



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Física Armando Dias Tavares

Dissertação de Mestrado

PPGF-M.01/08

Vinícius da Silva Ramos de Sousa

O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico nos compostos RAI_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Vinícius da Silva Ramos de Sousa

O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico nos compostos RAI_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro

Rio de Janeiro
2008

Vinicius da Silva Ramos de Sousa

O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico nos compostos RAl_2 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Nd}, \text{Tb}$)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em _____

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro (Orientador)
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

Prof. Dr. Mario de Souza Reis Junior
Universidade de Aveiro (PORTUGAL)

Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

Prof. Dr. Airton Caldas
Universidade Gama Filho (UGF)

Prof. Dr. Amós Troper
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

Rio de Janeiro
2008

Dedicatória

Aos meus avós
Francelino e Áurea.

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida.

À Clara.

À João Vinícius - meu filho, que a cada dia me faz amar mais a vida.

Aos meus pais - Manoel e Glória, que sempre me deram a liberdade de escolher e fazer o meu caminho.

Aos meus irmãos - Vanessa, Vitor e Vanúbia, amo vocês.

A todos os meus familiares.

À Pedro von Ranke - meu orientador, por sua boa vontade e pela confiança que deposita em mim.

À Adilson - eterno professor, a primeira pessoa a enxergar em mim a vocação de um futuro cientista, e quem vou sempre levar no meu coração.

À Carla - colega de grupo, espero que você sinta-se responsável em parte por este trabalho.

Aos colegas da pós-graduação em Física da Uerj, um abraço a todos.

À pós-graduação em Física da Uerj.

À Capes pelo financiamento.

The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.

William Lawrence Bragg

Resumo

Sousa, Vinícius da Silva Ramos de. *O efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos RAI_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd$ e Tb)*. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

O efeito magnetocalórico é a base da refrigeração magnética. O potencial magnetocalórico é caracterizado por duas quantidades termodinâmicas: a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), as quais são calculadas sob uma variação na intensidade do campo magnético aplicado ao sistema. Em sistemas magnéticos que apresentam uma anisotropia magnética é observada uma mudança no efeito magnetocalórico, isto porque este potencial torna-se fortemente dependente da direção de aplicação do campo magnético. A anisotropia em sistemas magnéticos pode levar a um efeito magnetocalórico inverso, assim como à definição de um efeito magnetocalórico anisotrópico, o qual por definição é calculado para um campo cuja intensidade é mantida constante e cuja orientação variamos de uma direção difícil de magnetização para a direção fácil de magnetização. O efeito magnetocalórico anisotrópico foi estudado para os compostos intermetálicos de terras raras do tipo RAI_2 considerando-se um modelo microscópico que leva em conta as interações de troca (na aproximação de campo médio), de Zeeman e a interação de campo elétrico cristalino, que é a responsável pela anisotropia nos compostos RAI_2 . O efeito magnetocalórico anisotrópico foi investigado para a série RAI_2 e comparado com o efeito magnetocalórico usual.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Refrigeração magnética. Efeito magnetocalórico anisotrópico. Intermetálicos de terras raras. Campo elétrico cristalino.

Abstract

The magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect. The magnetocaloric potential is characterized by the two thermodynamics quantities: the isothermal entropy change (ΔS_{iso}) and the adiabatic temperature change (ΔT_{ad}), which are calculated upon a change in the intensity of the applied magnetic field. In anisotropic magnetic systems it is observed a change in the magnetocaloric effect, since this potential becomes strongly dependent on the direction in which the external magnetic field is applied. The anisotropy in such magnetic systems can lead to an inverse magnetocaloric effect, as well as to the definition of an anisotropic magnetocaloric effect, that by definition is calculated upon a magnetic field which intensity is kept fixed and which orientation is changed from a hard direction of magnetization to the easy direction of magnetization. This anisotropic magnetocaloric effect was performed for the RAl_2 intermetallic compounds considering a microscopic model Hamiltonian that includes the Zeeman interaction, the exchange interaction (taken in the mean field approximation) and the crystalline electrical field, that is responsible for the anisotropy in the RAl_2 compounds. The anisotropic magnetocaloric was fully investigated for the serie RAl_2 and compared with the usual magnetocaloric effect and several curves of (ΔS_{iso}) and (ΔT_{ad}) were obtained.

Keywords: Magnetocaloric effect. Magnetic cooling. Anisotropic magnetocaloric effect. Rare earth intermetallic compounds. Crystalline electrical field.

Lista de Figuras

1.1	$M/M_0 \times T/T_C$ calculada a partir da equação 1.47 para diversos valores de gJ	28
2.1	Distribuição octaédrica de 6 cargas	31
2.2	Distribuição cúbica de 8 cargas	31
2.3	Distribuição tetraédrica de 4 cargas	32
2.4	Localização das posições \vec{r} e \vec{R}_j em coordenadas esféricas.	34
3.1	O diagrama Entropia x Temperatura ilustra a existência do efeito magnetocalórico.	44
3.2	Curva de $-\Delta S_{iso} \times T$ para o $ErAl_2$, note que o máximo valor da variação da entropia ocorre na temperatura crítica, que neste caso é de $14K$	46
3.3	Curva característica de $\Delta T_{ad} \times T$ para o $DyAl_2$. O máximo ocorre próximo à temperatura crítica, neste caso $62K$	48
4.1	O diagrama S x T ilustra o EMC anisotrópico. As curvas representam a entropia total para o campo magnético H_0 aplicado em duas direções diferentes: direção fácil e direção difícil de magnetização.	50
4.2	Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético \vec{H} , da magnetização \vec{M} e de sua componente ao longo do campo \vec{M}_H . Na figura estão indicados os ângulos α , β e γ formados entre a direção em que \vec{H} é aplicado e os eixos cartesianos x , y e z , e os ângulos α_e , β_e e γ_e formados entre \vec{M} , quando apontando na direção fácil (aqui considerada arbitrária), e os eixos cartesianos.	51
5.1	Cubo elementar dos compostos intermetálicos RAl_2 . As esferas vermelhas representam os íons de terras raras e as azuis os de alumínio.	53
5.2	Curvas de $M_H/\mu_B \times H$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado nas direções $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ à temperatura de 4.2 K. Os círculos e losangos representam os dados experimentais [21].	55

5.3	O módulo da magnetização, M , e sua componente, M_H , ao longo do campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ em função da intensidade do campo magnético aplicado, calculado em $T = 30 K$. A figura inserida mostra a mudança no comportamento da magnetização devido ao processo de reorientação de spin para $H_C = 1.58 T$	56
5.4	Isotermas $M_H/\mu_B \times H$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. O campo crítico diminui à medida que aumentamos a temperatura do sistema.	57
5.5	Componente da magnetização ao longo do campo em função da Temperatura calculada para diversos valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	57
5.6	Magnetização, M , e sua componente ao longo campo, M_H , versus Temperatura para o $DyAl_2$, calculada com um campo magnético de $2 T$ na direção $\langle 100 \rangle$. A figura inserida mostra o comportamento de M ao redor da temperatura de reorientação	58
5.7	Curvas de $M_H/\mu_B \times T$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	59
5.8	Curvas de $M_H/\mu_B \times T$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	59
5.9	$S \times T$ calculada a campo nulo (curva pontilhada) e para um campo de $2 T$ aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ (curva cheia). A descontinuidade que ocorre na curva com campo magnético é devida à reorientação de spin. A figura inserida mostra curvas de M versus T para $H = 0$ (curva pontilhada) e $H = 2 T$ (curva cheia).	60
5.10	$M \times T$ calculada a campo nulo (curva pontilhada) e para um campo de $2 T$ aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. A descontinuidade que ocorre na magnetização, indicada pelas setas verticais, também pode ser observada nas curvas de entropia (veja a figura inserida).	61
5.11	$-\Delta S_{iso} \times T$ calculada para uma variação de campo magnético de 0 a $2 T$ nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$	62
5.12	$\Delta T_{ad} \times T$ calculado para uma variação de campo magnético de 0 a $2 T$ nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Os parâmetros $\bar{\gamma}$ e Θ_D foram obtidos da referência [37].	62
5.13	As curvas de $\Delta S_{iso} \times T$ calculadas para diversos valores de campo magnético na direção $\langle 111 \rangle$ mostra como a intensidade deste acentua o efeito anômalo no potencial magnetocalórico.	63
5.14	$-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ calculado em função da temperatura para um campo magnético de $2 T$ variando-se a direção de aplicação do campo magnético das direções difíceis $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, para a direção fácil $\langle 001 \rangle$	63

5.15	$-\Delta T_{ad}^{\text{anisotrópico}}$ versus temperatura calculado sob um campo magnético de 2 T variando-se a direção de aplicação do campo magnético das direções difíceis $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, para a direção fácil $\langle 001 \rangle$	64
5.16	$-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ e $-\Delta S_{iso}$ calculados em função da temperatura para um campo magnético de 2 T e sob uma variação de campo de 0 a 2 T, respectivamente. Na curva cheia o campo é mantido fixo e varia-se a direção de aplicação da difícil $\langle 110 \rangle$ para a fácil $\langle 001 \rangle$, na curva pontilhada o campo é fixado na direção $\langle 110 \rangle$ e sua intensidade varia de 0 a 2 T.	65
5.17	$-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ em função da temperatura calculada para diversos valores de campo magnético variando-se a direção de aplicação da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$	65
5.18	A variação isotérmica da entropia calculada anisotropicamente sob um campo magnético de 3 T da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$, e calculada usualmente na direção fácil $\langle 001 \rangle$ para uma variação de campo de 0 a 3 T.	66
5.19	A variação adiabática da Temperatura calculada variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$, e calculada usualmente na direção fácil de magnetização sob uma variação de campo de 0 a 3 T.	66
5.20	Curvas de $M_H/\mu_B \times H$ para o $ErAl_2$ com o campo aplicado nas direções $\langle 111 \rangle$, curva cheia, $\langle 110 \rangle$, curva tracejada, e $\langle 100 \rangle$, curva pontilhada à temperatura de 4.2 K.	67
5.21	Curvas de M e $M_H \times H$ para o $ErAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ à temperatura de 4.2 K.	68
5.22	A componente da magnetização M_H em função de H para o $ErAl_2$ com o campo aplicado nas direção $\langle 100 \rangle$ calculada nas temperaturas de 4.2 K, 7.5 K e 10 K. As setas verticais indicam o campo crítico no qual ocorre a reorientação de spin.	69
5.23	Variação do ângulo Θ formado entre \vec{M} e o eixo z em função de H aplicado em $\langle 100 \rangle$, calculada nas temperaturas de 4.2 K e 7.5 K.	69
5.24	A componente da magnetização M_H versus Temperatura com o campo H aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	70
5.25	Dependência do ângulo polar Θ com a temperatura para o campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	70
5.26	ΔT_{ad} versus T para variações de campo de 0 a 2 T, de 0 a 4 T e de 0 a 6 T na direção $\langle 100 \rangle$. Um efeito anômalo acontece na curva de maior variação de campo. Os parâmetros $\bar{\gamma}$ e Θ_D foram obtidos da referência [37].	71
5.27	A magnetização M em função de T calculada a campo nulo e sob um campo de 6 T. Na figura inserida são mostradas as curvas de entropia equivalentes.	72
5.28	$-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ versus T calculado variando-se a direção de aplicação de um campo magnético de 3 T dos eixos cristalográficos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a direção fácil $\langle 111 \rangle$	72

5.29	$\Delta T_{ad}^{\text{anisotrópico}} \times T$ para um campo de 3 T cuja direção varia da $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$	73
5.30	A variação isotérmica da entropia calculada anisotropicamente, curva cheia, e calculada usualmente na direção fácil, curva pontilhada.	73
5.31	A componente M_H da magnetização versus H aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha cheia), $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada) à temperatura de 15 K	74
5.32	$M_H \times H$ calculada em $T = 25$ K nas direções $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$	75
5.33	A variação do ângulo polar Θ em função de H calculado na direção $\langle 111 \rangle$ para as temperaturas de 15 K e 25 K	75
5.34	A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ para o composto $HoAl_2$	76
5.35	O ângulo azimutal ϕ versus T calculado para um campo magnético de 0.1 T aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	77
5.36	A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, na qual observa-se um efeito anômalo, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $HoAl_2$	78
5.37	$-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ versus T calculada para um campo de 2 T cuja direção variamos da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$, e da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$. Um efeito anômalo ocorre neste último caso no intervalo de 25 a 45 K	78
5.38	Dependência com o campo da componente da magnetização ao longo do campo aplicado nas direções cristalográficas $\langle 001 \rangle$, direção fácil de magnetização, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, direções difíceis de magnetização, calculadas em $T = 4.2$ K	79
5.39	Isotermas de M_H calculadas com o campo na direção $\langle 110 \rangle$ para o composto $NdAl_2$	80
5.40	A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura com o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	80
5.41	A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura para diversos valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. A reorientação de spin ocorre num processo em primeira ordem.	81
5.42	Diagrama de fase $H - T$. Abaixo das curvas a magnetização está na direção fácil. Acima das curvas o processo de reorientação de spin é completo e a magnetização está ao longo das direções indicadas em (a) e (b). A linha ligando os pontos serve apenas como um guia.	81
5.43	A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $NdAl_2$. Um efeito magnetocalórico anômalo é previsto para ocorrer quando H está paralelo às direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$	82

5.44	$-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para um campo de $2 T$ variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para a direção fácil de magnetização $\langle 001 \rangle$. Um pequeno efeito anômalo pode ser visto em todas as curvas no intervalo de 10 a 20 K	83
5.45	A variação isotérmica da entropia calculada usualmente na direção fácil, linha cheia, e calculada anisotropicamente, linha tracejada-pontilhada. Apesar da temperatura de reorientação estar numa região próxima à temperatura crítica uma maior área pode ser observada sob a curva de $-\Delta S_{iso}$	83
5.46	A componente M_H da magnetização versus H aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha cheia), $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada) à temperatura de 20 K	84
5.47	A dependência de M_H com a temperatura para o $TbAl_2$ para alguns valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	85
5.48	A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 3 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $TbAl_2$. As setas indicam uma diminuição em $-\Delta S_{iso}$ que ocorre na temperatura de reorientação.	85
5.49	$-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para um campo de 3 T variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a direção fácil de magnetização $\langle 111 \rangle$	86
5.50	$-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para $H = 2$ e $4 T$ variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$ para o composto $TbAl_2$	87
5.51	$-\Delta S_{iso}^{anisotrópico} \times T$ calculada para os compostos RAl_2 estudados neste trabalho sob um campo magnético de $2 T$. Para cada composto foi feita a seguinte variação na direção do campo: $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $DyAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $ErAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$, $HoAl_2$; $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $NdAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $TbAl_2$	87

Lista de Tabelas

1.1	Algumas propriedades dos terras raras.	20
2.1	Lista dos parâmetros C_4 e D_6	33
2.2	Alguns dos mais comuns harmônicos tesserais escritos em coordenadas Cartesianas	35
2.3	Lista dos parâmetros D'_4 e D'_6	37
2.4	Lista dos parâmetros B_4 e B_6 para um sistema cúbico.	41
5.1	Parâmetros de campo elétrico cristalino e de campo molecular dos sistemas RAI_2 estudados neste trabalho.	54

Sumário

Introdução	16
1 Magnetismo de Sistemas com Terras Raras	19
1.1 Terras raras	19
1.2 Interação de Troca e de Zeeman	21
1.3 Grandezas Termodinâmicas	22
1.3.1 Média Sobre um Ensemble	22
1.3.2 Energia Média e Entropia	23
1.3.3 Magnetização	25
1.4 Modelo Simples de Ferromagnetismo	25
2 Campo Elétrico Cristalino	29
2.1 Cálculo do Potencial	30
2.1.1 Potencial em Coordenadas Cartesianas	30
2.1.2 Potencial em Função dos Harmônicos Esféricos	33
2.2 Cálculo dos Elementos de Matriz do Potencial de Perturbação	38
2.2.1 Integração Direta	38
2.2.2 O Método dos Operadores Equivalentes de Stevens	39
2.3 O Hamiltoniano de Perturbação Cúbico na Notação de Lea-Leask-Wolf	42
3 O Efeito Magnetocalórico	43
3.1 A Variação Isotérmica da Entropia	44
3.2 A Variação Adiabática da Temperatura	47
4 O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico	49
5 Aplicação aos Compostos RAl_2	52
5.1 Os Compostos RAl_2	52
5.2 Resultados	55
5.2.1 $DyAl_2$	55
5.2.2 $ErAl_2$	67
5.2.3 $HoAl_2$	74

5.2.4	NdAl ₂	79
5.2.5	TbAl ₂	84
6	Conclusões	88
	Referências Bibliográficas	90
A	O Hamiltoniano de Spin	94
B	A Projeção de \vec{S} em \vec{J}	96
C	A Aproximação de Campo Médio	98

Introdução

Um dos mais importantes ramos da Física da Matéria Condensada é o Magnetismo. Isso porque muito da tecnologia que temos hoje a nosso dispor se deve à compreensão de como o magnetismo se manifesta na matéria. Uma tecnologia que vem se desenvolvendo nos últimos anos e de grande impacto futuro é a dos refrigeradores magnéticos [1].

Desde a pré-história, o homem descobriu que os alimentos poderiam durar mais se resfriados. Desde o advento dos primeiros refrigeradores no século XX muitas substâncias foram usadas como material refrigerante, mas sempre com algum contraponto, como alta toxicidade ou inflamabilidade. Em 1928, o engenheiro norte-americano Thomas Migdley (1889-1944) desenvolveu os CFCs - compostos de cloro, flúor e carbono - não-tóxicos, não-inflamáveis, não-corrosivos e sem odor. Os CFCs foram usados sem restrição até 1974, quando o também norte-americano Sherwood Rowland e o mexicano Mario Molina descobriram que aqueles poderiam destruir a camada de ozônio, fato que foi confirmado pela British Antarctic Survey. Os CFCs caíram em desuso a partir da assinatura por parte de diversos países dos protocolos de Montreal, em 1987, e de Kyoto, em 1998, segundo os quais os países signatários se comprometiam a reduzir a emissão de gases poluentes da atmosfera, inclusive os CFCs. Com isso as fábricas de refrigeradores passaram a usar os HFCs - compostos de hidrogênio, flúor e carbono - que também são prejudiciais à camada de ozônio em alguma medida.

Uma hipótese óbvia seria o emprego de outros gases ou líquidos, menos poluentes, no entanto os compostos testados não apresentam a mesma eficiência de refrigeração e têm altos custos.

Uma alternativa que se mostra viável pode estar na refrigeração magnética que se baseia no efeito magnetocalórico, que é a capacidade dos materiais magnéticos de aquecerem quando submetidos a um campo magnético e de resfriarem quando este é retirado.

O efeito magnetocalórico (EMC) foi descoberto pelo físico alemão Emil Warburg [2] (1864-1931) quando ele percebeu que o ferro se aquecia ao aproximá-lo de um forte ímã. A história das aplicações do EMC começou na década de 1920. Foi nessa época que o químico holandês Peter Debye [3] (1884-1966) e o físico canadense William Giauque [4] (1895-1982) propuseram, independentemente, um processo conhecido por desmagnetização adiabática que permitiu chegar a temperaturas abaixo de 1 K. Assim nasceu a idéia dos ciclos termomagnéticos análogos aos ciclos termomecânicos presente nos refrigeradores

atuais. O salto do laboratório para as geladeiras domésticas enfrenta alguns desafios práticos, como o custo dos materiais eficientes [5] e os elevados campos magnéticos para se obter uma refrigeração satisfatória.

O primeiro protótipo de refrigerador magnético à temperatura ambiente foi apresentado por G. V. Brown [6] em 1976, no qual ele usou o material magnético gadolínio (*Gd*), obtendo uma redução da temperatura de 319 K para 272 K. Baseado no conceito de regeneradores magnéticos ativos (AMR, na sigla em inglês), Zimm [7], do American Astronautics Technology Center, desenvolveu um refrigerador magnético em 1996, o qual usava aproximadamente 3 kg de *Gd* como material de trabalho e gerava até 500-600 W de potência de resfriamento em um campo magnético de 5 T.

Muitos outros esforços têm sido feitos e nos últimos anos tivemos a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (EMC gigante) próximo à temperatura ambiente em alguns materiais magnéticos tais como $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [8], $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [9], $MnAs_{1-x}Sb_x$ [10, 11] e $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ [12, 13]. O EMC gigante (ou EMC não convencional) difere basicamente do EMC convencional devido ao processo de ordem-desordem, o qual ocorre em uma transição de fase magnética de primeira ordem nos materiais magnetocalóricos gigantes e em uma transição de fase de segunda ordem para os materiais magnetocalóricos convencionais. A transição de primeira ordem dos materiais magnetocalóricos gigantes está acoplada a uma transição de fase cristalográfica ou a uma grande mudança nos parâmetros de rede [14, 15, 16].

Mais recentemente, o assim chamado EMC colossal foi descoberto no *MnAs* [17] sob pressão hidrostática e no $Mn_{1-x}Fe_xAs$ [18] à pressão ambiente. O EMC colossal ocorre quando a variação isotérmica da entropia em um dado material é muito maior do que a entropia magnética máxima, i.e., $\Delta S > \Delta S_{mag}^{max} = R \ln(2J + 1)$, onde R é a constante dos gases e J é o momento angular total do íon magnético livre. A origem do EMC colossal foi investigada teoricamente considerando a entropia da rede como dependente da deformação na célula cristalina através da interação magnetoelástica [19, 20].

Um outro importante aspecto dos materiais magnetocalóricos é concernente ao efeito da anisotropia magnética a qual leva, por exemplo, a diferentes comportamentos da magnetização em função da temperatura e do campo magnético para diferentes escolhas da direção de aplicação do campo magnético em relação aos eixos cristalográficos.

Nos compostos intermetálicos de terras raras (TR) a anisotropia magnética está majoritariamente relacionada à interação de campo elétrico cristalino (CEC). Nesses compostos o CEC pode levar em muitos casos à redução no momento magnético orbital total, efeito este puramente quântico, e conhecido como efeito quenching de CEC.

Nesse trabalho fizemos um estudo teórico detalhado do efeito do CEC nos potenciais magnetocalóricos dos intermetálicos de terras raras do tipo RAl_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$), o qual nos leva inclusive à definição de um efeito magnetocalórico anisotrópico (EMC anisotrópico) [21]. Para isso usamos um Hamiltoniano modelo que inclui as in-

terações de Zeeman, de troca na aproximação de campo médio e de CEC numa simetria cúbica. A partir do Hamiltoniano, a equação de estado magnética foi obtida e resolvida considerando-se uma rotina numérica autoconsistente tridimensional, a qual é uma extensão da rotina autoconsistente bidimensional adotada por Bak [22]. As curvas que mostram a dependência com a temperatura e com o campo magnético da magnetização e da entropia foram obtidas. Ainda obtivemos diversas curvas dos potenciais magnetocalóricos em função da temperatura e do campo magnético aplicado em diversas direções. A partir das curvas dos potenciais magnetocalóricos obtidas, analisamos os diversos aspectos do EMC anisotrópico e em toda a análise o comparamos com o EMC usual.

Capítulo 1

Magnetismo de Sistemas com Terras Raras

Neste capítulo revisamos algumas propriedades dos íons de terras raras, mostrando sua configuração do estado fundamental e também um Hamiltoniano modelo considerando-se a interação de troca e a interação com um campo magnético externo. Por fim chegamos à bem conhecida equação de estado magnético de Brillouin.

1.1 Terras raras

Chamamos de terras raras o grupo de elementos químicos constituído pelo Lantânio (La , $Z = 57$), pelos Lantanídeos (elementos com número atômico Z entre 58 (Cério, Ce) e 71 (Lutécio, Lu)) e também os elementos químicos Escândio (Sc , $Z = 21$) e Ítrio (Y , $Z = 39$)[23]. Neste trabalho quando nos referirmos aos terras raras daqui para frente estaremos considerando apenas o La e os lantanídeos.

A expressão terras raras advém do fato de que esses elementos foram primeiramente descobertos em forma de seus óxidos (anteriormente denominados "Terras") e, por terem propriedades químicas muito semelhantes, principalmente os lantanídeos, o que dificulta sua separação, foram considerados raros. Mas ao contrário do que o nome possa sugerir os terras raras são mais abundantes do que muito outros elementos, como por exemplo a prata e o bismuto.

A configuração eletrônica dos lantanídeos, ou metais de transição interna, é usualmente escrita como

$$[Xe] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$$

Aqui o valor n varia de 1 a 14 à medida que caminhamos pela tabela periódica do Ce até o Lu . Note pela distribuição acima que a camada $4f$ por ser mais interna se encontra "blindada" pelas camadas $5d$ e $6s$ de maneira que seus elétrons não participam

das ligações químicas.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração				g	Estado Fundamental do íon R^{3+}
			Eletrônica Básica	L	S	J		
57	Lantânio	<i>La</i>	$4f^0$	0	0	0	-	1S
58	Cério	<i>Ce</i>	$4f^1$	3	1/2	5/2	6/7	$^2F_{5/2}$
59	Praseodímio	<i>Pr</i>	$4f^2$	5	1	4	4/5	3H_4
60	Neodímio	<i>Nd</i>	$4f^3$	6	3/2	9/2	8/11	$^4I_{9/2}$
61	Promécio	<i>Pm</i>	$4f^4$	6	2	4	3/5	5I_4
62	Samário	<i>Sm</i>	$4f^5$	5	5/2	5/2	2/7	$^6H_{5/2}$
63	Európio	<i>Eu</i>	$4f^6$	3	3	0	-	7F_0
64	Gadolíneo	<i>Gd</i>	$4f^7$	0	7/2	7/2	2	$^8S_{7/2}$
65	Térbio	<i>Tb</i>	$4f^8$	3	3	6	3/2	7F_6
66	Disprósio	<i>Dy</i>	$4f^9$	5	5/2	15/2	4/3	$^6H_{15/2}$
67	Hólmio	<i>Ho</i>	$4f^{10}$	6	2	8	5/4	5I_8
68	Érbio	<i>Er</i>	$4f^{11}$	6	3/2	15/2	6/5	$^4I_{15/2}$
69	Túlio	<i>Tm</i>	$4f^{12}$	5	1	6	7/6	3H_6
70	Itérbio	<i>Yb</i>	$4f^{13}$	3	1/2	7/2	8/7	$^2F_{7/2}$
71	Lutécio	<i>Lu</i>	$4f^{14}$	0	0	0	-	1S

Tabela 1.1: Algumas propriedades dos terras raras.

O estado fundamental do íon isolado é dado pelas regras de Hund descritas a seguir [24]:

1. **Primeira Regra:** o spin total S tem o valor máximo consistente com o princípio de exclusão de Pauli;
2. **Segunda Regra:** o momento angular orbital L tem seu valor máximo consistente com a Primeira Regra e com o princípio de Pauli;
3. **Terceira Regra:** o momento angular total J assume o valor
 - $J = |L - S|$, quando a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons
 - $J = |L + S|$ quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons

Como exemplo tomemos o íon Pm^{3+} que tem 4 elétrons na camada $4f$: da mecânica quântica sabemos que essa camada está relacionada com os números quânticos $n = 4$, $l = 3$, e às sete projeções do momento angular orbital ao longo da direção z , i.e, $l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Seguindo as regras de Hund teremos a seguinte distribuição dos elétrons nos orbitais

$$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & & \\ 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

portanto teremos $S = 2$, $L = 6$ e $J = 4$. O estado fundamental é escrito na forma $^{2S+1}X_J$, onde X é uma letra correspondente ao momento angular orbital, tal que

$$\begin{array}{rcccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ X & = & S & P & D & F & G & H & I \end{array}$$

assim o estado fundamental do Pm^{3+} é representado como 5I_4 .

A Tabela 1.1 mostra para cada elemento das terras raras sua configuração eletrônica básica e a representação do estado fundamental do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund.

1.2 Interação de Troca e de Zeeman

As interações entre os íons de terras raras são, de uma forma simples, descritas por um Hamiltoniano que inclui as interações de troca e de Zeeman.

A interação de troca é um efeito puramente quântico, i.e, sem analogia com a mecânica clássica, e é consequência da indistinguibilidade dos elétrons e do princípio de exclusão de Pauli. O Hamiltoniano de troca é escrito como

$$\mathcal{H}_{troca} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (1.1)$$

onde J_{ij} é o parâmetro de troca.

A interação de Zeeman nos diz simplesmente como o momento magnético de um átomo interage com um campo magnético externo \vec{B} aplicado e é dada pelo Hamiltoniano abaixo

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = - \sum_i \vec{B} \cdot \vec{\mu}_{J_i} \quad (1.2)$$

sendo

$$\vec{\mu}_{J_i} = g\mu_B \vec{J}_i \quad (1.3)$$

o momento de dipolo magnético do i -ésimo íon, g é o fator de Landé e μ_B o magnéton de Bohr.

O fator de Landé g tem a expressão geral [24]

$$g = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (1.4)$$

onde g_0 é o fator giromagnético do elétron dado por

$$g_0 = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) + \dots \right], \quad \underbrace{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}}_{\text{cte de estrutura fina}}$$

Na maioria dos experimentos em estado sólido podemos tomar g_0 como exatamente 2 e o fator de Landé, então, fica escrito na forma mais conhecida

$$g = 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (1.5)$$

O Hamiltoniano total que temos é

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_i \quad (1.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Devido à dificuldade de se trabalhar com este Hamiltoniano, que exige métodos numéricos para tratá-lo exatamente, fazemos uso da aproximação de campo médio e o mesmo pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = -g\mu_B\mu_0 \left(\vec{H} + \lambda \vec{M} \right) \cdot \vec{J} \quad (1.7)$$

onde $\lambda = \frac{2z\tilde{J}}{N\mu_0g^2\mu_B^2}$ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio, N é o número de íons magnético por unidade de volume, z é o número de primeiros vizinhos e \vec{M} é a magnetização.

1.3 Grandezas Termodinâmicas

Um estudo mais detalhado dos sistemas que tratamos é feito usando-se a mecânica estatística, e a partir dela chegamos às grandezas termodinâmicas que farão a conexão com os experimentos. Portanto aqui vamos definir as grandezas de nosso interesse.

1.3.1 Média Sobre um Ensemble

Sabemos da mecânica quântica que o comportamento de sistemas microscópicos é de natureza probabilística, dessa forma o resultado de uma observação é expresso em termos da probabilidade.

Seja $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_N\rangle\}$ um conjunto completo de autoestados de um dado sistema, que satisfazem as relações de ortonormalidade e completeza, i.e.,

$$\langle \phi_i | \phi_k \rangle = \delta_{ik} \quad (1.8)$$

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \mathbb{1} \quad (1.9)$$

Se w_i dá a probabilidade do sistema ser encontrado no estado $|\phi_i\rangle$, então as pro-

priedades estatísticas do sistema serão representadas pelo operador [25]

$$\rho = \sum_i w_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (1.10)$$

que é a chamada *matriz densidade*.

A probabilidade é normalizada tal que

$$\sum_i w_i = 1 \quad (1.11)$$

Seja agora $\{|n\rangle\}$ ($n = 1, 2, \dots$) um conjunto de funções ortonormais no espaço de Hilbert, então o elemento de matriz de ρ nessa base é escrito como

$$\langle n | \rho | m \rangle = \sum_i w_i \langle n | \phi_i \rangle \langle \phi_i | m \rangle \quad (1.12)$$

note agora que se calcularmos o traço de ρ nesta base encontramos

$$tr(\rho) = \sum_n \sum_i w_i \langle n | \phi_i \rangle \langle \phi_i | n \rangle = \sum_i \sum_n w_i \langle \phi_i | n \rangle \langle n | \phi_i \rangle = \sum_i w_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle \quad (1.13)$$

e usando 1.8 e 1.11 vemos que

$$tr(\rho) = 1 \quad (1.14)$$

A média sobre um ensemble de um dado operador A é definida como [25]

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \langle \phi_i | A | \phi_i \rangle \quad (1.15)$$

reescrevendo essa média em função de uma base mais geral, temos

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \sum_n \sum_m \langle \phi_i | m \rangle \langle m | A | n \rangle \langle n | \phi_i \rangle \quad (1.16)$$

de 1.12 vemos que

$$\langle A \rangle = \sum_n \sum_m \langle n | \rho | m \rangle \langle m | A | n \rangle \quad (1.17)$$

e por fim

$$\langle A \rangle = tr(\rho A) \quad (1.18)$$

1.3.2 Energia Média e Entropia

A matriz densidade de um ensemble canônico tem a forma [26]

$$\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \quad (1.19)$$

onde $\beta = \frac{1}{kT}$, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Z é a função partição canônica dada por

$$Z = \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k} \quad (1.20)$$

sendo ε_k ($k = 1, 2, \dots$) os autovalores de energia de \mathcal{H} .

Podemos representar a matriz densidade na base $\{|\varepsilon_k\rangle\}$ ($k = 1, 2, \dots$) das autofunções do Hamiltoniano \mathcal{H} de maneira que

$$\rho = \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle\varepsilon_i| \rho |\varepsilon_k\rangle \langle\varepsilon_k| = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_i} \sum_{\varepsilon_k} |\varepsilon_i\rangle \langle\varepsilon_i| e^{-\beta\mathcal{H}} |\varepsilon_k\rangle \langle\varepsilon_k| \quad (1.21)$$

note que

$$\mathcal{H}|\varepsilon_i\rangle = \varepsilon_i |\varepsilon_i\rangle \quad (1.22)$$

além disso o operador $e^{-\beta\mathcal{H}}$ pode ser escrito na forma

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\beta\mathcal{H})^n \quad (1.23)$$

então, usando 1.22 e 1.23 em 1.21 vemos que a matriz de densidade fica escrita como

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k} |\varepsilon_k\rangle \langle\varepsilon_k| \quad (1.24)$$

A energia média E é definida como sendo a média do operador Hamiltoniano, i.e., $E = \langle\mathcal{H}\rangle$. Podemos calcular E a partir das relações 1.18, 1.20 e 1.24 e temos como resultado geral que

$$E = \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \quad (1.25)$$

ou ainda

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (1.26)$$

A entropia de um sistema é dada em função da energia média E e da função partição Z como

$$S = k [\ln Z + \beta E] \quad (1.27)$$

Para um ensemble canônico podemos substituir as relações 1.20 e 1.25 na equação acima e encontramos a expressão geral para a entropia

$$S = k \ln \left(\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k} \right) + \frac{1}{T} \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \quad (1.28)$$

1.3.3 Magnetização

A magnetização \vec{M} é definida como sendo a média do momento de dipolo magnético por unidade de volume, i.e, $\vec{M} = \langle \vec{\mu}_J \rangle$. Dessa forma para uma distribuição canônica podemos escrever \vec{M} com a ajuda das equações 1.3, 1.18 e 1.24 como

$$\vec{M} = g\mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_k} \langle \varepsilon_k | \vec{J} | \varepsilon_k \rangle e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \quad (1.29)$$

Como a magnetização é uma grandeza vetorial é mais fácil trabalharmos com suas componentes cuja média é definida por uma relação análoga à anterior

$$M_i = g\mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_k} \langle \varepsilon_k | J_i | \varepsilon_k \rangle e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \quad (1.30)$$

Apesar de serem gerais, em alguns casos pode ser muito trabalhoso a obtenção de S e M pelas relações 1.28 e 1.30, por isso fazemos uso da energia livre de Helmholtz F e a partir de suas derivadas achamos as expressões para essas grandezas. A energia livre é dada por

$$F = -kT \ln Z \quad (1.31)$$

a entropia pode ser escrita como

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (1.32)$$

e a magnetização como

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (1.33)$$

1.4 Modelo Simples de Ferromagnetismo

Nesta seção vamos mostrar um resultado bem conhecido na literatura em que podemos usar todas as ferramentas descritas na seção anterior.

O Hamiltoniano modelo é dado por 1.7, e vamos assumir que o campo esteja orientado na direção do eixo z , dessa forma

$$\mathcal{H} = -g\mu_B\mu_0 H_{eff} \sum_{i=1}^N J_i^z \quad (1.34)$$

onde $H_{eff} = H + \lambda M$ é um campo magnético efetivo. É fácil ver que o Hamiltoniano acima comuta com o operador J^z , sendo assim as autofunções $\{|m\rangle\}$, $m = -J, -J + 1, \dots, J$

desse operador serão autofunções do Hamiltoniano, ou seja, para o i -ésimo íon

$$\mathcal{H}_i |m\rangle = -g\mu_B\mu_0 H_{eff} m |m\rangle \quad (1.35)$$

como esta é uma equação de autovalor, as autoenergias correspondentes serão

$$\varepsilon_m = -g\mu_B\mu_0 H_{eff} m \quad (1.36)$$

Tendo os autoestados de energia podemos construir a função partição

$$Z_i = \sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_B\mu_0 H_{eff} m} \quad (1.37)$$

fazendo a mudança de variáveis $x = \beta g\mu_B\mu_0 H_{eff}$ obtemos

$$Z_i = [e^x]^{-J} + [e^x]^{-J+1} + \dots + [e^x]^J \quad (1.38)$$

e

$$e^x Z_i = [e^x]^{-J+1} + \dots + [e^x]^J + [e^x]^{J+1} \quad (1.39)$$

subtraindo 1.39 de 1.38 encontramos

$$Z_i = \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \quad (1.40)$$

manipulando algebricamente a expressão acima chegamos ao resultado

$$Z_i = \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) x \right]}{\sinh \left[\frac{x}{2} \right]} \quad (1.41)$$

e fazendo outra mudança de variáveis $y = Jx = \beta g\mu_B\mu_0 H_{eff} J$ obtemos a função partição do i -ésimo íon

$$Z_i = \frac{\sinh \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) y \right]}{\sinh \left[\frac{1}{2J} y \right]} \quad (1.42)$$

A energia média do sistema pode ser obtida pela relação 1.26

$$E = -\frac{\partial \ln Z_i^N}{\partial \beta} = -N \underbrace{\frac{\partial \ln Z_i}{\partial y}}_{\substack{\text{função} \\ \text{de Brillouin}}} \frac{\partial y}{\partial \beta} \quad (1.43)$$

A derivada do logaritmo da função partição em relação a y é a chamada função de Brillouin $B_J(y)$ que tem a forma

$$B_J(y) = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) y \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{1}{2J} y \right] \quad (1.44)$$

a segunda derivada que aparece à direita de 1.43 tem como resultado $g\mu_B\mu_0 H_{eff}J$, portanto a energia média é

$$E = -Ng\mu_B\mu_0 H_{eff}JB_J(y) \quad (1.45)$$

Podemos obter a magnetização do sistema com o auxílio de 1.31 e 1.33, então

$$M = kT \frac{\partial \ln Z_i^N}{\partial H_{eff}} = NkT \underbrace{\frac{\partial \ln Z_i}{\partial y}}_{B_J(y)} \frac{\partial y}{\partial H_{eff}} \quad (1.46)$$

e podemos notar que a magnetização também fica escrita em termos da função de Brillouin conforme abaixo

$$M = Ng\mu_B JB_J(y) \quad (1.47)$$

A equação 1.47 é considerada a equação de estado magnético de Brillouin. Note que ao assumirmos a aproximação de campo médio temos como resultado que a magnetização passa a depender dela mesma, o que leva à impossibilidade de se resolver esta equação analiticamente, a menos que se estude casos assintóticos; entretanto, soluções numéricas dessa equação são facilmente obtidas com o auxílio de computação numérica. Devemos notar também que por meio de argumentos simples chegamos a uma equação de estado em que o ferromagnetismo pode ser bem compreendido e por meio da qual podemos, por exemplo, prever o comportamento do sistema próximo à temperatura crítica (T_C).

Na ausência de um campo magnético externo e no limite em que $T \rightarrow 0$ a função $B_J(y)$ assume o valor 1 e portanto, da relação 1.47, obtemos a magnetização de saturação

$$M_0 = M(H = 0, T = 0) = Ng\mu_B J \quad (1.48)$$

o que é uma característica do ferromagnetismo.

No limite de altas temperaturas, i.e., $\mu_B\mu_0 H_{eff} \ll kT$, $y \sim 0$ então podemos expandir a função de Brillouin em série de potências de maneira que

$$B_J(y) \approx \frac{J+1}{3J}y - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} y^3 + \dots \quad (1.49)$$

e considerando-se apenas o termo de primeira ordem em y da equação acima, a magnetização fica escrita como

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k} \frac{(H + \lambda M)}{T} \quad (1.50)$$

A susceptibilidade magnética é definida como [24]

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1.51)$$

então, tomando a derivada parcial de 1.50 com relação a H obtemos

$$\chi = \frac{C}{T} (1 + \lambda\chi) \quad (1.52)$$

ou ainda

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{Lei de Curie-Weiss}) \quad (1.53)$$

onde

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k} \quad (\text{constante de Curie}) \quad (1.54)$$

e[27]

$$T_C = \lambda C = \frac{2z\tilde{J}J(J+1)}{3k} \quad (\text{Temperatura de Curie}) \quad (1.55)$$

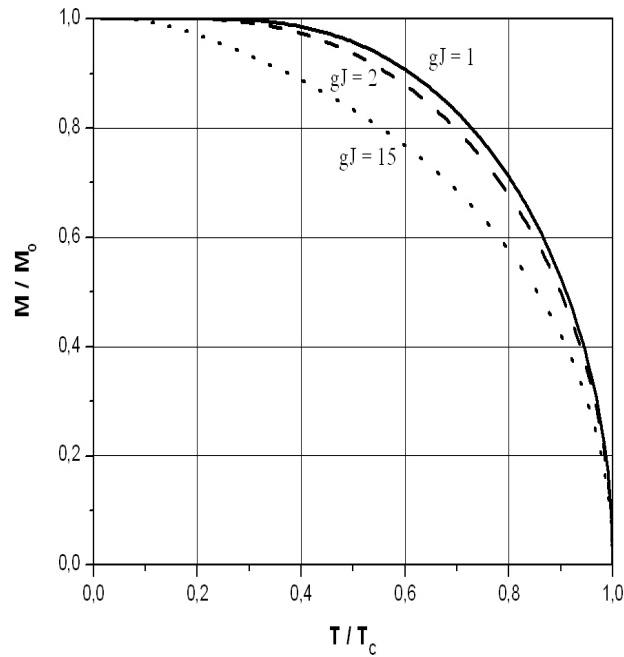


Figura 1.1: $M/M_0 \times T/T_C$ calculada a partir da equação 1.47 para diversos valores de gJ .

Capítulo 2

Campo Elétrico Cristalino

No capítulo anterior estudamos algumas propriedades dos íons de terras raras (TR) isolados. Agora vamos analisar o que ocorre quando colocamos o íon de terra rara "imerso" numa rede cristalina.

Duas aproximações são usualmente consideradas para descrever o comportamento dos TR em sólidos: o modelo de campo cristalino (ou campo elétrico cristalino, CEC) e a teoria do orbital molecular [28].

Fisicamente, a teoria do orbital molecular se mostra a mais atrativa mas é difícil lidar com os cálculos envolvidos. Em contraste, o modelo de CEC é baseado em conceitos muito simples e elegantes, e apesar de envolver parâmetros que não podem ser determinados teoricamente, até o momento, provê um poderoso esquema de parametrização para a descrição das propriedades espectroscópicas, magnéticas e outras dos terras raras em sólidos.

Para descrever as propriedades de um átomo de terra rara num sólido cristalino dentro do esquema do CEC assumimos que:

- o átomo está num estado definido de ionização, que pode ser deduzido de suas propriedades químicas e magnéticas;
- a interação do átomo com seus vizinhos pode ser expresso em termos de um potencial eletrostático clássico.

A mais simples aproximação do potencial eletrostático que assumimos é o chamado modelo de cargas pontuais [29]. Nessa aproximação os potenciais eletrostáticos dos vizinhos mais importantes são somados, sob o argumento de que a distribuição de cargas pode ser aproximada por cargas pontuais.

Se o efeito do CEC é tomado como uma perturbação na função de onda e nos níveis de energia apropriados do íon livre devemos simplesmente encontrar o Hamiltoniano que descreve essa perturbação assim como seus elementos de matriz.

Neste capítulo mostramos o cálculo do potencial eletrostático. Em seguida mostramos a forma do Hamiltoniano cúbico devido a essa perturbação usando o esquema dos operadores equivalentes de Steven. E por fim, apresentamos esse mesmo Hamiltoniano na notação de Lea-Leask-Wolf.

2.1 Cálculo do Potencial

O cálculo do potencial será apresentado de duas formas: usando coordenadas cartesianas, e depois usando-se os harmônicos esféricos e tesseractais. Em ambos os casos calculamos o potencial para as seguintes distribuições de carga que nos dão um campo elétrico cristalino cúbico:

- seis cargas formando um octaedro;
- oito cargas formando um cubo;
- quatro cargas formando um tetraedro.

O potencial que consideramos é simplesmente um potencial eletrostático. De uma forma geral, podemos escrevê-lo como

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.1)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo íon vizinho localizada na posição \vec{R}_j que irá gerar a perturbação na posição \vec{r} . Se considerarmos a existência de elétrons nesse ponto a energia potencial será dada por

$$W_{CEC} = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$

2.1.1 Potencial em Coordenadas Cartesianas

Para a distribuição de cargas octaédrica mostrada na Figura 2.1 o potencial eletrostático fica

$$V(x, y, z) = q \sum_{k=1}^3 \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ax_k)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ax_k)^{1/2}} \right] \quad (2.3)$$

onde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, e $k = 1, 2, 3$ representa os eixos x , y e z , respectivamente.

Podemos ainda fazer uma expansão de Taylor desse potencial de maneira que

$$V(x, y, z) = \sum_{n=0}^6 \sum_{k=1}^3 \frac{1}{n!} \left[x_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \right) \right]^n V(x, y, z) \quad (2.4)$$

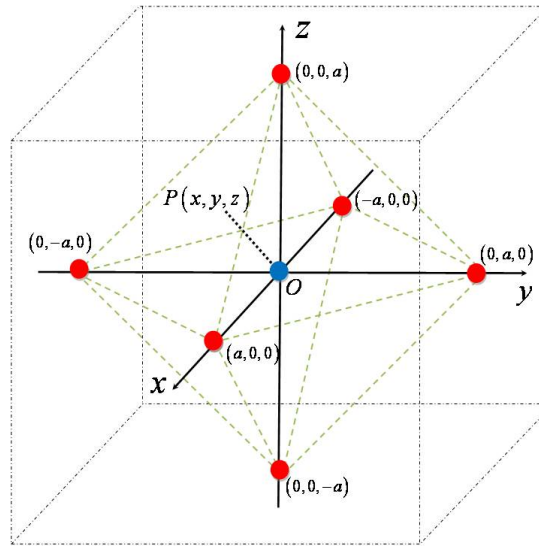


Figura 2.1: Distribuição octaédrica de 6 cargas

aqui a consideração da expansão até sexta ordem é devida às regras de seleção que serão discutidas posteriormente.

Da expansão acima resulta que

$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) = & \frac{6q}{a} + \left(\frac{35q}{4a^5}\right) \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4\right] + \left(-\frac{21q}{2a^7}\right) \\
 & \times \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6\right]
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

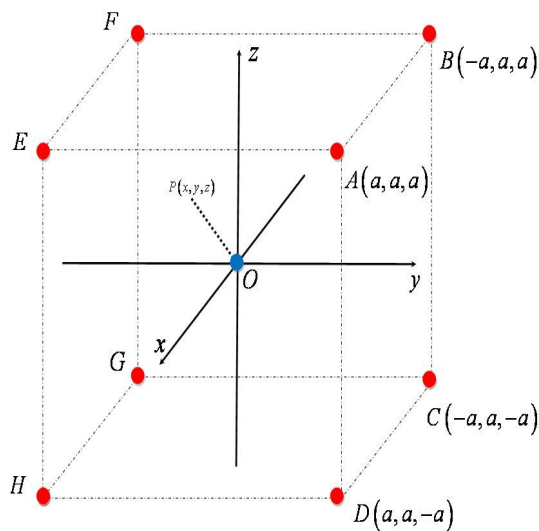


Figura 2.2: Distribuição cúbica de 8 cargas

Prosseguiremos com o cálculo para uma distribuição cúbica conforme a Figura 2.2, onde consideramos o íon de terra rara na origem do sistema. O ponto P localiza, por exemplo, um elétron da camada $4f$ de um íon de terra rara. O potencial devido à carga

localizada no ponto A de coordenadas $\vec{R}_A = (a, a, a)$ é dado por

$$V_A = \frac{q}{[(a-x)^2 + (a-y)^2 + (a-z)^2]^{1/2}} \quad (2.6)$$

levando-se em consideração agora as outras cargas da distribuição e depois de fazer a expansão em série de Taylor encontramos

$$V(x, y, z) = \frac{8q}{d} + \left(-\frac{70q}{9d^5}\right) [(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4] + \left(-\frac{224q}{9d^7}\right) \times [(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6] \quad (2.7)$$

onde $d = \sqrt{3}a$ é a distância da origem a qualquer das 8 cargas da distribuição.

Por fim, calculamos o potencial para uma distribuição tetraédrica de cargas pontuais. Escolhemos as cargas distribuídas como na Figura 2.3 e depois de proceder como nos dois casos anteriores encontramos que o potencial tem a forma

$$V(x, y, z) = \frac{4q}{d} + \left(-\frac{35q}{9d^5}\right) [(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4] + \left(-\frac{112q}{9d^7}\right) \times [(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6] \quad (2.8)$$

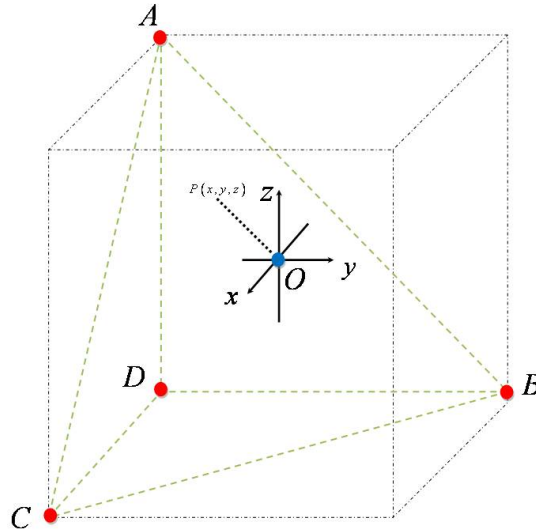


Figura 2.3: Distribuição tetraédrica de 4 cargas

Devemos notar de 2.5, 2.7 e 2.8 apresentam a mesma estrutura a menos de algumas constantes, portanto a energia potencial do campo elétrico cristalino cúbico pode ser

escrita em geral como

$$\begin{aligned}
 W_{CEC} = & C_4 \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] \\
 & + C_6 \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right]
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

onde os parâmetros C_4 e C_6 dependem da configuração de cargas considerada, conforme mostrado na Tabela abaixo.

	C_4	C_6
Distribuição Cúbica	$-\frac{70qq'}{9d^5}$	$-\frac{224qq'}{9d^7}$
Distribuição Octaédrica	$+\frac{35qq'}{4d^5}$	$-\frac{21qq'}{2d^7}$
Distribuição Tetraédrica	$-\frac{35qq'}{9d^5}$	$-\frac{112qq'}{9d^7}$

Tabela 2.1: Lista dos parâmetros C_4 e D_6

2.1.2 Potencial em Função dos Harmônicos Esféricos

Para facilitar os cálculos e tornar a forma de 2.9 mais atrativa para um tratamento quântico vamos reescrevê-la em função dos harmônicos esféricos. Para isso usamos o teorema da adição dos harmônicos esféricos [30], que expressa o ângulo ω formado entre os vetores \vec{r} e \vec{R}_j em termos dos ângulos polares (θ, ϕ) e (θ_j, ϕ_j) (ver Figura 2.4):

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta, \phi) \tag{2.10}$$

$P_n^0(\cos \omega)$ é o n -ésimo termo dos polinômios de Legendre, e Y_n^m são os harmônicos esféricos definidos como

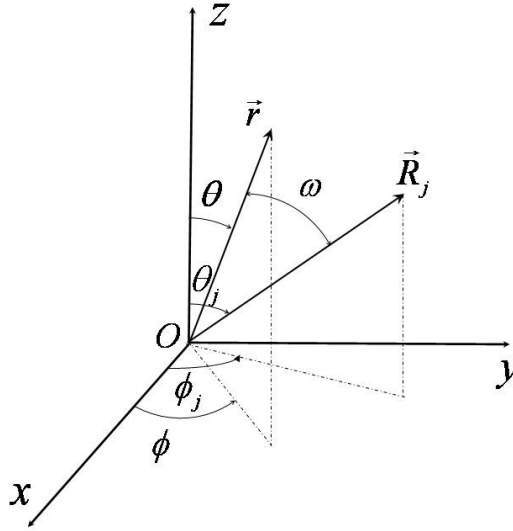
$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^m(\cos \theta) e^{im\phi} \tag{2.11}$$

Agora podemos reescrever 2.1 usando-se a seguinte expansão

$$\frac{1}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{R_j^{l+1}} P_l^0(\cos \omega), \quad R > r \tag{2.12}$$

e portanto teremos

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos \omega) \tag{2.13}$$


 Figura 2.4: Localização das posições \vec{r} e \vec{R}_j em coordenadas esféricas.

Para não termos que lidar com números imaginários nós definimos os chamados *harmônicos tesserais* [29] como

$$\left. \begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m] \\ Z_{nm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m] \end{aligned} \right\} \quad m > 0 \quad (2.14)$$

ou ainda,

$$\left. \begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \\ Z_{nm}^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos \theta) \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

Então do teorema da adição para harmônicos esféricos 2.10

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\vec{r}) Z_{n\alpha}(\vec{R}) \quad (2.16)$$

onde os Z 's são obtidos para os pontos \vec{r} e \vec{R} , e o somatório é em α , o que implica que para cada l existem termos Z_{n0} , Z_{nm}^c e Z_{nm}^s para todos os m . Substituindo 2.16 em 2.13, considerando que o potencial é gerado por k cargas

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.17)$$

onde

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (2.18)$$

Assim chegamos a uma forma muito mais conveniente de se escrever o potencial. Se os $Z_{n\alpha}$ são expressos em coordenadas Cartesianas, então temos uma relação direta entre eles e os operadores equivalentes de Stevens, os quais podem ser usados para obtermos os elementos de matriz do Hamiltoniano de campo elétrico cristalino. Note que toda a informação sobre a simetria do sistema, distribuição das cargas, está contida no fator $\gamma_{n\alpha}$.

$$\begin{aligned}
 Z_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
 Z_{20} &= \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(3z^2 - r^2) / r^2] \\
 Z_{22}^c &= \frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(x^2 - y^2) / r^2] \\
 Z_{40} &= \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) / r^4] \\
 Z_{42}^c &= \frac{3}{8} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) / r^4] \\
 Z_{43}^c &= \frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [z(x^3 - 3xy^2) / r^4] \\
 Z_{43}^s &= \frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [z(3x^2y - y^3) / r^4] \\
 Z_{44}^c &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) / r^4] \\
 Z_{44}^s &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [4(x^3y - y^3x) / r^4] \\
 Z_{60} &= \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) / r^6] \\
 Z_{62}^c &= \frac{1}{64} \left(\frac{2730}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2)(x^2 - y^2) / r^6] \\
 Z_{63}^c &= \frac{1}{32} \left(\frac{2730}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2) / r^6] \\
 Z_{64}^c &= \frac{21}{32} \left(\frac{13}{7\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(11z^6 - r^6)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) / r^6] \\
 Z_{63}^c &= \frac{231}{64} \left(\frac{26}{231\pi}\right)^{\frac{1}{2}} [(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) / r^6]
 \end{aligned}$$

Tabela 2.2: Alguns dos mais comuns harmônicos tesserais escritos em coordenadas Cartesianas

Podemos também expressar V em função dos harmônicos esféricos usando 2.10, então

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta, \phi) \quad (2.19)$$

onde

$$\gamma'_{nm} = \sum_j \frac{4\pi}{2n+1} \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j)$$

Vamos agora mostrar o uso da equação 2.17 para determinar o potencial devido a uma distribuição cúbica de cargas, agora em coordenadas esféricas. Para o nosso cálculo serão

necessários os seguintes harmônicos tesserais:

$$\begin{aligned}
 Z_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\
 Z_{40} &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \\
 Z_{60} &= \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \\
 Z_{44}^c &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^4 \theta \cos 4\phi \\
 Z_{64}^c &= \frac{21}{32} \left(\frac{13}{7\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos 4\phi
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Começamos considerando a distribuição octaédrica da Figura 2.1, cujos íons ocupam as posições $(a, 0, 0)$, $(a, \pi, 0)$, $(a, \pi/2, 0)$, $(a, \pi/2, \pi)$, $(a, \pi/2, \pi/2)$ e $(a, \pi/2, 3\pi/2)$. Somente as coordenadas angulares variam de um íon para o outro. Devemos considerar a contribuição de termos $Z_{n\alpha}$, para todo n e m , até $n = 6$.

Das definições de $Z_{l\alpha}$ (2.15), teremos que os únicos termos não-nulos dos coeficientes $\gamma_{l\alpha}$ serão γ_{00} , γ_{40} , γ_{60} , γ_{44}^c e γ_{64}^c . Isto é, temos apenas termos de 4ª e 6ª ordem, além de γ_{00} . Usando as equações 2.18 e 2.20, as contribuições desses termos são:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{00} &= \frac{12\sqrt{\pi}}{a} q \\
 \gamma_{40} &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} & \gamma_{60} &= \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \\
 \gamma_{44}^c &= \frac{(35\pi)^{\frac{1}{2}}}{3} \frac{q}{a^5} & \gamma_{64}^c &= -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7}
 \end{aligned}$$

Substituindo esses resultados em

$$V(r, \theta, \phi) = \gamma_{00} Z_{00} + r^4 \gamma_{40} Z_{40} + r^4 \gamma_{44}^c Z_{44}^c + r^6 \gamma_{60} Z_{60} + r^6 \gamma_{64}^c Z_{64}^c \tag{2.21}$$

usando 2.14 na expressão acima, e desprezando o termo Z_{00} , que apenas afeta o nível zero de energia, teremos

$$V(r, \theta, \phi) = D_4 \left[Y_4^0 + (5/14)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 + (7/2)^{\frac{1}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \tag{2.22}$$

onde

$$D_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} r^4 \quad \text{e} \quad D_6 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} r^6$$

Para a distribuição cúbica da Figura 2.2 cada íon está a uma mesma distância $d = \sqrt{3}a$ e somente as coordenadas angulares vão mudar. Então, as cargas ocupam os pontos $(d, \theta_1, \pi/4)$, $(d, \theta_1, 3\pi/4)$, $(d, \theta_1, 5\pi/4)$, $(d, \theta_1, 7\pi/4)$, $(d, (\pi - \theta_1), \pi/4)$, $(d, (\pi - \theta_1), 3\pi/4)$, $(d, (\pi - \theta_1), 5\pi/4)$ e $(d, (\pi - \theta_1), 7\pi/4)$, onde $\theta_1 = \arctan \sqrt{2}$

Aqui novamente temos apenas contribuição dos termos de coeficientes γ_{00} , γ_{40} , γ_{60} , γ_{44}^c

e γ_{64}^c , que serão dados por

$$\begin{aligned}\gamma_{00} &= \frac{16\sqrt{\pi}}{d}q \\ \gamma_{40} &= -\frac{56\sqrt{\pi}}{27}\frac{q}{d^5} & \gamma_{60} &= \frac{32}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{q}{d^7} \\ \gamma_{44}^c &= -\frac{8(35\pi)^{\frac{1}{2}}}{27}\frac{q}{d^5} & \gamma_{64}^c &= -\frac{32}{9}\left(\frac{7\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{q}{d^7}\end{aligned}$$

substituindo esses valores em 2.21, usando 2.14 e desprezando o termo Z_{00} encontramos

$$V(r, \theta, \phi) = D_4 \left[Y_4^0 + (5/14)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 + (7/2)^{\frac{1}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (2.23)$$

onde

$$D_4 = -\frac{56}{27}\sqrt{\pi}\frac{qr^4}{d^5} \quad \text{e} \quad D_6 = \frac{32}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qr^6}{d^7}$$

Se olharmos a Tabela 2.1 veremos que as constante C_4 e C_6 da distribuição tetraédrica a menos de um fator 1/2 são as mesmas que para uma distribuição cúbica. Portanto, é fácil ver que para a distribuição da Figura 2.3 o potencial será o mesmo de 2.22 e 2.23, e que as constantes D_4 e D_6 assumem os valores

$$D_4 = -\frac{28}{27}\sqrt{\pi}\frac{qr^4}{d^5} \quad \text{e} \quad D_6 = \frac{16}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qr^6}{d^7}$$

Resumindo, nós temos que a energia potencial W_{CEC} para uma carga q' em (r, θ, ϕ) devido às cargas q distribuídas como nas Figuras 2.1, 2.2 e 2.3 a uma distância $d(d > r)$ da origem será

$$\begin{aligned}W_{CEC} &= D'_4 \left\{ Y_4^0(\theta, \phi) + (5/14)^{\frac{1}{2}} [Y_4^4(\theta, \phi)Y_4^{-4}(\theta, \phi)] \right\} + \\ &+ D'_6 \left\{ Y_6^0(\theta, \phi) + (7/2)^{\frac{1}{2}} [Y_6^4(\theta, \phi) + Y_6^{-4}(\theta, \phi)] \right\}\end{aligned} \quad (2.24)$$

onde as constantes D'_4 e D'_6 são dadas na Tabela 2.3

	D'_4	D'_6
Distribuição Cúbica	$-\frac{56\sqrt{\pi}}{27}\frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{32}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{d^7}$
Distribuição Octaédrica	$\frac{7\sqrt{\pi}}{3}\frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{3}{2}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{d^7}$
Distribuição Tetraédrica	$-\frac{18\sqrt{\pi}}{27}\frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{16}{9}\left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{qq'r^6}{d^7}$

Tabela 2.3: Lista dos parâmetros D'_4 e D'_6

2.2 Cálculo dos Elementos de Matriz do Potencial de Perturbação

Vamos agora proceder aos cálculos dos elementos de matriz do Hamiltoniano entre os estados do íon livre. Tendo essa matriz podemos diagonalizá-la para encontrar os autovalores e autofunções do Hamiltoniano de Campo Elétrico Cristalino. Assumimos que o potencial devido aos íons que formam a rede é simplesmente um potencial eletrostático clássico cuja energia é dada por

$$W_{CEC} = \sum_j q_j V(x_j, y_j, z_j) \quad (2.25)$$

logo, podemos usar as regras de quantização de maneira $x \rightarrow x_{op}$, $y \rightarrow y_{op}$ e $z \rightarrow z_{op}$. Então, o Hamiltoniano de Campo Elétrico Cristalino será simplesmente

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_j V(x_j, y_j, z_j) \quad (2.26)$$

onde fizemos $q_j = -|e|$, e a soma é sobre os elétrons da camada $4f$.

Para calcular os elementos de matriz dispomos de dois métodos descritos a seguir.

2.2.1 Integração Direta

O Hamiltoniano total do sistema pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{CEC} \quad (2.27)$$

aqui \mathcal{H}_0 representa o Hamiltoniano do íon livre, não perturbado, cuja equação de autovalor é

$$\mathcal{H}_0 |\varphi_i\rangle = \varepsilon_0 |\varphi_i\rangle \quad (2.28)$$

Da teoria de perturbação estacionária, em primeira ordem os elementos de matriz de \mathcal{H}_{CEC} serão

$$\langle \varphi_i | \mathcal{H}_{CEC} | \varphi_i \rangle \quad (2.29)$$

em coordenadas esféricas, a menos de algumas constantes multiplicativas, estes termos podem ser expressos na forma integral

$$\int \varphi^*(r_i, \theta_i, \phi_i) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \phi_i) \varphi(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (2.30)$$

como $\varphi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, onde R_{nl} são os polinômios de Laguerre, os elementos

de matriz serão

$$\mathcal{H}_{CEC}^{ll'} = \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m'*}(\theta_i, \phi_i) Y_n^m(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_i, \phi_i) d\Omega \quad (2.31)$$

onde

$$\langle r_i^n \rangle = \int R_{nl}^*(r_i) r_i^n R_{nl}(r_i) dr_i$$

A partir da relação 2.18 podemos estabelecer as seguintes regras de seleção:

1. Todos os termos com $n > 2l$ serão nulos. Para elétrons $4f$ dos íons de terras raras $l = 3$ portanto $n_{max} = 6$, e o termo de maior ordem em \mathcal{H}_{CEC} é o de sexta ordem.
2. Os operadores Y_n^m terão elementos de matriz não-nulos quando $l + l' + n = n^0$ par. Isso implica que dentro de uma mesma configuração ($l = l'$) o Hamiltoniano não apresenta termos ímpares.
3. Os Operadores Y_n^m têm elementos de matriz nulos entre dois estados $\varphi_l^{m'}$ e $\varphi_l^{m''}$ a menos que $m = |m' - m''|$.

2.2.2 O Método dos Operadores Equivalentes de Stevens

O método dos operadores equivalentes desenvolvido por Stevens é o mais conveniente, dentro de suas limitações, para obter os elementos de matriz do Hamiltoniano de campo elétrico cristalino. As regras para determinar os operadores equivalentes do Hamiltoniano 2.26 são dadas por Stevens [31]. Se $f(x, y, z)$ é uma função Cartesiana de um certo grau, então para encontrar o operador equivalente de termos $\sum_i f(x_i, y_i, z_i)$, como ocorrem em \mathcal{H}_{CEC} , devemos substituir produtos de x , y e z por J_x , J_y e J_z , respectivamente, fazendo-se uma combinação de todos os possíveis produtos de J_x , J_y e J_z dividida pelo número de combinações possíveis para se respeitar as regras de não-comutação desses operadores. Abaixo temos alguns exemplos de operadores equivalentes

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$$

$$\sum_i (x_i^2 - y_i^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$$

$$\sum_i (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \sum_i \{ [(x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4] / 2 \}$$

$$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] = \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$$

onde $J_\pm = J_x \pm iJ_y$.

Nós temos portanto que os elementos de matriz, por exemplo, $\sum_i (3z_i^2 - r_i^2)$ calculados na base $|LSJJ_z\rangle$ são iguais aos $\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$ calculados entre a parte orbital das funções de onda, i.e.,

$$\langle LSJJ'_z | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | LSJJ_z \rangle \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle LSJJ'_z | [3J_z^2 - J(J+1)] | LSJJ_z \rangle$$

O fator multiplicativo α_J é uma constante numérica que depende de l (número quântico orbital dos elétrons $4f$), n' (número de elétrons da camada $4f$) e J (ou L ou S). Para termos de quarta e sexta ordem as constantes são representadas por β_J e γ_J , respectivamente.

Podemos ilustrar de uma maneira geral esse método a partir do Hamiltoniano dado por 2.26

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i)$$

Se o potencial eletrostático $V(x, y, z)$ é determinado no modelo de cargas pontuais, com os harmônicos tesserais escritos em função das coordenadas Cartesianas, temos

$$V(x, y, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(x, y, z)$$

Para fazermos uso dos operadores equivalentes definimos funções Cartesianas $f_{n\alpha}(x, y, z)$ que se relacionam com os harmônicos tesserais $Z_{n\alpha}(x, y, z)$ por

$$Z_{n\alpha} = (c^{te}) \frac{f_{n\alpha}}{r^n} \quad (2.32)$$

conforme pode ser notado da Tabela 2.2. As funções $f_{n\alpha}$ (ou simplesmente $f_{nm}^c(x, y, z)$) estão relacionadas com os operadores equivalentes O_n^m via

$$\sum_i f_{nm}(x_i, y_i, z_i) \equiv \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (2.33)$$

onde θ_n é o fator multiplicativo ($\theta_2 = \alpha_J$, $\theta_4 = \beta_J$, $\theta_6 = \gamma_J$).

Considerando o caso de um campo cristalino com os eixos escolhidos tal que $\gamma_{nm}^s = 0$ reescrevemos a energia potencial como

$$-|e|V(x, y, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_m A_n^m f_{nm}^c(x, y, z) \quad (2.34)$$

onde os coeficientes se relacionam por

$$A_n^m = (c^{te})(-|e|)\gamma_{nm}^c \quad (2.35)$$

Logo, o Hamiltoniano 2.26 fica

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m f_{nm}^c(x_i, y_i, z_i)$$

e usando 2.33 temos

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (2.36)$$

As quantidades $A_n^m \langle r^n \rangle$ são conhecidas como parâmetros de campo cristalino, e são em geral obtidas a partir do ajuste de dados experimentais.

Também é comum escrevermos 2.36 como

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m \quad (2.37)$$

onde $B_n^m = A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle$.

Para ilustrar o uso dos operadores equivalentes vamos determinar o Hamiltoniano de campo elétrico cristalino cúbico que tem sido explorado durante todo este capítulo e que é de nosso maior interesse.

Das relações 2.15 podemos reescrever 2.24 tal que

$$\mathcal{H}_{CEC} = D'_4 \left[Z_{40} + \frac{5}{7} Z_{44}^c \right] + D'_6 \left[Z_{60} + (7)^{\frac{1}{2}} Z_{64}^c \right]$$

fazendo $D'_4 \rightarrow D'_4/r^4$ e $D'_6 \rightarrow D'_6/r^6$ e usando 2.32 e 2.33 teremos

$$\mathcal{H}_{CEC} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D'_4 \beta_J \langle r^4 \rangle [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} D'_6 \gamma_J \langle r^6 \rangle [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.38)$$

ou

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4] \quad (2.39)$$

Os parâmetros de campo cristalino B_4 e B_6 são listados na Tabela 2.4 abaixo de acordo com as três distribuições de cargas que temos considerado até aqui para um sistema cúbico.

	B_4	B_6
Distribuição Cúbica	$+\frac{7}{18} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{9} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Distribuição Octaédrica	$-\frac{7}{16} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{3}{64} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$
Distribuição Tetraédrica	$+\frac{7}{36} \frac{ e q}{d^5} \beta_J \langle r^4 \rangle$	$-\frac{1}{18} \frac{ e q}{d^7} \gamma_J \langle r^6 \rangle$

Tabela 2.4: Lista dos parâmetros B_4 e B_6 para um sistema cúbico.

2.3 O Hamiltoniano de Perturbação Cúbico na Notação de Lea-Leask-Wolf

Nesta seção apresentaremos o Hamiltoniano de campo elétrico cristalino 2.39 na notação de Lea-Leask-Wolf [32], na qual definimos novos parâmetros relacionados com B_4 e B_6 em um procedimento muito simples.

Para cada valor de momento angular J temos uma matriz O_n^m (pelo método dos operadores equivalentes) de ordem $(2J + 1) \times (2J + 1)$. Essas matrizes possuem fatores comuns. Para termos de quarta e sexta ordem designamos estes fatores por F_4 e F_6 , respectivamente.

Podemos reescrever \mathcal{H}_{CEC} dado por 2.39 como

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6} \quad (2.40)$$

onde $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$ e $O_6 = O_6^0 - 21O_6^4$.

Para contemplar todos os possíveis valores da razão entre termos de quarta e sexta ordem em 2.40 fazemos

$$B_4 F_4 = W x \quad (2.41)$$

$$B_6 F_6 = W(1 - x) \quad (2.42)$$

onde $-1 < x < +1$. Reescrevendo 2.40 obtemos

$$\mathcal{H}_{CEC} = W \left[\frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1 - |x|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (2.43)$$

A expressão acima é o Hamiltoniano de campo elétrico cristalino cúbico na notação de Lea-Leask-Wolf, onde x dá o peso do termo de quarta ordem em relação ao peso $(1 - |x|)$ do termo de sexta ordem e W dá a escala de energia.

Capítulo 3

O Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é descrito como sendo a propriedade que materiais magnéticos têm de se aquecer quando submetidos a um campo magnético externo e se resfriar quando este campo magnético é afastado. Podemos caracterizar o EMC através de duas quantidades termodinâmicas: a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}).

Estes potenciais são obtidos através das relações que se seguem:

$$\Delta S_{iso} = S(T, H = 0) - S(T, H > 0) \quad (3.1)$$

$$\Delta T_{ad} = T(T, H > 0) - T(T, H = 0) \quad (3.2)$$

As curvas para ΔS_{iso} e ΔT_{ad} versus T podem ser obtidas a partir do diagrama Entropia \times Temperatura, mostrado esquematicamente na Figura 3.1 na qual foram plotadas duas curvas de entropia, na presença e na ausência de campo magnético externo.

Quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente (i.e, quando a entropia total do sistema permanece constante durante a variação de campo magnético) em um processo reversível, o efeito magnetocalórico (i.e, o aumento adiabático da temperatura, ΔT_{ad}) pode ser visto como a diferença isentrópica entre as correspondentes curvas de entropia como mostra a seta horizontal na Figura 3.1. O EMC pode ser expresso também através da variação isotérmica da entropia, ΔS_{iso} , quando o campo magnético é aplicado isotermicamente. Neste último caso isso equivale à diferença isotérmica entre as curvas de entropia como mostra a seta vertical na Figura 3.1.

Experimentalmente o EMC é geralmente calculado através de medidas de magnetização ou medidas de calor calor específico [33], e cada uma dessas formas de cálculo será discutida a seguir.

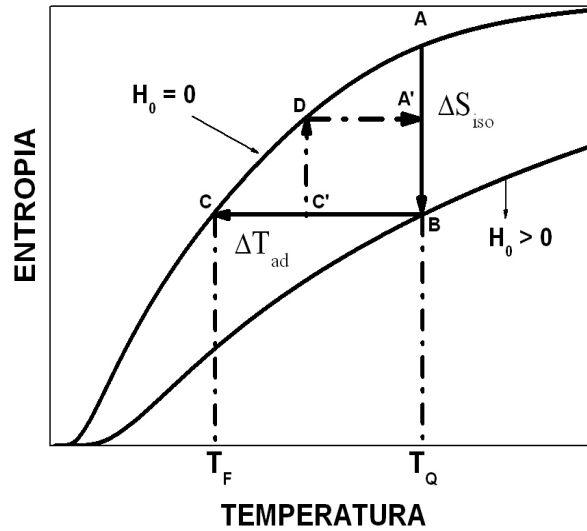


Figura 3.1: O diagrama Entropia x Temperatura ilustra a existência do efeito magnetocalórico.

3.1 A Variação Isotérmica da Entropia

Da primeira lei da termodinâmica sabemos que [35]

$$dE = dQ - dW \quad (3.3)$$

Usando-se agora a segunda lei da termodinâmica

$$dQ = TdS \quad (3.4)$$

podemos reescrever (3.3) de maneira que

$$dE = TdS - dW \quad (3.5)$$

Consideremos agora um sistema homogêneo cujos parâmetros externos relevantes sejam o volume V e um campo magnético externo H , de forma que o trabalho infinitesimal seja dado por [35]

$$dW = pdV + MdH \quad (3.6)$$

onde p é a pressão externa e M é a magnetização do sistema. Logo,

$$dE = TdS - pdV - MdH \quad (3.7)$$

Note que E depende dos parâmetros S , V e H . Se esses parâmetros são considerados independentes, temos um sistema descrito pela equação de estado $E = E(S, V, H)$.

Por definição, a energia livre de Helmholtz é escrita como

$$F = E - TS \quad (3.8)$$

Tomando-se a diferencial de (3.8) teremos [35]

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (3.9)$$

substituindo-se a equação (3.7) na expressão acima ficamos com

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (3.10)$$

então, $F = F(T, V, H)$. Em um processo reversível podemos tomar dF como uma diferencial exata e portanto

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V} dH \quad (3.11)$$

Comparando-se as equações (3.11) e (3.10) vemos que

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H} \quad (3.12)$$

e

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,V} \quad (3.13)$$

Como,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H} \quad (3.14)$$

encontramos facilmente a seguinte relação de Maxwell entre os pares (S, T) e (M, H)

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{V,H} \quad (3.15)$$

Considerando a entropia do sistema como dependente de sua temperatura e do campo magnético externo, ou seja, $S = S(T, H)$, e tomando-se sua diferencial total encontramos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (3.16)$$

Em um processo isotérmico podemos reescrever a expressão acima com o auxílio da equação 3.15 na forma

$$\frac{dS(T, H)}{dH} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (3.17)$$

Integrando-se esta equação teremos

$$\int_{S_0}^{S_1} dS = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.18)$$

como consideramos que o processo é reversível, isto implica que o resultado da integral à esquerda é simplesmente a diferença entre os limites de integração, ou seja, a variação isotérmica da entropia do sistema, assim

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.19)$$

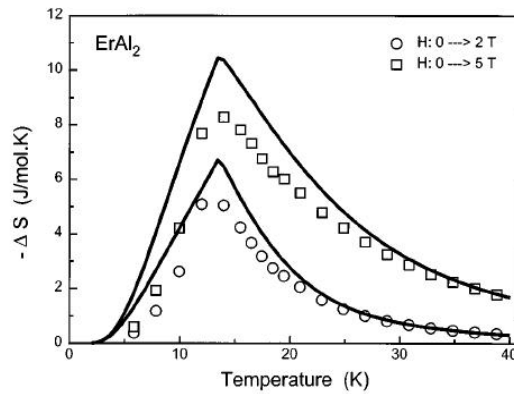


Figura 3.2: Curva de $-\Delta S_{iso} \times T$ para o $ErAl_2$, note que o máximo valor da variação da entropia ocorre na temperatura crítica, que neste caso é de $14K$.

Fonte: VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER, K. A.. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of $DyAl_2$, $ErAl_2$, and $DyNi_2$. **Physical Review B**, v. 58, n. 18, p.12110, 1998.

A equação (3.19) mostra que a variação da entropia magnética é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura a campo constante. Note que como a magnetização, em sistemas ferromagnéticos, decresce conforme a temperatura aumenta a derivada acima tem sinal negativo, portanto a variação da entropia é sempre negativa. Além disso, sabemos que o maior processo de ordem-desordem ocorre na temperatura crítica de transição de fase magnética (T_C), logo a derivada acima terá seu maior valor nessa temperatura. Sendo assim o máximo em ΔS_{iso} ocorre em T_C . A Figura 3.2 mostra uma curva característica de $-\Delta S_{iso} \times T$.

3.2 A Variação Adiabática da Temperatura

Consideremos agora a entropia de um sistema como dependente de sua temperatura, seu volume e de um campo magnético externo, i.e, $S = S(T, V, H)$, sua diferencial total será

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} dH \quad (3.20)$$

Multiplicando por T a equação acima e usando a segunda lei da termodinâmica em um processo a volume constante, teremos

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,H} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} dH \quad (3.21)$$

Em um processo adiabático, i.e, $dQ = 0$ encontramos a relação

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} dH = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,H} dT \quad (3.22)$$

e agora usando-se a definição de capacidade calorífica obtemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,V} dH = -\frac{C}{T} dT \quad (3.23)$$

Substituindo (3.23) na relação de Maxwell (3.15), vemos depois de alguma manipulação algébrica que

$$dT = -\frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.24)$$

integrando teremos

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.25)$$

Aqui a integral à esquerda corresponde simplesmente à variação adiabática da temperatura, logo

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.26)$$

Vemos de 3.26 que ΔT_{ad} é inversamente proporcional à capacidade calorífica e diretamente proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura. Note que pelo sinal negativo antes da integral ΔT_{ad} é uma grandeza positiva, em sistemas ferromagnéticos. A máxima variação adiabática da temperatura ocorre próximo da temperatura crítica. A Variação adiabática da temperatura, ao contrário de ΔS_{iso} , também pode ser obtida por meio de medidas diretas.

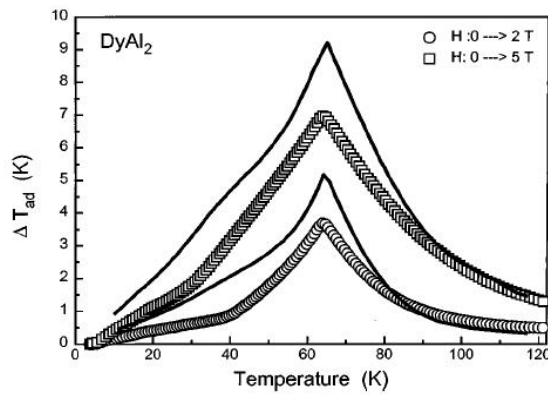


Figura 3.3: Curva característica de $\Delta T_{ad} \times T$ para o $DyAl_2$. O máximo ocorre próximo à temperatura crítica, neste caso $62K$.

Fonte: VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER, K. A.. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of $DyAl_2$, $ErAl_2$, and $DyNi_2$. **Physical Review B**, v. 58, n. 18, p.12110, 1998.

A Figura 3.3 mostra uma curva característica de ΔT_{ad} em função da temperatura para o composto $DyAl_2$, cuja temperatura crítica é $62K$, para duas variações de campo magnético externo.

Capítulo 4

O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico

Em sistemas que apresentam anisotropia magnética a resposta da magnetização ao campo magnético aplicado dependerá da direção em que este é orientado em relação aos eixos cristalográficos da amostra. Dessa forma, observamos uma direção na qual o sistema é facilmente magnetizado (direção fácil de magnetização) e outras nas quais é gasta uma maior energia para magnetizar o sistema (direções difíceis de magnetização). Sendo assim, temos que quando orientamos o campo magnético externo ao longo da direção fácil de magnetização a entropia total do sistema será menor do que quando orientamos o campo ao longo de uma direção difícil.

Se traçarmos um diagrama Entropia \times Temperatura com a consideração feita acima, uma curva com o campo na direção fácil e outra com o mesmo numa direção difícil, veremos que é possível definir um efeito magnetocalórico de maneira análoga à feita anteriormente (ver Capítulo 3), sendo que agora ao invés de variarmos a intensidade do campo magnético o que iremos mudar é a direção em que este é aplicado, a este chamamos de Efeito Magnetocalórico Anisotrópico (EMCA) [21].

A Figura 4.1 ilustra o EMC anisotrópico. Aqui ao variarmos adiabaticamente em um processo reversível a direção de aplicação do campo magnético, da direção difícil para a direção fácil de magnetização, o EMC anisotrópico pode ser visto como a diferença isentrópica entre as curvas de entropia (ΔT_{ad} anisotrópico), indicado pela seta horizontal na Figura 4.1. Ainda, quando variamos isotermicamente a direção de aplicação do campo (da direção difícil pra direção fácil de magnetização) o EMC anisotrópico pode ser visto como a diferença isotérmica da entropia (ΔS_{iso} anisotrópico), indicado pela seta vertical na Figura 4.1.

Para expressar matematicamente os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos devemos redefinir as relações 3.1 e 3.2, de maneira que a informação sobre a direção em que estamos aplicando o campo magnético seja contemplada. Dessa forma definimos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} anisotrópicos como [21]

$$\Delta S_{iso}[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = S(T, H, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - S(T, H, \alpha, \beta, \gamma) \quad (4.1)$$

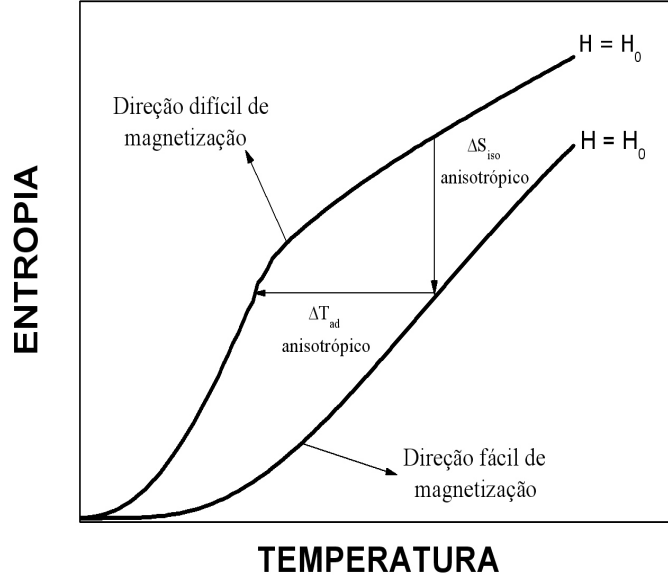


Figura 4.1: O diagrama $S \times T$ ilustra o EMC anisotrópico. As curvas representam a entropia total para o campo magnético H_0 aplicado em duas direções diferentes: direção fácil e direção difícil de magnetização.

$$\Delta T_{ad}[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = T(T, H, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - T(T, H, \alpha, \beta, \gamma) \quad (4.2)$$

onde o conjunto $[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e]$ representa os ângulos formados entre a direção fácil de magnetização e os eixos cartesianos x , y e z , respectivamente. O conjunto $[\alpha, \beta, \gamma]$ representa os ângulos formados entre a direção de aplicação do campo magnético e os eixos cartesianos, como mostrado na Figura 4.2.

A componente M_H da magnetização ao longo do campo é calculada a partir do produto escalar entre \vec{M} e \vec{H} tal que

$$M_H = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H} \quad (4.3)$$

em coordenadas cartesianas podemos escrever

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (4.4)$$

e

$$\vec{H} = H(\cos \alpha \hat{i} + \cos \beta \hat{j} + \cos \gamma \hat{k}) \quad (4.5)$$

e é fácil ver que M_H será dada por

$$M_H = M_x \cos \alpha + M_y \cos \beta + M_z \cos \gamma \quad (4.6)$$

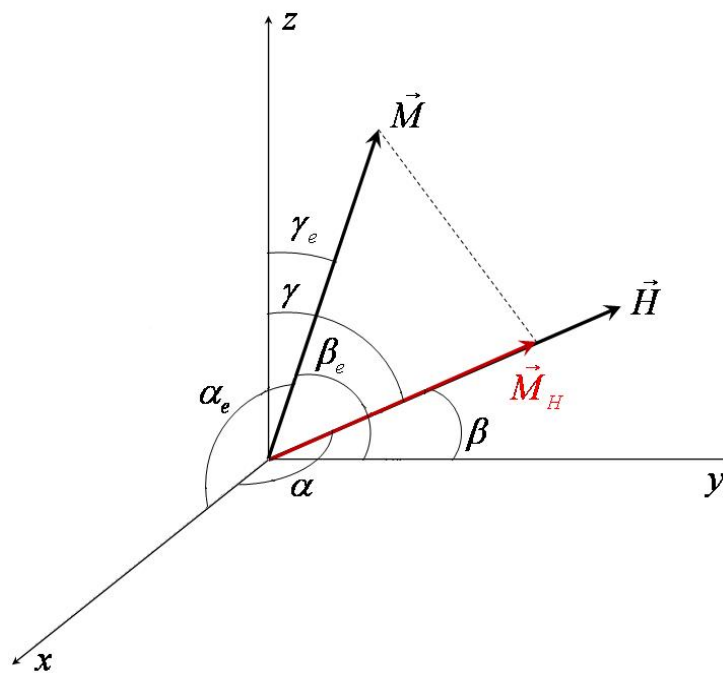


Figura 4.2: Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético \vec{H} , da magnetização \vec{M} e de sua componente ao longo do campo \vec{M}_H . Na figura estão indicados os ângulos α , β e γ formados entre a direção em que \vec{H} é aplicado e os eixos cartesianos x , y e z , e os ângulos α_e , β_e e γ_e formados entre \vec{M} , quando apontando na direção fácil (aqui considerada arbitrária), e os eixos cartesianos.

Capítulo 5

Aplicação aos Compostos RAI_2

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com a aplicação da teoria discutida nos capítulos precedentes aos compostos intermetálicos RAI_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd$ e Tb). Começaremos discutindo algumas das propriedades desses compostos, como estrutura cristalina e as interações consideradas em seu estudo. Em seguida os gráficos obtidos através de computação numérica serão apresentados.

5.1 Os Compostos RAI_2

Os compostos intermetálicos de terras raras RAI_2 se cristalizam na fase de Laves C15 do tipo $MgCu_2$, onde os íons de terras raras possuem sítios equivalentes de pontos de simetria cúbica, isto implica que são necessários dois parâmetros de campo elétrico cristalino para estudá-los. A Figura 5.1 mostra um cubo elementar dos compostos RAI_2 . A estrutura cristalina desses compostos pode ser vista como duas redes cúbicas de face centrada interpenetrantes, que é uma rede do tipo diamante.

Os compostos intermetálicos de terras raras estão sempre sendo estudados devido a sua importância em pesquisa básica, assim como para uma variedade de aplicações práticas[34].

O Hamiltoniano que usamos para descrever as interações destes compostos é a soma das contribuições de troca, na aproximação de campo médio, e de Zeeman (eq. 1.7) com a de campo elétrico cristalino na notação de Lea-Leask-Wolf (eq. 2.43), de maneira que o Hamiltoniano total que temos é dado por

$$\mathcal{H} = -g\mu_B\mu_0 \left(\vec{H} + \lambda\vec{M} \right) \cdot \vec{J} + W \left[\frac{x}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1 - |x|)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (5.1)$$

Conforme dissemos no Capítulo 4 o campo elétrico cristalino torna o sistema fortemente dependente da direção em que se aplica o campo magnético, portanto podemos usar as relações 4.4 e 4.5 e desenvolver o produto escalar que aparece no primeiro termo

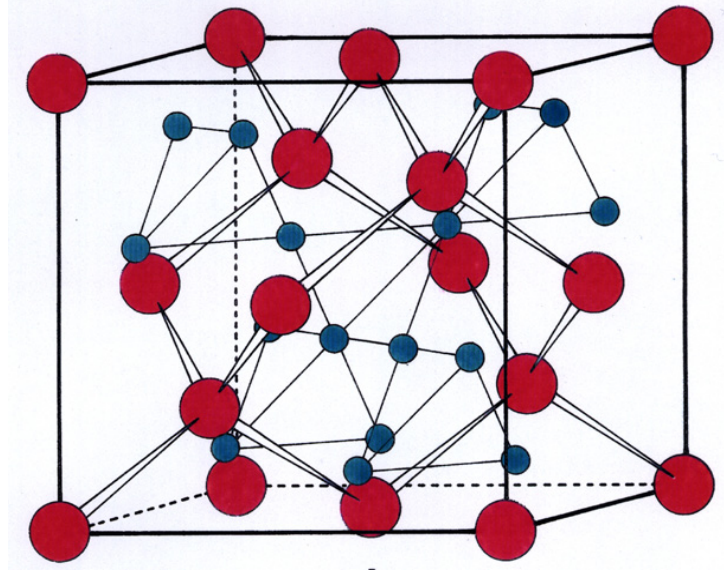


Figura 5.1: Cubo elementar dos compostos intermetálicos RAI_2 . As esferas vermelhas representam os íons de terras raras e as azuis os de alumínio.

à direita de 5.1, de maneira que obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -g\mu_B\mu_0 [(H \cos \alpha + \lambda M_x) J_x + (H \cos \beta + \lambda M_y) J_y + (H \cos \gamma + \lambda M_z) J_z] \\ & + W \left[\frac{x}{F_4}(O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-|x|)}{F_6}(O_6^0 - 21O_6^4) \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

A partir da diagonalização, e conseqüente obtenção dos autovalores (ε_k) e autoestados ($|\varepsilon_k\rangle$) de energia do Hamiltoniano 5.2 prosseguimos no cálculo das quantidades termodinâmicas de interesse como magnetização e entropia.

As componentes cartesianas da magnetização (M_i , $i = x, y$ e z) são obtidas através da expressão geral (eq. 1.30)

$$M_i = g\mu_B \frac{\sum_{\varepsilon_k} \langle \varepsilon_k | J_i | \varepsilon_k \rangle e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

Devemos observar da relação 5.2 que (ε_k) e ($|\varepsilon_k\rangle$) dependem, ambos, das três componentes da magnetização. Portanto, para obtermos as componentes da magnetização a partir da relação acima é necessário resolver um problema autoconsistente tridimensional.

O módulo da magnetização é obtido da definição usual do módulo de um vetor, i.e.,

$$M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2} \quad (5.3)$$

A entropia total S dos compostos RAI_2 pode ser considerada como a soma de três

contribuições principais e é dada por

$$S(H, T) = S_{mag}(H, T) + S_{rede}(T) + S_{el}(T) \quad (5.4)$$

onde S_{mag} é a contribuição magnética a qual é obtida a partir da relação geral (eq. 1.28)

$$S_{mag} = k \ln \left(\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k} \right) + \frac{1}{T} \frac{\sum_{\varepsilon_k} \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_{\varepsilon_k} e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

A dependência com a temperatura e com o campo magnético da entropia magnética acima não é trivial, uma vez que para um dado par (T, H) , $M_k = M_k(T, H, M_x, M_y, M_z)$ deve ser autoconsistentemente determinada para obter o conjunto próprio de autovalores ε_k de 5.2 que serão usados, então, no cálculo de S_{mag} .

A entropia da rede S_{rede} pode ser calculada usando a relação de Debye

$$S_{rede} = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (5.5)$$

onde R é a constante universal dos gases e Θ_D é a temperatura de Debye.

A entropia eletrônica S_{el} pode ser obtida da relação padrão

$$S_{el} = \bar{\gamma}T \quad (5.6)$$

onde $\bar{\gamma}$ é o coeficiente linear da capacidade calorífica.

Na Tabela 5.1 estão listados os parâmetros de CEC e de campo molecular, usados nos cálculos das propriedades magnetocalóricas realizados neste trabalho, dos sistemas RAl_2 estudados.

Composto	^a x	^a W (meV)	^b F_4	^b F_6	λ (T^2 /meV)	T_C (K)	^a Direção Fácil
$NdAl_2$	-0.370	+0.160	60	2520	427.3	65	<001>
$TbAl_2$	+0.900	+0.020	60	7560	81.6	100	<111>
$DyAl_2$	+0.300	-0.011	60	13860	43.85	62	<001>
$HoAl_2$	-0.340	+0.015	60	13860	22.46	31.5	
$ErAl_2$	-0.262	-0.025	60	13860	13.72	14	<111>

Tabela 5.1: Parâmetros de campo elétrico cristalino e de campo molecular dos sistemas RAl_2 estudados neste trabalho.

^a obtidos da referência [28].

^b obtidos da referência [32].

5.2 Resultados

5.2.1 $DyAl_2$

Para realizar os cálculos para o composto $DyAl_2$ consideramos os seguintes parâmetros de campo molecular e campo cristalino listados na Tabela 5.1: $\lambda = 43.85 T^2/meV$, $x = 0.3$, $W = -0.011 meV$. Os parâmetros adimensionais F_4 e F_6 assumem os valores $F_4 = 60$ e $F_6 = 13860$.

O $DyAl_2$ tem como direção fácil de magnetização o eixo cristalográfico $\langle 001 \rangle$, i.e., o eixo z positivo [28]. Isso pode ser observado na Figura 5.2 que mostra como se comporta a magnetização com o campo aplicado nas direções $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, podemos ver que para qualquer valor de campo aplicado a magnetização tem o maior valor quando o campo é orientado segundo a direção $\langle 001 \rangle$.

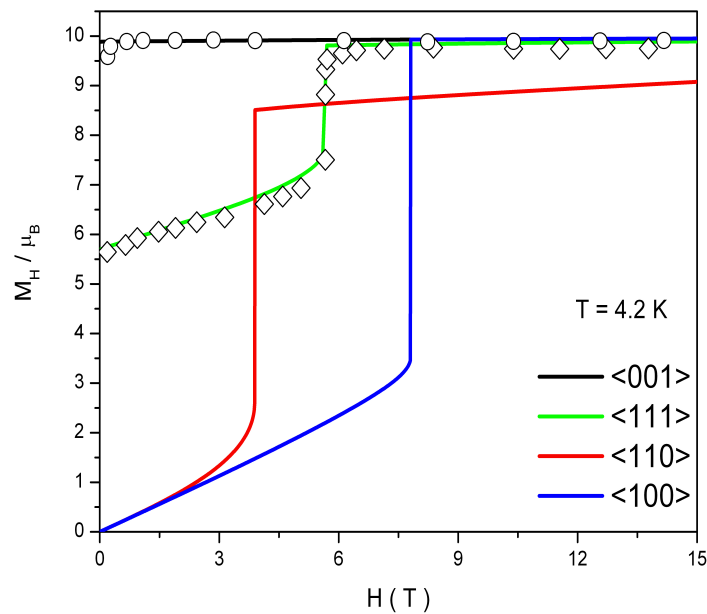


Figura 5.2: Curvas de $M_H / \mu_B \times H$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado nas direções $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ à temperatura de 4.2 K. Os círculos e losangos representam os dados experimentais [21].

De fato, o que estamos analisando na Figura 5.2 é o comportamento da componente da magnetização ao longo do campo aplicado, para isso assumimos que a magnetização total está inicialmente apontando na direção fácil e que o campo magnético exerce um torque que faz com que ela(a magnetização) gire até assumir a direção fixa em que o campo se encontra. Vemos, então, da Figura 5.2 que para o campo nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ a projeção da magnetização tem seu valor inicial nulo e à medida que se aumenta a intensidade do campo o seu valor também aumenta, o que implica que o vetor magnetização

está girando.

O processo de giro da magnetização é chamado *reorientação de spin*, e o mesmo pode ocorrer tanto acompanhado de uma transição de fase de reorientação de spin de primeira ordem, quanto de uma transição de segunda ordem, dependendo do material magnético e da direção cristalográfica em que se aplica o campo magnético.

O campo magnético no qual ocorre a reorientação de spin é chamado *campo crítico* (H_C), o mesmo pode ser melhor entendido como o campo exatamente no qual o módulo da magnetização (M) e sua componente ao longo do campo magnético aplicado (M_H) assumem o mesmo valor, que é o que caracteriza a reorientação de spin, veja Figura 5.3.

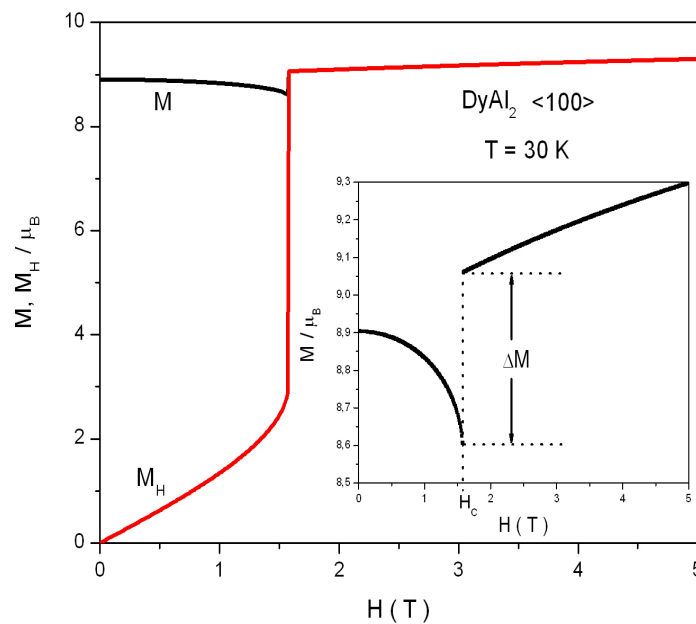


Figura 5.3: O módulo da magnetização, M , e sua componente, M_H , ao longo do campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ em função da intensidade do campo magnético aplicado, calculado em $T = 30 \text{ K}$. A figura inserida mostra a mudança no comportamento da magnetização devido ao processo de reorientação de spin para $H_C = 1.58 \text{ T}$.

A Figura 5.4 mostra como algumas curvas de M_H varia com a intensidade do campo magnético para o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ para diferentes temperaturas, a saber $T = 4.2, 10, 20, 30$ e 40 K . O efeito do aumento de temperatura é diminuir o campo crítico de reorientação, uma vez que a energia térmica age de maneira contrária à anisotrópica.

Na Figura 5.5 vemos como a componente M_H da magnetização ao longo do campo varia com a temperatura para alguns valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, podemos notar que a magnetização cresce continuamente à medida que a temperatura aumenta até um certo valor de temperatura, no qual ocorre uma descontinuidade, e depois o comportamento passa a ser o de um ferromagneto usual, i.e, a magnetização decresce conforme a temperatura aumenta. Essa mudança de comportamento também caracteriza

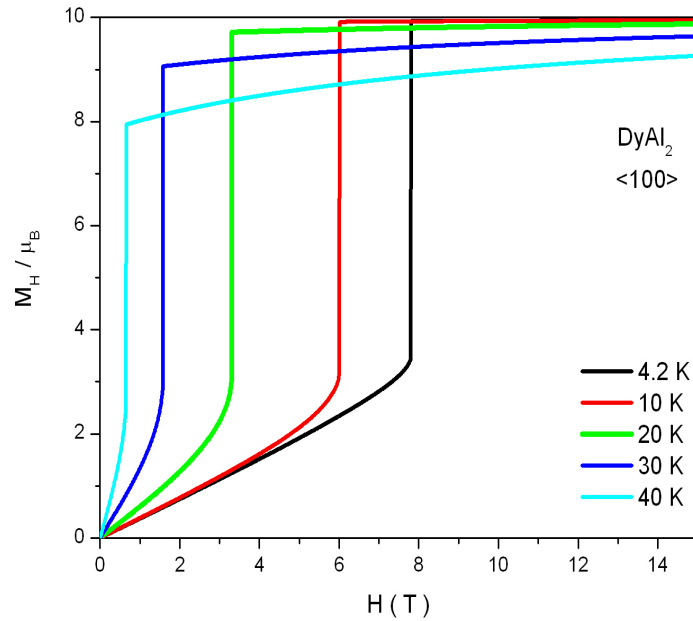


Figura 5.4: Isotermas $M_H/\mu_B \times H$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. O campo crítico diminui à medida que aumentamos a temperatura do sistema.

uma reorientação de spin, sendo que agora esta é devida à temperatura. A temperatura na qual ocorre essa transição é chamada *temperatura de reorientação de spin* (T_R).

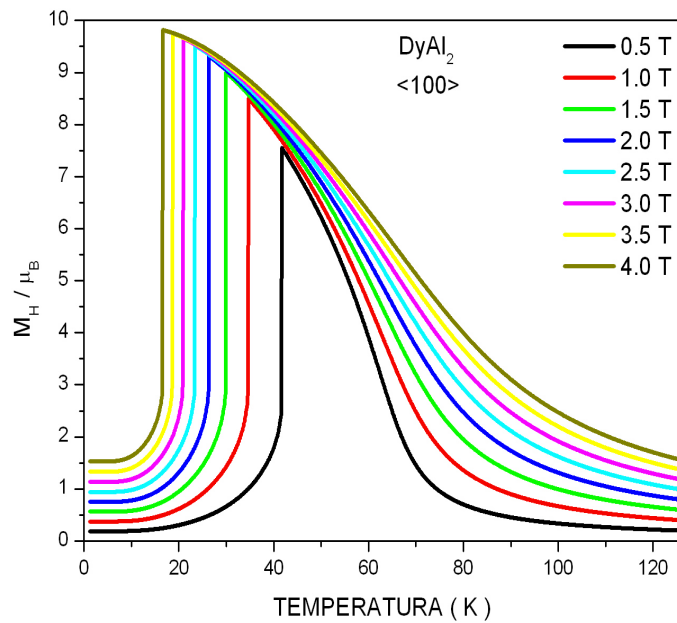


Figura 5.5: Componente da magnetização ao longo do campo em função da Temperatura calculada para diversos valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Ao aplicarmos o campo magnético em uma direção que não a fácil, este exerce um torque no momento magnético que pode ser insuficiente para girá-lo, sendo assim, o aumento da temperatura (energia térmica) favorece a "liberação" da orientação da magnetização (da direção fácil) devido à anisotropia do CEC, e portanto um processo de reorientação de spin ocorre, o qual é completado em T_R , como mostra a Figura 5.6 para um campo de 2 T aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. A seta na Figura inserida mostra que ocorre uma descontinuidade no módulo da magnetização durante a reorientação.

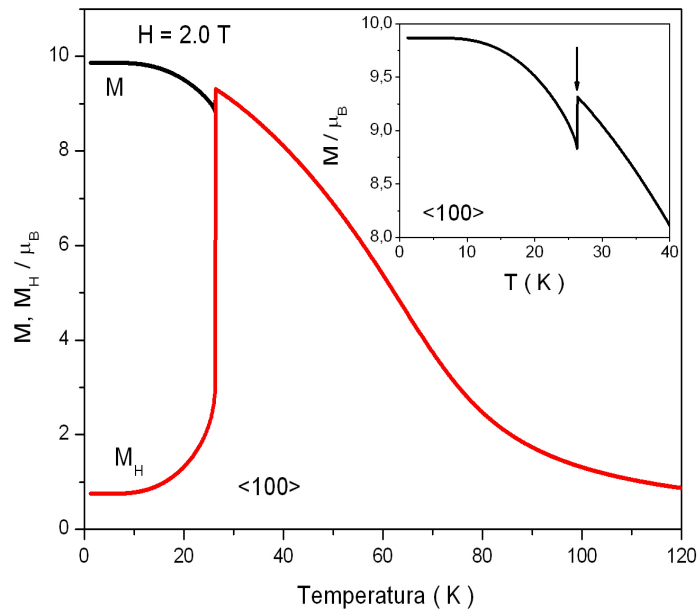


Figura 5.6: Magnetização, M , e sua componente ao longo do campo, M_H , versus Temperatura para o $DyAl_2$, calculada com um campo magnético de 2 T na direção $\langle 100 \rangle$. A figura inserida mostra o comportamento de M ao redor da temperatura de reorientação

Quando aplicamos o campo ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ observamos um resultado semelhante ao visto na Figura 5.5, sendo que agora partir de um determinado valor de campo magnético, $H = 3.9\text{ T}$, a transição passa a ser contínua, ou seja, a reorientação de spin ocorre num processo de segunda ordem, conforme a Figura 5.7.

Para o campo aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ o processo de reorientação também ocorre em primeira ordem, sendo que essa transição se torna mais marcante à medida que a intensidade do campo magnético aumenta, isso pode ser visto quando comparamos as curvas de M_H versus T calculadas em $H = 1.0\text{ T}$ e em $H = 4.0\text{ T}$ na Figura 5.8.

Agora vamos estudar como a reorientação de spin afeta os potenciais magnetocalóricos para o composto $DyAl_2$.

Começamos analisando um gráfico que mostra curvas de entropia calculadas a campo magnético nulo e com um campo magnético de 2 T aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Vemos na Figura 5.9 que quando aplicamos o campo magnético ocorre um aumento da entropia em

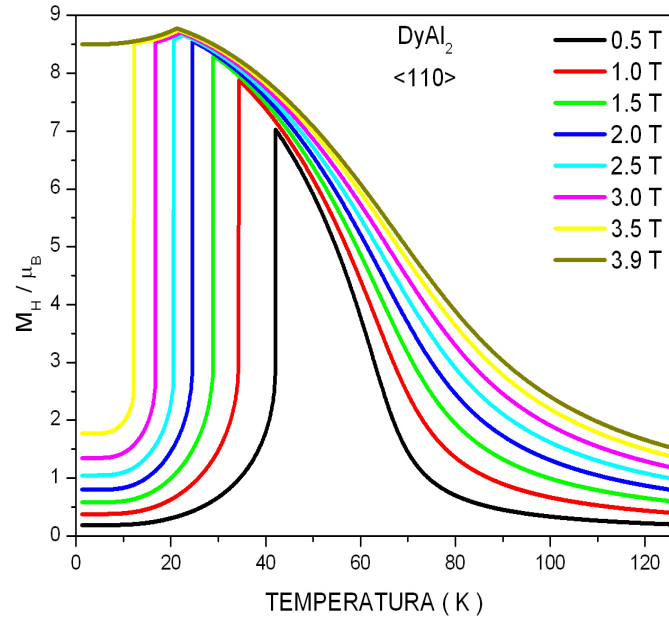


Figura 5.7: Curvas de $M_H/\mu_B \times T$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$.

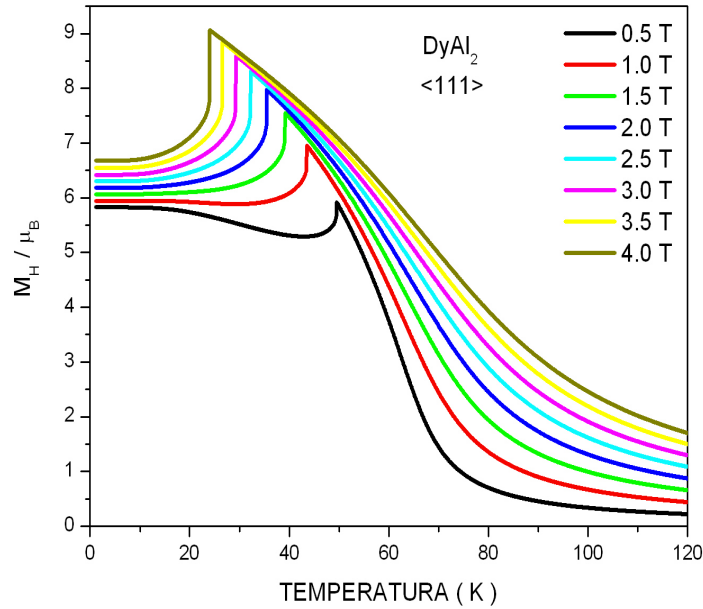


Figura 5.8: Curvas de $M_H/\mu_B \times T$ para o $DyAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

relação à curva calculada a campo nulo, isto é devido ao quenching de CEC que ocorre na magnetização. Conforme vemos na Figura inserida, até a temperatura de reorientação (26.35 K), o módulo da magnetização com campo magnético é menor do que quando o campo é nulo, o que implica que o campo aumenta a desordem a fim de que o momento

magnético seja reorientado. Acima da temperatura de reorientação o efeito do campo é justamente o contrário, ele diminui a desordem como esperado, e vemos que a entropia passa a ter o comportamento que esperamos para um ferromageto.

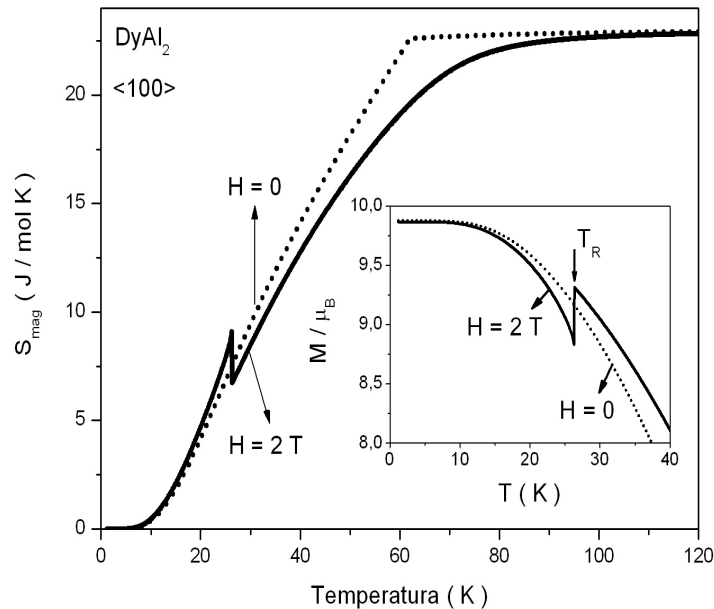


Figura 5.9: $S \times T$ calculada a campo nulo (curva pontilhada) e para um campo de 2 T aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ (curva cheia). A descontinuidade que ocorre na curva com campo magnético é devida à reorientação de spin. A figura inserida mostra curvas de M versus T para $H = 0$ (curva pontilhada) e $H = 2\text{ T}$ (curva cheia).

Aplicando o campo nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ vemos que a reorientação traz um comportamento diferente na magnetização. Veja na Figura 5.10 que após alcançar a temperatura de reorientação (27.57 K em $\langle 110 \rangle$ e 35.5 K em $\langle 111 \rangle$) a magnetização não aumenta o seu módulo, pelo contrário este diminui, e permanece com um valor absoluto menor do que quando o campo é nulo até que para uma determinada temperatura onde ocorre um cruzamento o inverso é observado, i.e, o valor de M sob o campo de 2 T passa a ser maior do que quando $H = 0$. Um efeito semelhante é observado na entropia, veja na figura inserida na Figura 5.10, sendo que ao invés de diminuir seu valor em T_R este aumenta. Perceba que a descontinuidade vista nas curvas de M também ocorre em S .

Quando calculamos a variação isotérmica da entropia, Figura 5.11, vemos que esse potencial muda de sinal quando passamos da região abaixo da temperatura de reorientação para a região imediatamente acima da mesma com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Entretanto, quando o campo é considerado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ o comportamento de ΔS_{iso} muda quando se alcança a temperatura de reorientação, no entanto seu sinal permanece inalterado até que a temperatura ($T \approx 40\text{ K}$) onde ocorre o cruzamento entre as curvas de $M \times T$ com campo aplicado e sem campo seja alcançada. Conforme

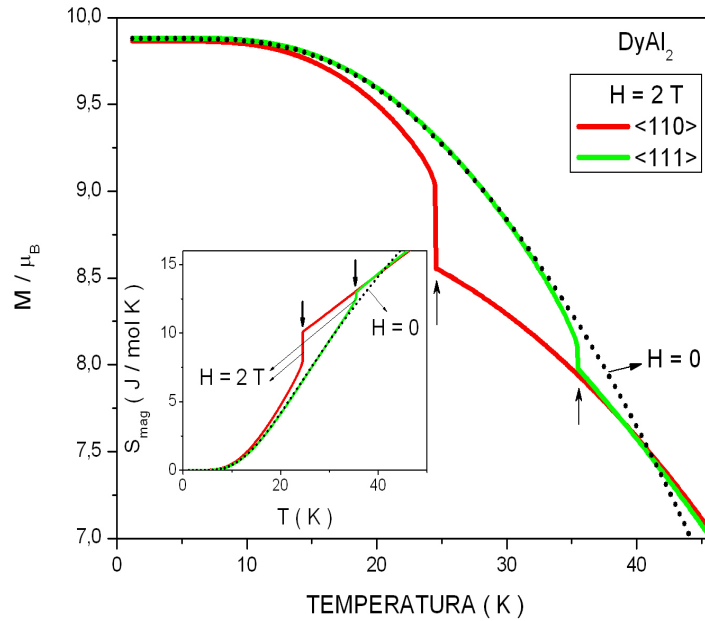


Figura 5.10: $M \times T$ calculada a campo nulo (curva pontilhada) e para um campo de $2 T$ aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. A descontinuidade que ocorre na magnetização, indicada pelas setas verticais, também pode ser observada nas curvas de entropia (veja a figura inserida).

poderíamos prever das Figura 5.9 e 5.10, também ocorre aqui uma descontinuidade em T_R . Note também que em cada curva vemos dois picos, o primeiro sendo devido à reorientação de spin, e segundo é devido à transição de fase ferromagnética-paramagnética, o qual segundo vimos no Capítulo 3, ocorre na temperatura crítica, neste caso de 62 K.

O mesmo comportamento é visto nas curvas de ΔT_{ad} em função da temperatura, Figura 5.12. Veja que quando definimos o efeito magnetocalórico no Capítulo 3 dissemos que quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente, a temperatura do material magnético aumenta, no entanto aqui acontece justamente o contrário, a aplicação do campo magnético leva a um comportamento inesperado, isto é, o material magnético esfria, esse efeito é conhecido como *efeito magnetocalórico anômalo* [36].

Vemos da Figura 5.13 que o efeito de se aumentar a intensidade do campo magnético é tornar a anomalia mais intensa e, conforme dissemos anteriormente, diminuir a temperatura de reorientação.

Considerando agora o efeito magnetocalórico anisotrópico, calculado a partir das relações 4.1 e 4.2, obtivemos os resultados mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15. Note que a anomalia que víamos no caso anterior aqui desaparece, e também que onde tínhamos um mínimo podemos observar um máximo, isto implica que o efeito magnetocalórico anisotrópico tem seu maior valor na temperatura de reorientação de spin e não na temperatura crítica, como acontecia anteriormente. De fato na temperatura crítica o valor de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ é bem próximo de zero. Observe que ao variar a direção de aplicação

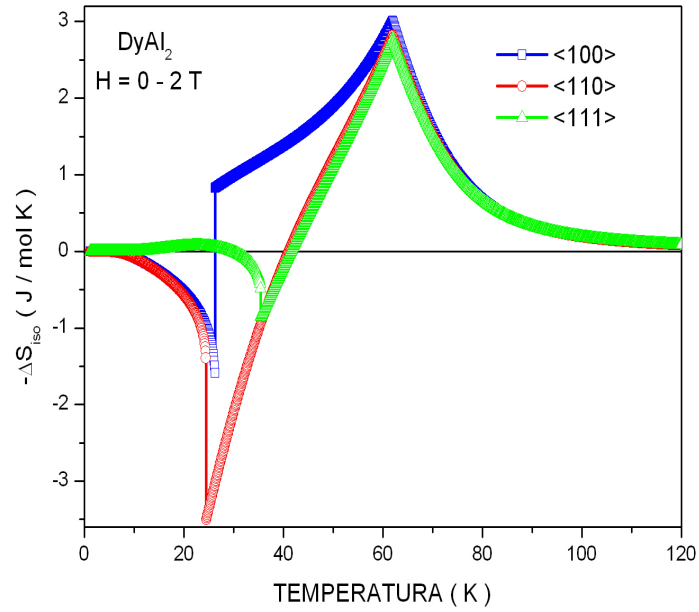


Figura 5.11: $-\Delta S_{iso} \times T$ calculada para uma variação de campo magnético de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

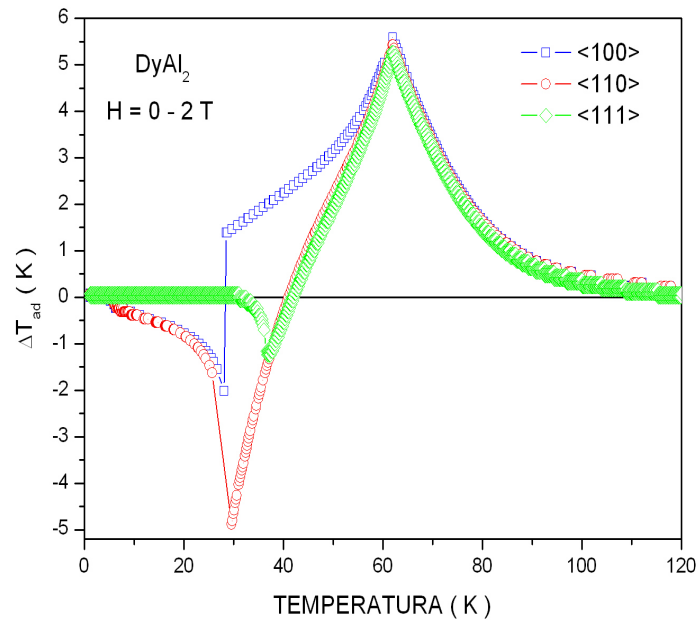


Figura 5.12: $\Delta T_{ad} \times T$ calculado para uma variação de campo magnético de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Os parâmetros $\bar{\gamma}$ e Θ_D foram obtidos da referência [37].

do campo da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$, logo acima da reorientação de spin tanto a variação isotérmica da entropia quanto a variação adiabática da temperatura são nulas.

Uma comparação entre as curvas de $-\Delta S_{iso}$ calculada sob uma variação de 0 a 2 T

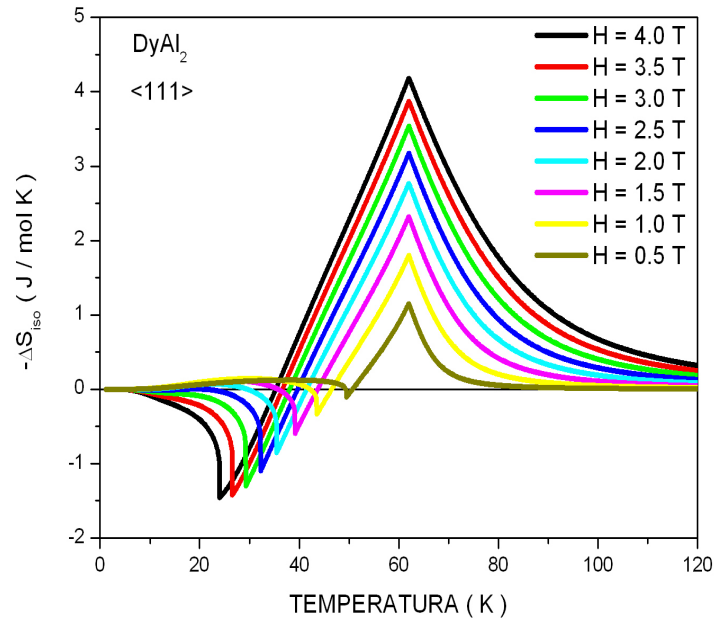


Figura 5.13: As curvas de $\Delta S_{iso} \times T$ calculadas para diversos valores de campo magnético na direção $\langle 111 \rangle$ mostra como a intensidade deste acentua o efeito anômalo no potencial magnetocalórico.

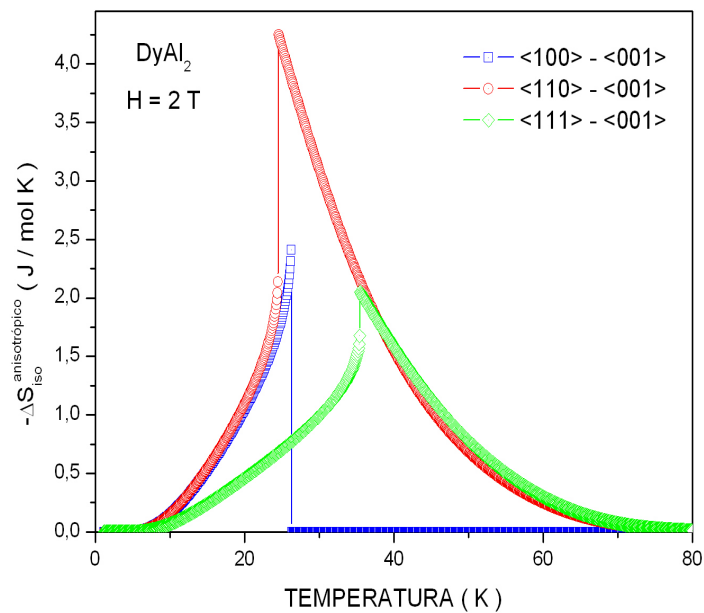


Figura 5.14: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ calculado em função da temperatura para um campo magnético de 2 T variando-se a direção de aplicação do campo magnético das direções difíceis $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, para a direção fácil $\langle 001 \rangle$.

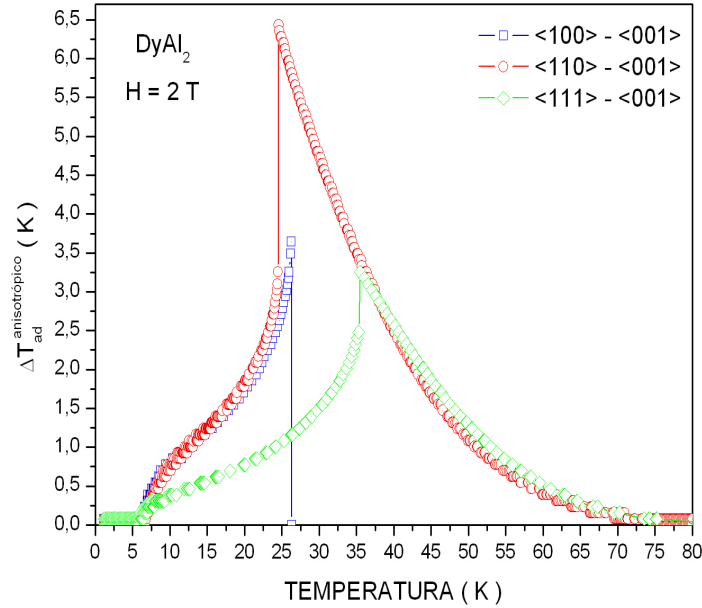


Figura 5.15: $-\Delta T_{ad}^{\text{anisotrópico}}$ versus temperatura calculado sob um campo magnético de 2 T variando-se a direção de aplicação do campo magnético das direções difíceis $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, para a direção fácil $\langle 001 \rangle$.

na direção $\langle 110 \rangle$ e de $-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ calculada para um campo de 2 T cuja direção varia da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$ é mostrada na Figura 5.16. O primeiro pico que aparece na curva tracejada é devido à reorientação de spin, como já enfatizamos, e o segundo é devido à transição ferro-paramagnética. Podemos notar que na curva cheia, que representa o efeito magnetocalórico anisotrópico, aparece apenas um pico exatamente na temperatura de reorientação (24.57 K).

O efeito da intensidade do campo magnético no EMC anisotrópico pode ser visto agora na Figura 5.17 que mostra diversas curvas da variação isotérmica da entropia calculadas variando-se a direção do campo da ($\langle 111 \rangle$) para a ($\langle 001 \rangle$). Perceba que apesar de o valor da temperatura de reorientação de spin diminuir o valor de $-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ aumenta.

Uma comparação interessante que pode ser feita é entre a curva de $-\Delta S_{iso}^{\text{anisotrópico}}$ ($\Delta T_{ad}^{\text{anisotrópico}}$) calculada variando a direção da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$ sob um campo magnético de 3 T, curva cheia, e a de $-\Delta S_{iso}$ (ΔT_{ad}) calculada para uma variação de campo magnético de 0 a 3 T, curva pontilhada, quando este é aplicado ao longo da direção fácil $\langle 001 \rangle$, ver Figura 5.18 (5.19). Vê-se que o pico da variação isotérmica da entropia quando calculada anisotropicamente (variando a direção de aplicação do campo) é maior do que quando calculada usualmente (variando a intensidade do campo), e que estes ocorrem na temperatura de reorientação e na temperatura crítica, respectivamente.

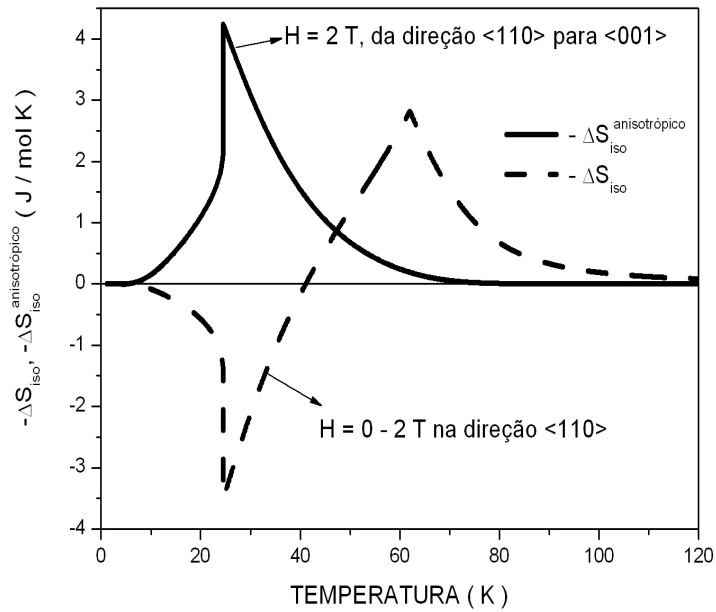


Figura 5.16: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ e $-\Delta S_{iso}$ calculados em função da temperatura para um campo magnético de 2 T e sob uma variação de campo de 0 a 2 T, respectivamente. Na curva cheia o campo é mantido fixo e varia-se a direção de aplicação da difícil $\langle 110 \rangle$ para a fácil $\langle 001 \rangle$, na curva pontilhada o campo é fixado na direção $\langle 110 \rangle$ e sua intensidade varia de 0 a 2 T.

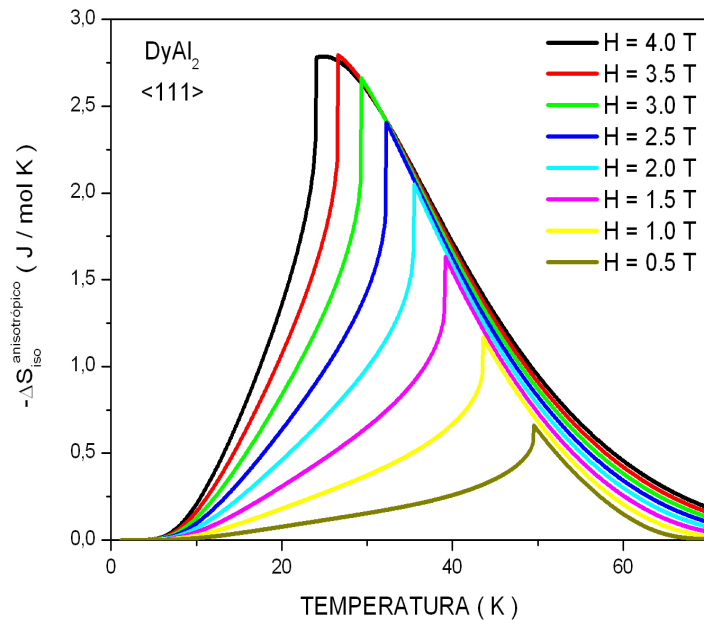


Figura 5.17: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ em função da temperatura calculada para diversos valores de campo magnético variando-se a direção de aplicação da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$.

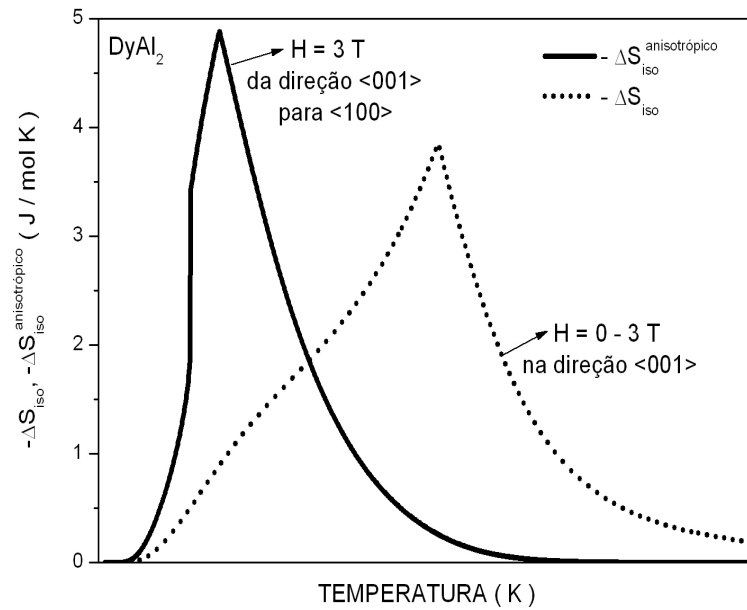


Figura 5.18: A variação isotérmica da entropia calculada anisotropicamente sob um campo magnético de $3 T$ da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$, e calculada usualmente na direção fácil $\langle 001 \rangle$ para uma variação de campo de 0 a $3 T$.

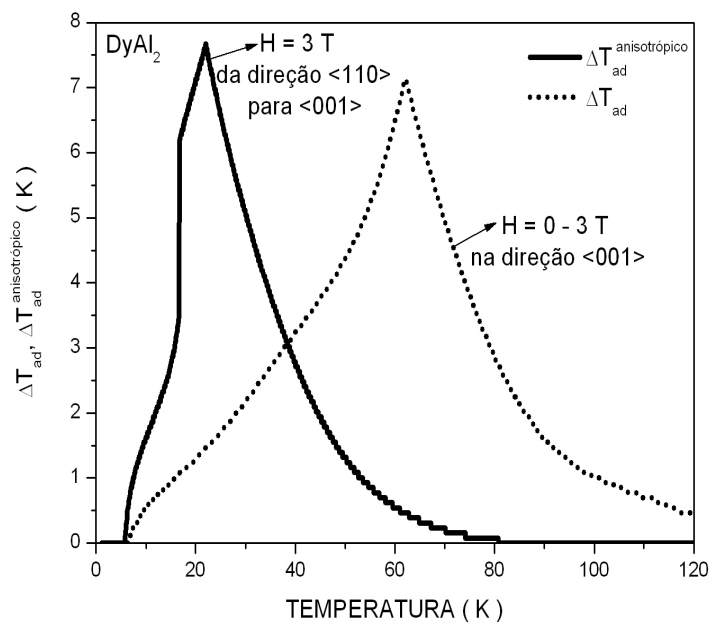


Figura 5.19: A variação adiabática da Temperatura calculada variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$, e calculada usualmente na direção fácil de magnetização sob uma variação de campo de 0 a $3 T$.

5.2.2 $ErAl_2$

Para o composto $ErAl_2$ usamos os seguintes parâmetros para os cálculos: $\lambda = 13.72 T^2/meV$, $x = -0.262$, $W = -0.025 meV$, $F_4 = 60$ e $F_6 = 13860$, listados na Tabela 5.1.

Começamos mostrando um gráfico no qual é analisado o comportamento da componente da magnetização M_H em função da intensidade do campo. Da Figura 5.20 vemos que a direção $\langle 111 \rangle$ é a direção fácil de magnetização do $ErAl_2$, e que $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ são direções difíceis de magnetização.

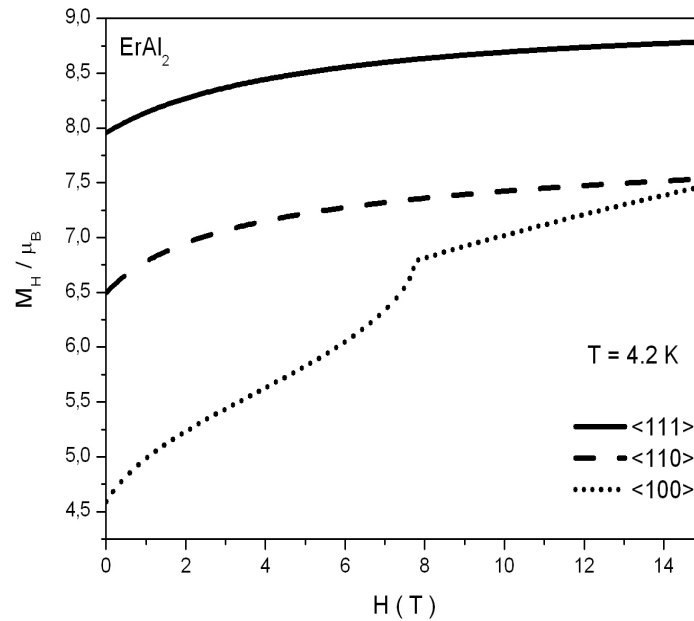


Figura 5.20: Curvas de $M_H / \mu_B \times H$ para o $ErAl_2$ com o campo aplicado nas direções $\langle 111 \rangle$, curva cheia, $\langle 110 \rangle$, curva tracejada, e $\langle 100 \rangle$, curva pontilhada à temperatura de 4.2 K.

É possível notar na curva pontilhada, na qual o campo é aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, um ponto a partir do qual ocorre uma mudança no comportamento de M_H , vê-se que ela passa a crescer linearmente. De fato o que ocorre é que neste ponto acontece a reorientação de spin, como vemos da Figura 5.21, com um campo crítico igual a 7.8 T. A figura inserida na Figura 5.21 mostra com detalhe o comportamento da magnetização M , veja que agora o processo de reorientação se dá de forma contínua, i.e, a transição é de segunda ordem. Note ainda o efeito da redução do módulo, M , da magnetização (efeito de quenching do campo elétrico cristalino).

O princípio básico do quenching de CEC é o campo elétrico não homogêneo criado pelas cargas vizinhas aos íons magnéticos. Sem esse campo elétrico não homogêneo, os campos nucleares centrais levam, segundo a teoria quântica, à conservação de apenas uma componente do momento angular orbital (usualmente consideramos L_z), então na presença desse campo elétrico não homogêneo a componente L_z não mais será uma constante e pode

ter seu valor médio reduzido, diminuindo o valor médio do momento angular total do íon magnético [21].

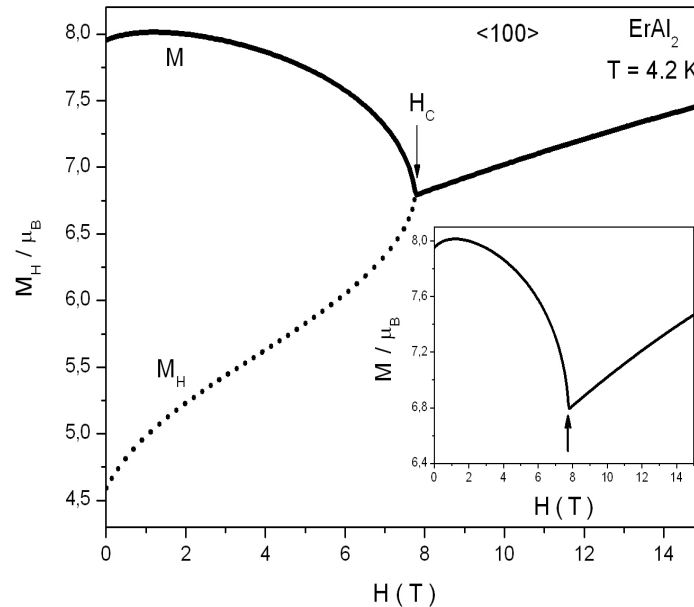


Figura 5.21: Curvas de M e $M_H \times H$ para o $ErAl_2$ com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ à temperatura de 4.2 K .

Na Figura 5.22 vemos como a temperatura influi no campo crítico quando aplicamos o campo na direção $\langle 100 \rangle$. Os campos críticos são de 7.8 T , 6.55 T e 4.2 T para as temperaturas de 4.2 K , 7.5 K e 10 K , respectivamente.

Uma forma alternativa de se verificar a reorientação de spin, ou seja, a rotação do momento magnético, é definindo um ângulo de reorientação. Fazemos isso de uma maneira simples considerando o ângulo polar Θ formado entre a magnetização \vec{M} e o eixo z (direção $\langle 001 \rangle$), o qual pode ser calculado, tanto em função da temperatura quanto do campo magnético, através da expressão

$$\Theta = \arctan \frac{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}{M_z} \quad (5.7)$$

Abaixo temos a Figura 5.23 que mostra como o ângulo Θ varia com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ para as temperaturas de 4.2 K e 7.5 K . Note que o ângulo inicial é o mesmo em ambos os casos ($\Theta = 54.7^\circ$), o que implica que inicialmente a magnetização aponta na direção fácil $\langle 111 \rangle$, e que ao aumentarmos o campo o ângulo também aumenta, i.e, a magnetização gira até alcançar o campo crítico, a partir do qual o ângulo passa a ser de 90° , ou seja, a magnetização passa a apontar na direção de aplicação do campo.

A dependência com a temperatura de M_H é mostrada na Figura 5.24, percebe a mudança de comportamento na componente da magnetização, aqui também ocorre uma

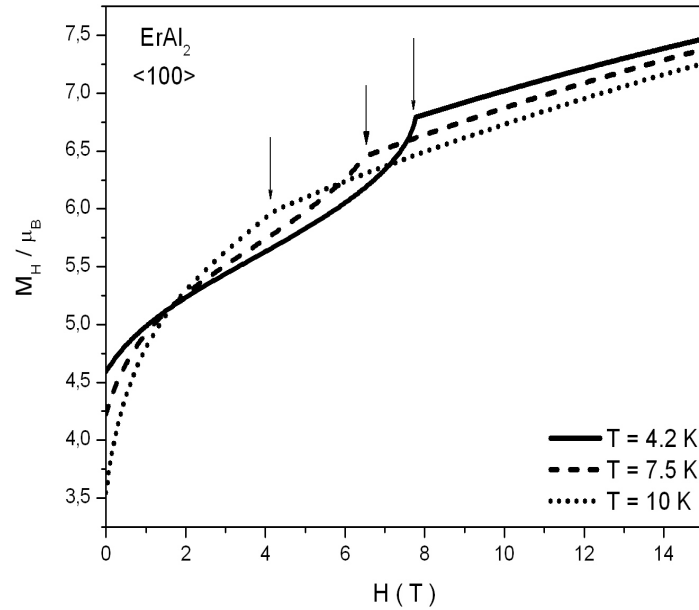


Figura 5.22: A componente da magnetização M_H em função de H para o $ErAl_2$ com o campo aplicado nas direção $\langle 100 \rangle$ calculada nas temperaturas de 4.2 K, 7.5 K e 10 K. As setas verticais indicam o campo crítico no qual ocorre a reorientação de spin.

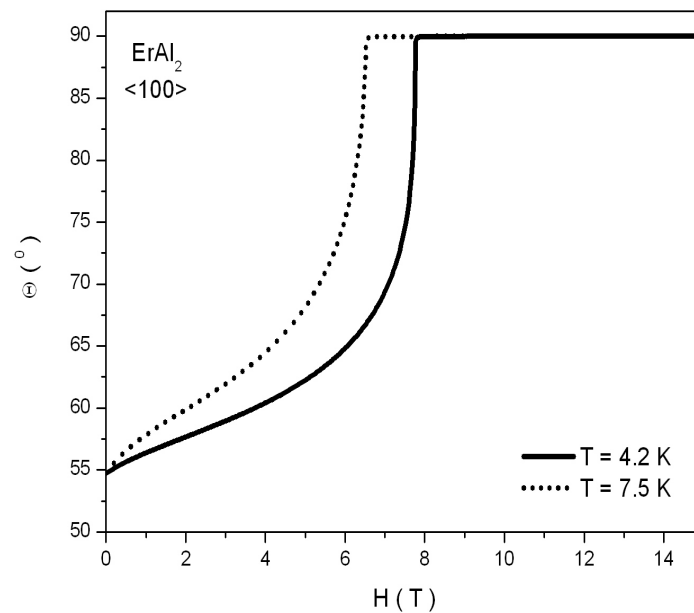


Figura 5.23: Variação do ângulo Θ formado entre \vec{M} e o eixo z em função de H aplicado em $\langle 100 \rangle$, calculada nas temperaturas de 4.2 K e 7.5 K.

reorientação de spin, no entanto o processo acontece em segunda ordem, e para campos abaixo de 2 T não é muito fácil enxergar isto das curvas mostradas abaixo.

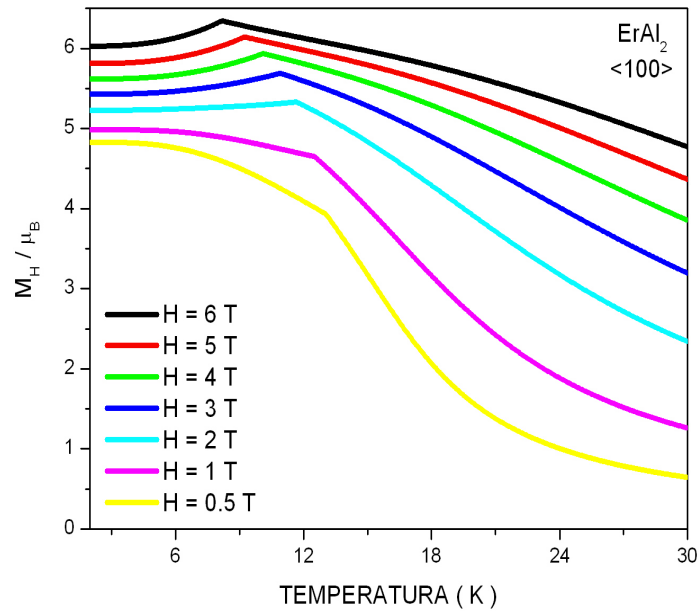


Figura 5.24: A componente da magnetização M_H versus Temperatura com o campo H aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

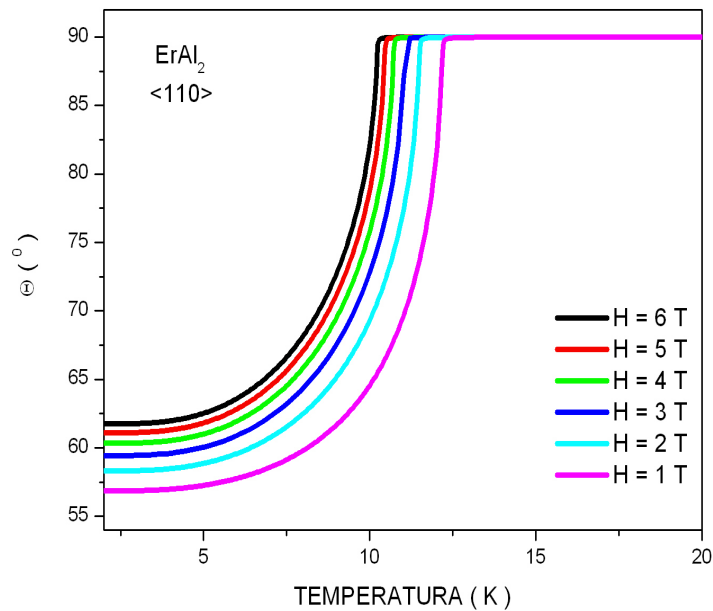


Figura 5.25: Dependência do ângulo polar Θ com a temperatura para o campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$.

Devido à dificuldade de se observar claramente a reorientação de spin a partir das curvas de magnetização, é de grande valia analisar este processo a partir dos gráficos do ângulo Θ . Na Figura 5.25 mostramos como o ângulo polar varia com a temperatura

para o campo aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, veja que é possível notar claramente a temperatura de reorientação (aquela na qual o ângulo assume o valor de 90°), e como o aumento na intensidade do campo diminui a temperatura de reorientação.

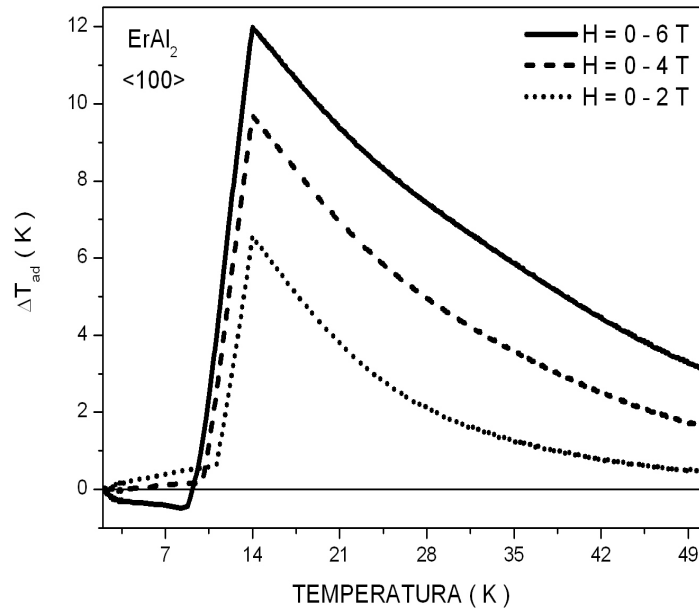


Figura 5.26: ΔT_{ad} versus T para variações de campo de 0 a 2 T, de 0 a 4 T e de 0 a 6 T na direção $\langle 100 \rangle$. Um efeito anômalo acontece na curva de maior variação de campo. Os parâmetros $\bar{\gamma}$ e Θ_D foram obtidos da referência [37].

A Figura 5.26 mostra a variação adiabática da temperatura calculada da maneira usual, variando-se a intensidade do campo magnético, vemos que ao variarmos o campo de 0 a 6 T um efeito anômalo acontece. Veja na Figura 5.27 que o quenching de CEC faz com que a magnetização M calculada sob o campo de 6 T tenha um valor inferior ao de M a campo nulo, que decresce mais rápido com a temperatura, e acima de 9.8 K há uma inversão entre as curvas. Observe na figura inserida na Figura 5.27 uma correspondência direta das curvas de entropia com as de magnetização. E da própria definição da variação adiabática da temperatura (eq. 3.2) é que a parte negativa da curva cheia da Figura 5.26 aparece.

Da mesma forma como vimos na subseção 5.2.1 para o $DyAl_2$, também para o $ErAl_2$ quando calculamos o efeito magnetocalórico anisotrópico vemos que o máximo ocorre não na temperatura crítica e sim na temperatura de reorientação, conforme observamos nas Figuras 5.28 e 5.29. Podemos notar dessas figuras que um maior efeito magnetocalórico é obtido quando variamos a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$.

Na Figura 5.30 comparamos o EMC anisotrópico com o EMC usual para o $ErAl_2$, considerando uma variação de campo de 0 a 3 T na direção fácil e uma variação direcional da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$ com um campo de módulo 3 T. Aqui o máximo valor de $-\Delta S_{iso}$

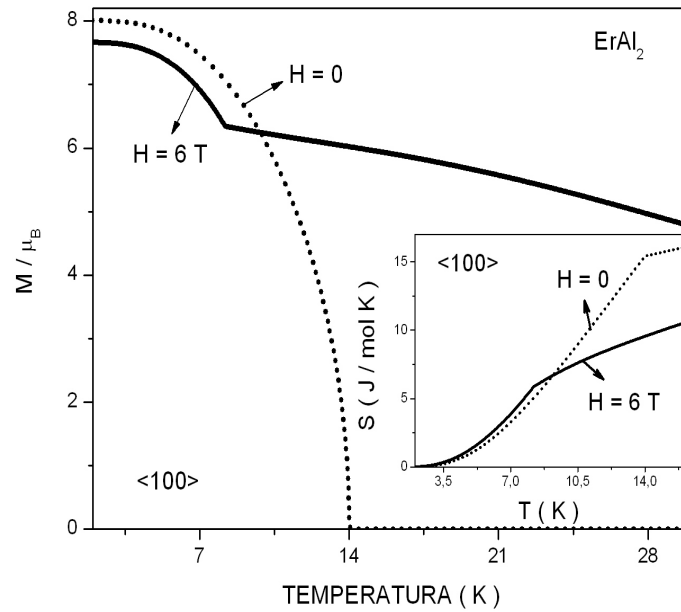


Figura 5.27: A magnetização M em função de T calculada a campo nulo e sob um campo de 6 T . Na figura inserida são mostradas as curvas de entropia equivalentes.

é 65% maior do que o máximo da curva de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$, com os mesmos ocorrendo em 14 K (temperatura crítica) e em 11 K .

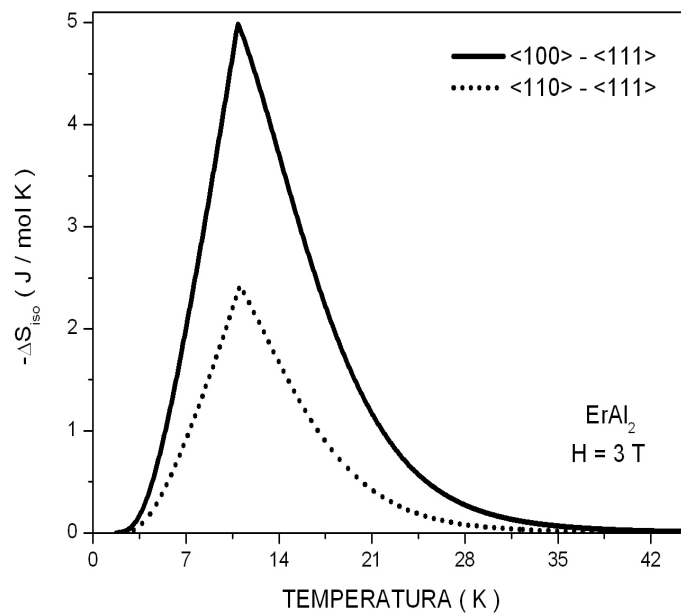


Figura 5.28: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculado variando-se a direção de aplicação de um campo magnético de 3 T dos eixos cristalográficos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a direção fácil $\langle 111 \rangle$.

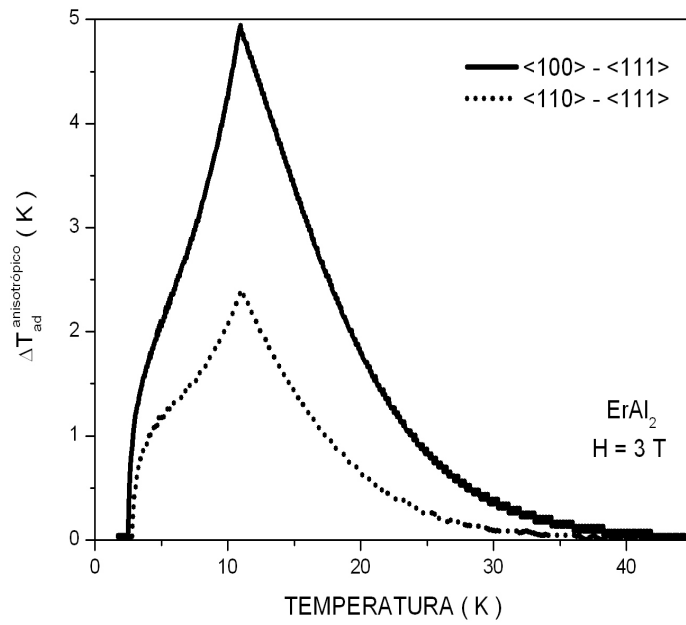


Figura 5.29: $\Delta T_{ad}^{anisotrópico} \times T$ para um campo de 3 T cuja direção varia da $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$.

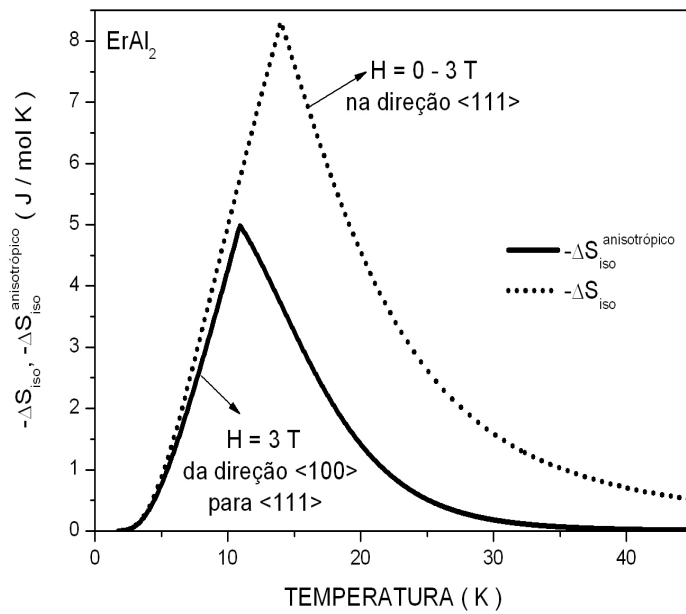


Figura 5.30: A variação isotérmica da entropia calculada anisotropicamente, curva cheia, e calculada usualmente na direção fácil, curva pontilhada.

5.2.3 $HoAl_2$

No cálculo das propriedades magnetocalóricas do composto $HoAl_2$ consideramos $\lambda = 22.46 T^2/meV$, os seguintes parâmetros de campo cristalino $x = -0.340$, $W = 0.015 meV$ e os parâmetros $F_4 = 60$ e $F_6 = 13860$ (ver Tabela 5.1).

O composto intermetálico $HoAl_2$ tem como direção fácil de magnetização o eixo cristalográfico $\langle 110 \rangle$, conforme Figura 5.31, na qual é mostrada a componente M_H da magnetização calculada em função do campo H aplicado em três direções cristalográficas $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ à temperatura de $15 K$.

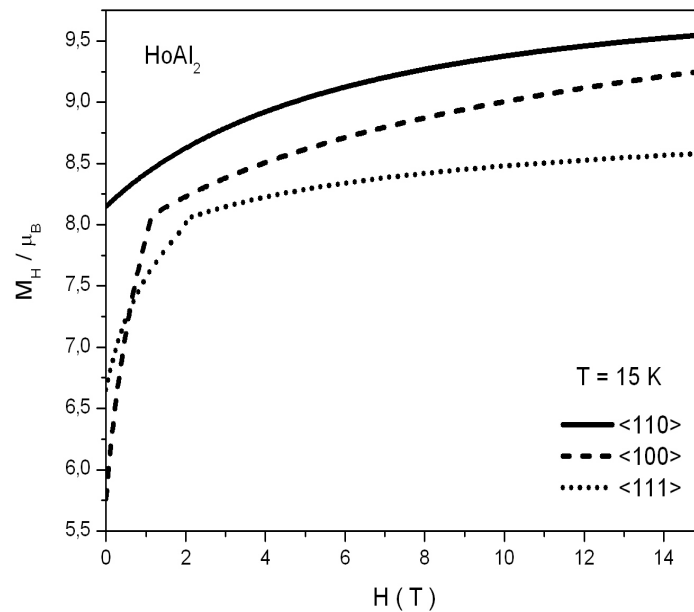


Figura 5.31: A componente M_H da magnetização versus H aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha cheia), $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada) à temperatura de $15 K$.

Se repertirmos o cálculo para uma temperatura de $25 K$ um resultado muito interessante é observado. Veja da Figura 5.32 que para campos abaixo $5.35 T$ a direção fácil passa a ser a $\langle 100 \rangle$ e não mais a $\langle 110 \rangle$, e que para campos acima do indicado anteriormente esta última direção volta a ser a preferencial. Segundo Purwins [28] esta mudança de direção preferencial ocorre para temperaturas acima de $20 K$.

Uma possível interpretação para isto pode ser dada considerando-se a reorientação de spin. Na Figura 5.33 mostramos como o ângulo polar Θ varia com o campo H na direção $\langle 111 \rangle$. Quando calculado em $15 K$ o campo crítico é de $2 T$, para $T = 25 K$ o campo crítico passa a ser de $0.25 T$. Obviamente se continuamos calculando para maiores temperaturas mais o campo crítico se aproximará de zero. De maneira análoga estando o campo ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ à temperatura de $15 K$ é possível observar uma reorientação num campo crítico de $1.2 T$ (Figura 5.31), e em $T = 25 K$ essa reorientação

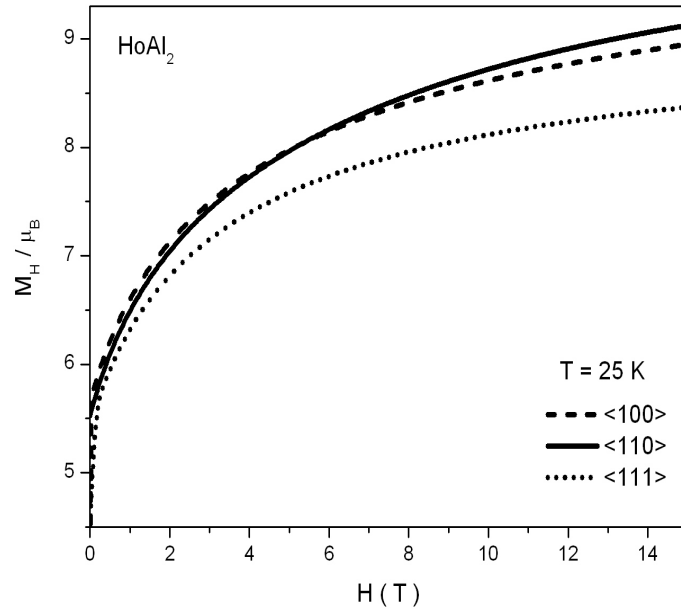


Figura 5.32: $M_H \times H$ calculada em $T = 25 \text{ K}$ nas direções $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

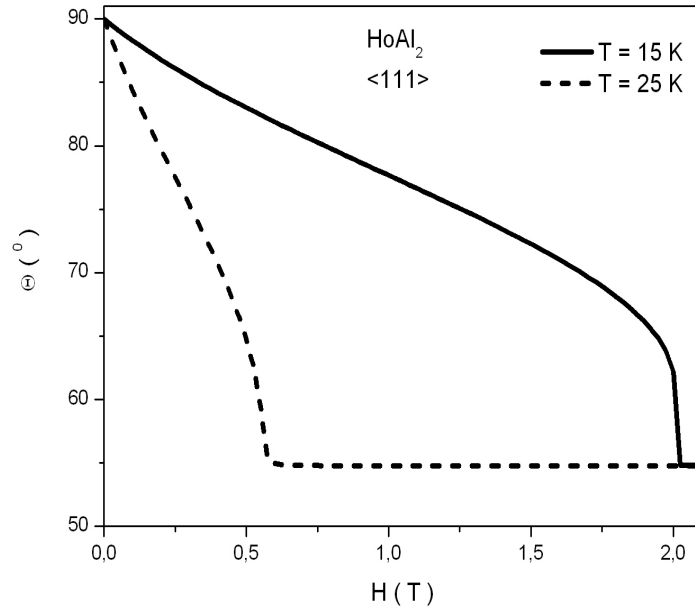


Figura 5.33: A variação do ângulo polar Θ em função de H calculado na direção $\langle 111 \rangle$ para as temperaturas de 15 K e 25 K .

não pode ser muito bem observada porque se dá para um campo crítico muito pequeno de 0.02 T (Figura 5.32).

Uma questão que surge é que em nenhuma das curvas que apresentamos até agora

a componente M_H calculada ao longo de uma direção difícil apresentou um valor maior depois da reorientação do que quando calculada ao longo da direção fácil. Portanto torna-se mais simples assumir que a direção fácil do $HoAl_2$ muda da $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$.

No entanto, devemos enfatizar que a reorientação de spin nos compostos RAl_2 é devida a termos considerado a interação de campo elétrico cristalino em nosso modelo microscópico, e de fato este campo cristalino é também responsável pelo efeito de quenching. Sendo assim podemos associar para temperaturas acima de 20 K que a redução no momento magnético quando o campo é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ após a reorientação de spin é menor do que quando o campo é aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, que permanece sendo a direção fácil de magnetização nesta interpretação. Além disso a curva de M_H calculada em $\langle 110 \rangle$ cresce mais rápido com o campo do que quando este é considerado em $\langle 100 \rangle$ e, por isso, depois de um certo valor de campo magnético, 5.35 T para $T = 25$ K, a curva de M_H em $\langle 110 \rangle$ passa a ser maior que a de $\langle 100 \rangle$.

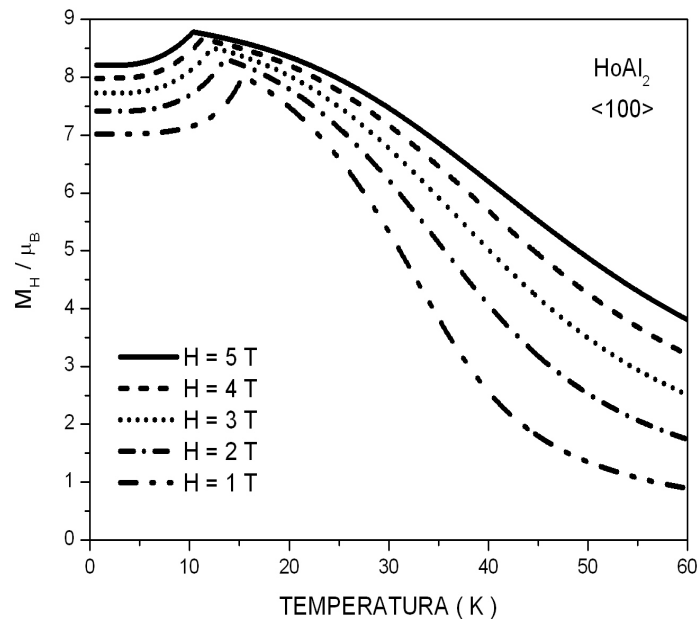


Figura 5.34: A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura com o campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$ para o composto $HoAl_2$.

A dependência com a temperatura de M_H pode ser vista na Figura 5.34. Podemos ver claramente que a reorientação de spin ocorre. Mas vale dizer que o ângulo Θ não nos dará qualquer informação desta reorientação, uma vez que ao girarmos o momento magnético da direção $\langle 110 \rangle$ para a $\langle 100 \rangle$ o valor desse ângulo (90°) permanece inalterado, ou seja, o momento permanece no plano xy . Portanto o ângulo necessário para observar a reorientação é o ângulo azimutal ϕ (como este é definido em coordenadas esféricas) que pode ser calculado através da relação

$$\phi = \arctan \frac{M_y}{M_x} \quad (5.8)$$

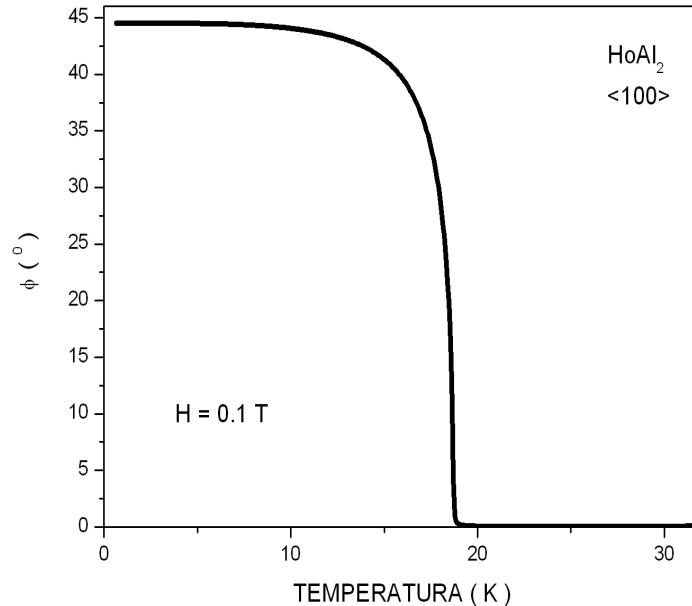


Figura 5.35: O ângulo azimutal ϕ versus T calculado para um campo magnético de $0.1 T$ aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Na Figura 5.35 o ângulo ϕ foi calculado para um campo de $0.1 T$ em função da temperatura. Note que para pequenas temperaturas $\phi \approx 45^\circ$, o que implica que M encontra-se na direção $\langle 110 \rangle$, com o aumento da temperatura vemos um decréscimo no valor de ϕ até o valor zero, donde entendemos que a magnetização foi reorientada para a direção $\langle 100 \rangle$.

A Figura 5.36 mostra a variação isotérmica da entropia calculada para uma variação de campo de 0 a $2 T$ nas direções $\langle 111 \rangle$, em que notamos uma pequena queda em $-\Delta S_{iso}$ (indicada por uma seta) que é devida à reorientação de spin, e $\langle 100 \rangle$, na qual ocorre um efeito anômalo.

Um resultado interessante que pode ser observado na Figura 5.37, na qual calculamos $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ para $H = 2 T$ variando sua direção de aplicação da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$, é que ocorre um efeito anômalo no intervalo entre 25 e $45 K$. Na figura inserida vemos que neste intervalo de temperatura a magnetização em $\langle 110 \rangle$ tem um valor menor (portanto maior entropia) do que M em $\langle 100 \rangle$.

A curva tracejada-pontilhada da Figura 5.37 mostra $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T para um campo de $2 T$ cuja direção variamos da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$.

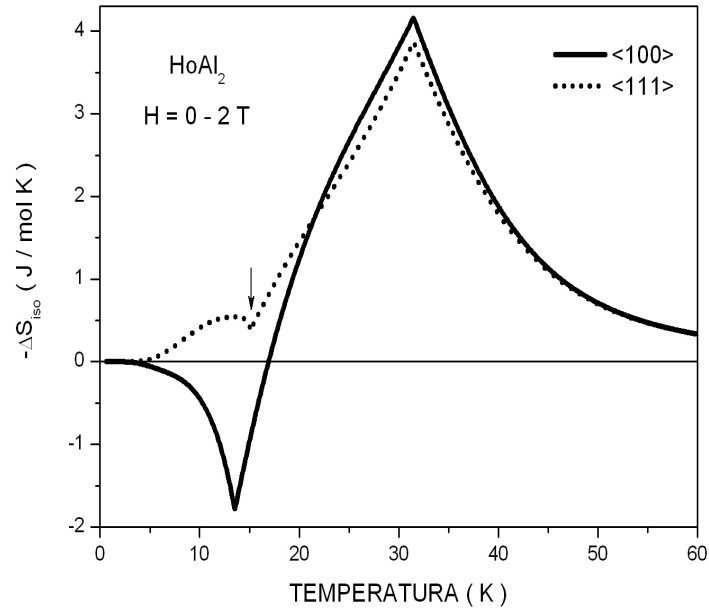


Figura 5.36: A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, na qual observa-se um efeito anômalo, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $HoAl_2$.

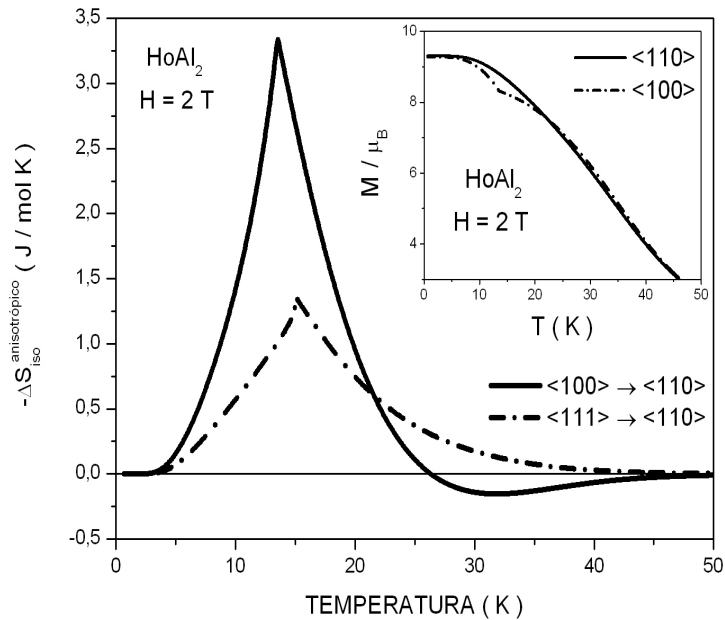


Figura 5.37: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para um campo de 2 T cuja direção variamos da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$, e da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 110 \rangle$. Um efeito anômalo ocorre neste último caso no intervalo de 25 a 45 K.

5.2.4 $NdAl_2$

Os parâmetros do modelo necessários para realizar os cálculos para o composto $NdAl_2$ são $\lambda = 427.3 \text{ T}^2/\text{meV}$, $x = 0.370$, $W = 0.16 \text{ meV}$, $F_4 = 60$ e $F_6 = 2520$, conforme Tabela 5.1.

A Figura 5.38 mostra o comportamento da componente da magnetização calculada ao longo de três direções cristalográficas $\langle 001 \rangle$, que vemos ser a direção fácil de magnetização, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, direções difíceis de magnetização, em função do campo aplicado à temperatura de 4.2 K . Note que a reorientação de spin acontece em primeira ordem nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.

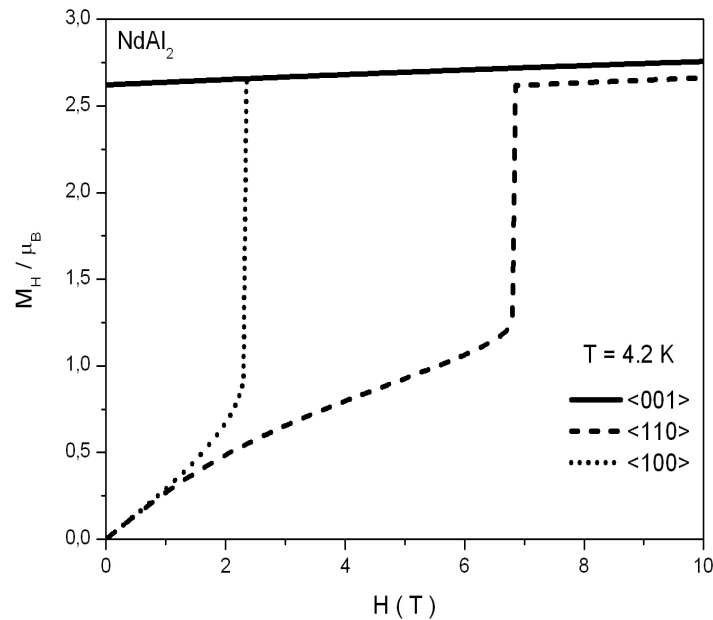


Figura 5.38: Dependência com o campo da componente da magnetização ao longo do campo aplicado nas direções cristalográficas $\langle 001 \rangle$, direção fácil de magnetização, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, direções difíceis de magnetização, calculadas em $T = 4.2 \text{ K}$.

Na Figura 5.39 são mostradas algumas isotermas calculadas para o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, os campos críticos são $H_C = 6.8, 6, 4.2, 2.4$ e 1 T para $T = 10, 20, 30, 40$ e 50 K , respectivamente.

A dependência com a temperatura da componente M_H da magnetização para o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ é mostrada na Figura 5.40. Os pequenos picos que observamos nas curvas são devidos à reorientação de spin, que ocorre num processo em segunda ordem. Para o campo aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ a reorientação ocorre num processo em primeira ordem, conforme vemos na Figura 5.41.

Mapeando os picos de M_H nas Figuras 5.40 e 5.41 podemos construir os diagramas de fase $H - T$ mostrados na Figura 5.42, os pontos nas curvas nos dão para cada temperatura

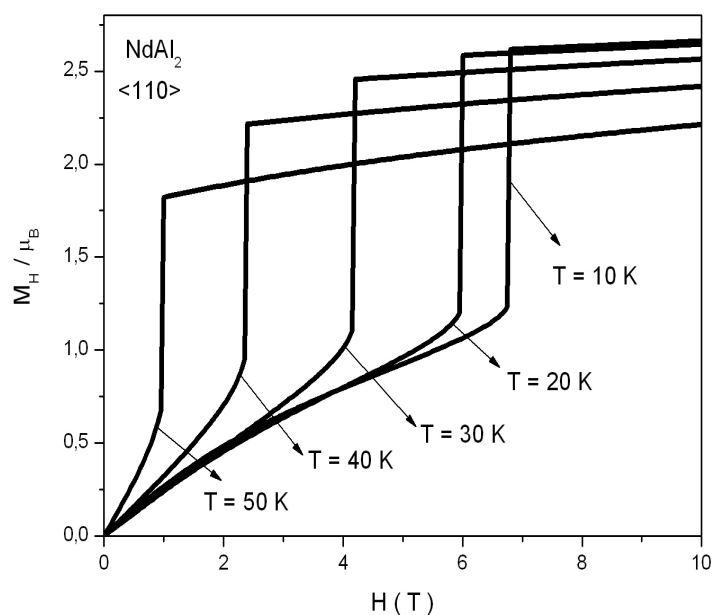


Figura 5.39: Isotermas de M_H calculadas com o campo na direção $\langle 110 \rangle$ para o composto $NdAl_2$.

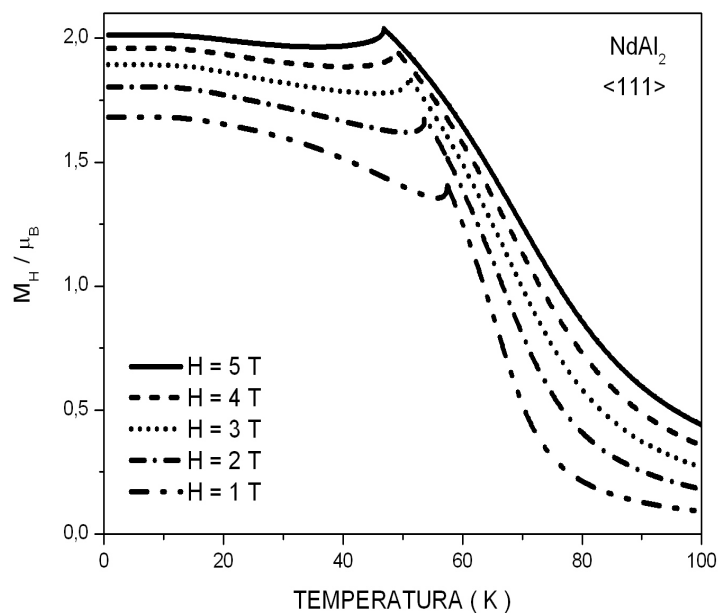


Figura 5.40: A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura com o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

de reorientação o campo crítico de reorientação calculados neste trabalho para o $NdAl_2$. As linhas servem apenas como um guia. Abaixo das curvas o vetor magnetização está orientado ao longo da direção fácil $\langle 001 \rangle$, acima das curvas a magnetização se alinha de

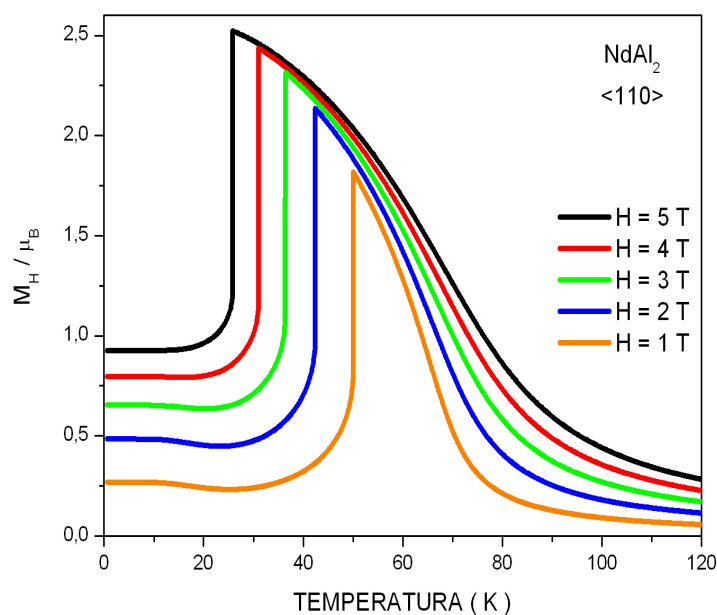


Figura 5.41: A componente da magnetização M_H calculada em função da temperatura para diversos valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. A reorientação de spin ocorre num processo em primeira ordem.

acordo com a direção em que o campo é aplicado, $\langle 110 \rangle$ em (a) e $\langle 111 \rangle$ em (b).

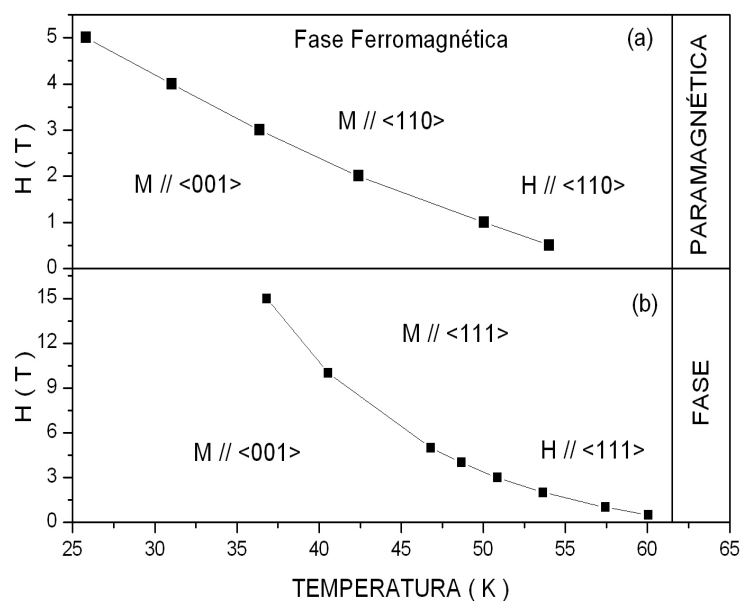


Figura 5.42: Diagrama de fase $H - T$. Abaixo das curvas a magnetização está na direção fácil. Acima das curvas o processo de reorientação de spin é completo e a magnetização está ao longo das direções indicadas em (a) e (b). A linha ligando os pontos serve apenas como um guia.

Na Figura 5.43 vemos a variação isotérmica da entropia calculada em três direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para uma variação de 0 a 2 T do campo magnético. Note que um pequeno efeito anômalo é previsto para acontecer nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. O mínimo em cada uma das três curvas ocorre na temperatura de reorientação.

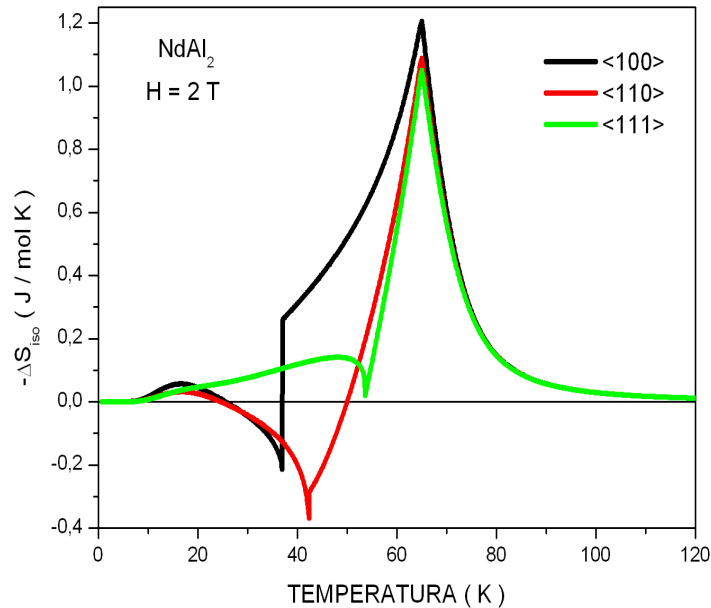


Figura 5.43: A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 2 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $NdAl_2$. Um efeito magnetocalórico anômalo é previsto para ocorrer quando H está paralelo às direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$.

Calculando $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ para $H = 2 T$ obtemos as curvas da Figura 5.44, na qual notamos que no intervalo de temperatura de 10 a 20 K ocorre também uma anomalia no potencial magnetocalórico.

Uma comparação entre o efeito magnetocalórico usual calculado na direção fácil para uma variação de campo de 0 a 2 T e o anisotrópico calculado sob um campo de 2 T cuja direção varia da $\langle 111 \rangle$ para a $\langle 001 \rangle$ é feita na Figura 5.45.

Note do diagrama H-T na Figura 5.42(b) que para baixos campos a temperatura de reorientação está numa região próxima à temperatura crítica. Apesar disso vemos que a área sob a curva de $-\Delta S_{iso}$ na Figura 5.45 é muito maior que a área sob a curva de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$. Isso implica que o efeito magnetocalórico usual é maior do que o anisotrópico para o $NdAl_2$.

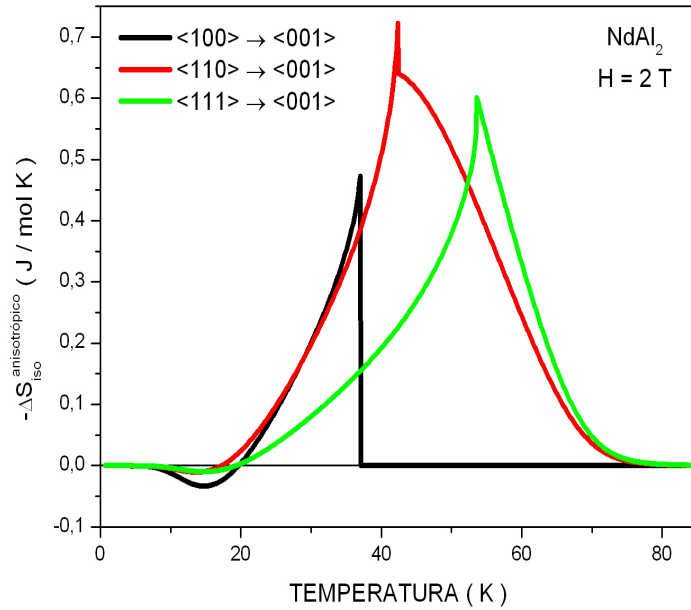


Figura 5.44: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para um campo de 2 T variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para a direção fácil de magnetização $\langle 001 \rangle$. Um pequeno efeito anômalo pode ser visto em todas as curvas no intervalo de 10 a 20 K.

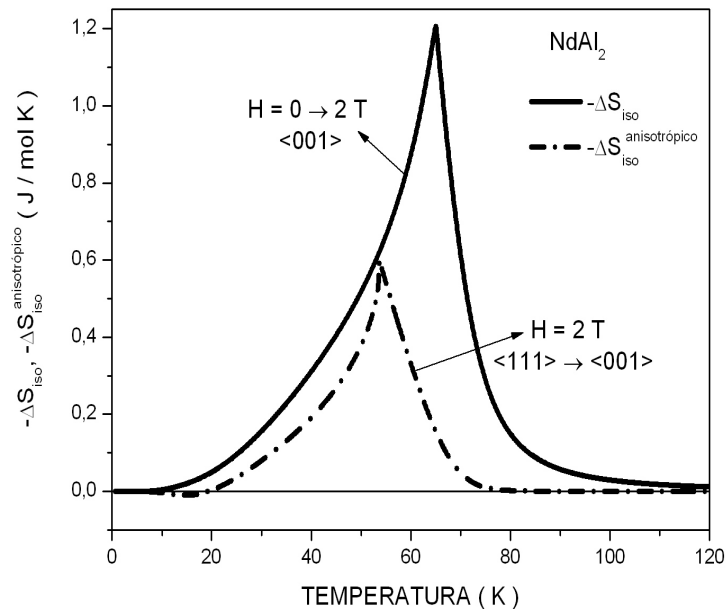


Figura 5.45: A variação isotérmica da entropia calculada usualmente na direção fácil, linha cheia, e calculada anisotropicamente, linha tracejada-pontilhada. Apesar da temperatura de reorientação estar numa região próxima à temperatura crítica uma maior área pode ser observada sob a curva de $-\Delta S_{iso}$.

5.2.5 $TbAl_2$

O último composto que estudamos neste trabalho é o $TbAl_2$, os parâmetros considerados nos cálculos foram $\lambda = 81.6 T^2/meV$, $x = 0.9$, $W = 0.02 meV$, $F_4 = 60$ e $F_6 = 7560$ (ver Tabela 5.1).

A Figura 5.46 mostra a componente da magnetização M_H versus campo magnético que é considerado em três direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ calculada em $T = 20 K$. Da Figura 5.46 vemos que a direção fácil de magnetização do $TbAl_2$ é a $\langle 111 \rangle$.

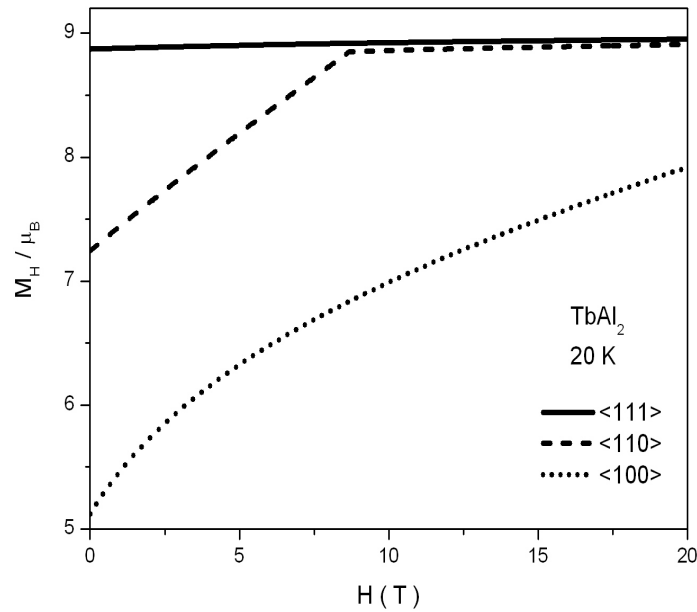


Figura 5.46: A componente M_H da magnetização versus H aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha cheia), $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada) à temperatura de $20 K$.

Vale a pena notar que a informação da direção em que o campo é aplicado entra na relação 5.2 através dos cossenos diretores correspondentes a cada direção, assim temos:

$\cos \alpha$	$\cos \beta$	$\cos \gamma$	direção cristalográfica
0	0	1	$\langle 001 \rangle$
1	0	0	$\langle 100 \rangle$
$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\langle 110 \rangle$
$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$\langle 111 \rangle$

A Figura 5.47 mostra para o composto $TbAl_2$ a dependência com a temperatura de M_H calculada nos campos iguais a $H = 1, 2, 3, 4$ e $5 T$, as correspondentes temperaturas de reorientação são $T_R = 84.8, 77.6, 72.5, 68.4$ e $65 K$.

A Figura 5.48 mostra como $-\Delta S_{iso}$ depende da temperatura para uma variação de campo magnético de 0 a $3 T$. A curva cheia foi obtida com o campo aplicado na direção

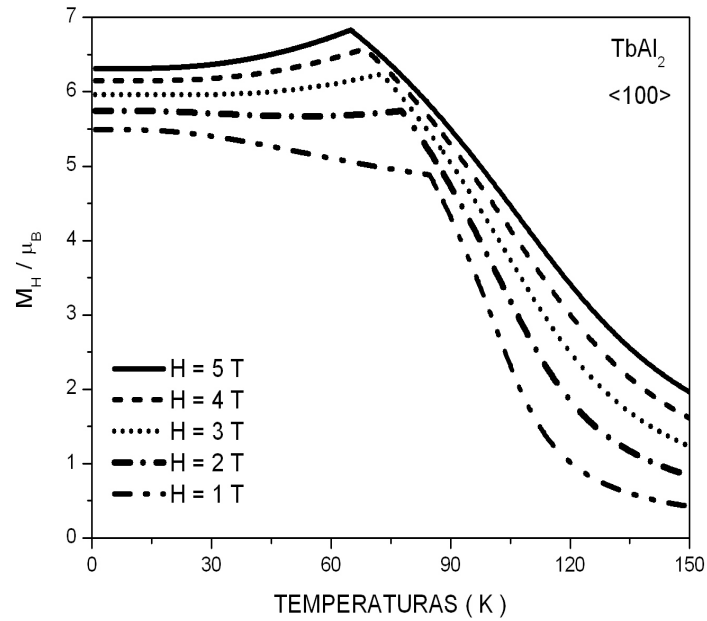


Figura 5.47: A dependência de M_H com a temperatura para o $TbAl_2$ para alguns valores de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

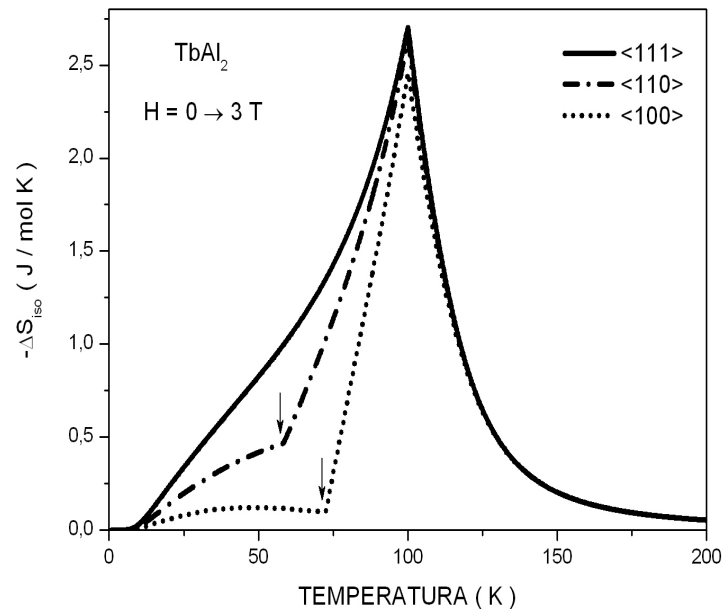


Figura 5.48: A variação isotérmica da entropia calculada em função da temperatura para uma variação de campo de 0 a 3 T nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, e $\langle 111 \rangle$ para o composto $TbAl_2$. As setas indicam uma diminuição em $-\Delta S_{iso}$ que ocorre na temperatura de reorientação.

fácil, na curva tracejada-pontilhada o campo é aplicado em $\langle 110 \rangle$ e a curva pontilhada foi calculada com H na direção $\langle 100 \rangle$. Note que na fase ferromagnética o maior valor em

$-\Delta S_{iso}$ é obtido na direção fácil. Veja também que o máximo da variação da entropia quando calculada na direção fácil e em $\langle 110 \rangle$ é igual, e que na fase paramagnética as três curvas se confundem. As setas indicam a temperatura de reorientação.

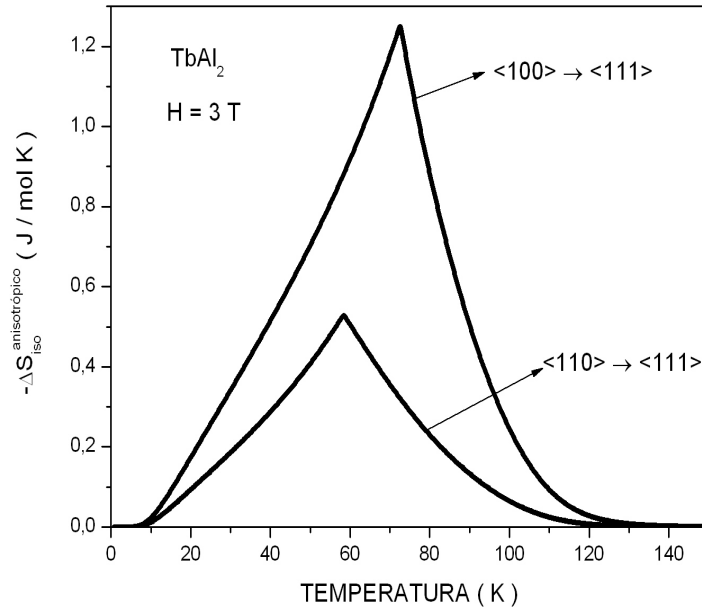


Figura 5.49: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para um campo de $3 T$ variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ para a direção fácil de magnetização $\langle 111 \rangle$.

A Figura 5.49 mostra a dependência com a temperatura da variação isotérmica da entropia calculada para um campo magnético de $3 T$ cuja direção variamos da $\langle 100 \rangle$ ($\langle 110 \rangle$) para a direção fácil $\langle 111 \rangle$.

Na Figura 5.50 vemos como um aumento no módulo do campo magnético influencia $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$. Note que uma maior variação de entropia é obtida quando aumentamos o módulo do campo magnético (aqui aumentamos de 2 para $4 T$). Observe que a temperatura onde o máximo de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ ocorre diminui, isto porque como vimos a temperatura de reorientação é *fortemente dependente da intensidade do campo aplicado*.

Por fim na Figura 5.51 comparamos diversas curvas de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ obtidas para os compostos estudados neste trabalho para um campo magnético de módulo $2 T$. Para cada composto a seguinte mudança de direção foi feita: $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $DyAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $ErAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$, $HoAl_2$; $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $NdAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $TbAl_2$.

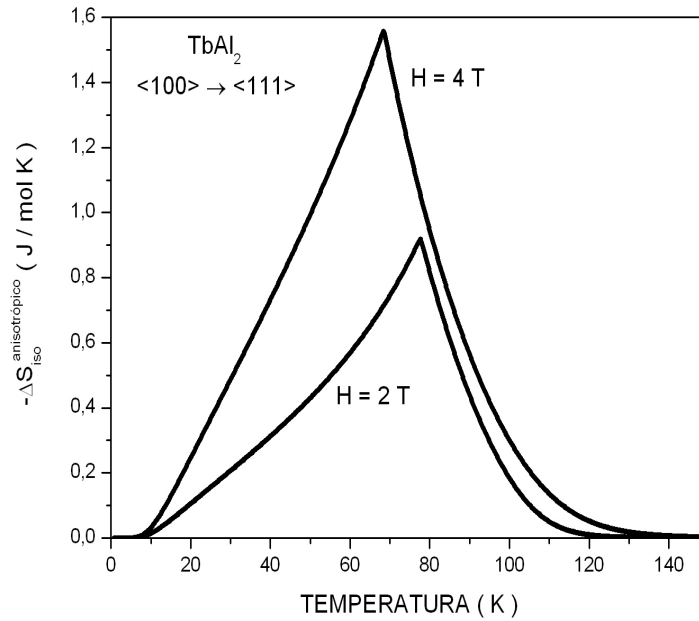


Figura 5.50: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ versus T calculada para $H = 2$ e 4 T variando-se a direção de aplicação do campo da $\langle 100 \rangle$ para a $\langle 111 \rangle$ para o composto $TbAl_2$.

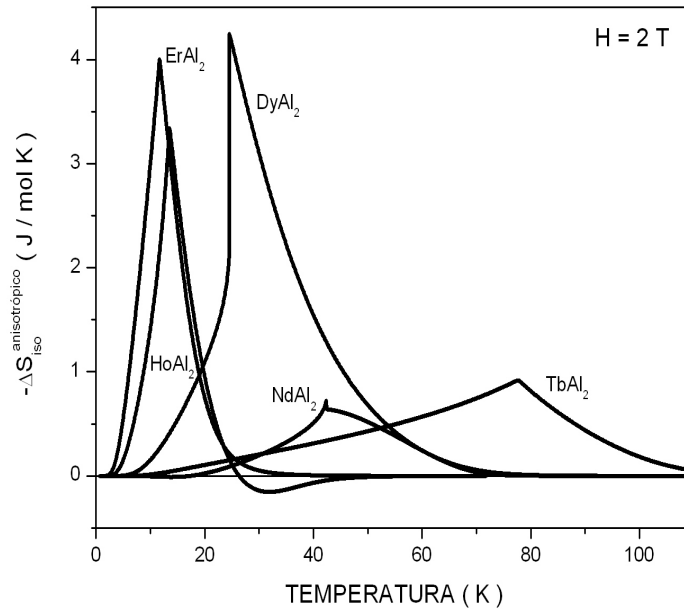


Figura 5.51: $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico} \times T$ calculada para os compostos RAl_2 estudados neste trabalho sob um campo magnético de 2 T. Para cada composto foi feita a seguinte variação na direção do campo: $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $DyAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $ErAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$, $HoAl_2$; $\langle 110 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, $NdAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $TbAl_2$.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho vimos como a partir de um modelo microscópico, no qual incluímos as interações de Zeeman e de Troca na aproximação de campo médio, e simples consideração de um campo elétrico cristalino cúbico construído a partir da aproximação de cargas elétricas pontuais, nos leva a uma compreensão das propriedades magnetocalóricas dos compostos intermetálicos de terras raras do tipo RAl_2 .

Ao assumirmos o campo elétrico cristalino um efeito de quenching no momento magnético destes compostos pode ser observado. Não apenas isso, mas também uma reorientação de spin é prevista acontecer para os compostos estudados quando aplicamos um campo magnético externo \vec{H} ao longo de uma direção difícil de magnetização. O processo de reorientação de spin pode ocorrer tanto em uma transição de primeira ordem quanto numa transição de segunda ordem.

A temperatura de reorientação é fortemente dependente da intensidade do campo magnético aplicado, e diagramas H-T podem ser construídos de maneira a prever para cada campo crítico a temperatura de reorientação de spin correspondente.

Um efeito magnetocalórico anômalo é previsto a acontecer quando o campo magnético é aplicado paralelo aos eixos cristalográficos: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para o composto $DyAl_2$; $\langle 100 \rangle$, sob uma variação de campo de 0 a 6 T para o $ErAl_2$; $\langle 100 \rangle$ para o composto $HoAl_2$; $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para o $NdAl_2$.

Além disso vimos que na temperatura de reorientação de spin ocorre uma redução no valor da variação isotérmica da entropia e na variação adiabática da temperatura.

O mais importante em nosso trabalho no entanto, foi mostrar que a anisotropia magnética em um dado sistema nos leva à definição de um efeito magnetocalórico anisotrópico, com suas próprias particularidades, a saber: o máximo nas curvas de $-\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ e de $-\Delta T_{ad}^{anisotrópico}$ é previsto ocorrer não na temperatura crítica do sistema, e sim na temperatura de reorientação de spin; estes potenciais magnetocalóricos são calculadas sob um campo magnético cujo módulo é mantido constante e cuja orientação variamos de uma dada direção difícil para a direção fácil de magnetização.

Uma pequena anomalia no efeito magnetocalórico anisotrópico pode ser observada

para os compostos $NdAl_2$ e $HoAl_2$

Um maior efeito magnetocalórico anisotrópico é observado para o composto $DyAl_2$, e a maior temperatura de reorientação é observada para o composto $TbAl_2$.

No composto $DyAl_2$ (ver Figura 5.18) obtivemos um resultado bastante interessante no qual a variação isotérmica da entropia $\Delta S_{iso}^{anisotrópico}$ obtida pela variação da direção do campo H (EMC anisotrópico) é maior do que ΔS_{iso} convencional, tomando fixa a direção do campo (na direção fácil de magnetização) e variando o campo de 0 a 3 T. Esse resultado mostra o potencial aplicativo do EMC anisotrópico. Dessa forma, resultados experimentais são de máxima importância e, se confirmado, poderá abrir novas linhas de investigações nos aspectos ligados a anisotropias magnéticas e suas influências no efeito magneto calórico.

Uma possível construção de um refrigerador magnético baseado no efeito magnetocalórico anisotrópico usando um monocristal de $DyAlO_3$ foi proposto por Kuz'min e Tishin [38]. Este dispositivo funcionaria com o material refrigerante, tendo a forma de um cilindro, girando em torno do eixo do cilindro em um campo magnético fixo, e a rotação causaria portanto uma magnetização e/ou desmagnetização e conseqüentemente aquecimento e/ou resfriamento devido ao efeito magnetocalórico num ciclo de refrigeração.

Como resultado de nossos estudos publicamos dois artigos: Phys. Rev. B. **75**, 184420 (2007) e J. Mag. Mag. Mat. <doi:10.1016/j.jmmm.2008.02.032>, disponível em 21/02/2008.

Referências Bibliográficas

- [1] PERLINGEIRO, Pedro Jorge Von Ranke. Desmagnetização Adiabática: Opção econômica e ecológica para refrigeração. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 155, p.34-40, 1999.
- [2] WARBURG, E.. Magnetische Untersuchungen. **Annalen Der Physik**, Leipzig, v. 249, n. 5, p.141-164, 1881.
- [3] DEBYE, P.. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. **Annalen Der Physik**, v. 386, n. 25, p.1154-1160, 1926.
- [4] GIAUQUE, W. F.. A Thermodynamic Treatment Of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method Of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute. **The Journal Of The American Chemical Society**, v. 49, n. 8, p.1864-1870, 1927.
- [5] REIS, Mário. A Reinvenção da Geladeira. **Scientific American Brasil**, São Paulo, n. 34, p.44-49, 2005.
- [6] BROWN, G. V.. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal Of Applied Physics**, v. 47, n. 8, p.3673-3680, 1976.
- [7] ZIMM, C.; JASTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER Jr., K. A.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I.. Description and Performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. **Advances In Cryogenic Engineering**, v. 43, p.1759-1766, 1998.
- [8] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A.. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 23, p.4494-4497, 1997.
- [9] TEGUS, O.; BRUCK, E.H.; BUSCHOW, K.H.J.; BOER, F.R. de. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, London, v. 415, n. 6868, p.150-152, 2002.
- [10] WADA, H.; TANABE, Y.. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 20, p.3302-3304, 2001.

- [11] WADA, H.; MORIKAWA, T.; TANIGUCHI, K.; SHIBATA, T.; YAMADA, Y.; AKISHIGE, Y.. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition. **Physica B: Condensed Matter**, v. 328, n. 1-2, p.114-116, 2003.
- [12] HU, Feng-xia; SHEN, Bao-gen; SUN, Ji-rong; CHENG, Zhao-hua; RAO, Guang-hui; ZHANG, Xi-xiang. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 23, p.3675-3677, 2003.
- [13] FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUKAMICHI, K.. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. **Physical Review B**, v. 67, n. 10, p.104416, 2003.
- [14] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; GAMA, S.. Understanding the influence of the first-order magnetic phase transition on the magnetocaloric effect: application to $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 277, n. 1-2, p.78-83, 2004.
- [15] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; GAMA, S.. Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. **Physics Letters A**, v. 320, n. 4, p.302-306, 2004.
- [16] VON RANKE, P. J.; CAMPOS, A. de; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; OLIVEIRA, N. A. de. Calculation of the giant magnetocaloric effect in the $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ compound. **Physical Review B**, v. 70, n. 9, p.094410, 2004.
- [17] GAMA, Sergio; COELHO, Adelino A.; CAMPOS, Ariana de; CARVALHO, A. Magnus G.; GANDRA, Flávio C. G.. Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs . **Physical Review Letters**, v. 93, n. 23, p.237202, 2004.
- [18] CAMPOS, A. de; ROCCO, Daniel L.; CARVALHO, Alexandre Magnus G.; CARON, Luana; COELHO, Adelino A.; GAMA, Sergio; SILVA, Luzeli M. da; GANDRA, Flávio C. G.; SANTOS, Adenilson O. dos; CARDOSO, Lisandro P.; VON RANKE, Pedro J.; OLIVEIRA, Nilson A. de. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$. **Nature Materials**, v. 5, n. 10, p.802-804, 2006.
- [19] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; MELLO, C.; CARVALHO, A. Magnus G.; GAMA, S.. Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect. **Physical Review B**, v. 71, n. 5, p.054410, 2005.
- [20] VON RANKE, P. J.; GAMA, Sergio; COELHO, A. A.; CAMPOS, A de; CARVALHO, A. Magnus G.; GANDRA, F. C. G.; OLIVEIRA, N. A. de. Theoretical

- description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs. **Physical Review B**, v. 73, n. 5, p.014415, 2006.
- [21] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; GARCIA, D. C; SOUSA, V. S. R. de; SOUZA, V. A. de; CARVALHO, A. Magnus G.; GAMA, S.; REIS, M. S.. Magneto-caloric Effect Due to Spin Reorientation in the Crystalline Electrical Field: Theory Applied to $DyAl_2$. **Physical Review B**, v. 75, n. 18, p.184420, 2007.
- [22] BAK, P.. Magnetic Properties of $NdAl_2$. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 7, n. 22, p.4097-4103, 1974.
- [23] LEE, J. D.. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1999.
- [24] ASHCROFT, Neil W.; MERMIM, N. David. Diamagnetism and Paramagnetism. In: _____. **Solid State Physics**. Philadelphia: Saunders College, 1976. Cap. 31.
- [25] SAKURAI, J. J.. Theory of Angular Momentum. In: _____. **Modern Quantum Mechanics**. Reading: Addison-Wesley, 1994. Cap.3, p. 189.
- [26] TODA, M.; KUBO, R.; SAITÔ, N.. Outlines of Statistical Mechanics. In: _____. **Statistical Physics I: Equilibrium Statistical Mechanics**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. Cap. 2, p. 58.
- [27] SMART, J. Samuel. The Molecular Field Theory of Ferromagnetism. In: _____. **Effective Field Theories of Magnetism**. Philadelphia: Saunders, 1966. Cap. 3, p. 25.
- [28] PURWINS, H. -g.; LESON, A.. Magnetic Properties of (Rare Earth) Al_2 Intermetallic Compounds. **Advances In Physics**, v. 39, n. 4, p.309-405, 1990.
- [29] HUTCHINGS, M. T.. Point-Charge Calculations of Energy-Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields. **Solid State Physics**, v. 16, p.227-274, 1964.
- [30] JACKSON, J. D.. Boundary-Value Problems in Electrostatics: II. In: _____. **Classical Electrodynamics**. 2. ed. New York: J. Wiley, 1975. Cap. 3, p. 67-69.
- [31] STEVENS, K. W. H.. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. **Proceedings of The Physical Society. Section A**, v. 65, n. 3, p.209-215, 1952.
- [32] LEA, K. R.; LEASK, M. J. M.; WOLF, W. P.. The Raising of Angular Momentum Degeneracy of f-Electron Terms by Cubic Crystal Fields. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, p.1381-1405, 1962.

-
- [33] PECHARSKY, Vitalij K.; GSCHNEIDER Jr., Karl A.. Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, p.44-56, 2000.
- [34] LIMA, A. L.; TSOKOL, A. O.; GSCHNEIDER Jr., Karl A.; PECHARSKY, Vitalij K.; LOGRASSO, T. A.; SCHLAGEL, D. L.. Magnetic Properties of Single-Crystal DyAl₂. **Physical Review B**, v. 72, n. 1, p.024403, 2005.
- [35] REIF, F.. Magnetism and Low Temperatures. In: _____. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Auckland: McGraw-Hill, 1985. Cap. 11.
- [36] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, I. G. de; GUIMARÃES, A. P.; SILVA, X. A. da. Anomaly in the Magnetocaloric Effect in the Intermetallic Compound DyAl₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 1, p.447-450, 2000.
- [37] VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDER, K. A.. Influence of The Crystalline Electrical Field On The Magnetocaloric Effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂. **Physical Review B**, v. 58, n. 18, p.12110-12116, 1998.
- [38] KUZ'MIN, M. D.; TISHIN, A. M.. Magnetic Refrigerants for The 4.2-20 K Region: Garnets or Perovskites?. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, n. 11, p.2039-2044, 1991.
- [39] VON RANKE, P. J.; OLIVEIRA, N. A. de; SOUSA, V. S. R. de; CARVALHO, A. Magnus G.; GAMA, S.; REIS, M. S.. Theoretical Investigation on The Anisotropic Magnetocaloric Effect: Application to DyAl₂. Disponível em: <doi:10.1016/j.jmmm.2008.02.032>. Acesso em: 21 fev. 2008.

Apêndice A

O Hamiltoniano de Spin

O Hamiltoniano que descreve a interação entre dois elétrons em segunda quantização é escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \\ \sigma, \sigma'}} \langle \alpha_3 \alpha_4 | V | \alpha_2 \alpha_1 \rangle C_{\alpha_3 \sigma}^\dagger C_{\alpha_4 \sigma'}^\dagger C_{\alpha_1 \sigma'} C_{\alpha_2 \sigma} \quad (\text{A.1})$$

onde os α_i representam os autoestados dos elétrons, $\sigma, \sigma' = \uparrow \downarrow$ representam as possíveis projeções dos spins, C^\dagger e C são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente, V é o potencial elétrico devido à interação coulombiana entre os dois elétrons.

Considerando $\alpha_1 = \alpha_3 = l$ e $\alpha_2 = \alpha_4 = m$ podemos reescrever (A.1) como segue

$$\mathcal{H} = - \sum_{\substack{l, m \\ \sigma, \sigma'}} \langle lm | V | ml \rangle C_{l\sigma}^\dagger C_{l\sigma'}^\dagger C_{m\sigma'} C_{m\sigma} \quad (\text{A.2})$$

Agora somando para $\sigma, \sigma' = \uparrow \downarrow$ teremos

$$\mathcal{H} = - \sum_{l, m} J_{lm} \left(C_{l\uparrow}^\dagger C_{l\uparrow} C_{m\uparrow}^\dagger C_{m\uparrow} + C_{l\uparrow}^\dagger C_{l\downarrow} C_{m\downarrow}^\dagger C_{m\uparrow} + C_{l\downarrow}^\dagger C_{l\uparrow} C_{m\uparrow}^\dagger C_{m\downarrow} + C_{l\downarrow}^\dagger C_{l\downarrow} C_{m\downarrow}^\dagger C_{m\downarrow} \right) \quad (\text{A.3})$$

onde $J_{lm} = \langle lm | V | ml \rangle$ é o parâmetro de troca.

O operador número de ocupação é definido como

$$n_{k\sigma} = C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} \quad (\text{A.4})$$

e podemos escrever os operadores de momento angular em termos dos operadores de

criação e aniquilação como

$$S_k^z = \frac{1}{2} \left(C_{k\uparrow}^\dagger C_{k\uparrow} - C_{k\downarrow}^\dagger C_{k\downarrow} \right) = \frac{1}{2} (n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow}) \quad (\text{A.5})$$

$$S_k^+ = C_{k\uparrow}^\dagger C_{k\downarrow} \quad (\text{A.6})$$

$$S_k^- = C_{k\downarrow}^\dagger C_{k\uparrow} \quad (\text{A.7})$$

sendo $S_k^\pm = S_k^x \pm iS_k^y$.

Então, podemos reescrever A.3 da seguinte forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{l,m} J_{l,m} (n_{l\uparrow} n_{m\downarrow} + S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+ + n_{l\downarrow} n_{m\uparrow}) \quad (\text{A.8})$$

usando

$$n_{l\uparrow} n_{m\downarrow} + n_{l\downarrow} n_{m\uparrow} = \frac{1}{2} \left[\underbrace{(n_{l\uparrow} - n_{l\downarrow})}_{2S_l^z} \underbrace{(n_{m\uparrow} - n_{m\downarrow})}_{2S_m^z} + \underbrace{(n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow})}_1 \underbrace{(n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow})}_1 \right]$$

p/ orbitais não degenerados com 1 e⁻ por sítio

em A.8 obtemos

$$\mathcal{H} = - \sum_{l,m} J_{l,m} \left(\frac{1}{2} + S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+ + 2S_l^z S_m^z \right) \quad (\text{A.9})$$

ainda

$$S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+ = (S_l^x + iS_l^y)(S_m^x - iS_m^y) + (S_l^x - iS_l^y)(S_m^x + iS_m^y) = 2(S_l^x S_m^x + S_l^y S_m^y)$$

logo,

$$\mathcal{H} = - \sum_{l,m} J_{l,m} \left[\frac{1}{2} + 2 \underbrace{(S_l^x S_m^x + S_l^y S_m^y + S_l^z S_m^z)}_{\vec{S}_l \cdot \vec{S}_m} \right] \quad (\text{A.10})$$

portanto, a menos de umas constantes, temos que o Hamiltoniano de spin é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{l,m} J_{l,m} \vec{S}_l \cdot \vec{S}_m \quad (\text{A.11})$$

O Hamiltoniano acima é o também chamado Hamiltoniano de Heisenberg.

Apêndice B

A Projeção de \vec{S} em \vec{J}

Uma forma mais interessante de se trabalhar com o Hamiltoniano de Heisenberg é expressando-o em função do momento angular total \vec{J} . Para fazer a mudança da variável de momento de spin \vec{S} para a do momento angular total precisamos conhecer a projeção S_J de \vec{S} em \vec{J} . isto é feito partindo da regra comum de produto escalar de dois vetores, assim temos

$$S_J = \frac{\vec{J} \cdot \vec{S}}{J} \quad (\text{B.1})$$

O fator de Landé g pode ser escrito na forma

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \quad (\text{B.2})$$

O momento angular total é obtido da soma do momento angular orbital \vec{L} com o momento angular de spin \vec{S} , ou seja

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad (\text{B.4})$$

tomando o quadrado de B.4 e usando as regras de comutação dos momentos angulares chegamos à seguinte relação

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S} \cdot \vec{J} \quad (\text{B.5})$$

substituindo o resultado acima em B.6 encontramos

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - J^2 - S^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{J}}{2J^2} \quad (\text{B.6})$$

e com alguma manipulação algébrica chegamos à expressão da componente S_J que procurávamos

$$S_J = (g - 1)J \quad (\text{B.7})$$

Portanto, a partir de B.7 vemos que o momento de spin \vec{S} e o momento angular \vec{J} podem ser relacionados através de

$$\vec{S} = (g - 1)\vec{J} \quad (\text{B.8})$$

O Hamiltoniano de Heisenberg pode ser escrito portanto em função do momento \vec{J} como segue

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (\text{B.9})$$

onde $\tilde{J}_{ij} = (g - 1)^2 J_{ij}$ é o parâmetro de troca renormalizado.

Apêndice C

A Aproximação de Campo Médio

A aproximação de campo médio, ou campo molecular, pode ser usado quando desejamos tratar de uma maneira analítica o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.1})$$

Isto porque o primeiro somatório à direita de C.1 representa um problema de muitos corpos que só pode ser resolvido com métodos aproximativos.

Na aproximação de campo médio deixamos de lado a interação íon-íon (de muitos corpos) em uma rede cristalina, e assumimos que um determinado sítio interage com um campo molecular (campo médio) gerado pelos z primeiros sítios vizinhos.

Vamos determinar aqui a forma desse campo molecular. Para isso, precisamos da flutuação no momento angular \vec{J} que é definida por

$$\Delta(\vec{J}) = \vec{J} - \langle \vec{J} \rangle \quad (\text{C.2})$$

usando C.2 para reescrever o primeiro somatório em C.1 obtemos

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} (\Delta(\vec{J}_i) + \langle \vec{J}_i \rangle) \cdot (\Delta(\vec{J}_j) + \langle \vec{J}_j \rangle) - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.3})$$

calculando o produto escalar da relação acima encontramos

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} (\Delta(\vec{J}_i) \cdot \Delta(\vec{J}_j) + 2\langle \vec{J}_i \rangle \cdot \Delta(\vec{J}_j) + \langle \vec{J}_i \rangle^2) - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.4})$$

Para pequenas flutuações em torno do momento angular podemos desprezar o produto $\Delta(\vec{J}_i) \cdot \Delta(\vec{J}_j)$, voltando com C.2 na expressão acima vemos que

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} (2\langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j - \langle \vec{J}_i \rangle^2) - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.5})$$

Como o valor médio de um operador é uma constante, o papel do termo $\langle \vec{J}_i \rangle^2$ acima é simplesmente causar um deslocamento uniforme nos níveis de energia e portanto também podemos desprezá-lo.

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{ij} \tilde{J}_{ij} \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.6})$$

Note que o primeiro termo que obtivemos à direita de C.6 depende do valor médio do operador de momento angular. Se considerarmos todos os sítios de mesma natureza o valor de $\langle \vec{J}_i \rangle$ será o mesmo para todos os íon, portanto, $\langle \vec{J}_i \rangle = \langle \vec{J} \rangle$. As aproximações que fizemos para chegar neste último Hamiltoniano traz em desvantagem a perda da informação da interação de um íon com seus vizinhos mais distantes, sendo assim o somatório em i pode ser realizado para os z primeiros vizinhos, cuja energia de interação \tilde{J}_{ij} será a mesma \tilde{J} , logo

$$\mathcal{H} = -2z\tilde{J} \sum_j \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_j - g\mu_B\mu_0 \sum_i \vec{H} \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.7})$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano acima para o de um único íon, dessa forma

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_B\mu_0 \left(\frac{2z\tilde{J}}{g\mu_B\mu_0} \langle \vec{J} \rangle + \vec{H} \right) \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.8})$$

A média do momento angular está relacionado com a magnetização \vec{M} pela relação

$$\vec{M} = Ng\mu_B \langle \vec{J} \rangle$$

substituindo este resultado em C.8 teremos

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_B\mu_0 \left(\frac{2z\tilde{J}}{Ng^2\mu_B^2\mu_0} \vec{M} + \vec{H} \right) \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.9})$$

ou ainda,

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_B\mu_0 (\lambda \vec{M} + \vec{H}) \cdot \vec{J}_j \quad (\text{C.10})$$

onde $\lambda = \frac{2z\tilde{J}}{Ng^2\mu_B^2\mu_0}$ é o parâmetro de troca na aproximação de campo médio. A equação C.10 é simplesmente o Hamiltoniano de Troca e de Zeeman na aproximação de campo médio (molecular).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)