOMMERFELD, A., - Physik Z. 8, 841 (1907).

/31/ SOMMERFELD, A., - Ann. Physik 44, 177 (1914).

/32/ BRILLOUIN, L., Ann. Physik 44, 203 (1914).

/33/ BRILLOUIN, L., - Wave Propagation in Periodic Structures, Mc. Graw - Hill (1946).

/34/ BRILLOUIN, L., - Wave Propagation and Group Velocity,Academic Press (1960).

/35/ BAERWALD, H.G., - Ann Physik 7, 731 (1930).

/36/ SHIREN, N.S., - Phys. Rev. 128, 5, 2103 (1962).

/37/ BOLEF, D.I., KLERK, J. - IEEE. Trans. Proféssional Technical Group on Ultrasonics Engineering - UE - 10, 1, 19 (1963).

/38/ CABLE, J.W., WOLLAN, E.O., KOELLER, W.C., WILKINSON, M.K., J. Appl. Phys. 32, 495 (1961).

/39/ MILLHOUSE, A.H., KOELLER, W.C. - Proceedings of the Intern Coll on Rare-Earth Elements - Paris-Grenoble (1969).

/40/ ATOJI, M. - Acta Crystallogr. A 28, S 197 (1972).

/41/ COOPER, B.R., ELLIOT, R.J. - Phys. Rev. 127, 1, 57 (1962).

/42/ COOPER, B.R., - Phys. Rev. 169, 2, 281 (1968).

/43/ YOSIDA, K., MIWA, H. - J. Appl. Phys. 32, 85 (1961).

/44/ MIWA, H., YOSIDA, K., - Prog. Theoret Phys. (Kyoto) 26, 329 (1961).

/45/ KAPLAN, T.A. - Phys. Rev. 124, 329 (1961).

/46/ COOPER, B.R. - Phenomelogical Theory of Magnetic Ordering: Importance of interactions with the Crystal Lattice - In Magnetic Properties of Rare Earth Metals - ed R.J. Elliott, Plenum Press (London) (1972).

/47/ KITANO, Y., NAGANMIYA, T., - Progr. Theor. Phys. 31, 1, 1 (1964).

/48/ NAGAMIYA . T., Helical Spin Ordering - 1 - Theory of Helical Spin Configurations - In Solid State Physics, vol. 20, Academic Press (1967).

/49/ KELLER, G., LUFT, H., ELSCHNER, B., Phys. Lett. 49 A, 4, 273, (1974).

/50/ HOG, J., TOUBORG, P. - Phys. Rev. B., 11, 1, 520 (1975).

/51/ TOUBORG, P., HOG, J., COCK, G.J., ROELAND, L.W. Phys. Rev. B, 10, 7, 2952 (1975).

/52/ HOG, J., TOUBORG, P. - Phys. Rev. B, 14, 3, 1209 (1976).

/53/ ROSEN, M., KALIR, D., KLIMKER, H. - Phys. Rev. B. 8, 4399 (1973).

/54/ LINDGARD, P.A., DANIELSEN, O. - J. Phys C 7, 1523 (1974).

/55/ BOZORTH, R.M., CLARK, A.E., VAN VLECK, J.H. - Int.J. Magn. 2, 19 (1972).

/56/ RHYNE, J.J., Foner, S., MC NIFF, E.J., DOCLO, R. - J. Appl. Phys. 39, 892, (1968).

/57/ BEVINGTON, P.R., - Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences - Cap. 11, pag. 204 - Mc Graw Hill (1969).

/58/ CARNAHAN, B., LUTH, H.A., WILKES, J.O. - Applied Numerical Methods , pgs. 430, Wiley (1969).

/59/ LANDAU, L., LIFCHITZ, B. - Physique Statistique § 32 cap.III, Editions Mir (1967).

/60/ JENSEN, J., J.Phys F. Metal Phys. 4, 1065 (1974).

/61/ KALE, B.M., TORIKACHIVILLI, M.S., KOO, K., DONOHO, P.L. -

The Second Order Magnetoelastic Interaction and Its Contributions to the Elastic Constant C_{66} in the heavy Rare Earth Metals - Trabalho não publicado.

/62/ JILES, D.C., PALMER, S.B., J.Appl. Phys. 52, 2, 1113 (1981).

/63/ JACOBSON, E.H., STEVENS, K.W.H., Phys. Rev. 129, 5, 2036 (1963).