



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Rafael Pereira Santana

**Efeitos magnetocalórico e barocalórico
em sistemas físicos
com dois níveis de energia**

Rio de Janeiro

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Rafael Pereira Santana

**Efeitos magnetocalórico e barocalórico
em sistemas físicos
com dois níveis de energia**

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. Nilson Antunes de Oliveira

Rio de Janeiro

2008

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais,
Fabio e Rita.*

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por minha vida e pelos mistérios do Universo que me permite investigar;
- À Patrícia, pelo apoio, amor e compreensão que me deu nos momentos que mais precisei;
- Ao Prof. Nilson, meu orientador, pela paciência e confiança em meu trabalho;
- À minhas irmãs, Danúbia e Rafaela, por sempre estarem ao meu lado;
- À meus colegas do Programa de Pós-Graduação, pela amizade e companheirismo;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física;
- À todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudamos os aspectos teóricos dos efeitos magnetocalórico e barocalórico em sistemas físicos simples com dois e quatro níveis de energia. Para esta finalidade utilizamos um hamiltoniano que considera um sistema de momentos localizados interagindo entre si e com um campo magnético externo. No hamiltoniano também são incluídos a interação magnetoelástica, e um termo extra para simular anisotropia. O efeito de pressão externa é levado em consideração através da renormalização do parâmetro de interação de troca. Fizemos um estudo sistemático das propriedades magnetocalóricas e barocalóricas para vários conjuntos de parâmetros do modelo. Os resultados obtidos mostram diversos tipos de comportamento dos potenciais magnetocalóricos, como o efeito mesa, o efeito inverso, o efeito gigante e uma estrutura com dois picos.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Refrigeração magnética. Efeito barocalórico. Efeito magnetocalórico anisotrópico. Sistema de dois níveis. Estudo sistemático.

ABSTRACT

In this work we study the theoretical aspects of the magnetocaloric and barocaloric effect in simple physical systems with two and four energy levels. In order to do that, we used a hamiltonian that consider local magnetic moments interacting among them and with an external magnetic field. We include in the Hamiltonian the magnetoelastic interaction, and an extra term to simulate anisotropy. We consider the external pressure effect using a renormalization of the interaction exchange parameter. We performed systematical study about the magnetocaloric and barocaloric properties for a lot of sets of model parameters. The results show different types of behaviour of the magnetocaloric potentials, such as the table-like effect, the inverse effect, the giant effect and a structure with two peaks.

Key-words: Magnetocaloric effect. Magnetic refrigeration. Barocaloric effect. Anisotropic magnetocaloric effect. Two levels system. Sistematic study.

Lista de Figuras

1.1	Entropia total contra temperatura para os campos magnéticos B_1 e B_2 , com os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	6
1.2	Entropia total contra temperatura para as pressões P_1 e P_2 , com os potenciais barocalóricos ΔS_{iso}^{bar} e ΔT_{ad}^{bar}	7
1.3	Entropia total contra temperatura para para duas direções de aplicação do campo magnético, com os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos ΔS_{iso}^{ani} e ΔT_{ad}^{ani}	8
2.1	Magnetização para $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada).	19
2.2	Variação isotérmica da entropia para variação de campo magnético de 0 a 5 T $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada). .	19
2.3	Variação adiabática da temperatura para variação de campo magnético de 0 a 5 T $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada).	20
2.4	Magnetização na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto).	21
2.5	Calor específico magnético na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto). .	21
2.6	Entropia magnética na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto).	22
2.7	Variação isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, e diferentes valores de pressão externa.	22

2.8	Variação adiabática da temperatura para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, e diferentes valores de pressão externa.	23
2.9	Pressão contra temperatura para o primeiro processo de variação de pressão. Onde $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$, para $B = 0$ e 5 T	23
2.10	Autovalores de energia E_1 (linha tracejada) e E_2 (linha cheia) na ausência de campo magnético externo e $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	24
2.11	Magnetização para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	24
2.12	Calor específico magnético para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	25
2.13	Entropia magnética para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	25
2.14	Entropia total para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	26
2.15	Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	26
2.16	Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$	27
2.17	Pressão contra temperatura para o segundo processo de variação de pressão. Variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K , para $B = 0$ e 5 T	27
2.18	Autovalores de energia E_1 e E_2 para $B = 0$ e variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha cheia). A linha tracejada representa o cálculo para pressão constante P_0	28
2.19	Magnetização para $B = 0$ (linha cheia) e 5 T (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K	28
2.20	Calor específico para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K	29

2.21	Entropia magnética para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.	30
2.22	Entropia total para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.	30
2.23	Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$ para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam o cálculo para pressões fixas P_0, P_1, P_2, P_3 , e P_4	31
2.24	Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 T$ para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam o cálculo para pressões fixas P_0, P_1, P_2, P_3 , e P_4	31
2.25	Pressão contra temperatura para o terceiro processo de variação de pressão. $P = P_2$ quando $B = 0$ (linha sólida) e $P = P_3$ quando $B = 5 T$ (linha tracejada).	32
2.26	Variação isotérmica da entropia(linha cheia) para $\Delta B : 0 - 5 T$ para o terceiro processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 0$ e $P = P_3$ quando $B = 5 T$. A linha tracejada representa ΔS_{iso} com pressão fixa $P = P_2$ e $\Delta B : 0 - 5 T$	33
2.27	Variação adiabática da temperatura(linha cheia) para $\Delta B : 0 - 5 T$ para o terceiro processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 0$ e $P = P_3$ quando $B = 5 T$. A linha tracejada representa ΔT_{ad} com pressão fixa $P = P_2$ e $\Delta B : 0 - 5 T$.	33
2.28	Pressão contra temperatura para o quarto processo de variação de pressão. $P = P_2$ para $B = 5 T$ (linha sólida) e $P = P_3$ para $B = 0$ (linha tracejada).	34
2.29	Magnetização para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 T]$ (linha tracejada).	34
2.30	Calor específico magnético para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 T]$ (linha tracejada).	35
2.31	Entropia magnética para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 T]$ (linha tracejada).	35
2.32	Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$ para o quarto processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 5 T$ e $P = P_3$ quando $B = 0 T$	36

2.33	Varição adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 T$ para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B = 5 T$ e $P = P_3$ quando $B = 0 T$.	36
2.34	Varição isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 7 T$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10 T$ (linha pontilhada) para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B \neq 0 T$ e $P = P_3$ quando $B = 0 T$.	37
2.35	Varição adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 T$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 7 T$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10 T$ (linha pontilhada) para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B \neq 0$ e $P = P_3$ quando $B = 0 T$.	37
2.36	ΔS_{iso}^{bar} para $B = 0$ com $\Delta P : P_0 - P_1$ (linha cheia), $\Delta P : P_0 - P_2$ (linha tracejada) e $\Delta P : P_0 - P_3$ (linha pontilhada).	38
2.37	ΔS_{iso}^{bar} para $\Delta P = P_0 - P_1$ para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Os círculos representam ΔS_{iso} para $P = P_0$ e $\Delta B : 0 - 5 T$.	39
2.38	ΔT_{ad}^{bar} para $B = 0$ com $\Delta P : P_0 - P_1$ (linha cheia), $\Delta P : P_0 - P_2$ (linha tracejada) e $\Delta P : P_0 - P_3$ (linha pontilhada).	39
2.39	ΔT_{ad}^{bar} para $\Delta P = P_0 - P_1$ para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Os círculos representam ΔT_{ad} para $P = P_0$ e $\Delta B : 0 - 5 T$.	40
2.40	Magnetização na ausência de campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 meV$ e $\mathcal{J}_1 = 0 meV$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 20 meV$ (linha tracejada), $\mathcal{J}_1 = 30 meV$ (linha pontilhada), $\mathcal{J}_1 = 40 meV$ (linha traço-ponto) e $\mathcal{J}_1 = 50 meV$ (linha traço-ponto-ponto).	41
2.41	Calor específico magnético na ausência de campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 meV$ e $\mathcal{J}_1 = 0 meV$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 20 meV$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 30 meV$ (linha pontilhada).	41
2.42	Entropia magnética com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 meV$ e $[\mathcal{J}_1 = 0 meV, B = 0]$ (linha cheia), $[\mathcal{J}_1 = 0 meV, B = 5 T]$ (linha tracejada), $[\mathcal{J}_1 = 20 meV, B = 0]$ (quadrado cheio), $[\mathcal{J}_1 = 20 meV, B = 5 T]$ (quadrado vazio), $[\mathcal{J}_1 = 50 meV, B = 0]$ (círculo cheio), $[\mathcal{J}_1 = 50 meV, B = 5 T]$ (círculo vazio).	42
2.43	Diagrama de fase para o sistema de dois níveis.	42
2.44	Varição isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 meV$ e $\mathcal{J}_1 = 0 meV$ (círculos), $\mathcal{J}_1 = 20 meV$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 40 meV$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 50 meV$ (linha pontilhada).	43

2.45	Variação adiabática da temperatura para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ (círculos), $\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 40 \text{ meV}$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}$ (linha pontilhada).	43
3.1	Níveis de energia E_1 e E_2 para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).	53
3.2	Níveis de energia E_1 e E_2 com e sem campo magnético, para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $[\Delta = 0 \text{ e } B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0 \text{ e } B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 0 \text{ T}]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).	54
3.3	Magnetização para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto)	54
3.4	Magnetização para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, e $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).	55
3.5	Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).	55
3.6	Calor específico magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).	56
3.7	Entropia magnética para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ para $\Delta = 0$ (linha sólida); 0.1 (linha tracejada); 0.5 (linha pontilhada) e 1 meV (linha traço-ponto).	56
3.8	Entropia magnética para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ e $[\Delta = 0, B = 0 \text{ T}]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).	57
3.9	Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), 0.1 (linha pontilhada), 0.5 (linha tracejada) e 1 meV (linha traço-ponto).	58

3.10	Varição adiabática da temperatura com $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia); 0.1 (linha pontilhada); 0.5 (linha tracejada) e 1 meV (linha traço-ponto).	58
3.11	Níveis de energia E_1 e E_2 para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (quadrados); -0.5 (círculos) e -1 meV (triângulos).	60
3.12	Níveis de energia E_1 e E_2 com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0 \text{ } B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0 \text{ } B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV } B = 0]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV } B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV } B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0 \text{ meV } B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).	61
3.13	Magnetização para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada), -1 meV (linha traço-ponto).	62
3.14	Magnetização com e sem campo magnético aplicado, para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0]$ (círculo cheio), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0, B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).	63
3.15	Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada); -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	64
3.16	Calor específico magnético com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).	65
3.17	Entropia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	66

3.18	Entropia magnética com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (linha sólida) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada).	67
3.19	Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	68
3.20	Variação adiabática da temperatura com $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	68
4.1	Energias E_1 e E_2 em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (círculos) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha tracejada).	75
4.2	Magnetização em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4$ meV (círculos).	75
4.3	Momentos magnéticos em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (círculos) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha tracejada).	76
4.4	Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3 \text{ meV}$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).	76
4.5	Calor específico magnético para $B = 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto). .	77
4.6	Entropia magnética para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto). .	78
4.7	Entropia magnética para $B = 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto). .	78

4.8	Varição isotérmica da entropia para variação de campo magnético de 0 a 5 T para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).	79
4.9	Varição adiabática da temperatura para variação de campo magnético de 0 a 5 T para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).	79
4.10	Varição isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (fase paramagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 3 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha traço-ponto).	80
4.11	Varição adiabática da temperatura $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (fase paramagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 3 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha traço-ponto).	80
4.12	Varição isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 2 \text{ meV}$ (fase ferromagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 6 \text{ T}$ (linha pontilhada).	81
4.13	Varição adiabática da temperatura $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 2 \text{ meV}$ (fase ferromagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 6 \text{ T}$ (linha pontilhada).	82
5.1	Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ com $\Delta = 0$ (curva sólidas) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curvas tracejadas).	87
5.2	Magnetização num sistema de 4 níveis de energia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).	88
5.3	Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).	88
5.4	Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).	89

5.5	Varição isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta B : 0 - 5$ T e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1$ meV (curva tracejada) e $\Delta = 5$ meV (curva pontilhada).	90
5.6	Varição adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta B : 0 - 5$ T e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1$ meV (curva tracejada) e $\Delta = 5$ meV (curva pontilhada).	90
5.7	Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 com $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ para $\Delta = 0$ (linhas sólidas) e -1 meV (linhas tracejadas).	91
5.8	Magnetização num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).	92
5.9	Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).	92
5.10	Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).	93
5.11	Varição isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia para $\Delta B : 0 - 5$ T , $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada) e -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	93
5.12	Varição adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia para $\Delta B : 0 - 5$ T , $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada) e -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).	94
5.13	Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ para $B = 0$ (linhas cheias) e $B = 5$ T (linhas tracejadas).	95
5.14	Magnetização num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5$ T respectivamente.	95
5.15	Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5$ T respectivamente.	96

5.16	Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5 T$ respectivamente.	96
5.17	Variação isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta = 0.006B$ e $\Delta B : 0-1 T$ (linha cheia), $\Delta B : 0-5 T$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0-6 T$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0-10 T$ (linha traço-ponto).	97
5.18	Variação adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ e $\Delta B : 0-1 T$ (linha cheia), $\Delta B : 0-5 T$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0-6 T$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0-10 T$ (linha traço-ponto). . . .	97

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1 EFEITOS MAGNETOCALÓRICO E BAROCALÓRICO	4
1.1 Introdução	4
1.2 Efeito magnetocalórico	4
1.3 Efeito barocalórico	6
1.4 Efeito magnetocalórico anisotrópico	7
2 MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA SEM ANISOTROPIA	9
2.1 Introdução	9
2.2 Hamiltoniano	9
2.3 Aproximação de campo médio	11
2.4 Função partição	12
2.5 Energia livre	13
2.6 Magnetização	13
2.7 Entropia	14
2.7.1 <u>Entropia do gás de elétrons</u>	15
2.7.2 <u>Entropia magnética</u>	15
2.7.3 <u>Entropia da rede cristalina</u>	16
2.8 Capacidade térmica	16
2.8.1 <u>Capacidade térmica do gás de elétrons</u>	16
2.8.2 <u>Capacidade térmica magnética</u>	16
2.8.3 <u>Capacidade térmica da rede</u>	18
2.9 Resultados	18

2.9.1	<u>Efeitos de pressão</u>	18
2.9.2	<u>Efeito barocalórico</u>	38
2.9.3	<u>Efeito magnetoelástico</u>	40
3	MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA COM ANISOTROPIA I	44
3.1	Introdução	44
3.2	Hamiltoniano	44
3.3	Função partição e energia livre	46
3.4	Magnetização	47
3.5	Entropia	49
3.5.1	<u>Entropia do gás de elétrons</u>	49
3.5.2	<u>Entropia magnética</u>	50
3.5.3	<u>Entropia da rede cristalina</u>	50
3.6	Capacidade térmica	51
3.7	Resultados	52
3.7.1	<u>Parâmetro Δ positivo</u>	53
3.7.2	<u>Parâmetro Δ negativo</u>	59
4	MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA COM ANISOTROPIA II	69
4.1	Introdução	69
4.2	Modelo teórico	69
4.3	Função partição e energia livre	72
4.4	Magnetização	72
4.5	Entropia	73
4.6	Capacidade térmica	74
4.7	Resultados	74
4.7.1	<u>Efeito magnetocalórico em sistemas ferro-paramagnéticos</u>	75
5	MODELO COM MAIS DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA	83
5.1	Introdução	83
5.2	Formulação teórica	83

5.3	Função partição e energia livre	84
5.4	Magnetização	85
5.5	Entropia	85
5.6	Capacidade térmica	85
5.7	Resultados	86
5.7.1	<u>Modelo com 4 níveis de energia</u>	86
5.7.2	<u>Parâmetro Δ positivo</u>	87
5.7.3	<u>Parâmetro Δ negativo</u>	91
5.7.4	<u>Parâmetro Δ dependente do campo magnético</u>	94
CONCLUSÃO		99
REFERÊNCIAS		100
APÊNDICE A - Entropia da rede cristalina		105
APÊNDICE B - Capacidade térmica da rede cristalina		109

INTRODUÇÃO

O sistema de refrigeração convencional faz uso de gases danosos ao meio ambiente, como os clorofluorcarbonetos (gases CFC's), que além de serem poluentes, tem eficiência em torno de 40%. Os refrigeradores convencionais funcionam a base da compressão e expansão de gases que, se liberados na atmosfera, causam danos à camada de ozônio, que protege os seres vivos dos raios ultravioleta. A tecnologia de refrigeração magnética [1], [2] não utiliza gases nocivos ao meio ambiente, podendo apresentar eficiência de 50% a 60%. Esta tecnologia pode futuramente substituir o processo de compressão-descompressão de gás nos refrigeradores. A refrigeração magnética é baseada no efeito magnetocalórico, que é intrínseco a todos os materiais magnéticos e é devido ao acoplamento entre os momentos magnéticos, a rede e o campo magnético externo. O efeito magnetocalórico é medido pela variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) e pela variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) sob variações do campo magnético. O problema para a implantação e comercialização dos refrigeradores magnéticos está na dificuldade de se encontrar novos compostos magnéticos eficientes em altas temperaturas (entre 253 e 313 K), sob campos magnéticos relativamente baixos (da ordem de 2 T). Além disso, o alto custo de alguns materiais magnéticos que poderiam ser utilizados como materiais refrigerantes, como o gadolínio (Gd), inviabiliza sua utilização para fins comerciais.

O efeito magnetocalórico, descoberto em 1881, pelo físico alemão Emil Warburg [3], pode ser utilizado para aquecer ou resfriar um material sólido em um processo de magnetização ou desmagnetização adiabática [4], [5]. O efeito magnetocalórico começou a ser aplicado somente em 1933, pelo físico canadense William Giauque [6], que utilizando este efeito foi capaz de reduzir a temperatura de materiais magnéticos para valores inferiores a 1 K. O primeiro protótipo de refrigerador magnético para funcionar a temperatura ambiente foi desenvolvido

em 1976 pelo físico Gerald Brown [7]. Em sua máquina, 7 teslas de campo magnético foram aplicados sobre 160 gramas de *Gd*, imersos em uma coluna contendo 400 ml de fluido (80% de água e 20% de álcool). O protótipo era inviável para uso doméstico, pois usava um eletroímã caro e difícil de ser transportado.

O efeito magnetocalórico tem sido intensivamente estudado na literatura tanto do ponto de vista experimental [8] - [12] quanto do ponto de vista teórico [13] - [21].

Nos materiais ferromagnéticos usuais com transição de fase de segunda ordem as curvas dos potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} exibem picos em torno da temperatura de transição de fase e caem suavemente a medida que se afasta da temperatura de transição. *Gd* metálico e séries de RAI_2 e RNi_2 podem ser classificados nesta classe de compostos. Em materiais ferromagnéticos com transição de fase de primeira ordem as curvas dos potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} exibem picos intensos em torno da temperatura de transição de fase e caem abruptamente longe da temperatura de transição. Os compostos $Gd_5Si_2Ge_2$, $MnAs$, $MnFe(P_{0.45}As_{0.55})$, $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ e RCO_2 ($R = Er, Ho, Dy$) podem ser colocados nesta classe de materiais [22] - [32].

O efeito magnetocalórico direto ou convencional é aquele no qual a entropia diminui com o aumento do campo magnético aplicado. No efeito magnetocalórico direto a temperatura do material em um processo adiabático aumenta ($\Delta T_{ad} > 0$) e a entropia em um processo isotérmico diminui ($\Delta S_{iso} < 0$), a medida que o campo magnético aumenta. Este efeito direto é observado nos ferromagnéticos usuais com transições de fase de primeira e segunda ordem. O efeito magnetocalórico inverso corresponde a situação na qual a entropia aumenta com o aumento do campo magnético. Consequentemente, no efeito magnetocalórico inverso, a temperatura do material em um processo adiabático diminui ($\Delta T_{ad} < 0$) e a entropia em um processo isotérmico aumenta ($\Delta S_{iso} > 0$), a medida que o campo magnético aumenta. Este efeito magnetocalórico inverso foi observado em $PrNi_5$ [33], ligas de Heusler [34] e antiferromagnéticos em geral.

Outros comportamentos interessantes observados nas curvas dos potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} , por exemplo, são: um patamar em torno da transição de fase, o efeito inverso, o efeito gigante e dois picos.

Apesar dos inúmeros trabalhos encontrados na literatura, os mecanismos físicos envolvidos no efeito magnetocalórico direto e inverso ainda não são completamente compreendidos. Portanto, um estudo sistemático das propriedades magnéticas e termodinâmicas de sistemas físicos simples pode fornecer aspectos importantes sobre o efeito magnetocalórico. Baseado nesta discussão, estudaremos nesta dissertação o efeito magnetocalórico e barocalórico em sistemas com dois e quatro níveis de energia em função dos parâmetros do modelo. Para esta finalidade utilizamos um hamiltoniano modelo de momentos magnéticos interagentes incluindo um termo de acoplamento magnetoelástico e um termo de anisotropia para simular efeitos de campo elétrico cristalino.

No capítulo 1 é feita uma breve revisão sobre o efeito magnetocalórico e outras formas alternativas de variar a entropia de um sólido. No capítulo 2 estudamos as propriedades magnetocalóricas de sistemas de 2 níveis de energia sem anisotropia. No capítulo 3 discutimos as propriedades magnetocalóricas de um sistema com um termo de anisotropia no eixo z e no capítulo 4 discutimos as propriedades magnetocalóricas de um sistema com um termo de anisotropia no eixo x . No capítulo 5 discutimos o problema de um sistema com mais de dois níveis de energia. Os resultados obtidos nesta dissertação mostram que o comportamento das curvas dos potenciais magnetocalóricos podem sofrer grandes modificações de acordo com o conjunto de parâmetros utilizados.

Capítulo 1

EFEITOS MAGNETOCALÓRICO E BAROCALÓRICO

1.1 Introdução

O efeito magnetocalórico é basicamente a variação da temperatura de um material magnético quando submetido a um campo magnético externo. Este efeito é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) sob a variação de campo magnético externo e pela variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_{ad}) sob a variação de campo magnético. Experimentalmente, o efeito magnetocalórico é usualmente determinado através de medidas da magnetização ou de medidas do calor específico [12].

Existem outras formas de variar a entropia de um sólido. Por exemplo, campo elétrico [35] - [39], pressão externa [40] - [46] e anisotropia [47] podem ser utilizados para este fim. Nas seções seguintes definiremos os efeitos magnetocalóricos normal e anisotrópico e o efeito barocalórico. O efeito eletrocalórico não será discutido nesta dissertação.

1.2 Efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico é caracterizado pelo aquecimento de materiais magnéticos quando aplicamos um campo magnético ou pelo resfriamento de materiais magnéticos quando retiramos o campo magnético aplicado. Resumindo, a variação da temperatura do material magnético está diretamente relacionada a variação do campo magnético externo. O efeito magnetocalórico, é intrínseco a todos os materiais magnéticos, sendo causado pelo acoplamento da rede

magnética com o campo magnético externo. Quando submetidos a um campo magnético os momentos de dipolo magnético tendem a se alinhar na mesma direção do campo, dando origem a um estado mais organizado, diminuindo a entropia. Em um sólido magnético a entropia total é composta pela entropia da rede, que é devida aos íons da estrutura cristalina, pela entropia dos elétrons, que tunelam de um sítio para outro, e pela entropia magnética, que é decorrente da interação dos momentos magnéticos da rede com o campo magnético. A entropia total em função da temperatura (T), campo magnético (B), pressão (P) e do ângulo de aplicação do campo magnético (θ), pode ser escrita como a soma dessas contribuições, sendo escrita da forma:

$$S(T, B, P, \theta) = S_{mag}(T, B, P, \theta) + S_{rede}(T) + S_{el}(T) \quad (1.1)$$

onde $\theta = \theta_x, \theta_y, \theta_z$ representa os ângulos formados entre a direção do campo magnético aplicado e os eixos cartesianos x , y e z . Por simplicidade, em nosso modelo, consideramos que apenas a entropia magnética depende de B , P e θ , a entropia da rede e a entropia eletrônica dependem apenas da temperatura (T). Podemos caracterizar o efeito magnetocalórico através da variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso})

$$\Delta S_{iso}(T, \Delta B, P, \theta) = S(T, B_2, P, \theta) - S(T, B_1, P, \theta) \quad (1.2)$$

onde $\Delta B = B_2 - B_1$, e através da variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad})

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B, P, \theta) = T_2 - T_1 \quad (1.3)$$

sob a condição adiabática $S(T_2, B_2, P, \theta) = S(T_1, B_1, P, \theta)$. A figura 1.1 mostra um diagrama de entropia em função da temperatura para dois valores de campos magnéticos (B_1 e B_2) com os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} , onde consideramos $B_2 > B_1$.

Pelo diagrama notamos que a temperatura do material em um processo adiabático aumenta com o aumento do campo magnético. Também notamos que a entropia total em um processo isotérmico diminui com o aumento do campo magnético. Este é o chamado efeito magnetocalórico direto observado em materiais ferromagnéticos convencionais. Em determinadas circunstâncias, alguns materiais podem apresentar um comportamento diferente do descrito anteriormente. Ao contrário do comportamento normalmente encontrado, o material

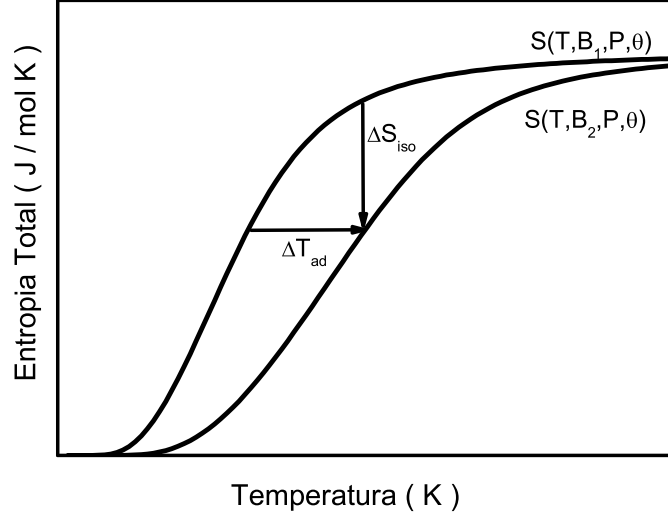


Figura 1.1: Entropia total contra temperatura para os campos magnéticos B_1 e B_2 , com os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .

magnético se resfria quando aumentamos o campo magnético num processo adiabático. A esse comportamento denominamos de efeito magnetocalórico inverso.

1.3 Efeito barocalórico

O efeito barocalórico [40] - [46] é caracterizado pelo aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos quando submetidos a variação de pressão externa. Este efeito é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}^{bar}), sob variação da pressão externa, e pela variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_{ad}^{bar}), sob a variação da pressão externa.

$$\Delta S_{iso}^{bar}(T, B, \Delta P, \theta) = S(T, B, P_2, \theta) - S(T, B, P_1, \theta) \quad (1.4)$$

onde $\Delta P = P_2 - P_1$ e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad})

$$\Delta T_{ad}^{bar}(T, B, \Delta P, \theta) = T_2 - T_1 \quad (1.5)$$

sob a condição adiabática $S(T_2, B, P_2, \theta) = S(T_1, B, P_1, \theta)$.

A figura 1.2 mostra um diagrama de entropia em função da temperatura para dois valores de pressões externas (P_1 e P_2) com os potenciais barocalóricos ΔS_{iso}^{bar} e ΔT_{ad}^{bar} .

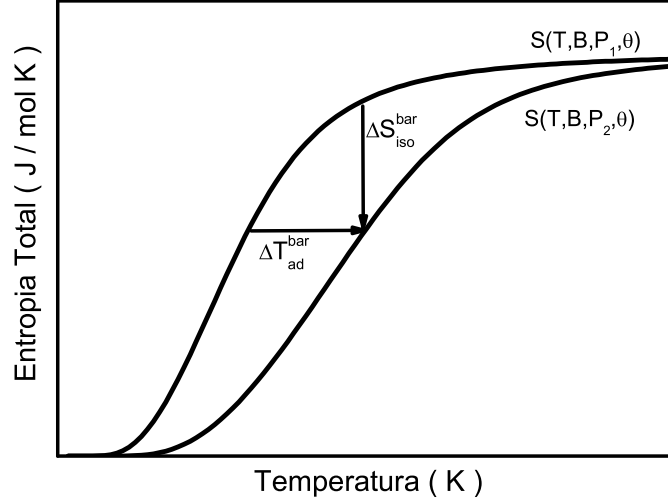


Figura 1.2: Entropia total contra temperatura para as pressões P_1 e P_2 , com os potenciais barocalóricos ΔS_{iso}^{bar} e ΔT_{ad}^{bar} .

1.4 Efeito magnetocalórico anisotrópico

O efeito magnetocalórico anisotrópico [47] é a variação da temperatura de um material magnético devido a mudança da direção de aplicação de um campo magnético constante. O efeito magnetocalórico anisotrópico é caracterizado pela variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}^{ani}) e pela variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}^{ani}) quando a direção de aplicação do campo magnético constante é variada.

O potencial magnetocalórico anisotrópico (ΔS_{iso}^{ani}) é definido como:

$$\Delta S_{iso}^{ani}(T, B, P, \Delta\theta) = S(T, B, P, \theta_2) - S(T, B, P, \theta_1) \quad (1.6)$$

onde $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, e o potencial magnetocalórico anisotrópico (ΔT_{ad}^{ani}) é definido como:

$$\Delta T_{ad}^{ani}(T, B, P, \Delta\theta) = T_2 - T_1 \quad (1.7)$$

sob a condição $S(T_2, B, P, \theta_2) = S(T_1, B, P, \theta_1)$.

Aqui $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, onde $\theta_1 = \theta_{1x}, \theta_{1y}, \theta_{1z}$ representa os ângulos formados entre uma direção do campo magnético aplicado e os eixos cartesianos x , y e z , nos quais a estrutura cristalina é definida. Analogamente, $\theta_2 = \theta_{2x}, \theta_{2y}, \theta_{2z}$ representa os ângulos formados entre a outra direção do campo magnético aplicado e os eixos cartesianos x , y e z . A figura 1.3 mostra um diagrama

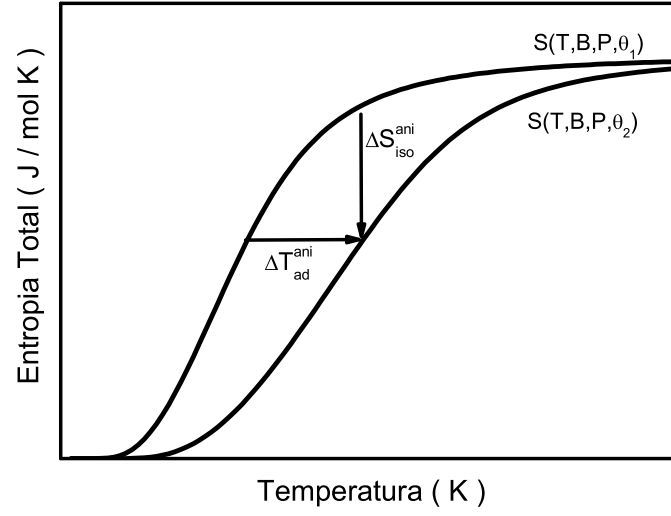


Figura 1.3: Entropia total contra temperatura para para duas direções de aplicação do campo magnético, com os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos ΔS_{iso}^{ani} e ΔT_{ad}^{ani} .

de entropia em função da temperatura para duas direções de aplicação do campo magnético (θ_1 e θ_2) com os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos ΔS_{iso}^{ani} e ΔT_{ad}^{ani} .

Capítulo 2

MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA SEM ANISOTROPIA

2.1 Introdução

Do ponto de vista teórico, o efeito magnetocalórico tem sido extensivamente estudado na literatura. Entretanto, apesar da explicação de vários dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos, vários aspectos do efeito magnetocalórico ainda não são completamente entendidos. Por exemplo, podemos citar o efeito magnetocalórico inverso, o efeito mesa e a existência de dois picos nos potenciais magnetocalóricos. O completo entendimento dos mecanismos físicos envolvidos no efeito magnetocalórico é de grande importância para a busca de novos materiais para serem utilizados como refrigerantes em refrigeradores magnéticos.

Com o intuito de estudar os aspectos teóricos do efeito magnetocalórico, discutimos neste capítulo as propriedades magnetocalóricas e barocalóricas de um sistema físico descrito por um hamiltoniano modelo isotrópico com dois níveis de energia.

2.2 Hamiltoniano

Vamos considerar um sistema de momentos magnéticos interagentes mergulhados em um gás de elétrons. O hamiltoniano para este sistema físico pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{mag} \quad (2.1)$$

onde $\mathcal{H}_{el}$ descreve um gás de elétrons não interagentes, $\mathcal{H}_{ion}$ descreve os íons na rede cristalina e $\mathcal{H}_{mag}$ descreve os momentos magnéticos. O hamiltoniano da parte eletrônica $\mathcal{H}_{el}$ pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k \quad (2.2)$$

O hamiltoniano devido aos íons da rede cristalina $\mathcal{H}_{ion}$, na aproximação harmônica, pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{ion} = \sum_q \hbar \omega_q c_q^\dagger c_q \quad (2.3)$$

O hamiltoniano magnético é [21], [48]:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i - \sum_i (\Delta) J_i^k \quad (2.4)$$

Neste hamiltoniano magnético, o primeiro termo representa a interação de troca entre os momentos magnéticos, onde $\mathcal{J}_0$ é o parâmetro de interação de troca. O segundo termo biquadrático representa um acoplamento magnetoelástico, onde $\mathcal{J}_1$ é um parâmetro do modelo. O terceiro termo representa a interação dos momentos magnéticos com um campo magnético (B), onde μ_B é o magneton de Bohr, g é o fator de Landé e J_i^k ($k = x, y, z$) o momento angular total. O quarto termo simula a interação dos momentos magnéticos com outros agentes externos além do campo magnético, onde Δ é um parâmetro do modelo, que permite controlar a dependência dos níveis de energia em função dos agentes externos. Por exemplo, este termo pode simular a ação de um campo elétrico cristalino sobre os níveis de energia.

Por simplicidade, neste capítulo consideraremos um sistema físico com apenas dois níveis de energia, i.e., o sistema pode ocupar dois estados quânticos de energia. Esse sistema deve ter momento angular total $J = \frac{1}{2}$. A grande dificuldade encontrada no cálculo dos autovalores de energia do hamiltoniano magnético está no termo de dois corpos representado pela interação entre os momentos magnéticos. Este problema de dois corpos, pode ser tratado na aproximação de campo médio [49] ou na simulação de Monte Carlo [50] - [57]. Nesta dissertação discutiremos apenas a aproximação de campo médio. Com a finalidade de estudar os efeitos dos parâmetros do modelo no efeito magnetocalórico, vamos considerar nesta dissertação três situações distintas. i) campo magnético na direção z e $\Delta = 0$, ii) campo magnético e o termo

com Δ na direção z e iii) campo magnético da direção z e o termo com Δ na direção x . Os casos ii) e iii) serão discutidos nos capítulos posteriores.

2.3 Aproximação de campo médio

Neste capítulo vamos desprezar o termo anisotrópico Δ e considerar o campo magnético aplicado ao longo da direção z . Neste caso, o Hamiltoniano (2.4) se escreve como:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g\mu_B B J_i^z \quad (2.5)$$

A aproximação de campo médio considera que um momento magnético em um determinado sítio da rede cristalina interage com um campo magnético médio, chamado de campo molecular, gerado pelos demais momentos magnéticos localizados nos sítios vizinhos. Com esta aproximação a interação de dois corpos do hamiltoniano magnético é mapeada em uma interação de um momento magnético com um campo magnético efetivo. Portanto nesta aproximação de campo médio, o hamiltoniano magnético pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i \left[\left(\sum_l \mathcal{J}_0 \langle J_l^z \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J_l^z \rangle^3 \right) J_i^z + g\mu_B B J_i^z \right] \quad (2.6)$$

Tomando a aproximação $[\sum_l \langle J_l^z \rangle] = z \langle J^z \rangle$ onde z é o número de primeiros vizinhos, e agrupando os termos, podemos reescrever o hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i g\mu_B B_{ef} J_i^z \quad (2.7)$$

onde B_{ef} é um campo magnético efetivo dado por:

$$B_{ef} = \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J^z \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J^z \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (2.8)$$

Este hamiltoniano satisfaz a seguinte equação de autovalor:

$$\mathcal{H}_{mag} |J, m\rangle = E |J, m\rangle \quad (2.9)$$

onde J é o momento angular total e m é o número quântico magnético. Com a condição de que $-J \leq m \leq J$. Para um sistema de dois níveis os auto-estados de energia possíveis são:

$$|J, m\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.10)$$

$$|J, m\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.11)$$

usando a base de autovetores podemos escrever o hamiltoniano magnético por íon na forma matricial como:

$$\mathcal{H}_{mag} = \begin{bmatrix} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

onde os elementos da matriz são

$$\langle J, m | \mathcal{H}_{mag} | J, m \rangle = \langle J, m | [-g\mu_B B_{ef} J^z] | J, m \rangle \quad (2.13)$$

usando a relação $J^z |J, m\rangle = m |J, m\rangle$ podemos escrever

$$\mathcal{H}_{mag} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -g\mu_B B_{ef} & 0 \\ 0 & g\mu_B B_{ef} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Portanto, os autovalores de energia do hamiltonino magnético são

$$E_1(T, B, P) = -\frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (2.15)$$

$$E_2(T, B, P) = \frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (2.16)$$

lembrando que $B_{ef} = B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B}$, podemos reescrever os autovalores de energia como:

$$E_1(T, B, P) = -\frac{1}{2}(g\mu_B B_{ef}) \quad (2.17)$$

$$E_2(T, B, P) = \frac{1}{2}(g\mu_B B_{ef}) \quad (2.18)$$

A dependência da pressão está incluída implicitamente nos parâmetros de interação de troca $\mathcal{J}_0$ e $\mathcal{J}_1$.

2.4 Função partição

Uma vez conhecido os autovalores de energia do hamiltoniano magnético dado na eq.(2.7), a função partição é calculada por:

$$Z_{mag}(T, B, P) = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \quad (2.19)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é a constante de Boltzmann. Substituindo os autovalores das equações (2.17) e (2.18) em (2.19), obtemos:

$$Z_{mag}(T, B, P) = e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef})} + e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef})} \quad (2.20)$$

Usando a relação hiperbólica $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh \theta$, podemos reescrever a função partição como:

$$Z_{mag} = 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B_{ef} \right) \quad (2.21)$$

2.5 Energia livre

A energia livre é obtida através da relação termodinâmica:

$$F(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, B, P) \quad (2.22)$$

Usando (2.19) temos:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) \quad (2.23)$$

Utilizando a função partição calculada em (2.20), podemos escrever a energia livre associada ao hamiltoniano magnético na aproximação de campo médio, como:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef})} + e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef})} \right] \quad (2.24)$$

Usando a relação hiperbólica $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh \theta$, reescrevemos a função partição como:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta g \mu_B B_{ef} \right) \right] \quad (2.25)$$

2.6 Magnetização

A magnetização mede o valor médio termodinâmico dos momentos de dipólos magnéticos por unidade de volume. Os efeitos da temperatura e do campo magnético externo sobre a magnetização podem ser calculados pela relação:

$$M(T, B, P) = - \left(\frac{\partial F_{mag}}{\partial B_{ef}} \right)_T \quad (2.26)$$

Utilizando a equação de energia livre (2.23), obtemos:

$$M(T, B, P) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_{ef}} [\ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2})] \quad (2.27)$$

Podemos notar de (2.17) e (2.18) que $E_2 = -E_1$. Fazendo a substituição e efetuando a derivada parcial, temos:

$$M(T, B, P) = -\frac{\partial E_1}{\partial B_{ef}} \left(\frac{e^{-\beta E_1} - e^{\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}} \right) \quad (2.28)$$

Usando $\frac{\partial E_1}{\partial B_{ef}} = \frac{1}{2}g\mu_B$ podemos escrever:

$$M(T, B, P) = \frac{1}{2}g\mu_B \tanh(-\beta E_1) \quad (2.29)$$

Substituindo o valor da energia E_1 , tem-se

$$M(T, B, P) = \frac{1}{2}g\mu_B \tanh \left[\frac{1}{2}\beta (g\mu_B B_{ef}) \right] \quad (2.30)$$

A magnetização, dada pela equação (2.30), deve ser obtida através de uma solução auto-consistente. Uma vez que o argumento da magnetização depende da própria magnetização implicitamente em B_{ef} através da média de J , onde $\langle J \rangle = \frac{M}{g\mu_B}$.

A derivada da magnetização em relação a temperatura é: (para maiores detalhes deste cálculo, vide o capítulo seguinte)

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = -\frac{g\mu_B (g\mu_B B_{ef})}{4k_B T^2} \frac{\left\{ 1 - \tanh^2 \left[\frac{1}{2}\beta (g\mu_B B_{ef}) \right] \right\}}{\left[1 - \frac{\mathcal{J}_0 + 3\mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2 \left\{ 1 - \tanh^2 \left[\frac{1}{2}\beta (g\mu_B B_{ef}) \right] \right\}}{4k_B T} \right]} \quad (2.31)$$

2.7 Entropia

A entropia total do sistema é soma das contribuições da entropia da rede cristalina (S_{rede}), da entropia dos momentos magnéticos (S_{mag}) e da entropia do gás de elétrons (S_{el}), isto é:

$$S(T, B, P) = S_{mag}(T, B, P) + S_{rede}(T) + S_{el}(T). \quad (2.32)$$

Note que é suposto aqui que a entropia eletrônica e da rede cristalina não dependem do campo magnético e da pressão. Esta hipótese é razoável em compostos com transição de fase magnética de segunda ordem.

2.7.1 Entropia do gás de elétrons

O gás de elétrons é descrito pelo hamiltoniano (2.2). A contribuição do gás de elétron para a entropia total é assumida como $S_{el} = \gamma T$, onde γ é o coeficiente de Sommerfeld [58] determinado por $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_f) / 3$, onde $\rho(\varepsilon_f)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi.

2.7.2 Entropia magnética

A entropia magnética é calculada derivando a energia livre em relação a temperatura, para campo magnético constante, isto é: $S_{mag}(T, B, P) = - \left(\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial T} \right)_{B=cte}$. Usando a energia livre magnética dada na eq.(2.23) tem-se

$$S_{mag}(T, B, P) = - \frac{\partial}{\partial T} \left[- \frac{1}{\beta} \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) \right] \quad (2.33)$$

derivando temos:

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) + \frac{1}{T} \left(\frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \right) \quad (2.34)$$

Lembrando que $E_2 = -E_1$, eq. (2.17), e usando as relações matemáticas $[(e^\alpha - e^{-\alpha}) = 2 \sinh \alpha]$ e $[(e^\alpha + e^{-\alpha}) = 2 \cosh \alpha]$, obtemos:

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln [2 \cosh (-\beta E_1)] + \frac{E_1}{T} \tanh (-\beta E_1) \quad (2.35)$$

Substituindo E_1 da equação (2.17) em (2.35) tem-se:

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta (g \mu_B B_{ef}) \right] \right\} - \frac{g \mu_B B_{ef}}{2T} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta (g \mu_B B_{ef}) \right] \quad (2.36)$$

No limite de altas temperaturas, i.e., $T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$ a entropia magnética dada na equação (2.34) se reduz a:

$$S_{mag} = k_B \ln (e^0 + e^0) - 0 \left(\frac{E_1 e^0 + E_2 e^0}{e^0 + e^0} \right) \quad (2.37)$$

Do resultado obtido em (2.37) podemos afirmar que para um sistema de dois níveis de energia, o valor máximo da entropia magnética é:

$$S_{mag} = k_B \ln 2 \quad (2.38)$$

que independe dos autovalores de energia E_1 e E_2 .

2.7.3 Entropia da rede cristalina

Podemos calcular a entropia da rede utilizando a energia livre para um conjunto estatístico canônico, que é dada por:

$$F_{rede}(T) = -k_B T \ln \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \quad (2.39)$$

onde $\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i$ são os autovalores de energia do hamiltoniano da rede.

A entropia da rede cristalina pode ser obtida pela relação $S_{rede} = - \left[\frac{\partial F_{rede}}{\partial T} \right]_B$. Considerando a aproximação de Debye, temos a seguinte expressão para a entropia da rede cristalina: (para detalhes vide apêndice A).

$$S_{rede}(T) = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (2.40)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye e $R = Nk_B$ é a constante universal dos gases, cujo valor no sistema internacional é $R = 8.31 \text{ J/molK}$.

2.8 Capacidade térmica

Análogo a entropia total, a capacidade térmica é formada das seguintes contribuições:

$$C(T, B, P) = C_{mag}(T, B, P) + C_{rede}(T) + C_{el}(T), \quad (2.41)$$

onde, o termo C_{el} representa a contribuição eletrônica, C_{mag} representa a parte magnética e C_{rede} representa a contribuição da rede cristalina.

2.8.1 Capacidade térmica do gás de elétrons

A contribuição do gás de elétron para a capacidade térmica total é dada por $C_{el} = \gamma T$, onde γ é o coeficiente de Sommerfeld dado por $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_f) / 3$ [58].

2.8.2 Capacidade térmica magnética

A contribuição magnética para a capacidade térmica pode ser calculada por $C_{mag} = T \left[\frac{\partial S_{mag}}{\partial T} \right]_B$.

Usando a entropia obtida na eq.(2.34) para o caso particular onde $E_2 = -E_1$, eq.(2.17), e usando a relação para $\tanh(\beta E_1)$ podemos escrever que:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = T \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B \ln(e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}) - \frac{E_1}{T} \tanh(\beta E_1) \right]_B \quad (2.42)$$

Tomando as derivadas e efetuando uma simples algebra temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = -E_1 \frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) \quad (2.43)$$

Definindo a variável auxiliar $x = \beta E_1$ podemos escrever $\partial \tanh(\beta E_1)/\partial T$ como:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} \quad (2.44)$$

usando o valor de E_1 calculado em (2.17) temos:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{2} g \mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J^z \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J^z \rangle^3}{g \mu_B} \right) \right] \right\} \quad (2.45)$$

tomando a derivada e usando $M = g \mu_B \langle J^z \rangle$ podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} - \frac{1}{g \mu_B k_B T} \left[\frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J^z \rangle^2}{2} \right] \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_B \right\} \quad (2.46)$$

substituindo (2.46) em (2.43) temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = -E_1 \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} - \frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J^z \rangle^2}{2 g \mu_B k_B T} \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_B \right\} \quad (2.47)$$

Definindo $\mathcal{J}_{ef} = \mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J^z \rangle^2$, usando $[\partial M / \partial T]_B$ calculado em (2.31) e $\partial \tanh(x) / \partial x = 1 - \tanh^2(\beta E_1)$ podemos escrever:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)] E_1^2}{k_B T^2} + \frac{\mathcal{J}_{ef} E_1^2}{4 k_B^2 T^3} \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)]^2}{\left\{ 1 - \frac{\mathcal{J}_{ef}}{4 k_B T} [1 - \tanh^2(\beta E_1)] \right\}} \quad (2.48)$$

colocando o primeiro termo em evidência, reduzindo ao mesmo denominador e simplificando os termos, temos que a capacidade térmica magnética é:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = \frac{E_1^2}{k_B T^2} \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)]}{\left\{ 1 - \frac{\mathcal{J}_{ef}}{4 k_B T} [1 - \tanh^2(\beta E_1)] \right\}} \quad (2.49)$$

2.8.3 Capacidade térmica da rede

A capacidade térmica da rede cristalina é determinada por $C_{rede} = T(\partial^2 F_{rede}/\partial T^2)$, onde F_{rede} é a energia livre da rede cristalina dada na equação (2.39). Após uma álgebra, temos que a capacidade térmica da rede cristalina, na aproximação de Debye, é dada pela seguinte expressão: (veja apêndice B para detalhes)

$$C_{rede}(T) = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx + \left(-\frac{\theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} \right] \quad (2.50)$$

2.9 Resultados

Nesta seção serão discutidos os resultados numéricos para diferentes conjuntos de parâmetros do modelo. Neste modelo de momentos localizados, a temperatura crítica e a magnetização de saturação dependem essencialmente do parâmetro de interação de troca $\mathcal{J}_0$ e do parâmetro de acoplamento magnetoelástico $\mathcal{J}_1$.

2.9.1 Efeitos de pressão

Primeiramente, fixamos $\mathcal{J}_1 = 0$ e discutimos os efeitos do parâmetro de interação de troca ($\mathcal{J}_0$) nas propriedades magnéticas, termodinâmicas e magnetocalóricas do sistema. Para fins de cálculos dos potenciais magnetocalóricos adotamos a temperatura de Debye e o coeficiente de Sommerfeld como $\Theta_D = 150 \text{ K}$ e $\gamma = 5,4 \times 10^{-3} \text{ (J / mol K}^2 \text{)}$ respectivamente. É bem conhecido da literatura que a temperatura crítica, no modelo de momentos localizados, depende do parâmetro de troca ($\mathcal{J}_0$) na forma: $T_C = \mathcal{J}_0 J(J+1)/3k_B$. A figura 2.1 mostra a curva de magnetização em função da temperatura para alguns valores de $\mathcal{J}_0$. Nas figuras 2.2 e 2.3 são mostradas as curvas de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para variação de campo magnético de 0 a 5 T, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9, 10$ e 11 meV . Destas figuras, podemos observar que as temperaturas dos picos das curvas dos potenciais magnetocalóricos aumentam a medida que o parâmetro $\mathcal{J}_0$ aumenta. Esse comportamento já é esperado, pois com o aumento do parâmetro de troca precisamos de temperaturas mais elevadas para destruir a ordem magnética do sistema. Das mesmas figuras, podemos observar que as magnitudes dos picos dos potenciais magnetocalóricos diminuem a

medida que o parâmetro $\mathcal{J}_0$ aumenta. Esse comportamento também é esperado, pois quando aumentamos o parâmetro de troca a entropia diminui em toda escala de temperatura. Essa redução global da entropia causa uma redução dos potenciais magnetocalóricos, apesar da entropia magnética de saturação não se alterar.

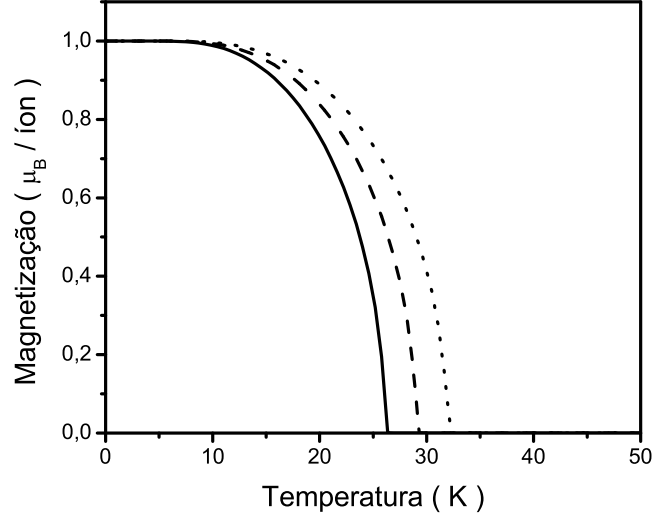


Figura 2.1: Magnetização para $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada).

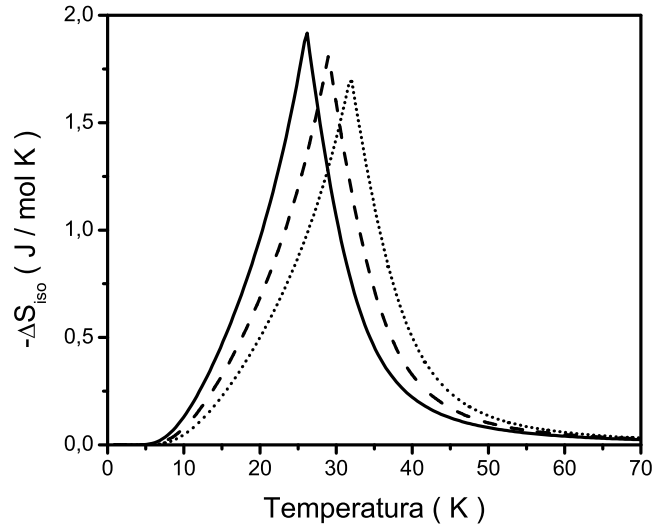


Figura 2.2: Variação isotérmica da entropia para variação de campo magnético de 0 a 5 T $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada).

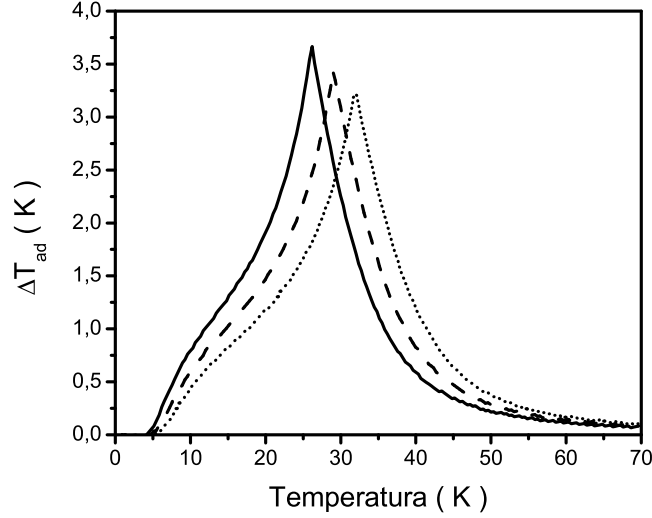


Figura 2.3: Variação adiabática da temperatura para variação de campo magnético de 0 a 5 T $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\mathcal{J}_0 = 9 \text{ meV}$ (linha sólida), 10 meV (linha tracejada) e 11 meV (linha pontilhada).

Agora estudaremos o efeito da pressão externa sobre as propriedades magnetocalóricas do sistema. De um modo geral, a pressão externa modifica os parâmetros de rede e altera a interação entre os momentos magnéticos. Como consequência, a temperatura da transição de fase magnética pode ser deslocada para temperaturas mais altas ou mais baixas, dependendo da natureza física do composto. Neste trabalho é suposto que a pressão externa aumenta a temperatura de transição de fase magnética do sistema. Com esta hipótese foram feitas simulações considerando a pressão ambiente P_0 no qual o sistema apresenta uma transição de fase em 31.69 K e as pressões P_1 , P_2 , P_3 e P_4 que modificam a temperatura de transição de fase magnética para 37.63 , 43.57, 49.51 e 58.42 K respectivamente. Convém lembrar que no presente modelo, o efeito da pressão é considerado indiretamente como uma renormalização do parâmetro de interação de troca $\mathcal{J}_0$. As figuras 2.4, 2.5, 2.6 mostram a magnetização, calor específico magnético e entropia magnética para diferentes valores de pressão aplicada. Para simular os efeitos das pressões utilizamos $\mathcal{J}_0 = 11 \text{ meV}$ para $P = P_0$, $\mathcal{J}_0 = 13 \text{ meV}$ para $P = P_1$, $\mathcal{J}_0 = 15 \text{ meV}$ para $P = P_2$, $\mathcal{J}_0 = 17 \text{ meV}$ para $P = P_3$ e $\mathcal{J}_0 = 20 \text{ meV}$ para $P = P_4$.

As figuras 2.7 e 2.8 mostram os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} calculados para estes valores de pressão externa. Note que os picos das curvas dos potenciais magnetocalóricos

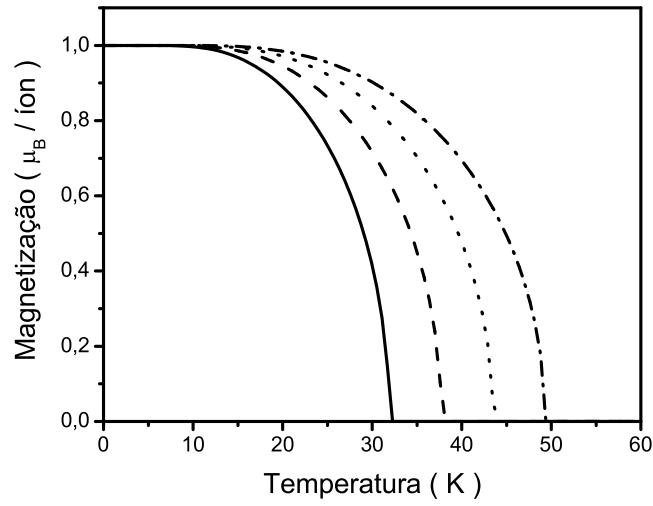


Figura 2.4: Magnetização na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto).

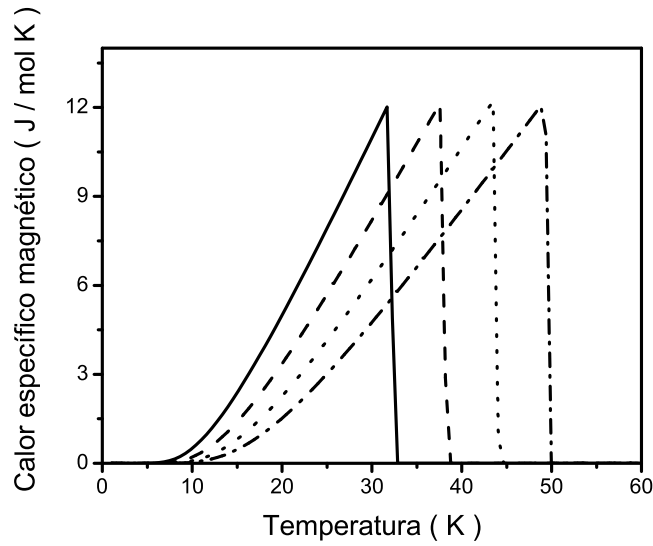


Figura 2.5: Calor específico magnético na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto).

se deslocam para temperaturas mais altas, e os seus módulos são ligeiramente reduzidos, à medida que a pressão aplicada aumenta.

Para estudar um pouco mais os efeitos da pressão sobre as grandezas magnetocalóricas, calculamos os potenciais magnetocalóricos variando simultaneamente o campo magnético e

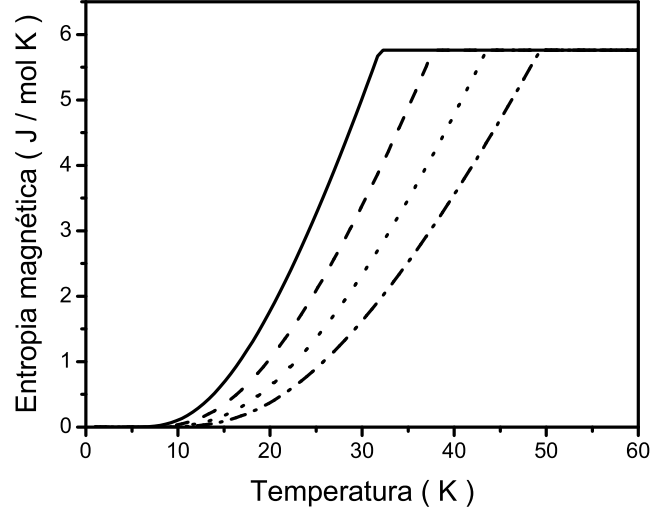


Figura 2.6: Entropia magnética na ausência de campo magnético para pressão ambiente P_0 (linha sólida), P_1 (linha tracejada), P_2 (linha pontilhada) e P_3 (linha traço-ponto).

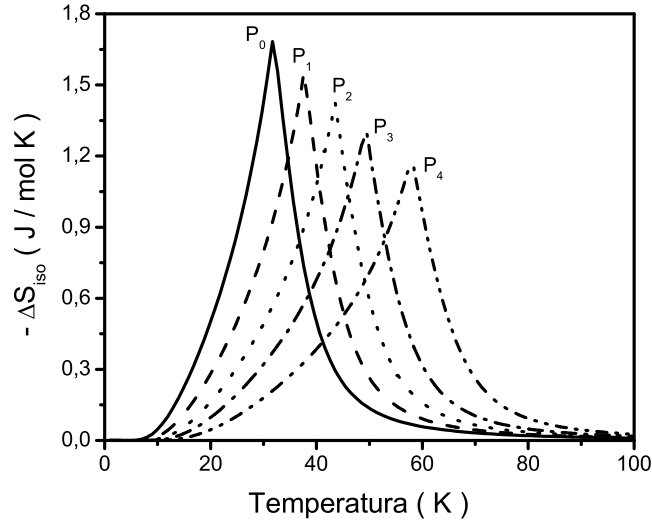


Figura 2.7: Variação isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, e diferentes valores de pressão externa.

pressão aplicada. Para ilustrar este tipo de cálculo fixamos os parâmetros $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, e utilizamos quatro processos para variar a pressão externa. Estes processos serão discutidos a seguir.

Em um primeiro processo de variação de pressão, uma pressão externa P_4 é aplicada repentinamente na temperatura de 41.6 K e mantida constante até altas temperaturas tanto

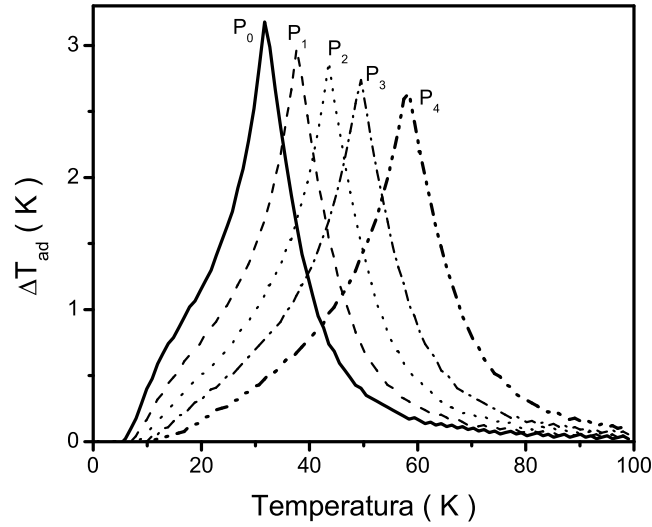


Figura 2.8: Variação adiabática da temperatura para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, e diferentes valores de pressão externa.

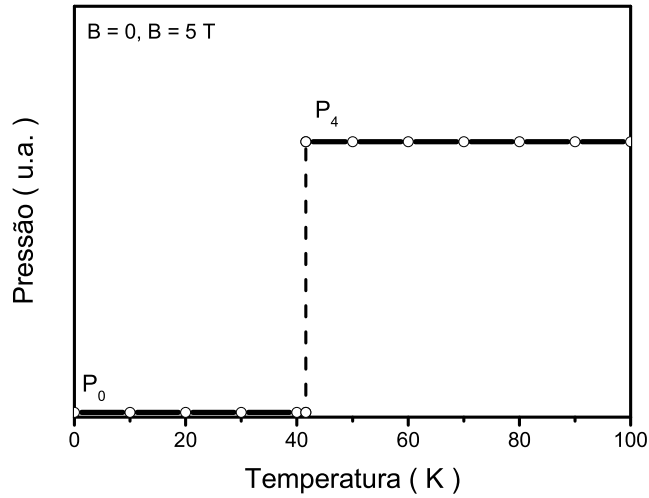


Figura 2.9: Pressão contra temperatura para o primeiro processo de variação de pressão. Onde $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$, para $B = 0$ e 5 T .

para $B = 0$ quanto $B = 5 \text{ T}$. Este processo de variação de pressão pode ser observado na figura 2.9. A variação das energias E_1 e E_2 em função da temperatura para este processo de variação de pressão e campo magnético estão mostradas na figura 2.10. Desta figura, podemos notar que aparece um gap nos níveis de energia na temperatura onde a pressão é repentinamente aplicada. Esta descontinuidade nos níveis de energia produz anomalias nas grandezas

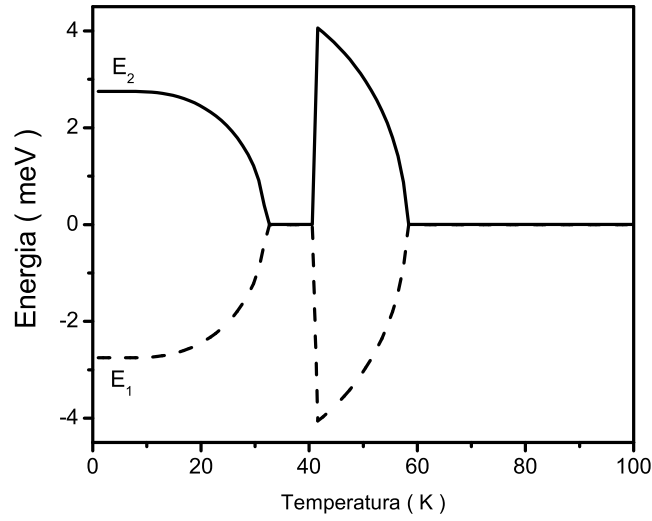


Figura 2.10: Autovalores de energia E_1 (linha tracejada) e E_2 (linha cheia) na ausência de campo magnético externo e $P = P_0$ para $T < 41.6 K$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 K$.

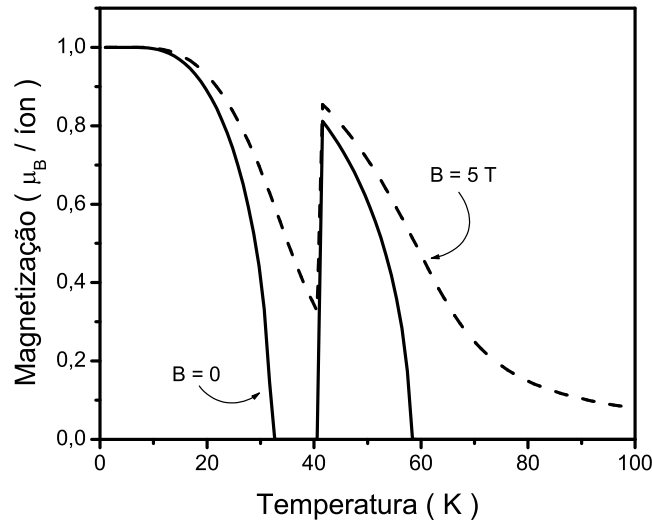


Figura 2.11: Magnetização para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 K$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 K$.

magnéticas e termodinâmicas do sistema.

A figura 2.11 mostra as curvas de magnetização para este primeiro processo de variação de campo magnético e pressão. Note que para $B = 0$ a curva de magnetização apresenta um gap em torno da temperatura onde ocorre a variação da pressão aplicada. Para $B = 5 T$ o gap na curva de magnetização é removido, mas o pico a temperatura finita continua existindo.

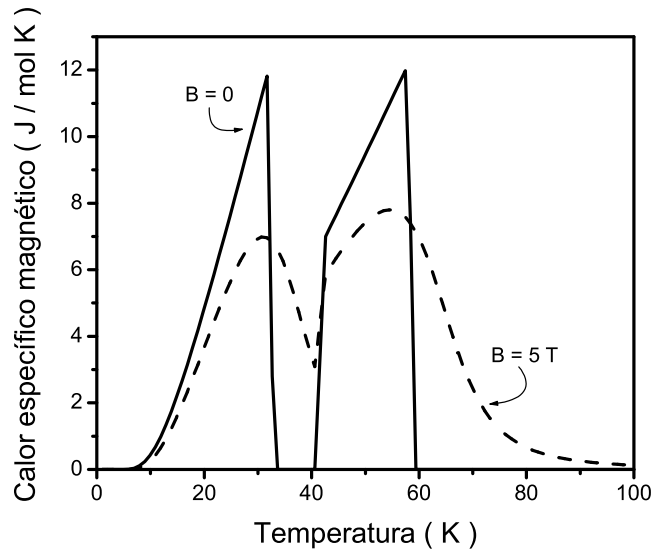


Figura 2.12: Calor específico magnético para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$.

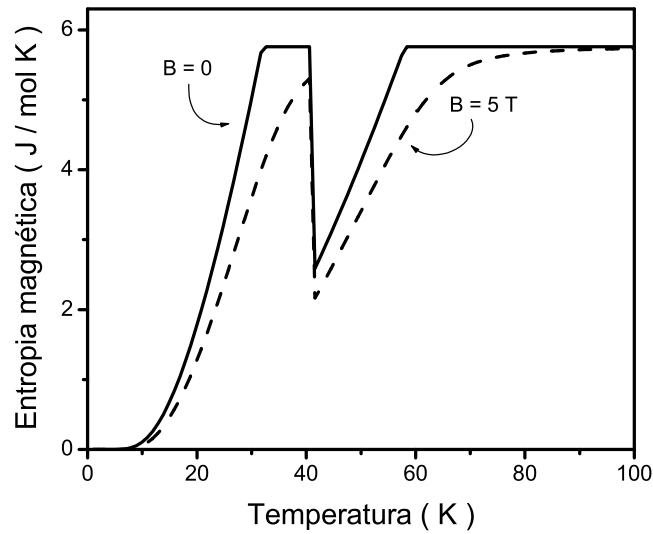


Figura 2.13: Entropia magnética para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$.

A figura 2.12 mostra o calor específico, para este primeiro processo de variação de pressão e campo magnético. Note que para $B = 0$ o calor específico também apresenta uma estrutura com um gap e dois picos na região de temperatura onde ocorre a variação da pressão externa. Para $B = 5 \text{ T}$ o gap é removido mas os dois picos permanecem.

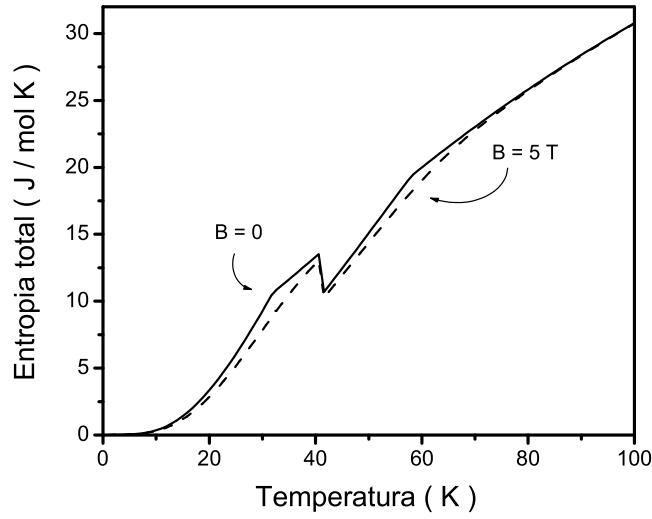


Figura 2.14: Entropia total para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$.

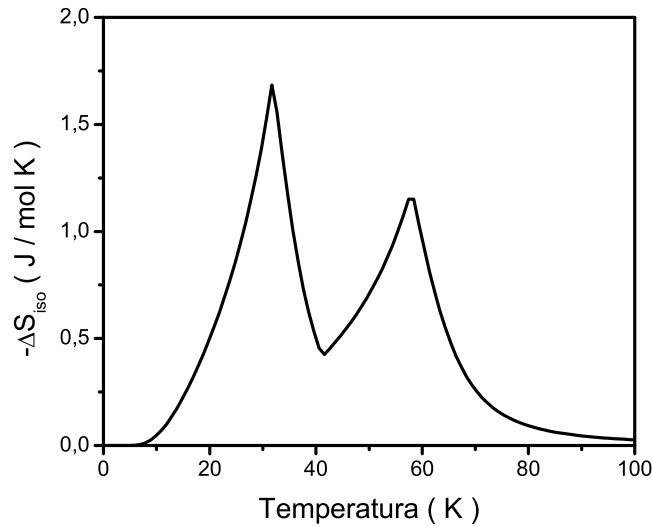


Figura 2.15: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$.

A figura 2.13 mostra a entropia magnética para este primeiro processo de variação de pressão e campo magnético. Desta figura, podemos notar que o gap nos níveis de energia produz uma depressão nas curvas de entropia magnética. Entretanto, é importante ressaltar que o limite máximo de saturação da entropia magnética ($S_{\text{max}} = 5.76 \text{ J/molK}$) é satisfeito neste processo de variação de pressão e campo magnético. A entropia total está mostrada na figura

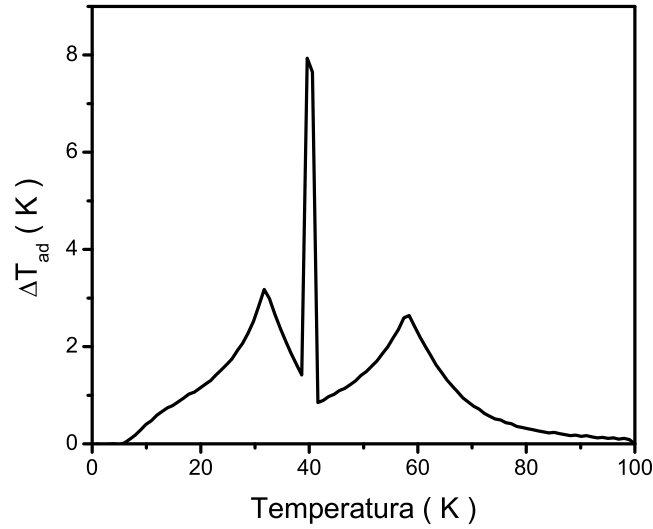


Figura 2.16: Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ com $P = P_0$ para $T < 41.6 \text{ K}$ e $P = P_4$ para $T > 41.6 \text{ K}$.

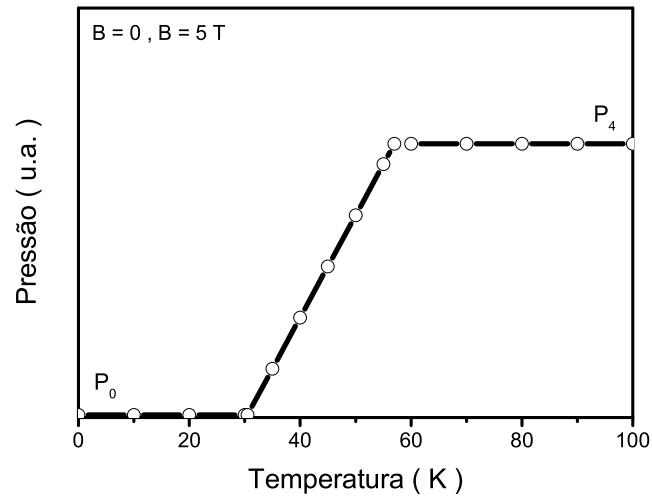


Figura 2.17: Pressão contra temperatura para o segundo processo de variação de pressão. Variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K , para $B = 0$ e 5 T .

2.14. Devemos ressaltar que a depressão observada nesta curva provém da entropia magnética, uma vez que foi considerado que a entropia eletrônica e da rede cristalina independem da pressão aplicada. Os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} calculados para este primeiro processo de variação de campo magnético e pressão são mostrados nas figuras 2.15 e 2.16, respectivamente.

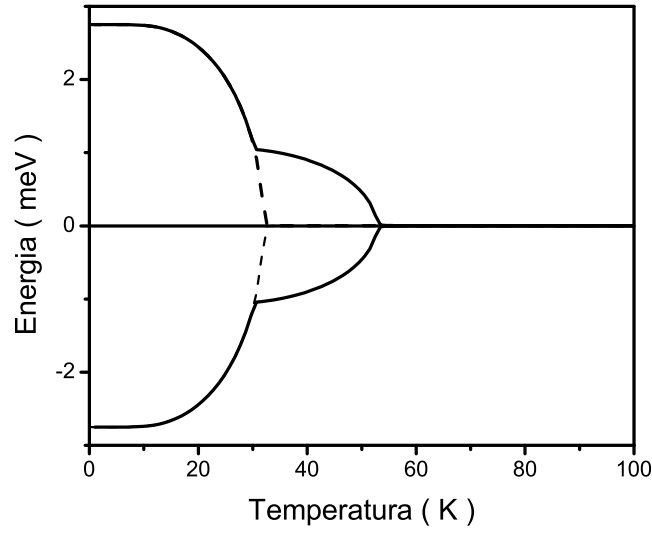


Figura 2.18: Autovalores de energia E_1 e E_2 para $B = 0$ e variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha cheia). A linha tracejada representa o cálculo para pressão constante P_0 .

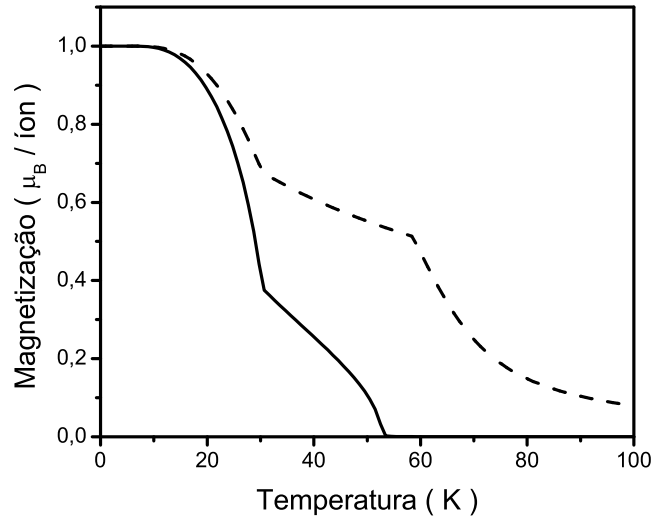


Figura 2.19: Magnetização para $B = 0$ (linha cheia) e 5 T (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.

Das figuras 2.15 e 2.16, podemos notar que a curva de ΔS_{iso} apresenta uma estrutura de dois picos (em $T = 31.69$ e 58.42 K) e a curva de ΔT_{ad} apresenta uma estrutura com três picos (em $T = 31.69$, 40.60 e 50.42 K). Note que este processo de variação de campo magnético e pressão quebra a simetria usualmente encontrada entre as curvas de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} . Estes picos

adicionais nas curvas dos potenciais magnetocalóricos aparecem devido a competição entre a temperatura e a pressão para estabelecer a ordem magnética do sistema. Em outras palavras, podemos dizer que a medida que a temperatura aumenta, a pressão ambiente, a magnetização decresce suavemente até a temperatura T_1 . Nesta temperatura, a pressão P_4 é aplicada fazendo com que a magnetização aumente repentinamente criando um pico nesta faixa de temperatura. Este efeito é refletido nas curvas termodinâmicas de calor específico, entropia e nos potenciais magnetocalóricos.

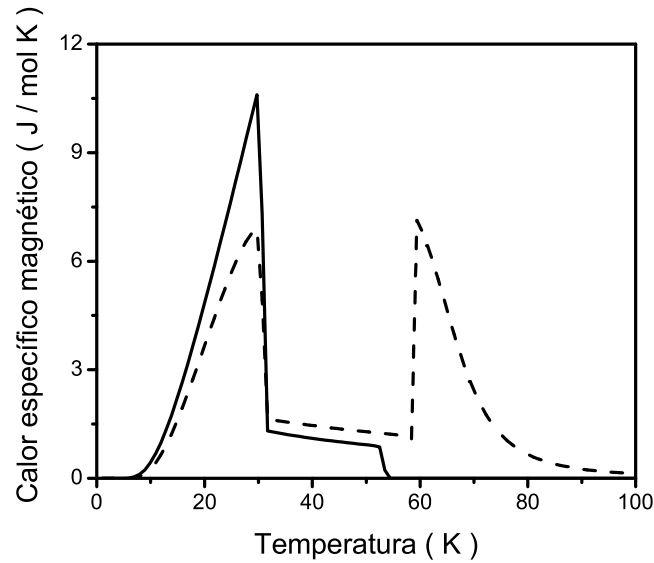


Figura 2.20: Calor específico para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5$ T (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.

Em um segundo processo de variação de pressão, a pressão externa é aplicada suavemente de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas entre $T = 30.5$ e $T = 57$ K. Um diagrama da pressão contra temperatura para esse processo de variação da pressão pode ser observado na figura 2.17. A figura 2.18 mostra a variação de energia para este processo. As curvas de magnetização, calor específico, entropia magnética, entropia total e os potenciais magnetocalóricos estão mostradas nas figuras 2.19 -2.24, respectivamente.

Da figura 2.19 podemos notar que a curva de magnetização apresenta uma quebra na região de temperatura, onde a pressão externa é variada. Este mesmo efeito é observado nas curvas de calor específico e entropia magnética. Da figura 2.21, notamos que a entropia magnética para

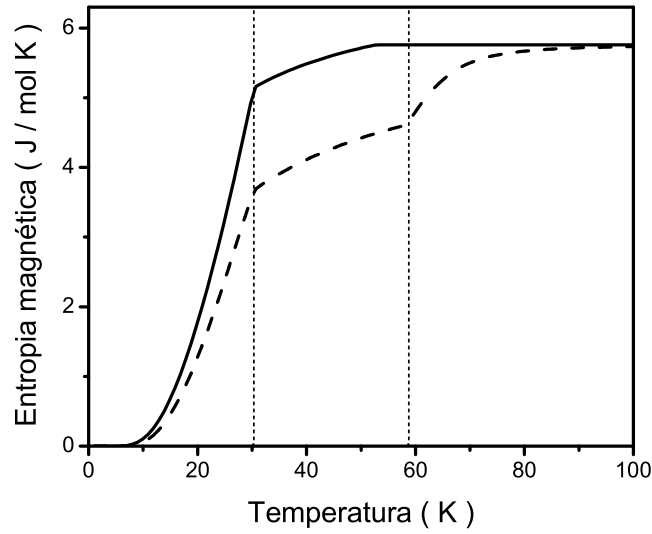


Figura 2.21: Entropia magnética para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.

$B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ na região de temperaturas entre 30.5 e 57 K (região delimitada pelas linhas tracejadas verticais) são praticamente paralelas entre si. Este efeito também é observado na entropia total mostrada na figura 2.22.

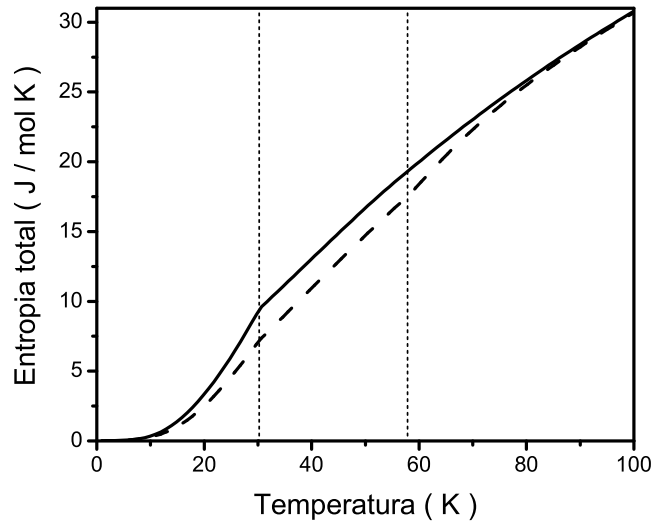


Figura 2.22: Entropia total para $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada) para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K.

Esta característica nas curvas de entropia se refletem em um patamar (efeito mesa) na

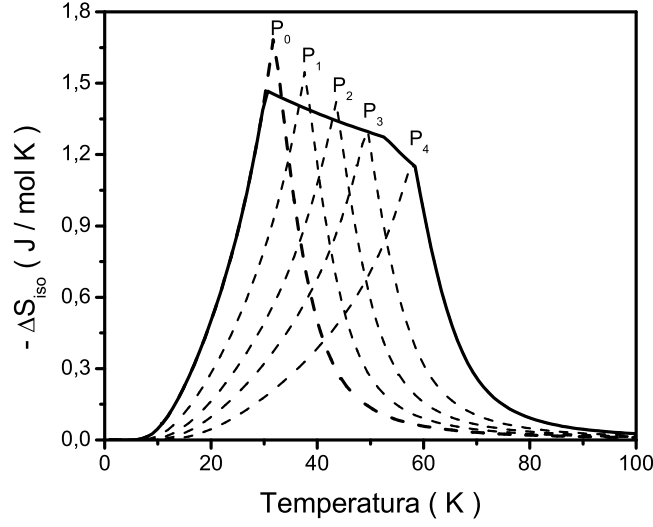


Figura 2.23: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$ para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam o cálculo para pressões fixas P_0 , P_1 , P_2 , P_3 , e P_4 .

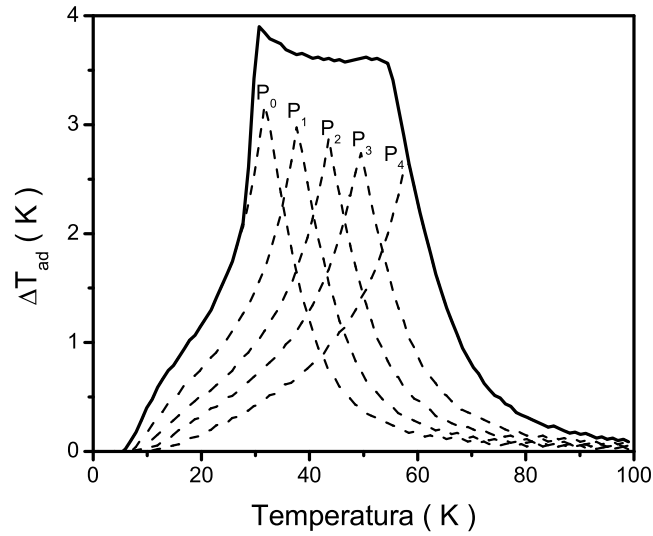


Figura 2.24: Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 T$ para variação linear da pressão de P_0 para P_4 no intervalo de temperaturas de 30.5 a 57 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam o cálculo para pressões fixas P_0 , P_1 , P_2 , P_3 , e P_4 .

curva do potencial magnetocalórico ΔS_{iso} representado pela linha cheia da figura 2.23. Um efeito semelhante é observado na curva de ΔT_{ad} representada pela linha cheia da figura 2.24. Nestas figuras, as linhas tracejadas representam os resultados obtidos mantendo as pressões

fixas em todo intervalo de temperatura. Portanto, o efeito combinado da variação da pressão e campo magnético de acordo com este segundo processo, produz um efeito tipo mesa nas curvas dos potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} . Este efeito mesa nas curvas de ΔS_{iso} foi observado em compostos formados por diversas amostras de materiais magnéticos com diferentes temperaturas de transição de fase [59], [60]. Portanto, os nossos resultados mostram que este efeito mesa também pode ser obtido em um material magnético variando a pressão aplicada em uma região de temperatura.

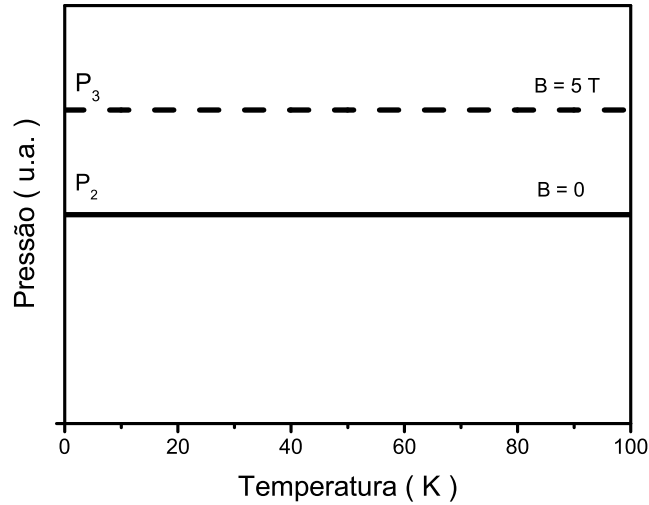


Figura 2.25: Pressão contra temperatura para o terceiro processo de variação de pressão. $P = P_2$ quando $B = 0$ (linha sólida) e $P = P_3$ quando $B = 5\text{ T}$ (linha tracejada).

Em um terceiro processo de variação de pressão, para variar pressão externa e campo magnético, aplicamos uma pressão fixa P_2 em toda faixa de temperatura na ausência de campo magnético e uma pressão fixa P_3 para $B = 5\text{ T}$. O diagrama da pressão contra temperatura para este processo de variação de pressão pode ser observado na figura 2.25. Os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} obtidos para esta variação de campo magnético e pressão estão representados pelas curvas cheias das figuras 2.26 e 2.27, respectivamente. Nestas figuras, as linhas tracejadas representam os cálculos obtidos mantendo a mesma pressão para $B = 0$ e $B = 5\text{ T}$. Podemos observar que neste caso os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} apresentam o comportamento usual com um aumento dos seus módulos em relação ao caso onde a pressão é a mesma independentemente da intensidade do campo magnético aplicado.

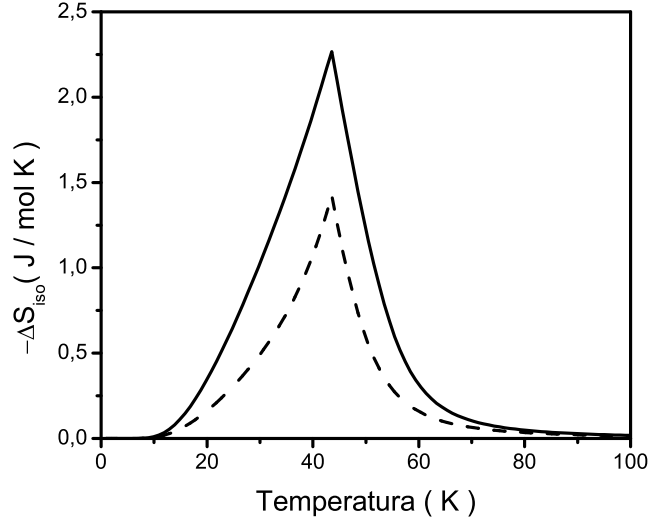


Figura 2.26: Variação isotérmica da entropia (linha cheia) para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ para o terceiro processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 0$ e $P = P_3$ quando $B = 5 \text{ T}$. A linha tracejada representa ΔS_{iso} com pressão fixa $P = P_2$ e $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$.

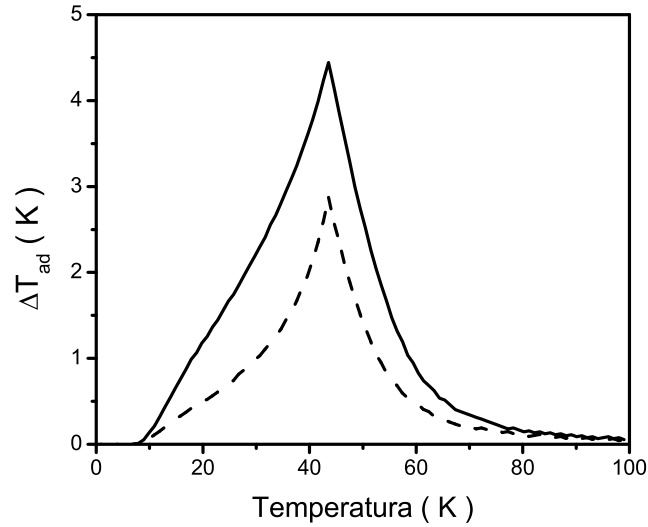


Figura 2.27: Variação adiabática da temperatura (linha cheia) para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ para o terceiro processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 0$ e $P = P_3$ quando $B = 5 \text{ T}$. A linha tracejada representa ΔT_{ad} com pressão fixa $P = P_2$ e $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$.

Em um quarto processo de variação de pressão, aplicamos uma pressão P_2 em toda faixa de temperatura para $B = 5 \text{ T}$ e uma pressão P_3 na ausência de campo magnético ($B = 0$). Um diagrama da pressão contra a temperatura para este processo de variação de pressão pode

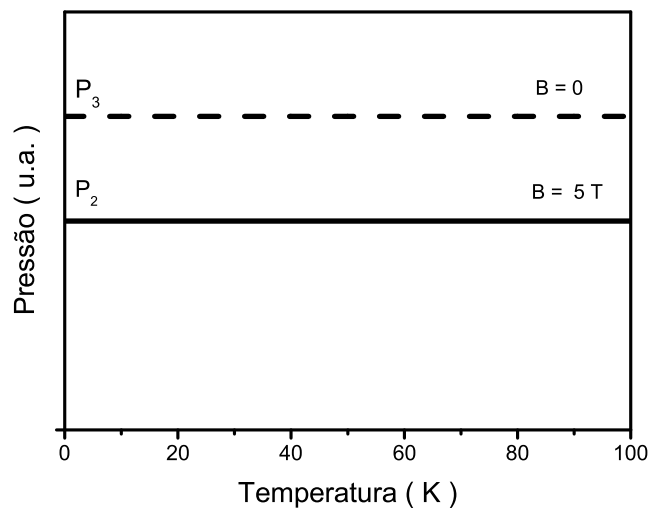


Figura 2.28: Pressão contra temperatura para o quarto processo de variação de pressão. $P = P_2$ para $B = 5 \text{ T}$ (linha sólida) e $P = P_3$ para $B = 0$ (linha tracejada).

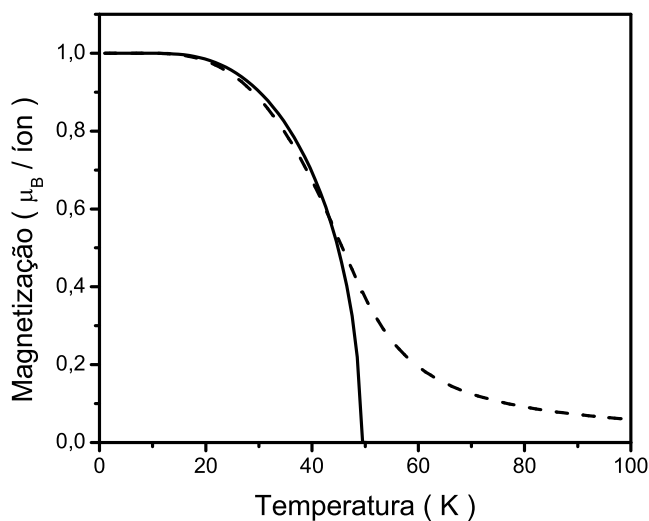


Figura 2.29: Magnetização para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada).

ser observado na figura 2.28. As figuras 2.29 -2.31 mostram a magnetização, calor específico e entropia magnética, na ausência de campo magnético e para um campo magnético de 5 T para este quarto processo de variação de campo magnético e pressão. Note que existe um cruzamento nas curvas de magnetização e entropia magnética. Este efeito de cruzamento das curvas de entropia para $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ se reflete em uma troca de sinal nas curvas dos

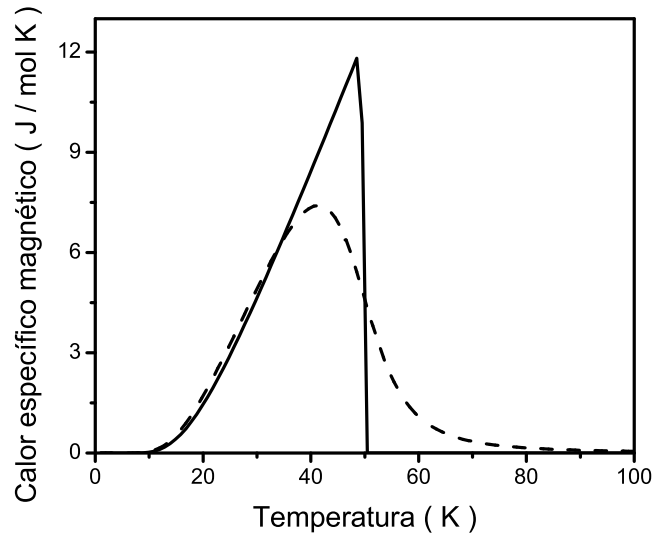


Figura 2.30: Calor específico magnético para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 T]$ (linha tracejada).

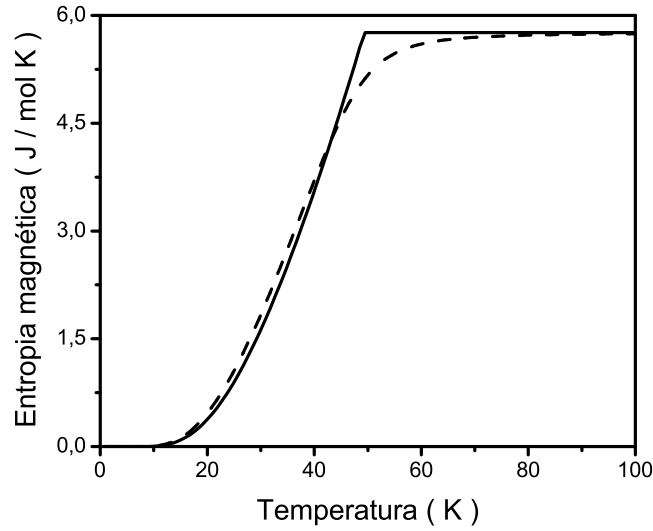


Figura 2.31: Entropia magnética para $[P = P_3, B = 0]$ (linha sólida) e $[P = P_2, B = 5 T]$ (linha tracejada).

potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} que estão mostradas nas figuras 2.32 e 2.33. Note que os potenciais magnetocalóricos são negativos em baixas temperaturas e positivos em altas temperaturas. Devido a existência de valores negativos nas curvas de $-\Delta S_{iso}$ e ΔT_{ad} , este efeito é chamado de efeito magnetocalórico inverso (no efeito magnetocalórico direto os potenciais

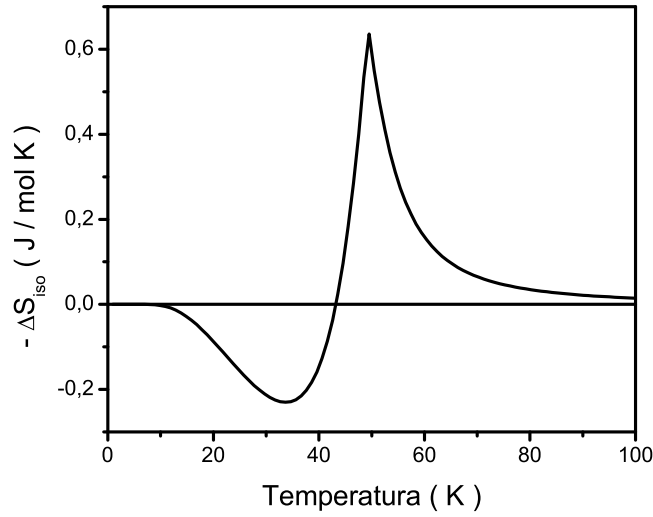


Figura 2.32: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ para o quarto processo de variação de campo e pressão onde $P = P_2$ quando $B = 5 \text{ T}$ e $P = P_3$ quando $B = 0 \text{ T}$

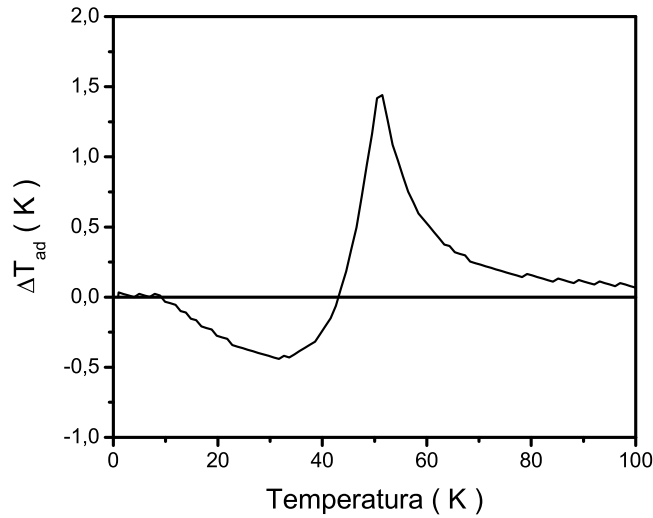


Figura 2.33: Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B = 5 \text{ T}$ e $P = P_3$ quando $B = 0 \text{ T}$.

magnetocalóricos são sempre positivos).

No presente modelo, este efeito magnetocalórico inverso ocorre somente neste quarto processo de variação de campo magnético e pressão. Fisicamente isto se deve a competição entre o campo magnético e a pressão externa no estabelecimento da ordem magnética do sistema. Este efeito magnetocalórico inverso pode ser destruído com o aumento do campo magnético ou

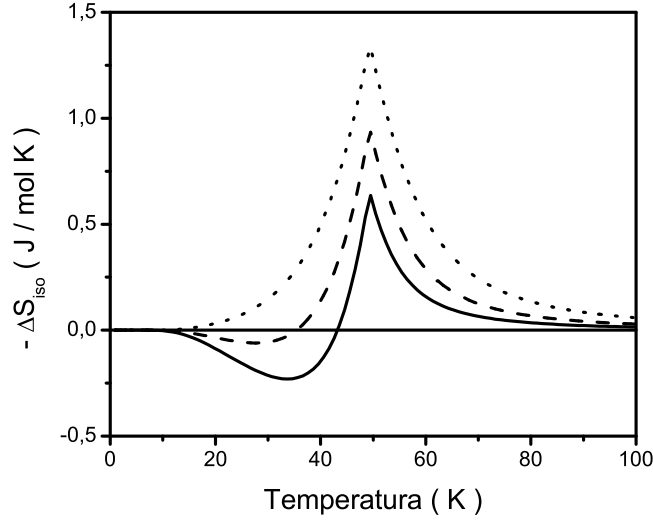


Figura 2.34: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 7 \text{ T}$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10 \text{ T}$ (linha pontilhada) para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B \neq 0 \text{ T}$ e $P = P_3$ quando $B = 0 \text{ T}$.

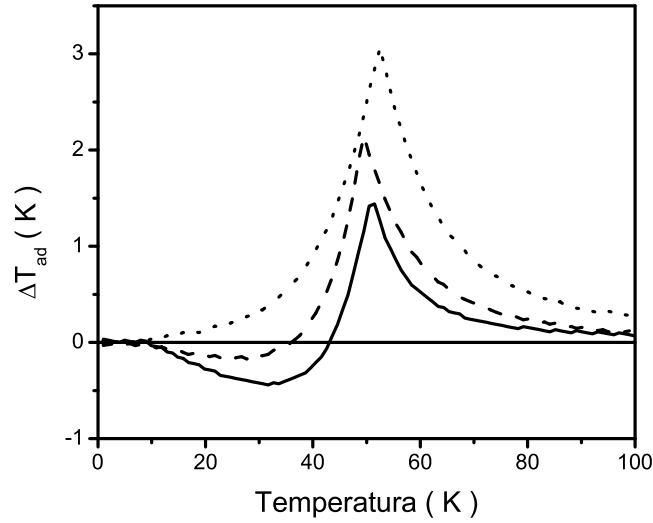


Figura 2.35: Variação adiabática da temperatura para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 7 \text{ T}$ (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10 \text{ T}$ (linha pontilhada) para o quarto processo de variação de campo e pressão, onde $P = P_2$ quando $B \neq 0$ e $P = P_3$ quando $B = 0 \text{ T}$.

redução da pressão externa. Para ilustrar esta discussão, calculamos os potenciais magneto-calóricos fixando o valor mínimo de campo magnético em $B = 0$ e usamos alguns valores para o campo magnético máximo (5, 7 e 10 T) dentro do quarto processo de variação de campo

magnético e pressão.

Nas figuras 2.34 e 2.35 mostramos as curvas de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para alguns valores de campo magnético (5, 7 e 10 T) e variações de pressão acordo com este quarto processo. Note que para um valor crítico de campo magnético, o efeito magnetocalórico inverso deixa de existir.

2.9.2 Efeito barocalórico

Para continuar analisando os efeitos da pressão externa sobre as propriedades calóricas do sistema, também calculamos o efeito barocalórico para este sistema com dois níveis de energia. Para isto mantemos o campo magnético fixo ($B = 0$ ou 5 T) e variamos a pressão externa.

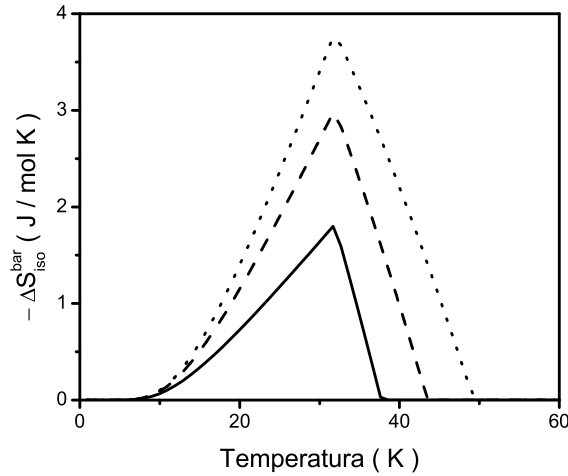


Figura 2.36: ΔS_{iso}^{bar} para $B = 0$ com $\Delta P : P_0 - P_1$ (linha cheia), $\Delta P : P_0 - P_2$ (linha tracejada) e $\Delta P : P_0 - P_3$ (linha pontilhada).

As curvas de magnetização, calor específico, e entropia magnética para pressão externa $P = P_0, P_1, P_2$ e P_3 estão mostradas nas figuras 2.4-2.6. Os potenciais barocalóricos ΔS_{iso}^{bar} calculados para $B = 0$ e $\Delta P : P_0 - P_1$, $\Delta P : P_0 - P_2$ e $\Delta P : P_0 - P_3$ estão representados pela linha cheia, tracejada e pontilhada da figura 2.36.

Note que quanto maior a variação de pressão maior o potencial barocalórico. Na figura 2.37 está representado o potencial barocalórico ΔS_{iso}^{bar} para variação de pressão $\Delta P : P_0 - P_1$ e campo magnético $B = 0$ e $B = 5$ T. Nesta figura, os círculos representam o potencial magnetocalórico ΔS_{iso} calculado para $P = P_0$ e variação de campo magnético 0 – 5 T.

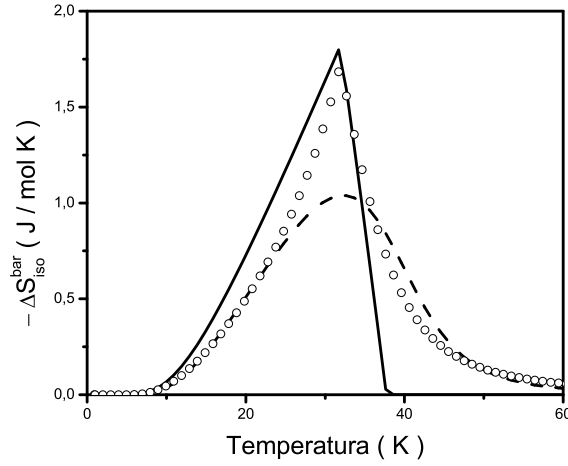


Figura 2.37: ΔS_{iso}^{bar} para $\Delta P = P_0 - P_1$ para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Os círculos representam ΔS_{iso} para $P = P_0$ e $\Delta B : 0 - 5 T$.

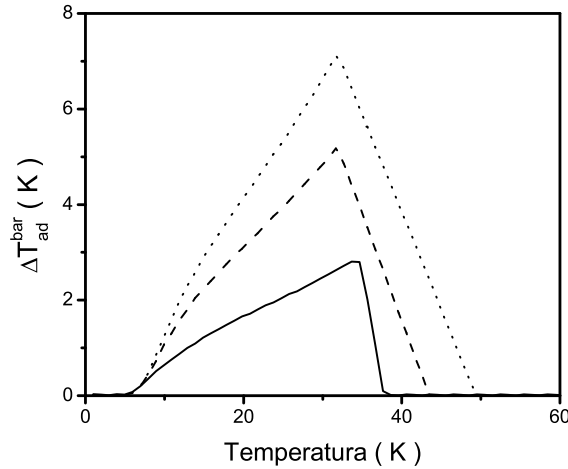


Figura 2.38: ΔT_{ad}^{bar} para $B = 0$ com $\Delta P : P_0 - P_1$ (linha cheia), $\Delta P : P_0 - P_2$ (linha tracejada) e $\Delta P : P_0 - P_3$ (linha pontilhada).

Note que o efeito barocalórico diminui a medida que o campo magnético aumenta. Note também que o potencial barocalórico calculado para $B=0$ e $\Delta P : P_0 - P_1$ é equivalente ao potencial magnetocalórico calculado para $\Delta B : 0 - 5 T$ a pressão ambiente P_0 . Portanto, nossos resultados mostram que para sistemas físicos nos quais a pressão externa produz mudanças significativas na temperatura de transição magnética, os potenciais barocalóricos podem ser maiores do que os potenciais magnetocalóricos. As curvas correspondentes aos potenciais barocalóricos ΔS_{iso}^{bar} e ΔT_{ad}^{bar} estão mostradas nas figuras 2.36-2.39.

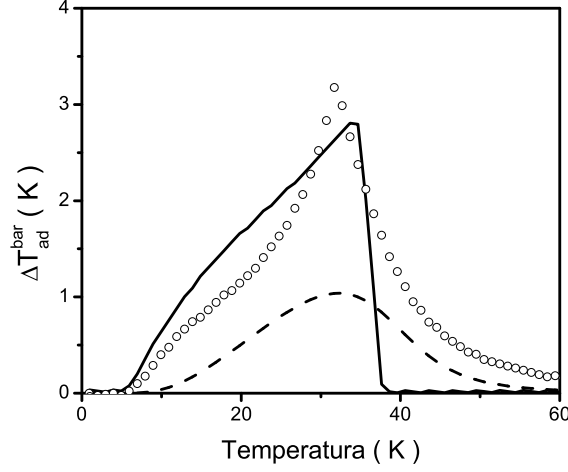


Figura 2.39: ΔT_{ad}^{bar} para $\Delta P = P_0 - P_1$ para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Os círculos representam ΔT_{ad} para $P = P_0$ e $\Delta B : 0 - 5 T$.

2.9.3 Efeito magnetoelástico

Agora estudamos os efeitos da interação magnetoelástica sobre as propriedades magneto-calóricas. Para esta finalidade fixamos o parâmetro de troca $\mathcal{J}_o$ e variamos o parâmetro de acoplamento magnetoelástico $\mathcal{J}_1$. Nas figuras 2.40 e 2.41 mostramos as curvas de magnetização e calor específico, na ausência de campo magnético para alguns valores do parâmetro de acoplamento magnetoelástico $\mathcal{J}_1$.

Da figura 2.40 podemos notar que a medida que o parâmetro $\mathcal{J}_1$ cresce, a magnetização cai mais abruptamente em torno da temperatura de transição. Para um valor crítico do parâmetro $\mathcal{J}_1$, a transição de fase se torna de primeira ordem. Na figura 2.42 mostramos a entropia magnética na ausência de campo magnético e para um campo magnético aplicado de $5 T$, para $\mathcal{J}_1 = 0, 20$ e $50 meV$. Neste trabalho, nós determinamos numericamente uma relação entre os parâmetros $\mathcal{J}_o$ e $\mathcal{J}_1$ para se estabelecer uma transição de fase magnética de primeira ordem neste modelo de dois níveis.

A figura 2.43 apresenta um diagrama de fase mostrando as regiões de parâmetros $\mathcal{J}_o$ e $\mathcal{J}_1$ onde ocorre transição de fase de primeira e segunda ordem. Os potenciais magnetocalóricos para $\mathcal{J}_1 = 0, 20, 40$ e $50 meV$ estão mostrados nas figuras 2.44 e 2.45. Nota-se que para transições de fase de primeira ordem o potencial magnetocalórico ΔS_{iso} apresenta na região

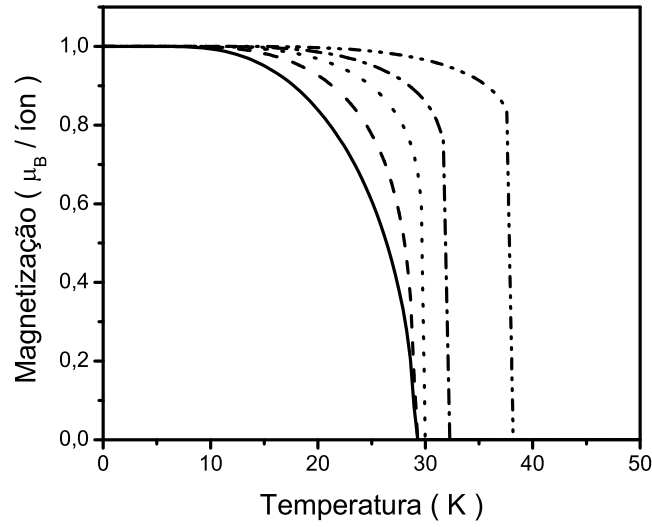


Figura 2.40: Magnetização na ausência de campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}$ (linha tracejada), $\mathcal{J}_1 = 30 \text{ meV}$ (linha pontilhada), $\mathcal{J}_1 = 40 \text{ meV}$ (linha traço-ponto) e $\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}$ (linha traço-ponto-ponto).

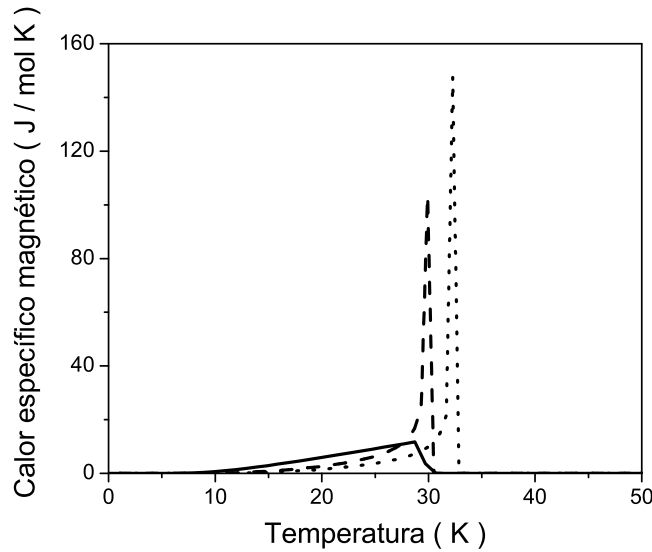


Figura 2.41: Calor específico magnético na ausência de campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 30 \text{ meV}$ (linha pontilhada).

de T_C , um pico cada vez maior a medida que o parâmetro $\mathcal{J}_1$ cresce. Entretanto, podemos notar da figura 2.45 que o potencial magnetocalórico ΔT_{ad} não cresce indefinidamente com o aumento do parâmetro $\mathcal{J}_1$. Nossos cálculos mostram que o pico da curva de ΔT_{ad} cresce até

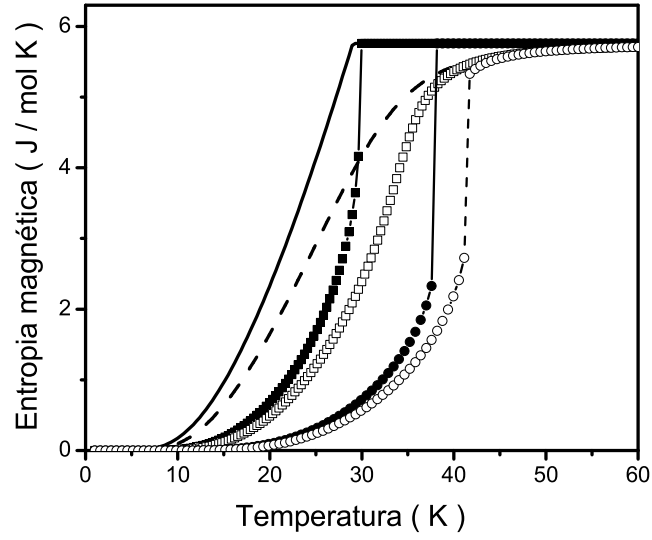


Figura 2.42: Entropia magnética com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $[\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}, B = 0]$ (linha cheia), $[\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}, B = 0]$ (quadrado cheio), $[\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (quadrado vazio), $[\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}, B = 0]$ (círculo cheio), $[\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio).

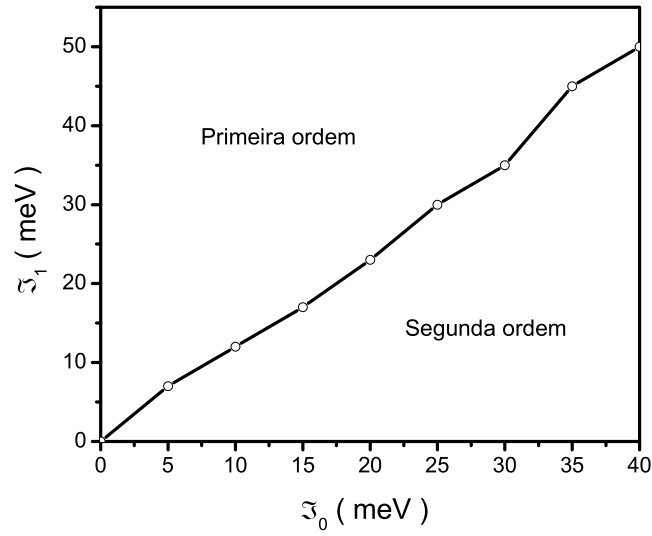


Figura 2.43: Diagrama de fase para o sistema de dois níveis.

um valor de máximo e depois decresce, a medida que o parâmetro $\mathcal{J}_1$ aumenta.

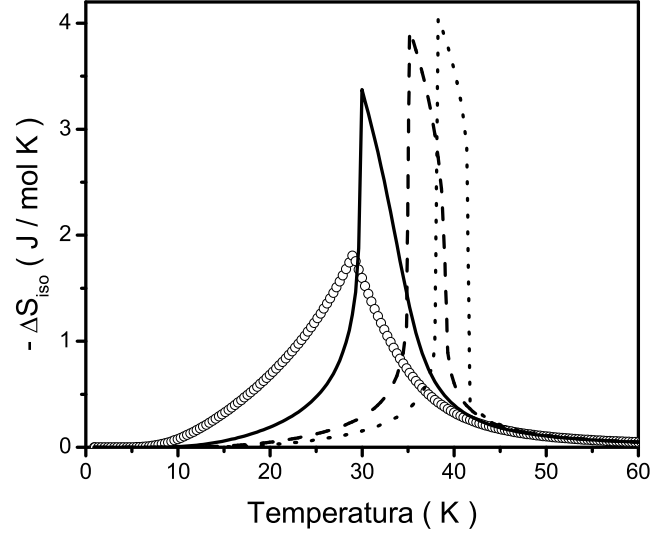


Figura 2.44: Variação isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ (círculos), $\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 40 \text{ meV}$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}$ (linha pontilhada).

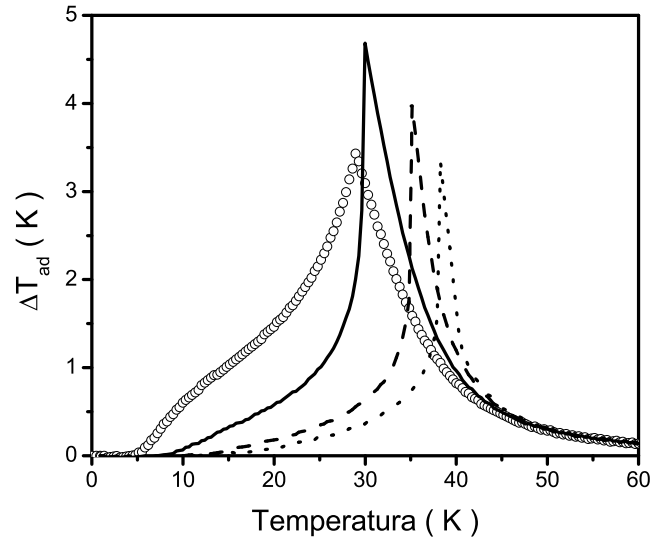


Figura 2.45: Variação adiabática da temperatura para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ (círculos), $\mathcal{J}_1 = 20 \text{ meV}$ (linha cheia), $\mathcal{J}_1 = 40 \text{ meV}$ (linha tracejada) e $\mathcal{J}_1 = 50 \text{ meV}$ (linha pontilhada).

Capítulo 3

MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA COM ANISOTROPIA I

3.1 Introdução

No capítulo anterior estudamos o efeito magnetocalórico e as grandezas termomagnéticas utilizando um hamiltoniano de dois níveis de energia sem anisotropia. Os resultados obtidos mostraram alguns efeitos importantes, como o efeito mesa, a estrutura de dois picos e o efeito magnetocalórico inverso. Para continuar estudando os aspectos teóricos do efeito magnetocalórico, discutimos neste capítulo as propriedades magnetocalóricas e barocalóricas de um sistema físico descrito por um hamiltoniano modelo com dois níveis de energia incluindo um termo de anisotropia na direção z .

3.2 Hamiltoniano

O hamiltoniano para um sistema de momentos magnéticos interagentes mergulhados em um gás de elétrons, já foi descrito pela equação (2.1), i.e.,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{mag} \quad (3.1)$$

onde $\mathcal{H}_{el}$ descreve um gás de elétrons não interagentes, $\mathcal{H}_{ions}$ descreve os íons na rede cristalina e $\mathcal{H}_{mag}$ descreve os momentos magnéticos. O hamiltoniano da parte eletrônica $\mathcal{H}_{el}$ e o hamiltoniano devido aos íons da rede cristalina estão descritos no capítulo anterior.

O hamiltoniano magnético é [21], [48]:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i - \sum_i (\Delta) J_i^k \quad (3.2)$$

Os termos deste hamiltoniano magnético, já foram discutidos no capítulo anterior. Com a finalidade de estudar os efeitos dos parâmetros do modelo no efeito magnetocalórico, vamos considerar a situação com campo magnético e Δ na direção z . Neste caso, o hamiltoniano magnético se escreve como:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i^z - \sum_i (\Delta) J_i^z \quad (3.3)$$

Assim como no capítulo anterior, trataremos o problema em termos da aproximação de campo médio. Nesta aproximação, o hamiltoniano (3.3) pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i \left[\left(\sum_l \mathcal{J}_0 \langle J_l \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J_l \rangle^3 \right) J_i^z + g\mu_B B J_i^z + (\Delta) J_i^z \right] \quad (3.4)$$

Tomando a aproximação $[\sum_l < J_l^z >] = z \langle J^z \rangle$ onde z é o número de primeiros vizinhos, e agrupando os termos, podemos reescrever o hamiltoniano na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i g\mu_B B_{ef} J_i^z - \sum_i (\Delta) J_i^z \quad (3.5)$$

onde B_{ef} é um campo magnético efetivo dado por:

$$B_{ef} = \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (3.6)$$

Este hamiltoniano satisfaz a seguinte equação de autovalor:

$$\mathcal{H}_{mag} |J, m\rangle = E |J, m\rangle \quad (3.7)$$

onde J é o momento angular total e m é o número quântico magnético sob a condição de que $-J \leq m \leq J$.

Usando a base de autovetores $|J, m\rangle$ para um sistema de dois níveis, pode-se escrever o hamiltoniano magnético na forma matricial como:

$$\mathcal{H}_{mag} = \begin{bmatrix} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

onde os elementos da matriz são

$$\langle J, m | \mathcal{H}_{mag} | J, m \rangle = \langle J, m | \left[- \sum_i g\mu_B B_{ef} J_i^z - \sum_i (\Delta) J_i^z \right] | J, m \rangle \quad (3.9)$$

usando a relação $J^z |J, m\rangle = m |J, m\rangle$ podemos escrever:

$$\mathcal{H}_{mag} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -g\mu_B B_{ef} - \Delta & 0 \\ 0 & g\mu_B B_{ef} + \Delta \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Portanto, os autovalores de energia do hamiltonino magnético são:

$$E_1(T, B, P) = -\frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3 + \Delta}{g\mu_B} \right) \quad (3.11)$$

$$E_2(T, B, P) = \frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3 + \Delta}{g\mu_B} \right) \quad (3.12)$$

lembrando que $B_{ef} = B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B}$, podemos reescrever os autovalores de energia como:

$$E_1(T, B, P) = -\frac{1}{2}(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (3.13)$$

$$E_2(T, B, P) = \frac{1}{2}(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (3.14)$$

A dependência da pressão está incluída implicitamente nos parâmetros de interação de troca $\mathcal{J}_0$ e $\mathcal{J}_1$.

3.3 Função partição e energia livre

A função partição para o hamiltoniano magnético dado na eq.(3.5) é:

$$Z_{mag}(T, B, P) = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \quad (3.15)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é a constante de Boltzmann. Substituindo os autovalores da equação (3.13) em (3.15), obtemos a função partição (Z):

$$Z_{mag}(T, B, P) = e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} \quad (3.16)$$

Utilizando a relação hiperbólica $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh \theta$, podemos reescrever (3.16) como:

$$Z_{mag} = 2 \cosh \left[\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \quad (3.17)$$

A energia livre é obtida através da relação termodinâmica $F(T, B, P) = -k_B T \ln Z(T, B, P)$. Usando a função partição dada na eq.(3.15), tem-se:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) \quad (3.18)$$

Utilizando os níveis de energia E_1 e E_2 podemos escrever a energia livre associada ao hamiltoniano magnético na aproximação de campo médio, como:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} \right] \quad (3.19)$$

Também podemos utilizar a relação hiperbólica $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh \theta$, e reescrever (3.19) como:

$$F_{mag}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \right\} \quad (3.20)$$

3.4 Magnetização

Os efeitos da temperatura e do campo magnético externo sobre a magnetização podem ser calculados pela relação:

$$M(T, B, P) = - \left(\frac{\partial F_{mag}}{\partial B_{ef}} \right)_T \quad (3.21)$$

Utilizando a equação de energia livre (3.18), obtemos:

$$M(T, B, P) = -\frac{\partial}{\partial B_{ef}} \left[-\frac{1}{\beta} \ln (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) \right] \quad (3.22)$$

Calculando as derivadas e colocando β em evidência teremos

$$M(T, B, P) = -\frac{\frac{\partial E_1}{\partial B_{ef}} e^{-\beta E_1} + \frac{\partial E_2}{\partial B_{ef}} e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \quad (3.23)$$

Usando o fato de que $E_2 = -E_1$ e as relações matemáticas $[(e^\alpha - e^{-\alpha}) = 2 \sinh \alpha]$ e $[(e^\alpha + e^{-\alpha}) = 2 \cosh \alpha]$, podemos reescrever (3.23) como:

$$M(T, B, P) = -\frac{\partial E_1}{\partial B_{ef}} \tanh (-\beta E_1) \quad (3.24)$$

usando o valor de E_1 , dado em (3.11), temos

$$M(T, B, P) = \frac{1}{2} g\mu_B \tanh \left[\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \quad (3.25)$$

Assim como no capítulo anterior, a magnetização (eq. 3.25) deve ser obtida através de uma solução autoconsistente. Pois o argumento da magnetização depende da própria magnetização, implicitamente em B_{ef} através de $\langle J \rangle = \frac{M}{g\mu_B}$.

Alternativamente da eq.(3.23) podemos reescrever M como:

$$M(T, B, P) = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial B_{ef}} e^{-\beta E_i} \quad (3.26)$$

onde Z é a função partição. Definindo $m_i = \frac{\partial E_i}{\partial B_{ef}}$ como momento magnético relacionado ao nível de energia E_i , podemos escrever:

$$M(T, B, P) = -\frac{1}{Z} \sum_i m_i e^{-\beta E_i} \quad (3.27)$$

Esta relação mostra que a magnetização é uma média termodinâmica dos momentos magnéticos m_i . Usando as energias (3.13) e (3.14) em (3.23) temos que os momentos magnéticos são dados por: $m_1 = -\partial E_1 / \partial B_{ef} = g\mu_B/2$ e $m_2 = -\partial E_2 / \partial B_{ef} = -g\mu_B/2$. Substituindo m_1 , m_2 e (3.13) em (3.27), encontramos:

$$M(T, B, P) = \frac{\frac{1}{2}g\mu_B e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} - \frac{1}{2}g\mu_B e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)}}{e^{\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta)}} \quad (3.28)$$

Simplificando, temos:

$$M(T, B, P) = \frac{1}{2}g\mu_B \tanh \left[\frac{1}{2}\beta(g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \quad (3.29)$$

que é idêntica a equação (3.25).

Usando a eq.(3.25), tem-se que a derivada da magnetização em relação a temperatura é :

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{1}{2}g\mu_B \frac{\partial}{\partial T} \tanh [-\beta E_1] \quad (3.30)$$

definindo a variável auxiliar $x = -\beta E_1$ e usando a regra da cadeia, temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{1}{2}g\mu_B \frac{\partial \tanh [x]}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} \quad (3.31)$$

usando o valor de E_1 calculado em (3.13), temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{1}{2}g\mu_B \frac{\partial \tanh (x)}{\partial x} \left\{ \frac{E_1}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3 + \Delta}{g\mu_B} \right) \right] \right\} \quad (3.32)$$

tomando a derivada, temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{1}{2} g \mu_B \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ \frac{E_1}{k_B T^2} + \left[\frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{2 k_B T g \mu_B} \right] \frac{\partial g \mu_B \langle J \rangle}{\partial T} \right\} \quad (3.33)$$

usando $M = g \mu_B \langle J \rangle$, podemos escrever:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{1}{2} g \mu_B \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ \frac{E_1}{k_B T^2} + \frac{1}{g \mu_B k_B T} \left[\frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{2} \right] \left[\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} \right]_B \right\} \quad (3.34)$$

isolando $\partial M / \partial T$ no lado esquerdo, temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} \left[1 - \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{4 k_B T} \right] = \frac{g \mu_B E_1}{2 k_B T^2} \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \quad (3.35)$$

usando a relação $[\partial \tanh(x) / \partial x] = [1 - \tanh^2(x)]$, temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = \frac{g \mu_B E_1}{2 k_B T^2} \frac{[1 - \tanh^2(-\beta E_1)]}{\left[1 - \frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2 [1 - \tanh^2(-\beta E_1)]}{4 k_B T} \right]} \quad (3.36)$$

Substituindo E_1 da equação (3.13) em (3.36), temos:

$$\frac{\partial M(T, B, P)}{\partial T} = - \frac{g \mu_B (g \mu_B B_{ef} + \Delta)}{4 k_B T^2} \frac{\{1 - \tanh^2[\frac{1}{2} \beta (g \mu_B B_{ef} + \Delta)]\}}{\left[1 - \frac{\mathcal{J}_0 + 3 \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2 \{1 - \tanh^2[\frac{1}{2} \beta (g \mu_B B_{ef} + \Delta)]\}}{4 k_B T} \right]} \quad (3.37)$$

3.5 Entropia

A entropia total do sistema é soma das contribuições da rede cristalina (S_{rede}), dos momentos magnéticos (S_{mag}) e do gás de elétrons (S_{el}), isto é:

$$S(T, B, P) = S_{mag}(T, B, P) + S_{rede}(T) + S_{el}(T). \quad (3.38)$$

3.5.1 Entropia do gás de elétrons

A contribuição do gás de elétrons para a entropia total é assumida como $S_{el} = \gamma T$, onde γ é o coeficiente de Sommerfeld determinado por $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_f) / 3$ [58].

3.5.2 Entropia magnética

A entropia magnética é calculada derivando a energia livre em relação a temperatura, para campo magnético constante, isto é: $S_{mag}(T, B, P) = - \left(\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial T} \right)_{B=cte}$

$$S(T, B, P) = -\frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{\beta} \ln(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) \right] \quad (3.39)$$

derivando temos

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) + \frac{1}{T} \left(\frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \right) \quad (3.40)$$

Nos valendo que, de (3.11), $E_2 = -E_1$ e aplicando a relação hiperbólica na qual $[(e^\alpha - e^{-\alpha}) = 2 \sinh \alpha]$ e $[(e^\alpha + e^{-\alpha}) = 2 \cosh \alpha]$, obtemos:

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln [2 \cosh(-\beta E_1)] + \frac{E_1}{T} \tanh(-\beta E_1) \quad (3.41)$$

Substituindo E_1 de (3.13) em (3.41)

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \right\} - \frac{g\mu_B B_{ef} + \Delta}{2T} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \right] \quad (3.42)$$

Note que no limite de altas temperaturas onde $T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$, a entropia magnética é:

$$S_{mag} = k_B \ln 2 \quad (3.43)$$

que é o mesmo resultado obtido no capítulo anterior no caso sem anisotropia. Portanto, é importante mencionar que o parâmetro de anisotropia modifica os níveis de energia mas não modifica o valor de saturação da entropia magnética, que só depende do número de estados de energia do sistema.

3.5.3 Entropia da rede cristalina

A entropia da rede cristalina pode ser obtida pela relação $S_{rede} = -[\partial F_{rede}/\partial T]_B$, onde F_{rede} é a energia livre da rede cristalina.

Na aproximação de Debye, a entropia da rede cristalina é: (para detalhes vide apêndice A).

$$S_{rede}(T) = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (3.44)$$

3.6 Capacidade térmica

A capacidade térmica total é formada a partir das contribuições eletrônica (C_{el}), magnética (C_{mag}) e da rede cristalina (C_{rede}).

$$C(T, B, P) = C_{mag}(T, B, P) + C_{rede}(T) + C_{el}(T), \quad (3.45)$$

A contribuição do gás de elétron para a capacidade térmica total é dada por $C_{el} = \gamma T$, onde γ é o coeficiente de Sommerfeld dado por $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_f) / 3$ [58]. A capacidade térmica da rede cristalina tem a seguinte expressão: (Para detalhes vide Apêndice B)

$$C_{rede}(T) = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx + \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} \right] \quad (3.46)$$

A contribuição magnética para a capacidade térmica pode ser calculada por $C_{mag} = T \left[\frac{\partial S_{mag}}{\partial T} \right]_B$. Usando a entropia magnética dada na eq.(3.40), temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = T \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B \ln(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}) + \frac{1}{T} \left(\frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \right) \right] \quad (3.47)$$

no caso particular onde $E_2 = -E_1$, eq.(3.11), podemos escrever que:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = T \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B \ln(e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}) + \frac{E_1}{T} \left(\frac{e^{-\beta E_1} - e^{\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}} \right) \right] \quad (3.48)$$

usando a relação para $\tanh(\beta E_1)$ temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = T \frac{\partial}{\partial T} \left[k_B \ln(e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}) - \frac{E_1}{T} \tanh(\beta E_1) \right]_B \quad (3.49)$$

tomando as derivadas, agrupando os termos semelhantes e cancelando alguns termos, temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = -E_1 \frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) \quad (3.50)$$

Definindo a variável auxiliar $x = \beta E_1$, podemos escrever $\frac{\partial \tanh(\beta E_1)}{\partial T}$ como:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} \quad (3.51)$$

usando o valor de E_1 calculado em (3.13) temos:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{1}{2} g \mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3 + \Delta}{g \mu_B} \right) \right] \right\} \quad (3.52)$$

supondo Δ independente da temperatura e tomando a derivada, temos:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} - \left[\frac{\mathcal{J}_0 + 3\mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{2k_B T g \mu_B} \right] \frac{\partial g \mu_B \langle J \rangle}{\partial T} \right\} \quad (3.53)$$

usando $M = g \mu_B \langle J \rangle$, podemos escrever:

$$\frac{\partial}{\partial T} \tanh(\beta E_1) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} - \frac{1}{g \mu_B k_B T} \left[\frac{\mathcal{J}_0 + 3\mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{2} \right] \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B \right\} \quad (3.54)$$

substituindo (3.54) em (3.50) temos

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = -E_1 \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \left\{ -\frac{E_1}{k_B T^2} - \frac{\mathcal{J}_0 + 3\mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2}{2g \mu_B k_B T} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B \right\} \quad (3.55)$$

efetuando a álgebra e definindo $\mathcal{J}_{ef} = \mathcal{J}_0 + 3\mathcal{J}_1 \langle J \rangle^2$ temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \frac{E_1^2}{k_B T^2} + \frac{\partial \tanh(x)}{\partial x} \frac{\mathcal{J}_{ef} E_1}{2g \mu_B k_B T} \left[\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right]_B \quad (3.56)$$

Usando $[\partial M / \partial T]_B$ calculado em (3.36) e $[\partial \tanh(x) / \partial x] = [1 - \tanh^2(\beta E_1)]$, podemos escrever:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)] E_1^2}{k_B T^2} + \frac{\mathcal{J}_{ef} E_1^2}{4k_B^2 T^3} \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)]^2}{\left\{ 1 - \frac{\mathcal{J}_{ef}}{4k_B T} [1 - \tanh^2(\beta E_1)] \right\}} \quad (3.57)$$

colocando o primeiro termo em evidência e reduzindo ao mesmo denominador, temos:

$$[C_{mag}]_B(T, B, P) = \frac{E_1^2}{k_B T^2} \frac{[1 - \tanh^2(\beta E_1)]}{\left\{ 1 - \frac{\mathcal{J}_{ef}}{4k_B T} [1 - \tanh^2(\beta E_1)] \right\}} \quad (3.58)$$

3.7 Resultados

Nesta seção serão discutidos os resultados numéricos para diferentes conjuntos de parâmetros do modelo. Primeiramente, fixamos $\mathcal{J}_1 = 0$ e discutimos os efeitos do parâmetro de troca

($\mathcal{J}_0$) e do parâmetro de anisotropia (Δ) nas propriedades magnéticas, termodinâmicas e magnetocalóricas do sistema. Neste modelo, a temperatura crítica e a magnetização de saturação dependem essencialmente dos parâmetros $\mathcal{J}_0$ e Δ . Para fins de cálculos dos potenciais magnetocalóricos adotamos a temperatura de Debye e o coeficiente de Sommerfeld respectivamente como: $\Theta_D = 150 \text{ K}$ e $\gamma = 5.4 \times 10^{-3} \text{ (J / mol K}^2\text{)}$.

3.7.1 Parâmetro Δ positivo

Para estudar o efeito do parâmetro de anisotropia (Δ) nas propriedades magnéticas do sistema, inicialmente fixamos $\mathcal{J}_0$ e tomamos vários valores positivos de Δ . Neste caso o aumento de Δ provoca um afastamento entre os dois níveis de energia.

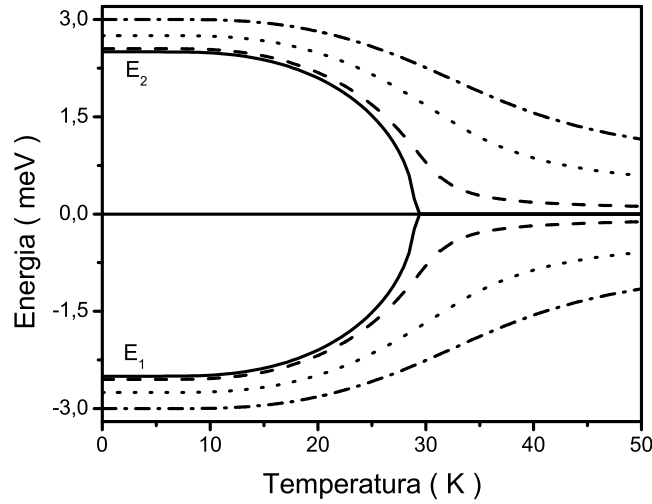


Figura 3.1: Níveis de energia E_1 e E_2 para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

A figura 3.1 mostra os níveis de energia E_1 e E_2 contra a temperatura na ausência de campo magnético aplicado para $\Delta = 0, 0.1, 0.5$ e 1 meV . Desta figura, podemos notar um afastamento dos níveis de energia conforme o parâmetro Δ aumenta. Para $\Delta = 0$ as energias ficam degeneradas em T_C . Para $\Delta \neq 0$ as energias não tendem a zero em T_C .

A figura 3.2 mostra os níveis de energia E_1 e E_2 com e sem campo magnético aplicado para $\Delta = 0$ e 1 meV . Desta figura, podemos observar que a aplicação do campo magnético produz

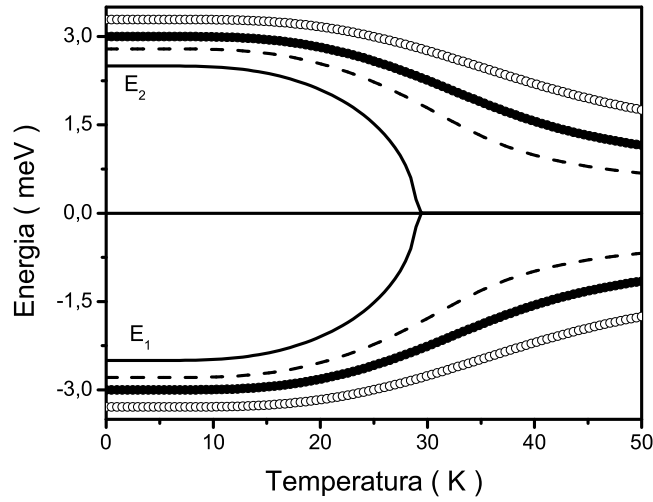


Figura 3.2: Níveis de energia E_1 e E_2 com e sem campo magnético, para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $[\Delta = 0 \text{ e } B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0 \text{ e } B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 0 \text{ T}]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).

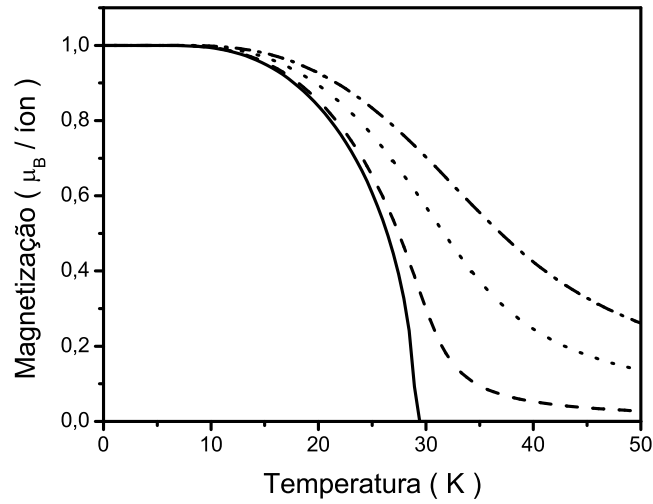


Figura 3.3: Magnetização para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto)

um afastamento dos níveis de energia. Para $\Delta = 0$ o afastamento dos níveis de energia com a aplicação do campo magnético externo de 5 T é maior do que para $\Delta = 1 \text{ meV}$. Também podemos observar que com a aplicação do campo magnético as energias E_1 e E_2 deixam de convergir para zero.

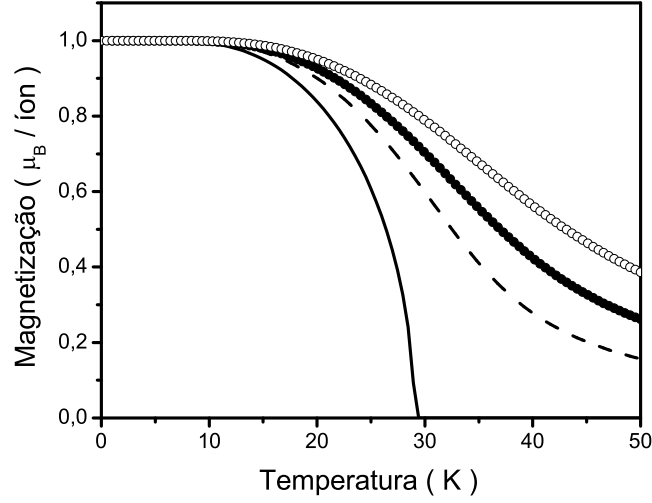


Figura 3.4: Magnetização para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, e $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).

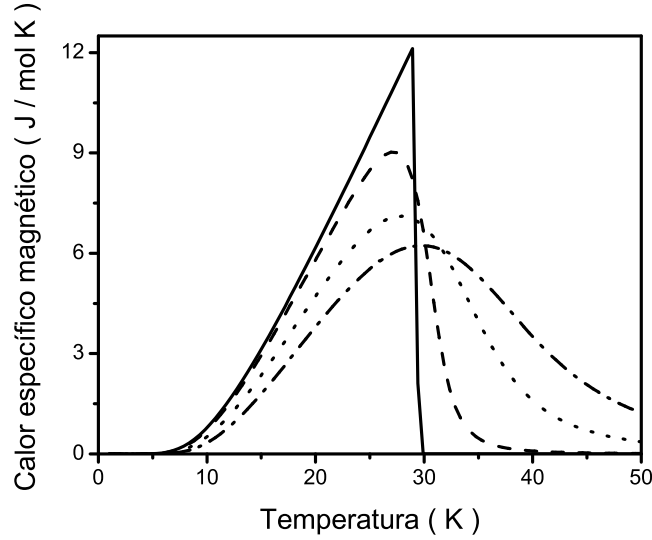


Figura 3.5: Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), $\Delta = 0.1$ (linha tracejada), $\Delta = 0.5$ (linha pontilhada) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

Na figura 3.3 mostramos a curva da magnetização contra a temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0, 0.1, 0.5$ e 1 meV . Dessa figura podemos observar que para $\Delta = 0$ a magnetização se anula na temperatura crítica (T_C). Para $\Delta \neq 0$ a magnetização não apresenta uma temperatura de transição e cai assintoticamente ao longo do eixo da tempera-

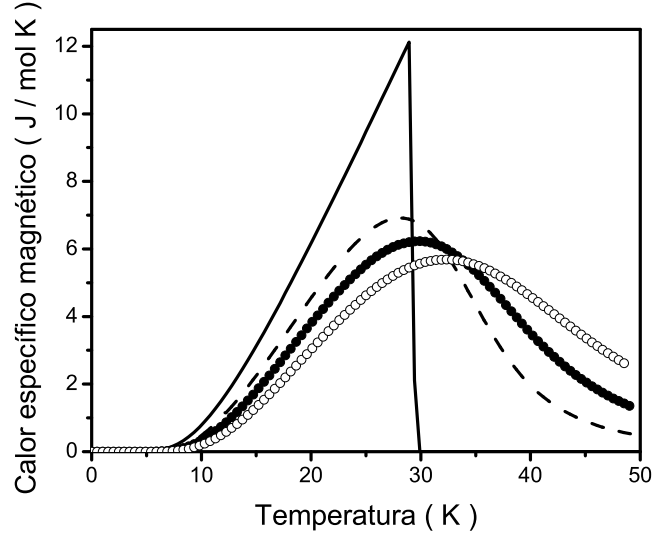


Figura 3.6: Calor específico magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).

tura. Podemos notar também que em baixas temperaturas não se observa qualquer efeito de Δ sobre a magnetização. O principal efeito ocorre em altas temperaturas, onde quanto maior Δ maior a magnetização.

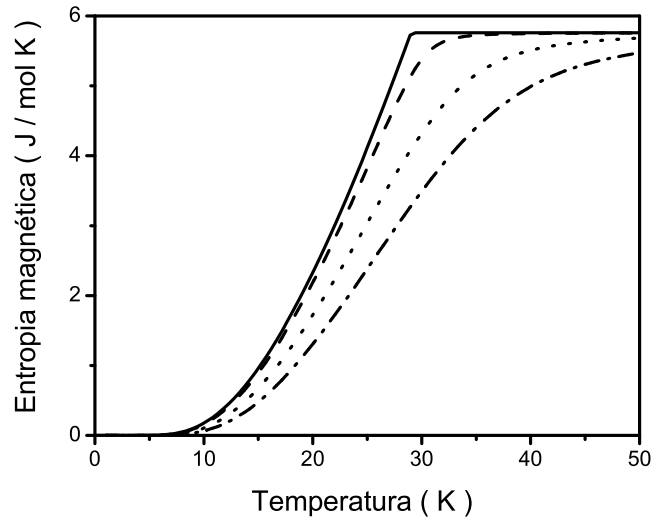


Figura 3.7: Entropia magnética para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ para $\Delta = 0$ (linha sólida); 0.1 (linha tracejada); 0.5 (linha pontilhada) e 1 meV (linha traço-ponto).

Na figura 3.4 mostramos a magnetização contra temperatura para $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ e para os parâmetros $\Delta = 0$ e 1 meV . Desta figura, podemos notar que o efeito do parâmetro anisotrópico Δ sobre a magnetização é semelhante ao efeito do campo magnético aplicado. Isto se deve ao fato de que tanto o parâmetro Δ quanto o campo magnético aumentam a separação entre os níveis de energia. Também, podemos notar que para altas temperaturas, o efeito do campo magnético aplicado sobre a magnetização é maior para $\Delta = 0$ do que para $\Delta = 1 \text{ meV}$.

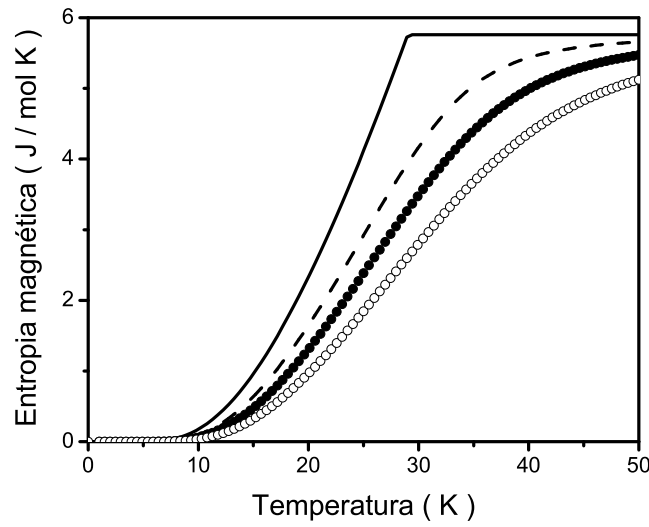


Figura 3.8: Entropia magnética para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0 \text{ meV}$ e $[\Delta = 0, B = 0 \text{ T}]$ (linha sólida), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (círculos cheios) e $[\Delta = 1 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculos vazios).

A figura 3.5 mostra o calor específico magnético contra a temperatura para $\Delta = 0, 0.1, 0.5$ e 1 meV . Podemos observar que para $\Delta = 0$ a curva apresenta um pico em T_C . Para $\Delta \neq 0$ a curva apresenta um arredondamento do pico em T_C . Também podemos perceber que o ponto de máximo nas curvas de calor específico se desloca para temperaturas mais altas a medida que o parâmetro Δ aumenta.

A figura 3.6 mostra o calor específico magnético contra a temperatura com e sem campo magnético externo ($B = 0$ e 5 T) e parâmetro $\Delta = 0$ e 1 meV . Nesta figura, as linhas sólida e tracejada representam os cálculos para $\Delta = 0$ e $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$, respectivamente. Os círculos cheios e vazios representam os cálculos para $\Delta = 1 \text{ meV}$ e $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$, respectivamente. O efeito observado para a aplicação do campo magnético é um arredondamento do

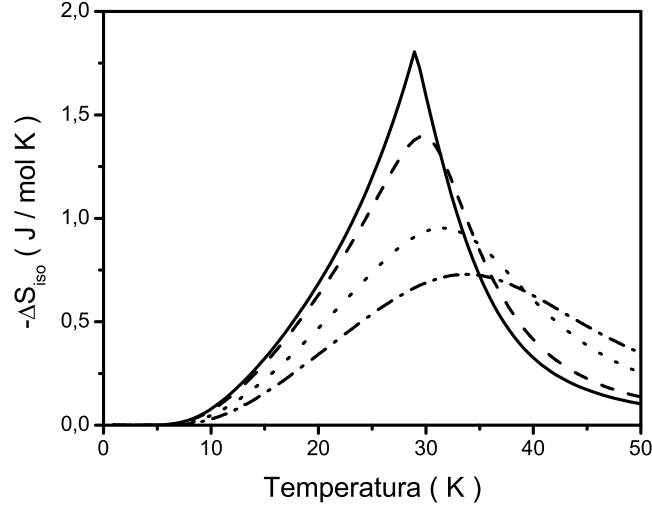


Figura 3.9: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$, $\mathcal{J}_0 = 10 meV$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), 0.1 (linha pontilhada), 0.5 (linha tracejada) e $1 meV$ (linha traço-ponto).

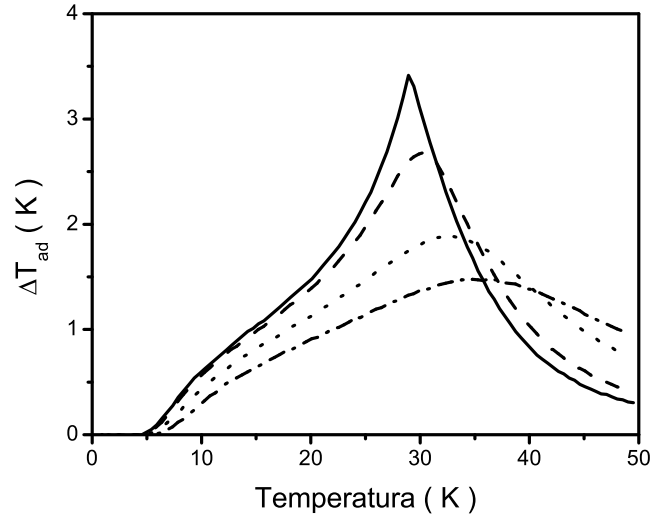


Figura 3.10: Variação adiabática da temperatura com $\Delta B : 0 - 5 T$, $\mathcal{J}_0 = 10 meV$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia); 0.1 (linha pontilhada); 0.5 (linha tracejada) e $1 meV$ (linha traço-ponto).

pico e redução da magnitude do calor específico. Outro efeito importante observado foi o deslocamento do máximo do calor específico para temperaturas mais elevadas quando aplicamos o campo magnético. Este efeito é semelhante aquele observado quando aumentamos Δ .

A figura 3.7 mostra a entropia magnética contra a temperatura na ausência de campo magnético externo para $\Delta = 0, 0.1, 0.5$ e $1 meV$. Para $\Delta = 0$ a curva de entropia contra

temperatura apresenta uma mudança abrupta em torno da temperatura de transição de fase. Para $\Delta \neq 0$ as curvas não apresentam essa mudança abrupta na curvatura próximo a região de saturação. Notamos que quando o valor do parâmetro Δ aumenta, a temperatura de saturação da entropia magnética também aumenta. Entretanto deve ser ressaltado que o valor máximo da entropia magnética independe do parâmetro Δ e satisfaz a condição $S_{mag}^{\max} = R \ln(2J + 1)$ que no caso particular de $J = 1/2$ é $S_{mag}^{\max} = R \ln(2) \cong 5.76$.

A figura 3.8 mostra a entropia magnética contra a temperatura para $[\Delta = 0 \text{ e } B = 0 \text{ T}]$, $[\Delta = 0 \text{ e } B = 5 \text{ T}]$, $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 0 \text{ T}]$ e $[\Delta = 1 \text{ meV e } B = 5 \text{ T}]$. Podemos notar que próximo a T_C o efeito do campo magnético é mais evidenciado na curva de entropia com $\Delta = 0$. A medida que aumentamos o parâmetro Δ menor será o efeito do campo magnético sobre a entropia magnética. Este fato se reflete diretamente nas grandezas magnetocalóricas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} mostradas nas figuras 3.9 e 3.10.

As figuras 3.9 e 3.10 exibem, respectivamente, a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) contra temperatura e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), para $\Delta = 0, 0.1, 0.5$ e 1 meV . Da figura 3.9 pode-se notar que a curva do potencial magnetocalórico ΔS_{iso} para $\Delta = 0$ apresenta um pico bem definido em T_C .

A medida que o parâmetro anisotrópico Δ aumenta, os valores de ΔS_{iso} diminuem para toda faixa de temperatura e o pico na curva de ΔS_{iso} deixa de ser bem definido (ocorre um arredondamento no pico). Um outro efeito importante observado na figura 3.9, é o deslocamento da temperatura do pico na curva de ΔS_{iso} para temperaturas mais altas, a medida que o parâmetro Δ aumenta. Comportamentos análogos também são observados nas curvas de ΔT_{ad} mostradas na figura 3.10. Esse resultado mostra que a inclusão do termo com Δ não é equivalente a um deslocamento no campo B , quando calculamos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .

3.7.2 Parâmetro Δ negativo

Repetimos o estudo anterior para valores negativos de Δ . Neste caso o aumento do módulo de Δ diminui o módulo dos autovalores de energia e provoca uma aproximação dos níveis de energia.

A figura 3.11 apresenta as curvas de energia E_1 e E_2 contra a temperatura para $B = 0$ e

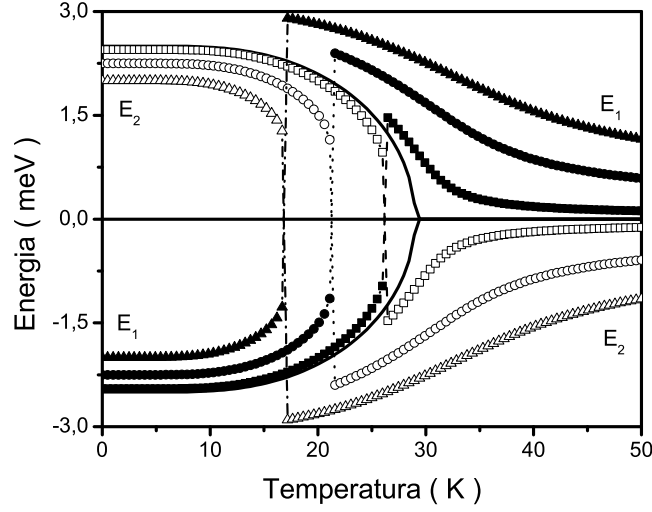


Figura 3.11: Níveis de energia E_1 e E_2 para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (quadrados); -0.5 (círculos) e -1 meV (triângulos).

alguns valores de Δ . Note que para valores de $\Delta \neq 0$ existe um cruzamento e uma inversão dos níveis de energia. Quanto maior o valor do parâmetro Δ , o cruzamento dos níveis de energia ocorrerá a temperaturas mais baixas.

Na figura 3.12 estão apresentadas as curvas de energia E_1 e E_2 contra a temperatura para $B = 0$ e $B \neq 0$ e alguns valores de Δ . Para valores de $\Delta \neq 0$ existe uma aproximação dos níveis de energia. Para Δ de módulo igual a 1 meV ou superior temos uma inversão dos níveis de energia. Quanto maior o valor do parâmetro Δ a inversão dos níveis de energia ocorrerá a temperaturas mais baixas.

A figura 3.13 mostra a magnetização contra a temperatura na ausência de campo magnético externo para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0, -0.1, -0.5$ e -1 meV . Note que para valores de $\Delta \neq 0$ existe uma troca de sinal nas curvas de magnetização. Quanto maior o módulo de Δ , a inversão de sinal da magnetização ocorre em temperaturas mais baixas.

A figura 3.14 mostra a magnetização contra a temperatura para $B = 0$ e 5 T para três valores de Δ . Para $B = 0$ existe inversão da magnetização para qualquer valor de $\Delta \neq 0$. Para $B = 5 \text{ T}$ existe inversão da magnetização quando o módulo de Δ é maior ou igual a 1 meV .

Na figura 3.15 mostramos as curvas de calor específico magnético contra temperatura para diversos valores de Δ . Note que a medida que o módulo de Δ aumenta, o pico nas curvas de

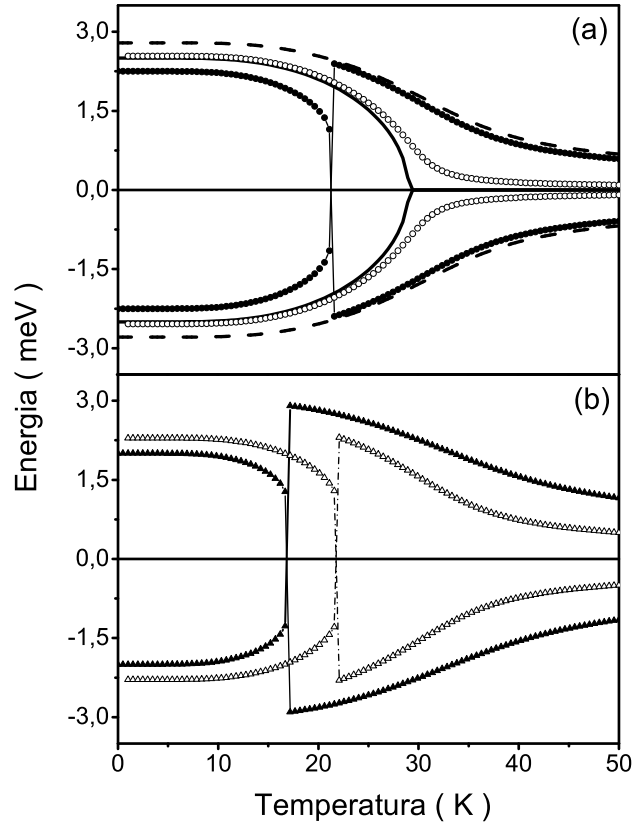


Figura 3.12: Níveis de energia E_1 e E_2 com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0 \text{ meV } B = 0]$ (linha sólida), $[\Delta = 0 \text{ meV } B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV } B = 0]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV } B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV } B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0 \text{ meV } B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).

calor específico é deslocado para uma região de temperatura mais baixa. Na figura 3.16 são mostradas as curvas de calor específico magnético para $B = 0$ e 5 T para três valores de Δ .

A figura 3.17 mostra a entropia magnética contra a temperatura para $B = 0$. Note que existe uma quebra na entropia para $\Delta \neq 0$. Esta quebra, que é mais acentuada e ocorre em temperaturas mais baixas a medida que o módulo de Δ aumenta e está diretamente relacionada com a inversão da curva de magnetização.

A figura 3.18 mostra a entropia magnética contra a temperatura para $B = 0$ e 5 T . Da figura 3.18(a), pode-se notar que para um valor fixo de Δ , o campo magnético reduz o pico da entropia e o desloca para valores mais altos de temperatura. Note que para $\Delta = -0.5 \text{ meV}$ um campo magnético de 5 T remove completamente a quebra na curva de entropia magnética

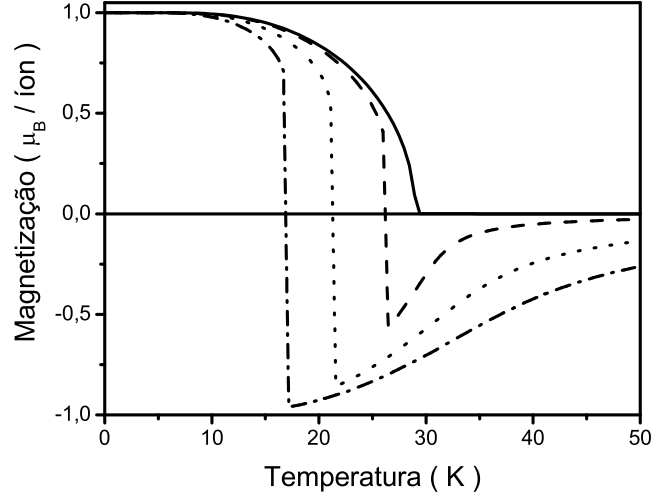


Figura 3.13: Magnetização para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada), -1 meV (linha traço-ponto).

como é mostrado na figura 3.18(b). Na realidade, este efeito ocorre para qualquer valor de Δ cujo módulo é menor que 1 meV e campo magnético de 5 T .

A figura 3.19 mostra a variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} contra a temperatura com campo magnético externo variando de 0 a 5 T . Desta figura, pode-se notar que para $\Delta = 0$, a curva de ΔS_{iso} apresenta o comportamento usualmente observado na literatura. Entretanto, para $\Delta \neq 0$ a curva de ΔS_{iso} apresenta uma forma diferente da usual. Os resultados mostram que para valores de Δ cujos módulos são iguais ou superiores a 0.5 meV a curva de ΔS_{iso} apresenta uma troca de sinal em uma determinada faixa de temperatura. Quanto maior o valor do parâmetro Δ menor é a temperatura na qual ocorre a inversão na curva de ΔS_{iso} . Um comportamento análogo é observado nas curvas de ΔT_{ad} mostradas na figura 3.20.

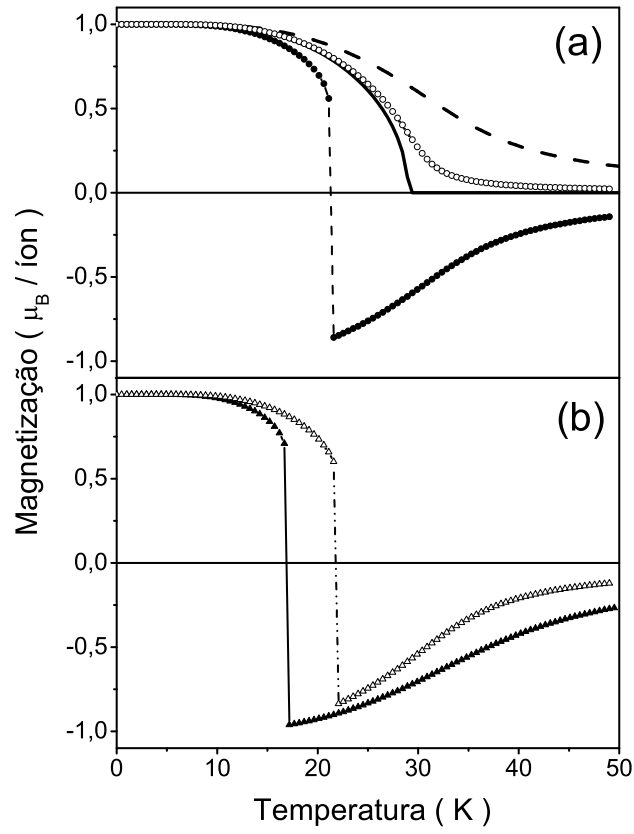


Figura 3.14: Magnetização com e sem campo magnético aplicado, para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0]$ (círculo cheio), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0, B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).

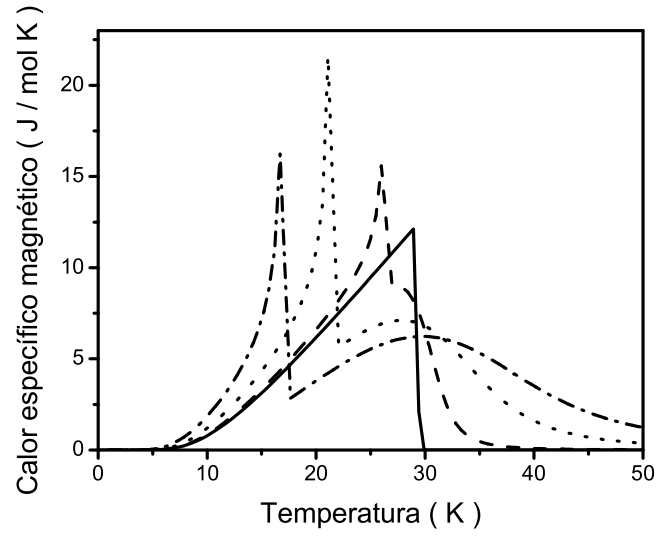


Figura 3.15: Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha solida); -0.1 (linha tracejada); -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).

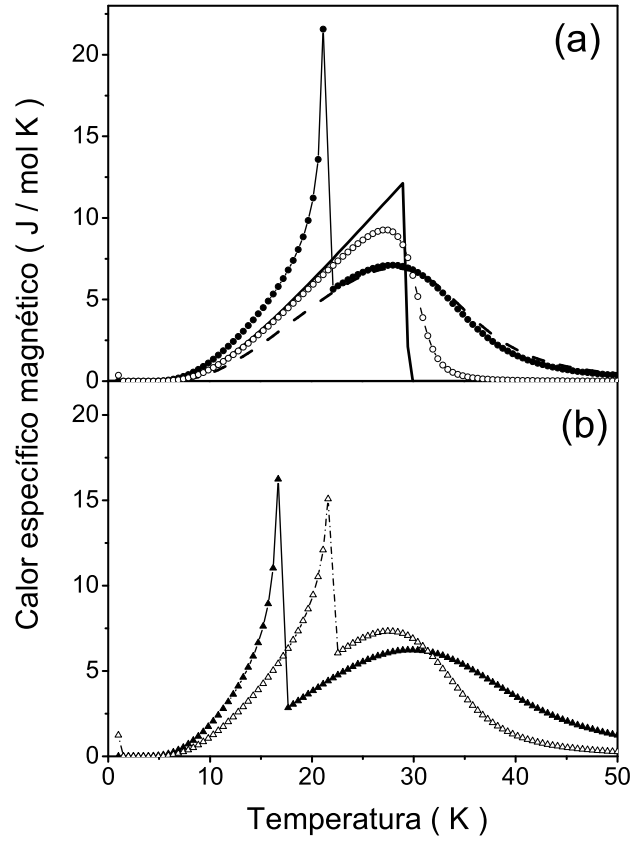


Figura 3.16: Calor específico magnético com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0]$ (triângulo cheio), $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (triângulo vazio).

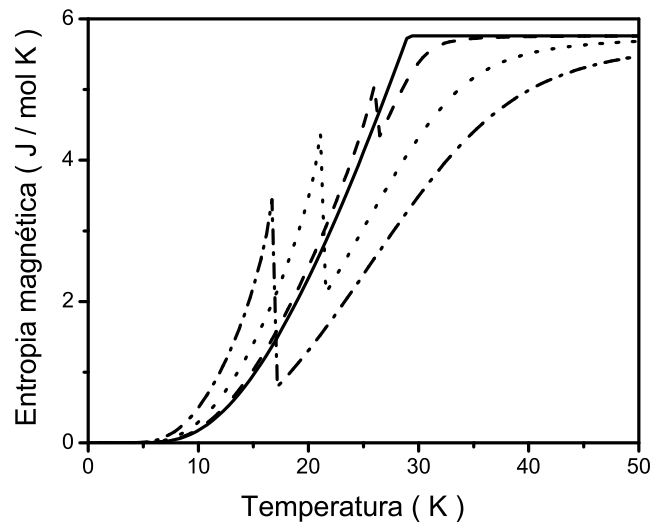


Figura 3.17: Entropia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10$ meV, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha solida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV(linha traço-ponto).

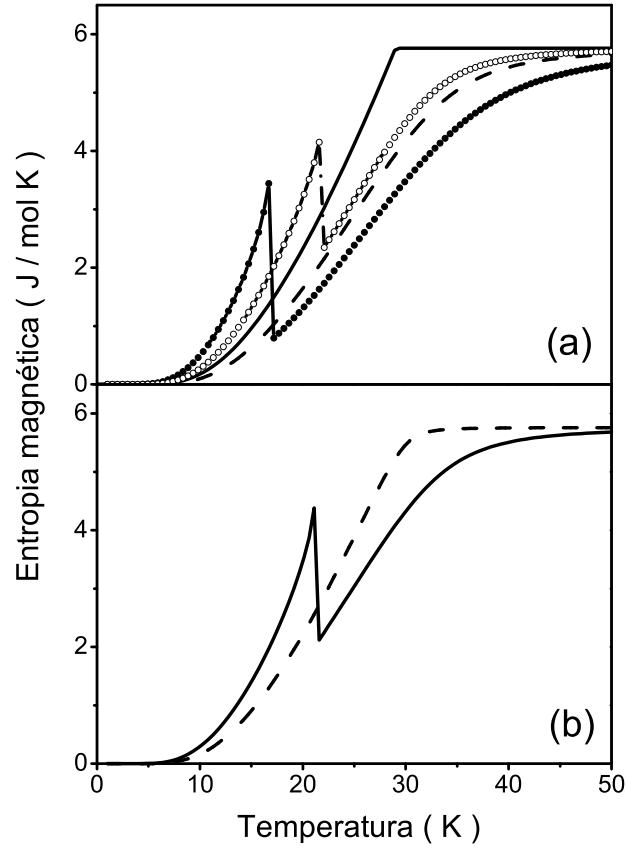


Figura 3.18: Entropia magnética com e sem campo magnético para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$. (a) cálculo para $[\Delta = 0, B = 0]$ (linha cheia), $[\Delta = 0, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada), $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (círculo cheio) e $[\Delta = -1.0 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (círculo vazio). (b) cálculo para $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 0 \text{ T}]$ (linha sólida) e $[\Delta = -0.5 \text{ meV}, B = 5 \text{ T}]$ (linha tracejada).

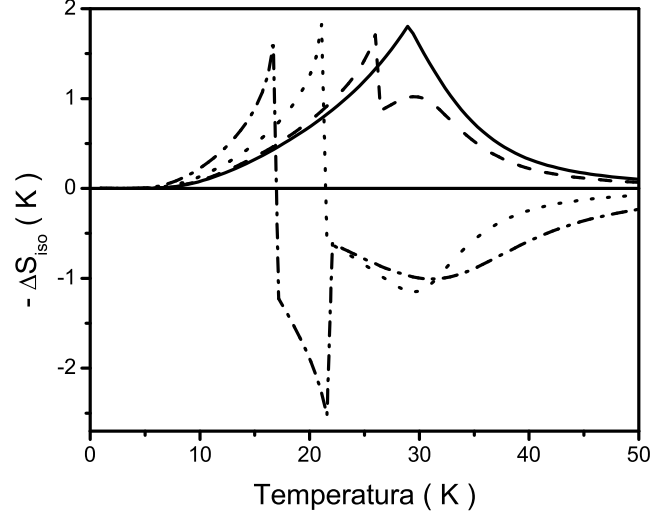


Figura 3.19: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B : 0 - 5 T$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).

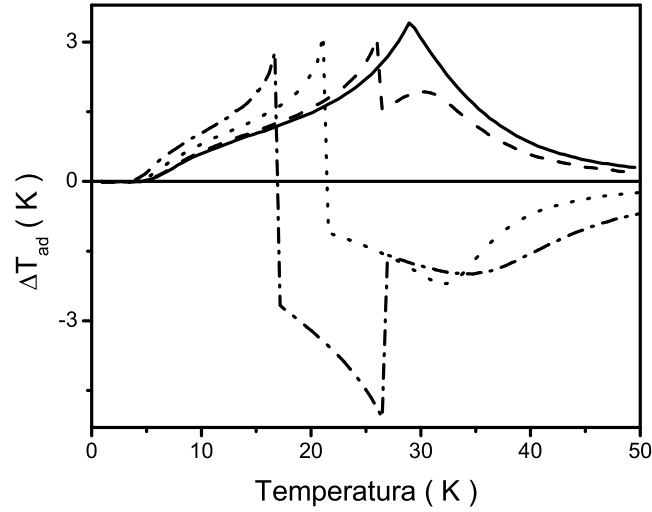


Figura 3.20: Variação adiabática da temperatura com $\Delta B : 0 - 5 T$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida); -0.1 (linha tracejada), -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).

Capítulo 4

MODELO DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA COM ANISOTROPIA II

4.1 Introdução

No capítulo anterior estudamos as propriedades magnetocalóricas e barocalóricas de um sistema físico descrito por um hamiltoniano modelo com dois níveis de energia com anisotropia na direção z . Neste capítulo vamos considerar o caso onde o campo magnético é aplicado ao longo da direção z e a anisotropia está ao longo da direção x .

4.2 Modelo teórico

O hamiltoniano para um sistema de momentos magnéticos interagentes mergulhados em um gás de elétrons, já foi descrito pela equação (2.1) e pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{mag} \quad (4.1)$$

onde $\mathcal{H}_{el}$ descreve um gás de elétrons não interagentes, $\mathcal{H}_{ions}$ descreve os íons na rede cristalina e $\mathcal{H}_{mag}$ descreve os momentos magnéticos.

O hamiltoniano magnético é [21], [48]:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i - \sum_i (\Delta) J_i^k \quad (4.2)$$

Vamos agora considerar que o campo de anisotropia, evidenciado pelo termo com parâmetro anisotrópico Δ , está ao longo da direção x . Neste caso, o hamiltoniano magnético (4.2) assume

a forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i - \sum_i (\Delta) J_i^x \quad (4.3)$$

Assumindo que a direção de fácil magnetização está ao longo do eixo z , podemos escrever o hamiltoniano na aproximação de campo médio na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i \left[\sum_l \left(\mathcal{J}_0 \langle J_l \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J_l \rangle^3 \right) J_i^z + g\mu_B B J_i^z + (\Delta) J_i^x \right] \quad (4.4)$$

o hamiltoniano (4.4) pode ser escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i g\mu_B B_{ef} J_i^z - \sum_i (\Delta) J_i^x \quad (4.5)$$

onde B_{ef} é um campo magnético efetivo definido como:

$$B_{ef} = \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (4.6)$$

Definindo a base de autovetores $|J, m\rangle$ onde J é o momento angular total e m é o número quântico da componente z do momento angular total. Podemos escrever o hamiltoniano magnético na forma matricial como:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathcal{H}_{mag} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

substituindo os valores de $\mathcal{H}_{mag}$,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} &= -g\mu_B B_{ef} \begin{bmatrix} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | J^z | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | J^z | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | J^z | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | J^z | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{bmatrix} \\ &\quad - \Delta \begin{bmatrix} \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | J^x | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | J^x | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | J^x | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | J^x | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.8)$$

usando a relação

$$J^x = \frac{1}{2} (J_+ + J_-)$$

onde os operadores J_+ e J_- satisfazem a seguinte condição

$$\begin{aligned} J_+ |J, m\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m(m+1)} |J, m+1\rangle \\ J_- |J, m\rangle &= \sqrt{J(J+1) - m(m-1)} |J, m-1\rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

Usando esta condição, podemos escrever para J_+ , de modo que:

$$J_+ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = 0 \quad (4.10)$$

$$J_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \left(-\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} + 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (4.11)$$

e para J_- , temos que:

$$\begin{aligned} J_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ J_- \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \left(-\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} - 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Substituindo estas relações no hamiltoniano dado em (4.8) temos:

$$\mathcal{H}_{mag} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}g\mu_B B_{ef} & \frac{\Delta}{2} \\ \frac{\Delta}{2} & -\frac{1}{2}g\mu_B B_{ef} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Escrevendo explicitamente o campo magnético efetivo temos:

$$\mathcal{H}_{mag} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) & \frac{\Delta}{2} \\ \frac{\Delta}{2} & -\frac{1}{2}g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

os autovalores de energia deste hamiltoniano são:

$$E_1(T, B) = -\frac{1}{2} \sqrt{\left[g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \right]^2 + (\Delta)^2} \quad (4.15)$$

$$E_2(T, B) = \frac{1}{2} \sqrt{\left[g\mu_B \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \right]^2 + (\Delta)^2}$$

Lembrando que $B_{ef} = B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B}$, podemos reescrever E_1 e E_2 como:

$$E_1(T, B) = -\frac{1}{2} \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \quad (4.16)$$

$$E_2(T, B) = \frac{1}{2} \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \quad (4.17)$$

Note que neste caso também temos $E_2 = -E_1$

4.3 Função partição e energia livre

A função partição para o hamiltoniano dado na eq.(4.4), pode ser calculada por:

$$Z_{mag} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \quad (4.18)$$

Utilizamos os autovalores de energia das equações (4.16) e (4.17) temos:

$$Z_{mag} = e^{\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} + e^{-\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \quad (4.19)$$

Com base na relação hiperbólica, na qual $e^\theta + e^{-\theta} = 2 \cosh \theta$, podemos reescrever a função partição como:

$$Z_{mag} = 2 \cosh \left[\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \quad (4.20)$$

A energia livre obtida através da relação $F_{mag} = -\beta^{-1} \ln Z_{mag}$, é:

$$F_{mag} = -\frac{1}{\beta} \ln [e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}] \quad (4.21)$$

Utilizando os autovalores de energia de (4.16) e (4.17), temos:

$$F_{mag} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} + e^{-\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \right] \quad (4.22)$$

Em termos da relação hiperbólica, podemos reescrever a energia livre como:

$$F_{mag} = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \right\} \quad (4.23)$$

4.4 Magnetização

Os efeitos da temperatura e do campo magnético externo sobre a magnetização podem ser calculados pela relação (3.27):

$$M(T, B, P) = -\frac{1}{Z} \sum_i m_i e^{-\beta E_i} \quad (4.24)$$

Usando os valores de E_1 e E_2 , de (4.16) e (4.17), temos:

$$m_1 = -\frac{\partial E_1}{\partial B_{ef}} = -\frac{\partial}{\partial B_{ef}} \left[-\frac{1}{2}\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \quad (4.25)$$

após uma simples algebra temos que:

$$m_1 = \frac{g\mu_B B_{ef}}{\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \quad (4.26)$$

Analogamente, para m_2 temos:

$$m_2 = -\frac{\partial E_2}{\partial B_{ef}} = -\frac{\partial}{\partial B_{ef}} \left[\frac{1}{2} \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \quad (4.27)$$

após calcular a derivada parcial, temos

$$m_2 = -\frac{g\mu_B B_{ef}}{\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \quad (4.28)$$

Substituindo m_1 , m_2 e (4.19) em (4.24), encontramos:

$$M(T, B, P) = \frac{g\mu_B B_{ef}}{\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \left[\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} - e^{-\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}}}{e^{\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} + e^{-\frac{1}{2}\beta\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}}} \right] \quad (4.29)$$

Usando a relações matemáticas $[(e^\alpha + e^{-\alpha}) = 2 \cosh \alpha]$ e $[(e^\alpha - e^{-\alpha}) = 2 \sinh \alpha]$, temos:

$$M(T, B, P) = \frac{g\mu_B B_{ef}}{\sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2}} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \quad (4.30)$$

Assim como nos capítulos anteriores, a magnetização (eq. 4.30) deve ser obtida através de uma solução autoconsistente. Lembrando que o argumento da magnetização depende da própria magnetização, implicitamente em B_{ef} através de $\langle J \rangle = \frac{M}{g\mu_B}$.

4.5 Entropia

A entropia total do sistema é dada pela soma das contribuições da rede cristalina (S_{rede}), dos momentos magnéticos (S_{mag}) e do gás de elétrons (S_{el}), isto é:

$$S(T, B, P) = S_{mag}(T, B, P) + S_{rede}(T) + S_{el}(T). \quad (4.31)$$

A contribuição do gás de elétron para a entropia total é assumida como $S_{el} = \gamma T$, onde γ é o coeficiente de Sommerfeld determinado por $\gamma = \pi^2 k_B^2 \rho(\varepsilon_f) / 3$ [58]. A entropia da rede cristalina é:

$$S_{rede} = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \quad (4.32)$$

A entropia magnética é calculada derivando a energia livre em relação a temperatura, para campo magnético constante, isto é, $S_{mag} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B=cte}$.

Usando a energia livre magnética e observando de (4.16) e (4.17) que $E_2 = -E_1$, temos:

$$S_{mag} = k_B \ln (e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}) - \frac{1}{T} \left(\frac{E_1 e^{-\beta E_1} - E_1 e^{\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{\beta E_1}} \right) \quad (4.33)$$

que pode ser reescrita na forma:

$$S_{mag} = k_B \ln [\cosh (-\beta E_1)] - \frac{E_1}{T} \tanh (-\beta E_1) \quad (4.34)$$

Sustituindo o valor de E_1 , temos:

$$S_{mag} = k_B \ln \left\{ \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \right\} - \frac{E_1}{T} \tanh \left[\frac{1}{2} \beta \sqrt{(g\mu_B B_{ef})^2 + (\Delta)^2} \right] \quad (4.35)$$

Note que neste caso, a entropia tem a mesma forma matemática da entropia obtida nos capítulos anteriores.

4.6 Capacidade térmica

Analogamente a capacidade térmica do sistema é formado das seguintes contribuições, isto é:

$$C = C_{rede} + C_{mag} + C_{el} \quad (4.36)$$

O termo $C_{el} = \gamma T$ representa a contribuição eletrônica. A capacidade térmica da rede cristalina C_{rede} é dada pela equação (3.46).

A contribuição magnética para a capacidade térmica pode ser calculada por $C_{mag} = T \frac{\partial S_{mag}}{\partial T}$.

4.7 Resultados

Nesta seção serão discutidos os resultados numéricos para diferentes conjuntos de parâmetros do modelo. Para estudar o efeito do parâmetro de anisotropia (Δ) nas propriedades magnéticas, inicialmente fixamos $\mathcal{J}_0$ e variamos Δ . Vale a pena lembrar que estamos considerando que o campo magnético é aplicado na direção z e o termos de anisotropia varia na direção x .

4.7.1 Efeito magnetocalórico em sistemas ferro-paramagnéticos

Na figura 4.1 estão mostradas as energias E_1 e E_2 em função da temperatura, na ausência de campo magnético e para alguns valores de Δ .

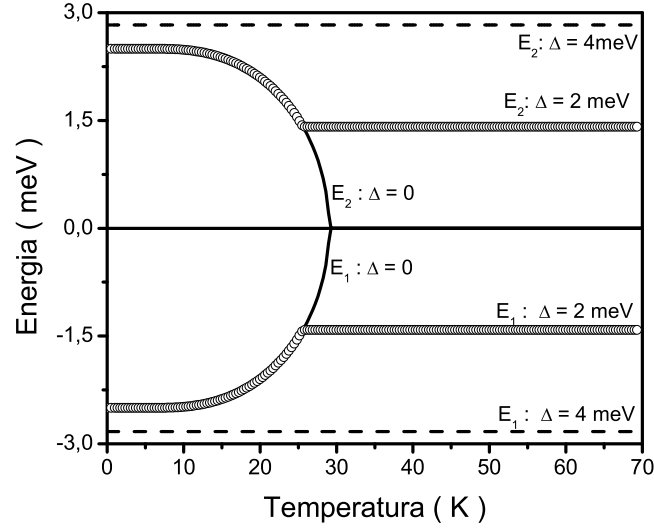


Figura 4.1: Energias E_1 e E_2 em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (círculos) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha tracejada).

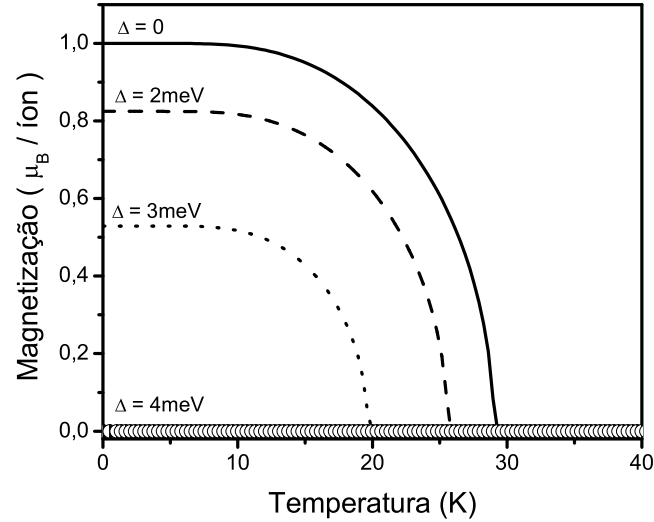


Figura 4.2: Magnetização em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (círculos).

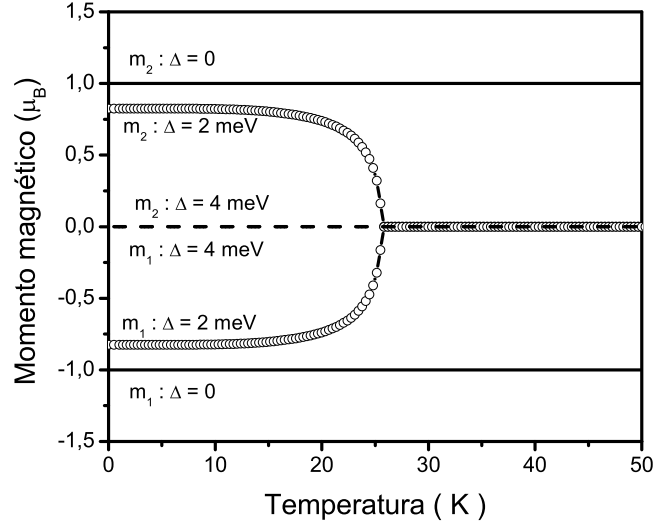


Figura 4.3: Momentos magnéticos em função da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (círculos) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha tracejada).

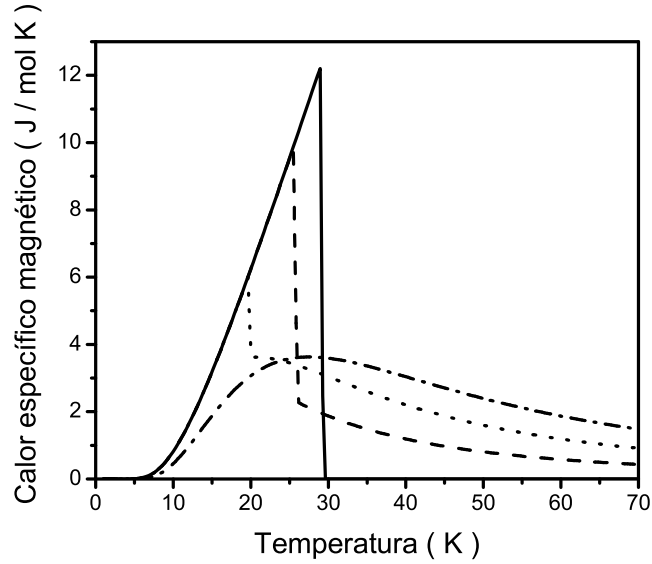


Figura 4.4: Calor específico magnético para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3 \text{ meV}$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

Na figura 4.2 mostramos as curvas de magnetização para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e alguns valores de Δ . Desta figura, podemos observar que o valor máximo da magnetização e a temperatura crítica diminuem a medida que o parâmetro Δ aumenta. Podemos notar que para valores de $\Delta > 4 \text{ meV}$ o sistema entra na fase paramagnética, i.e., a magnetização do sistema é nula

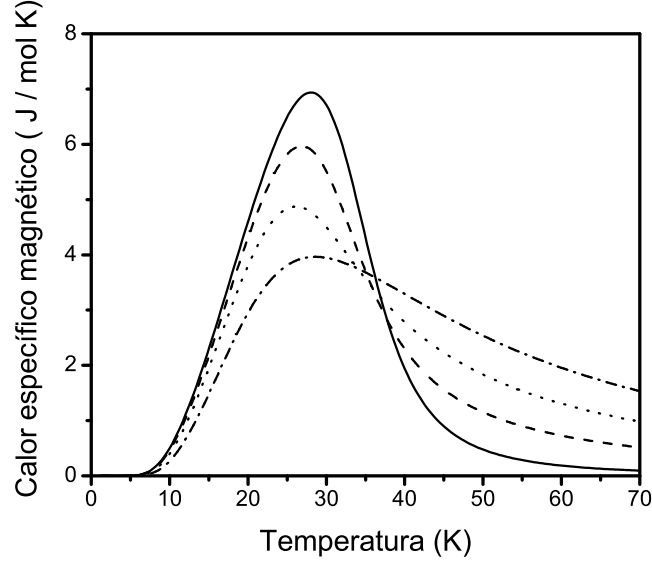


Figura 4.5: Calor específico magnético para $B = 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

para qualquer valor de temperatura. Portanto, existe uma competição entre o parâmetro de interação de troca $\mathcal{J}_0$ e o parâmetro anisotrópico Δ no estabelecimento da ordem magnética do sistema. Neste caso, o parâmetro Δ pode simular o efeito de campo elétrico cristalino sobre os níveis de energia.

Neste modelo de campo médio, a magnetização diminui porque a medida que Δ aumenta, os momentos magnéticos diminuem com a temperatura. Na figura 4.3 estão mostrados os momentos magnéticos m_1 e m_2 em função da temperatura para alguns valores de Δ . Note que para $\Delta = 0$ os momentos magnéticos permanecem constantes para qualquer temperatura. Para $\Delta = 2 \text{ meV}$ os momentos magnéticos decrescem a medida que a temperatura aumenta e se anulam na temperatura crítica.

Nas figuras 4.4 e 4.5 são mostradas as curvas de calor específico magnético para $B = 0$ e 5 T respectivamente. Da figura 4.4 podemos observar que para $\Delta = 0$ o calor específico cai abruptamente para zero em torno da temperatura de transição de fase magnética. Este resultado conhecido da literatura é um artefato da aproximação de campo médio. A medida que o parâmetro Δ aumenta o calor específico magnético cai suavemente em torno de T_C .

Nas figuras 4.6, e 4.7 são mostradas as curvas de entropia magnética para $B = 0$ e 5

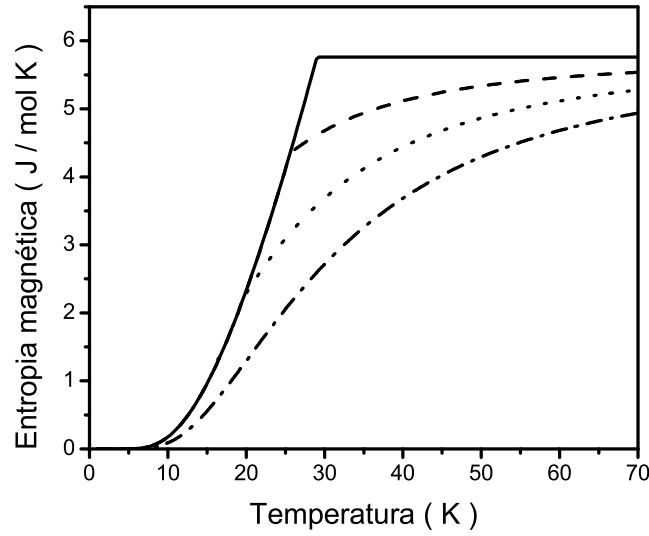


Figura 4.6: Entropia magnética para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

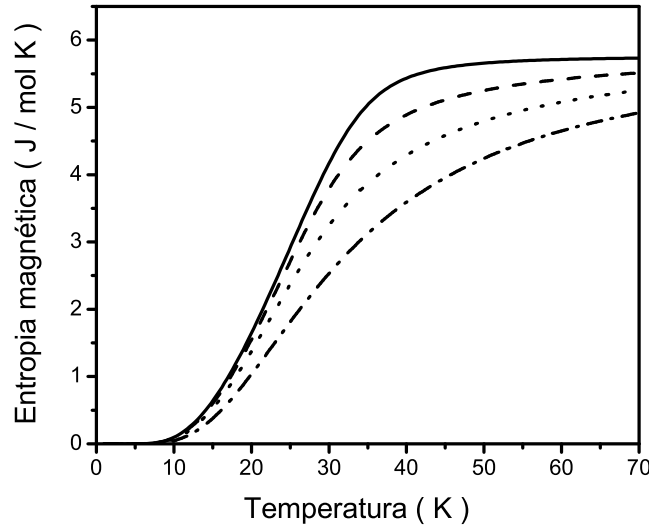


Figura 4.7: Entropia magnética para $B = 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

T , respectivamente. Desta figura, podemos notar que para $\Delta = 0$ a entropia magnética apresenta uma quebra na região da temperatura de transição de fase. Este comportamento está diretamente relacionado com a queda abrupta do calor específico magnético observada em T_C . É importante ressaltar que o valor de saturação da entropia é o mesmo para qualquer valor

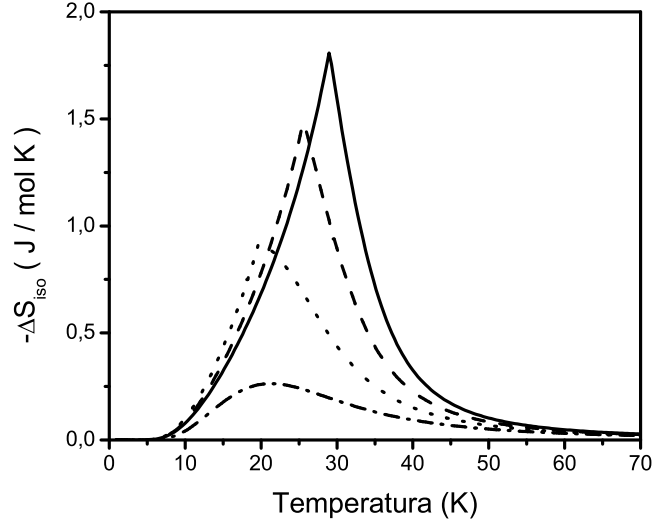


Figura 4.8: Variação isotérmica da entropia para variação de campo magnético de 0 a 5 T para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

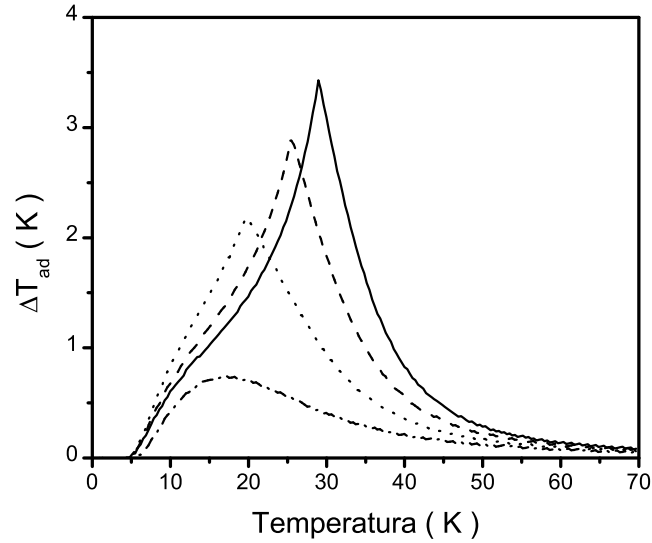


Figura 4.9: Variação adiabática da temperatura para variação de campo magnético de 0 a 5 T para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha cheia), $\Delta = 2$ (linha tracejada), $\Delta = 3$ (linha pontilhada) e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (linha traço-ponto).

de Δ . Entretanto, notamos que quanto maior Δ , maior é o valor da temperatura de saturação da entropia. Estes resultados são completamente análogos aqueles já discutidos no capítulo 3. Para calcular os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} utilizamos $\Theta_D = 150 \text{ K}$ e $\gamma = 5.4$

$mJ/(K^2 \text{ mol})$.

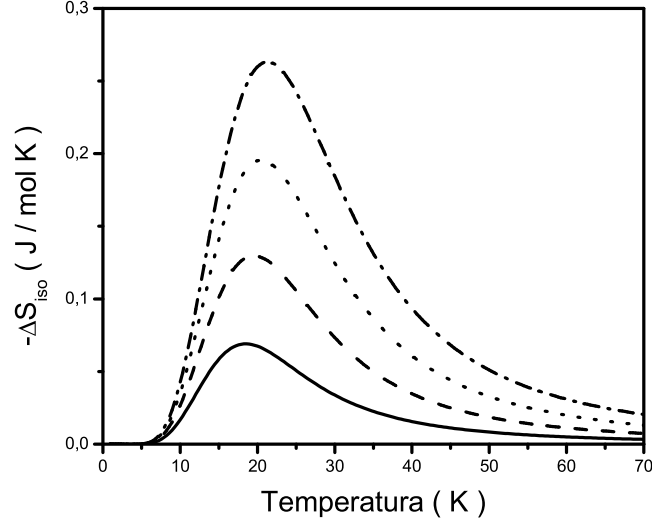


Figura 4.10: Variação isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (fase paramagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 3 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha traço-ponto).

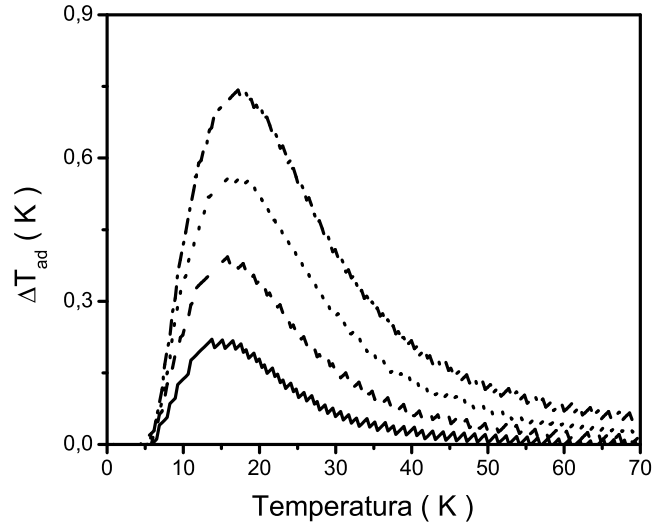


Figura 4.11: Variação adiabática da temperatura $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 4 \text{ meV}$ (fase paramagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 3 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ (linha traço-ponto).

Nas figuras 4.8 e 4.9 são mostradas as curvas para variação isotérmica da entropia e para a variação adiabática da temperatura para variação de campo magnético de 0 a 5 T para $\mathcal{J}_0 = 10$

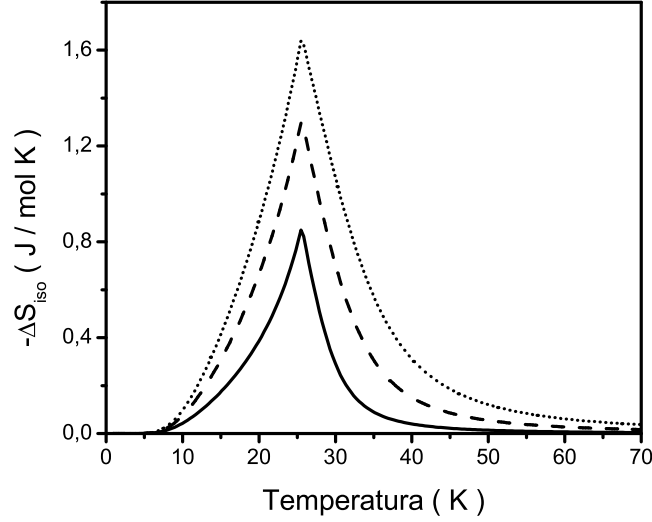


Figura 4.12: Variação isotérmica da entropia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 2 \text{ meV}$ (fase ferromagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 6 \text{ T}$ (linha pontilhada).

meV e alguns valores do parâmetro Δ . Destas figuras podemos notar que o parâmetro Δ (que está simulando o efeito de campo elétrico cristalino) reduz o valor do pico dos potenciais magnetocalóricos. Este fato ocorre porque Δ tende a destruir a ordem magnética do sistema como está mostrado na figura 4.2. Esta figura também mostra um efeito interessante que é o efeito magnetocalórico em um sistema paramagnético. Note que as curvas dos potenciais magnetocalóricos de sistemas ferromagnéticos ($\Delta = 0, 2 \text{ e } 3 \text{ meV}$) apresentam picos em torno da temperatura da transição de fase magnética. Por outro lado, as curvas dos potenciais magnetocalóricos para um sistema paramagnético não apresentam um pico bem definido tendo uma suavidade em uma determinada região de temperatura.

Para estudar o efeito do campo magnético sobre os potenciais magnetocalóricos calculamos os potenciais magnetocalóricos para $\Delta = 4 \text{ meV}$ (fase paramagnética) para diferentes variações de campo magnético. Os resultados estão mostrados nas figuras 4.10 e 4.11. Destas figuras podemos observar que os potenciais magnetocalóricos aumentam à medida que o campo magnético cresce, mas a forma das curvas permanece inalterada. Cálculos semelhantes foram feitos para $\Delta = 2 \text{ meV}$ (fase ferromagnética). Os resultados para os potenciais magnetocalóricos estão mostrados nas figuras 4.12 e 4.13 respectivamente.

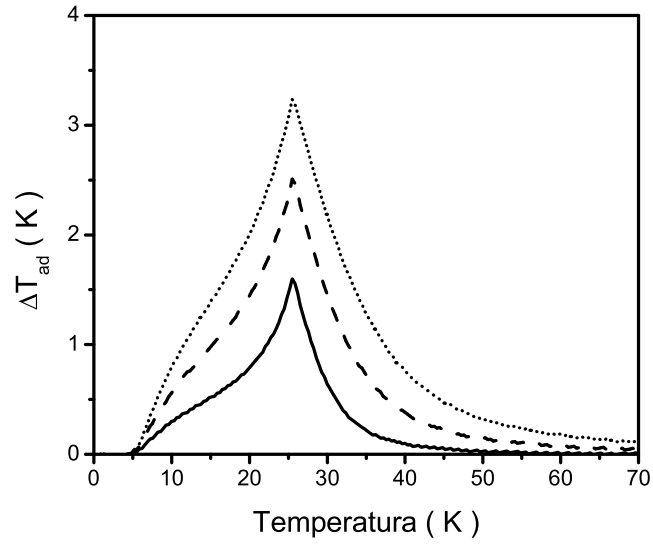


Figura 4.13: Variação adiabática da temperatura $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 2 \text{ meV}$ (fase ferromagnética) e $\Delta B : 0 - 2 \text{ T}$ (linha cheia), $\Delta B : 0 - 4 \text{ T}$ (linha tracejada), $\Delta B : 0 - 6 \text{ T}$ (linha pontilhada).

Capítulo 5

MODELO COM MAIS DE DOIS NÍVEIS DE ENERGIA

5.1 Introdução

Nos capítulos anteriores estudamos o comportamento magnetocalórico e as grandezas termomagnéticas utilizando um hamiltoniano de dois níveis com e sem anisotropia. Com isso observamos alguns efeitos interessantes nos potenciais magnetocalóricos. Neste capítulo, estenderemos os cálculos para sistemas com mais de dois níveis de energia. As grandezas físicas nestes sistemas serão calculadas apenas numericamente, através de programas computacionais.

5.2 Formulação teórica

Como já foi intensamente discutido nos capítulos anteriores, o hamiltoniano magnético para descrever um sistema de momentos magnéticos interagentes é:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_{i,l} \left[\mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_l + \mathcal{J}_1 \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \left(\vec{J}_i \cdot \vec{J}_l \right) \right] - \sum_i g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i - \sum_i (\Delta) J_i^z \quad (5.1)$$

Por simplicidade, vamos considerar somente o caso onde o campo magnético e a anisotropia estão ao longo do eixo z . Neste caso, o hamiltoniano magnético (5.1) na aproximação de campo molecular se escreve como:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i \left[\left(\sum_l \mathcal{J}_0 \langle J_l \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J_j \rangle^3 \right) J_i + g \mu_B B J_i + \Delta J_i^z \right] \quad (5.2)$$

Definindo um campo magnético efetivo B_{ef} como:

$$B_{ef} = \left(B + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (5.3)$$

e o hamiltoniano (5.2) pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{mag} = - \sum_i g\mu_B B_{ef} J_i^z - \sum_i \Delta J_i^z \quad (5.4)$$

Para encontrar os autovalores de energia devemos aplicar a equação de autovalores:

$$\mathcal{H} |J, m\rangle = E |J, m\rangle \quad (5.5)$$

onde J é o momento angular total e m é o número quântico na componente z . Com a condição de que $-J \leq m \leq J$.

5.3 Função partição e energia livre

A função partição é calculada por:

$$Z_{mag} = \sum_{i=1}^n e^{-\beta E_i} \quad (5.6)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é a constante de Boltzmann.

Para n níveis de energia, a função partição Z se escreve explicitamente como:

$$Z_{mag} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + \dots + e^{-\beta E_n} \quad (5.7)$$

A energia livre é obtida através da relação $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$ é:

$$F_{mag} = -\frac{1}{\beta} \ln \{ e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + \dots + e^{-\beta E_n} \} \quad (5.8)$$

Para o sistema de mais de dois níveis de energia, calculamos a energia livre e demais grandezas magnéticas e termodinâmicas utilizando apenas o método numérico substituindo os autovalores de energia.

5.4 Magnetização

Os efeitos da temperatura e do campo magnético externo sobre a magnetização podem ser calculados pela relação $M = - \left(\frac{\partial F_{mag}}{\partial B_{ef}} \right)_T$. Usando a energia livre calculada em (5.8), temos

$$M = \frac{\partial}{\partial B} \left[\frac{1}{\beta} \ln \{ e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + \dots + e^{-\beta E_n} \} \right] \quad (5.9)$$

Da mesma forma que para os sistemas considerados anteriormente, a magnetização deve ser obtida através de uma solução autoconsistente. O argumento da magnetização depende da própria magnetização implicitamente em B_{ef} através da média de J , onde $\langle J \rangle = \frac{M}{g\mu_B}$.

5.5 Entropia

A entropia total tem as contribuições eletrônica, da rede cristalina e magnética. As entropias eletrônica e da rede cristalina já foram discutidas anteriormente. A entropia magnética é calculada derivando a energia livre em relação a temperatura, para campo magnético efetivo constante, i.e., $S_{mag}(T, B, P) = - \left(\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial T} \right)_{B=cte}$. Usando a energia magnética calculada em (5.8) tem-se:

$$S_{mag} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{\beta} \ln \{ e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + \dots + e^{-\beta E_n} \} \right] \quad (5.10)$$

5.6 Capacidade térmica

A capacidade térmica total tem as contribuições eletrônica, da rede cristalina e magnética. As capacidades térmica eletrônica e da rede cristalina já foram discutidas anteriormente. A contribuição magnética para a capacidade térmica pode ser calculada pela relação $C_{mag} = T \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial T} \right)$. Usando a entropia calculada em (5.10) tem-se:

$$C_{mag} = T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\frac{1}{\beta} \ln \{ e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} + \dots + e^{-\beta E_n} \} \right] \quad (5.11)$$

5.7 Resultados

Com base nas equações obtidas neste capítulo podemos fazer um estudo sistemático para qualquer número n de níveis de energia. Para isso devemos variar o valor do momento angular (J) na equação de energia (5.5). Estudos sistemáticos foram realizados para um modelo de três e quatro níveis de energia. Os resultados obtidos para as grandezas magnéticas e termodinâmicas estão descritos nesta seção. Tivemos muitos resultados, mas optamos por apresentar neste capítulo apenas os resultados para o sistema de quatro níveis.

5.7.1 Modelo com 4 níveis de energia

Para um sistema de quatro níveis de energia temos: $J = 3/2$ e $m = -3/2, -1/2, 1/2$ e $3/2$. Podemos obter a matriz para autovalores de energia a partir da equação:

$$J^z |J, m\rangle = m |J, m\rangle \quad (5.12)$$

ao aplicar os valores de J e m , temos a matriz de autovalores:

$$\langle J, m | \mathcal{H} | J, m \rangle = -\frac{1}{2} (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \begin{bmatrix} -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

que tem os autovalores de energia energia são:

$$E_1 = -\frac{3}{2} (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (5.14)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (5.15)$$

$$E_3 = \frac{1}{2} (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (5.16)$$

$$E_4 = \frac{3}{2} (g\mu_B B_{ef} + \Delta) \quad (5.17)$$

que devem ser substituídos nas equações da função partição (Z_{mag}), energia livre magnética (F_{mag}), magnetização (M), entropia magnética (S_{mag}) e capacidade térmica magnética (C_{mag}) para encontrarmos as grandezas termodinâmicas e os potenciais magnetocalóricos ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .

5.7.2 Parâmetro Δ positivo

Para estudar as propriedades do sistema consideramos inicialmente $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e diferentes valores para o parâmetro de anisotropia (Δ). Consideramos aqui somente o caso onde o parâmetro de anisotropia (Δ) e o campo magnético estão na direção z . Nessa primeira análise Δ assume valores positivos. Para as curvas traçadas encontramos um comportamento semelhante ao de um sistema com dois níveis de energia.

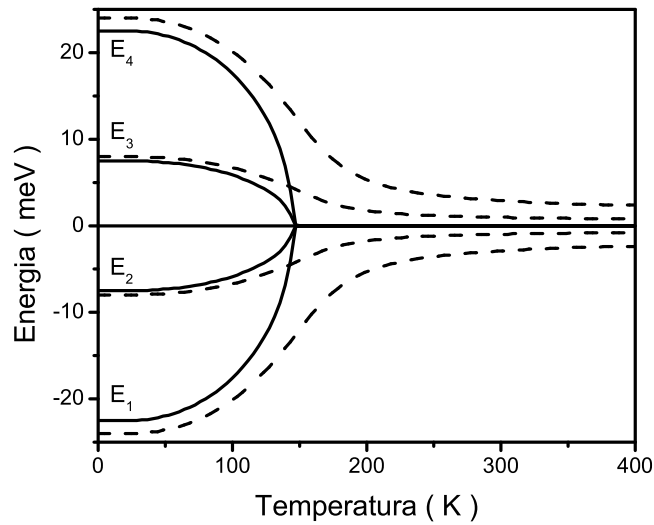


Figura 5.1: Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ com $\Delta = 0$ (curva sólidas) e $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curvas tracejadas).

A figura 5.1 nos mostra as energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 contra a temperatura com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e 5 T para $\Delta = 0$ e 1 meV . Podemos observar na figura 5.1, os quatro níveis de energia para $B = 0$ um afastamento dos níveis de energia conforme aumentamos o valor do parâmetro Δ . Assim como para o sistema de dois níveis de energia, as energias se afastam quando aplicamos um campo magnético ou aplicamos Δ na direção z .

A figura 5.2 mostra a magnetização para um sistema de quatro níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0, 1$ e 5 meV . Como podemos observar a curva de magnetização assume um comportamento semelhante ao encontrado para a magnetização num sistema de dois níveis na direção z . A magnetização para $\Delta = 0$ cai a zero na temperatura crítica (T_C) e diminui assintoticamente para $\Delta = 1$ e 5 meV .

Na figura 5.3 temos o calor específico magnético para um sistema de quatro níveis de energia

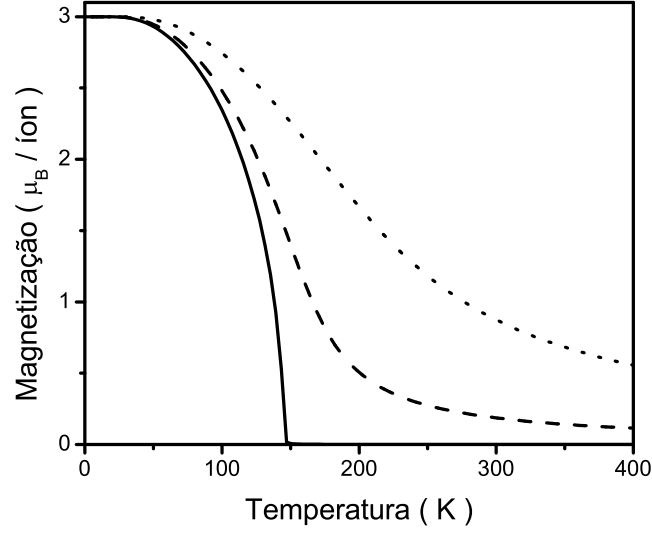


Figura 5.2: Magnetização num sistema de 4 níveis de energia para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).

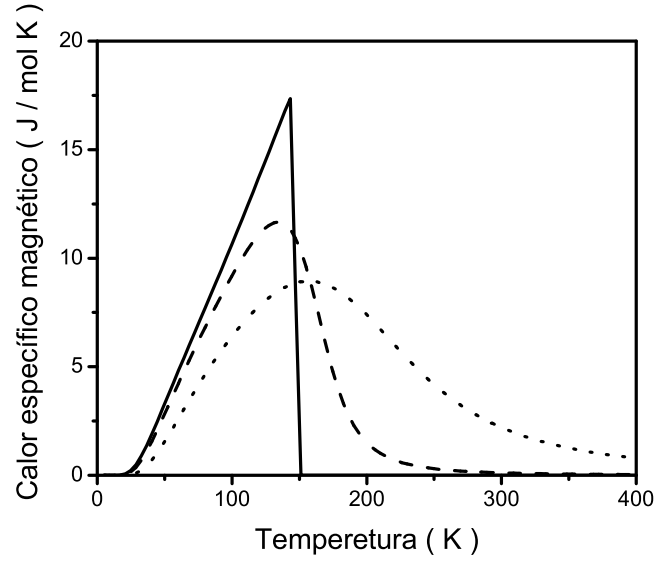


Figura 5.3: Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).

com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0, 1$ e 5 meV . Dessa figura podemos perceber um arredondamento do pico do calor específico magnético para valor $\Delta = 1$ e 5 meV . Para $\Delta = 0$ a curva apresenta uma descontinuidade em T_C . Outro fenômeno interessante que podemos observar na figura 5.3 é o deslocamento do valor máximo do calor específico magnético para

temperaturas mais altas conforme aumentamos o valor do parâmetro Δ .

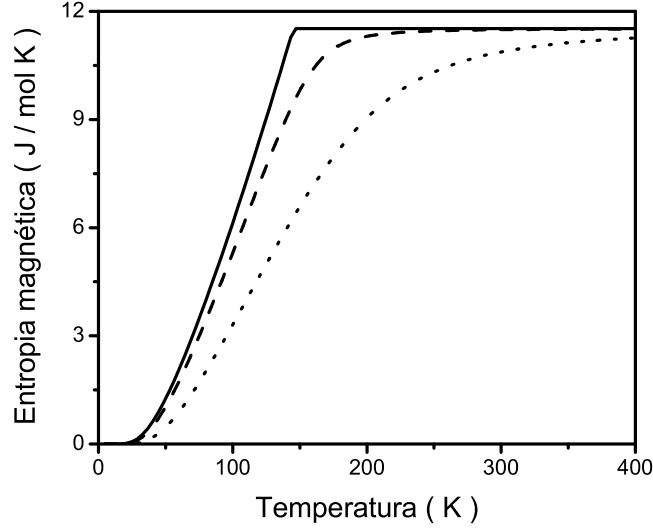


Figura 5.4: Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).

Na figura 5.4 mostra a entropia magnética para um sistema de quatro níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0, 1$ e 5 meV . Dessa figura podemos notar uma redução dos valores de entropia conforme aumentamos o valor do parâmetro Δ . Apesar dessa redução global dos valores de entropia, podemos observar na figura que o valor de saturação da entropia magnética [$S = R \ln(2J + 1) = 8.31 \ln(3 + 1) = 11.53 \text{ J / K mol}$] fica inalterado.

As figuras 5.5 e 5.6 representam, respectivamente, a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) para um sistema de quatro níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $B = 0$ e $\Delta = 0, 1$ e 5 meV . Da figura 5.5, podemos perceber que para $\Delta = 0$ temos um pico acentuado na região de T_C e uma queda suave para temperaturas afastadas de T_C . Para $\Delta \neq 0$ podemos notar um arredondamento do pico de ΔS_{iso} . Por último, podemos observar que existe um deslocamento do pico de ΔS_{iso} para temperaturas mais altas conforme aumentamos o valor do parâmetro Δ . Um comportamento semelhante foi observado para a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) na figura 5.6. Devemos enfatizar que os resultados obtidos para um sistema de quatro níveis são completamente análogos áqueles obtidos para o sistema de dois níveis. Isto mostra que no modelo considerado, eq.(5.4), o valor

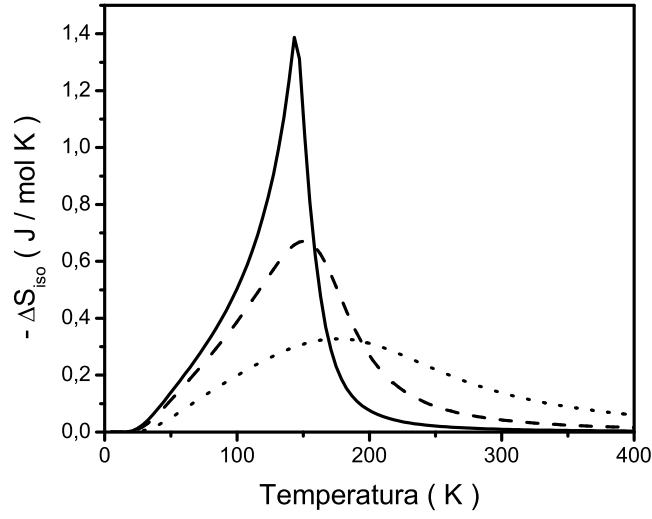


Figura 5.5: Variação isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).

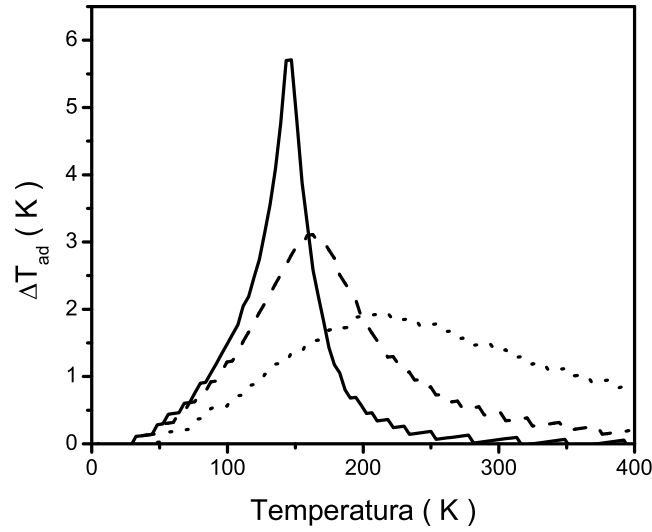


Figura 5.6: Variação adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$, $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$ e $\Delta = 0$ (curva sólida), $\Delta = 1 \text{ meV}$ (curva tracejada) e $\Delta = 5 \text{ meV}$ (curva pontilhada).

de J não altera a sistemática dos resultados.

5.7.3 Parâmetro Δ negativo

Para continuar os estudos iniciais das propriedades de um sistema com quatro níveis de energia continuamos a fixar $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$ e $\mathcal{J}_1 = 0$. Mas nesse momento vamos considerar que o parâmetro de anisotropia assume valores negativos para Δ . Os resultados encontrados também se assemelham ao caso de dois níveis para Δ negativo.

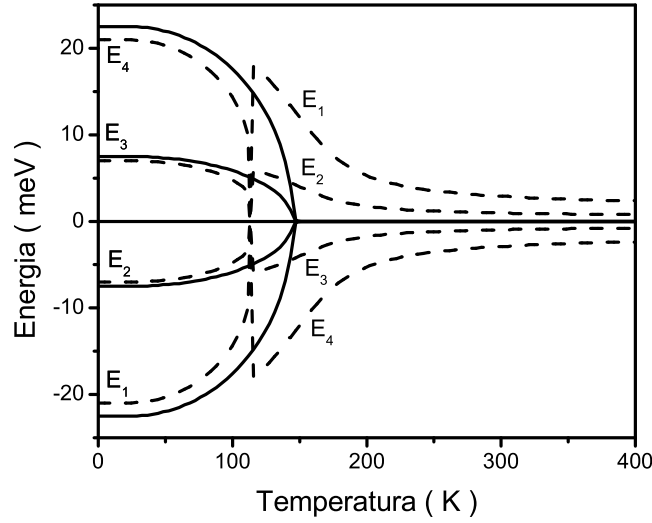


Figura 5.7: Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 com $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ para $\Delta = 0$ (linhas sólidas) e -1 meV (linhas tracejadas).

A figura 5.7 mostra os autovalores de energia dos níveis E_1 , E_2 , E_3 e E_4 para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ com $\Delta = 0$ e -1 meV . Da figura 5.7 podemos visualizar uma troca de sinal e inversão dos níveis para $\Delta = -1 \text{ meV}$.

Na figura 5.8 temos a magnetização para o sistema de quatro níveis de energia com $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ para $\Delta = 0$, -0.5 e -1 meV . Na curva de magnetização podemos notar uma inversão de sinal para $\Delta = -0.5$ e -1 meV . Esta inversão de sinal da magnetização se deve a uma reorientação dos momentos magnéticos devido ao aumento da temperatura e ao parâmetro de anisotropia (Δ).

A figura 5.9 mostra o calor específico magnético para um sistema de quatro níveis de energia com $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$, -0.5 , -1 meV . Dessa figura podemos notar que o pico se desloca para temperaturas mais baixas conforme aumentamos em módulo o valor do

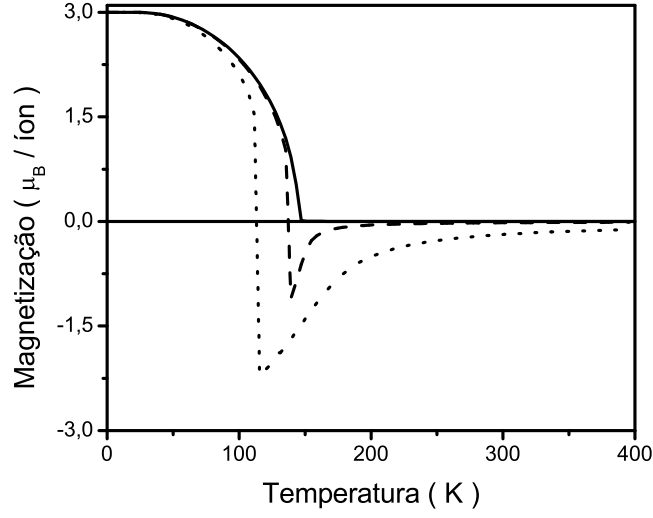


Figura 5.8: Magnetização num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).

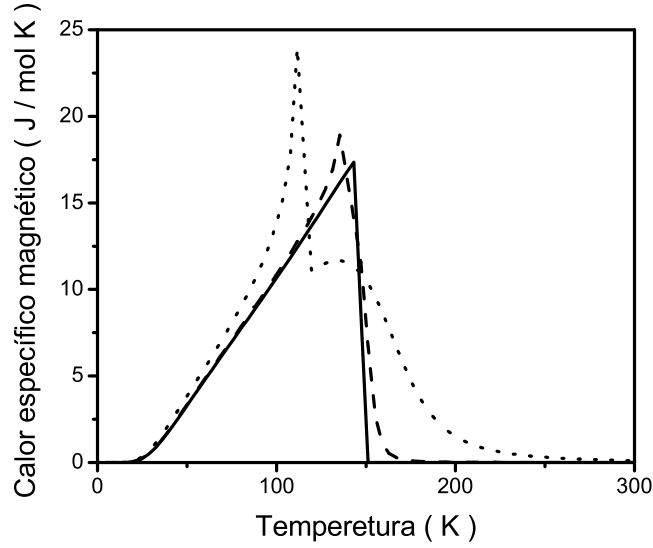


Figura 5.9: Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).

parâmetro Δ . Também podemos observar que existe um aumento do valor do calor específico magnético em T_C .

A figura 5.10 mostra a entropia magnética para um sistema com quatro níveis de energia, $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0, -0.5, -1 \text{ meV}$. Da figura 5.10 podemos notar

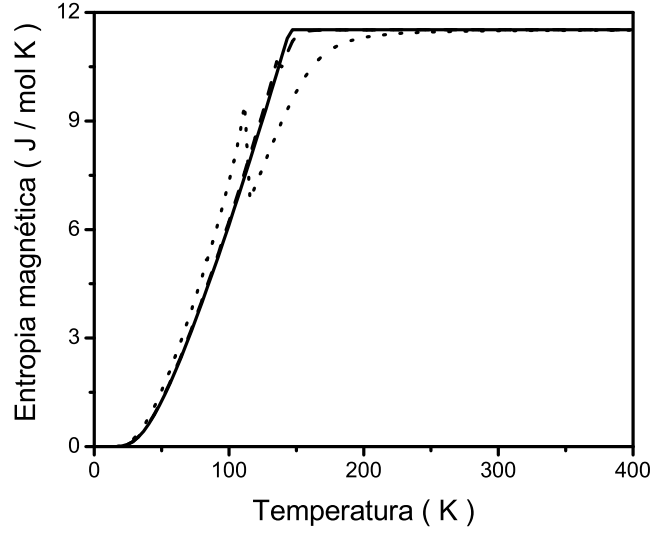


Figura 5.10: Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.5 (linha tracejada) e -1 meV (linha pontilhada).

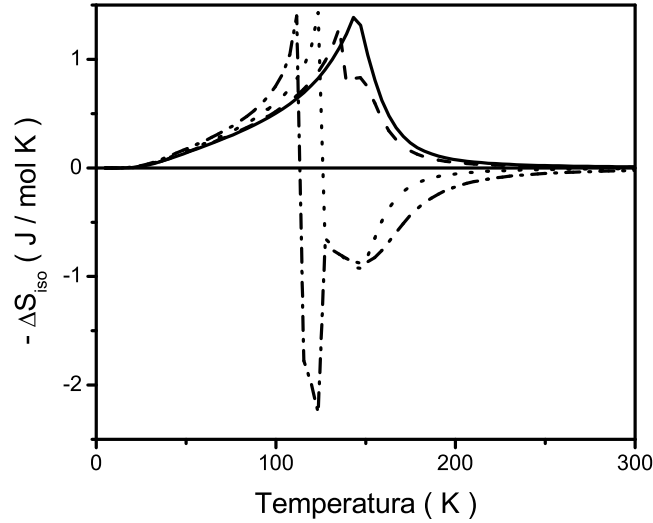


Figura 5.11: Variação isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada) e -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).

uma quebra no valor da entropia para $\Delta = -1 \text{ meV}$, que está relacionada com a inversão da magnetização na mesma faixa de temperatura. As figuras 5.11 e 5.12 mostram a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura para $B = 0$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0, -0.5, -1 \text{ meV}$. Da figura 5.11 pode-se notar que para valores de Δ

tais que $|\Delta| > 1 \text{ meV}$ curva de ΔS_{iso} apresenta valores negativos para determinada faixa de temperatura. Esta inversão de sinal ocorre na região de temperatura na qual existe um cruzamento de níveis de energia. Um comportamento semelhante é observado nas curvas de ΔT_{ad} mostradas na figura 5.12.

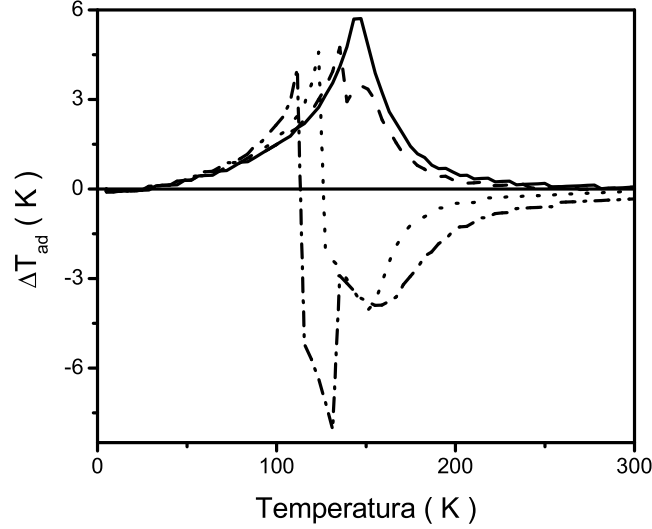


Figura 5.12: Variação adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia para $\Delta B : 0 - 5 \text{ T}$, $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0$ (linha sólida), -0.1 (linha tracejada) e -0.5 (linha pontilhada) e -1 meV (linha traço-ponto).

5.7.4 Parâmetro Δ dependente do campo magnético

Estudamos o comportamento dos potenciais magnetocalóricos nos casos onde o parâmetro de anisotropia depende do campo magnético aplicado. Por simplicidade consideramos uma dependência na forma $\Delta = \Delta_0 B$, onde Δ_0 é um valor constante. A dependência de Δ com o campo magnético (B) só é considerada de tal forma que só influencie no nível de energia E_2 , com isso obtemos um cruzamento em apenas dois níveis de energia do sistema. A figura 5.13 mostra os autovalores de energia E_1 , E_2 , E_3 e E_4 para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. Desta figura, podemos notar que quando o campo magnético é aplicado, existe uma inversão entre os níveis de energia E_1 e E_2 . Os níveis de energia E_3 e E_4 não sofrem inversão de níveis de energia. A inversão de níveis de energia entre E_1 e E_2 produz anomalias nas grandezas termodinâmicas e magnetocalóricas.

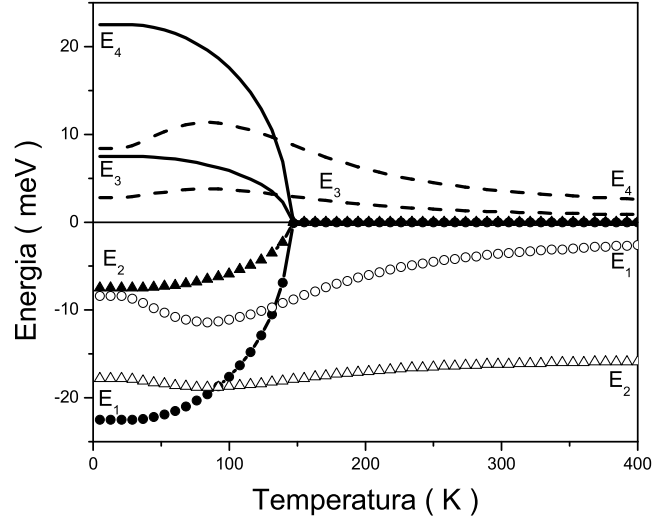


Figura 5.13: Energias E_1 , E_2 , E_3 e E_4 $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ para $B = 0$ (linhas cheias) e $B = 5 \text{ T}$ (linhas tracejadas).

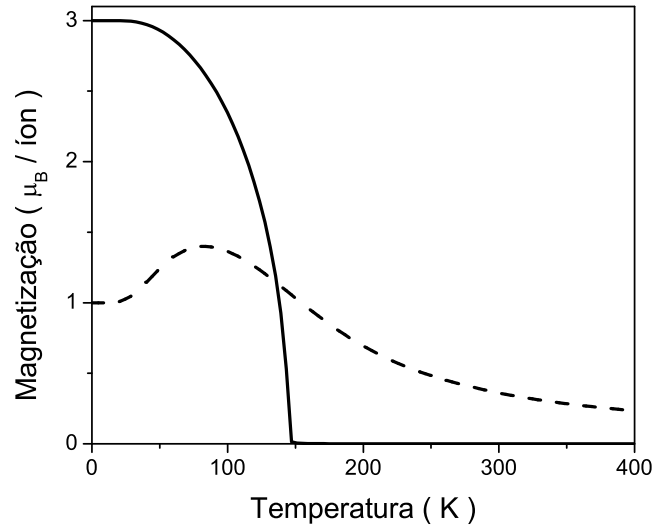


Figura 5.14: Magnetização num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ respectivamente.

As curvas de magnetização para $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ estão mostradas na figura 5.14. Desta figura, pode-se notar que na ausência de campo magnético, a magnetização exibe um comportamento usual com uma transição de fase de segunda ordem na temperatura crítica. Entretanto, para um campo magnético aplicado de 5 T , a magnetização apresenta um

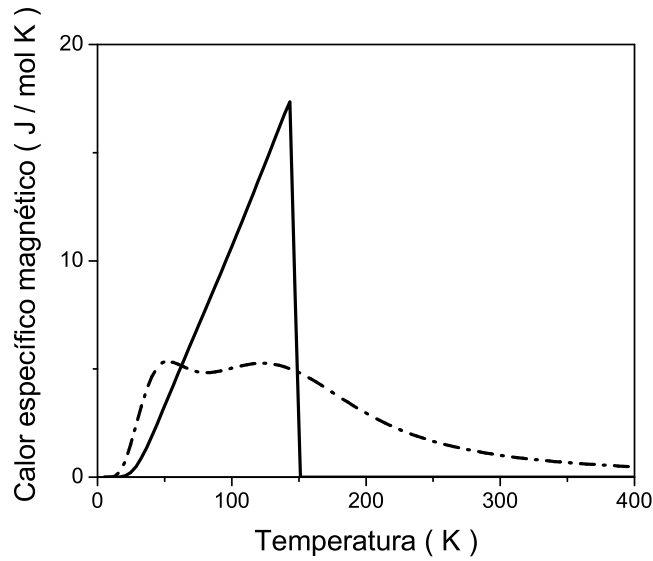


Figura 5.15: Calor específico magnético num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ respectivamente.

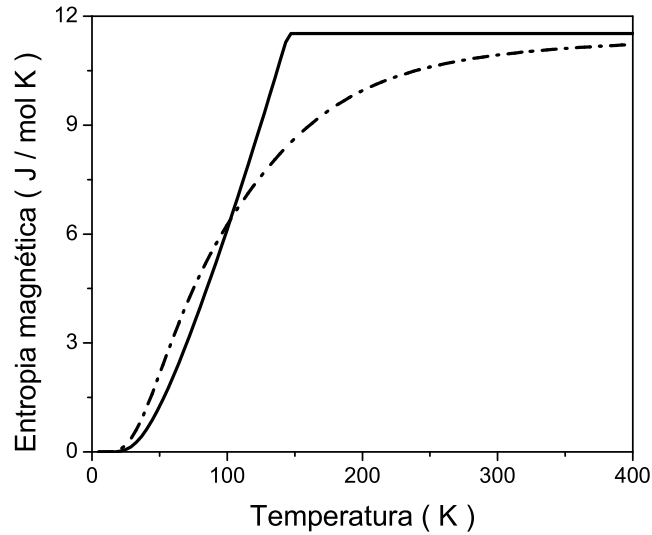


Figura 5.16: Entropia magnética num sistema de 4 níveis de energia $\mathcal{J}_0 = 10 \text{ meV}$, $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$. As linhas cheia e tracejada representam os cálculos para $B = 0$ e $B = 5 \text{ T}$ respectivamente.

comportamento não usual.

As curvas de calor específico magnético estão mostradas na figura 5.15. Desta figura, pode-se notar que o calor específico magnético para um campo aplicado de 5 T apresenta um valor

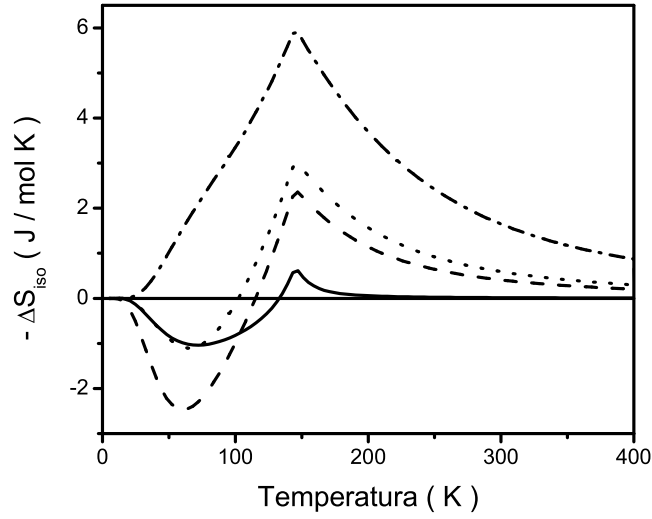


Figura 5.17: Variação isotérmica da entropia num sistema de 4 níveis de energia para $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ e $\Delta B : 0 - 1$ T (linha cheia), $\Delta B : 0 - 5$ T (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 6$ T (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10$ T (linha traço-ponto).

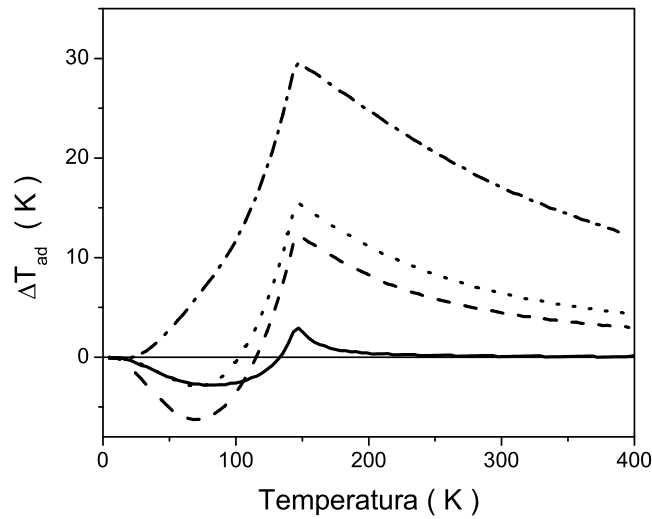


Figura 5.18: Variação adiabática da temperatura num sistema de 4 níveis de energia com $\mathcal{J}_0 = 10$ meV , $\mathcal{J}_1 = 0$ e $\Delta = 0.006B$ e $\Delta B : 0 - 1$ T (linha cheia), $\Delta B : 0 - 5$ T (linha pontilhada), $\Delta B : 0 - 6$ T (linha tracejada) e $\Delta B : 0 - 10$ T (linha traço-ponto).

quase constante em uma larga faixa de temperatura. Este fato se reflete diretamente na curva de entropia magnética mostrada na figura 5.16.

Da figura 5.16, pode-se notar que em baixas temperaturas existe um cruzamento entre as curvas de entropia magnética para $B = 0$ e $B = 5$ T . Esta inversão nas curvas de entropia

produz o efeito magnetocalórico inverso que é observado nas curvas dos potenciais magnetocalóricos representado pelas linhas cheias das figuras 5.17 e 5.18. Nestas figuras também representamos os potenciais magnetocalóricos para variações de campo magnético $\Delta B : 0 - 1$, $0 - 6$ e $0 - 10 \text{ T}$. Destas figuras, pode-se observar que o efeito magnetocalórico inverso aumenta a medida que a variação de campo magnético aplicado aumenta. Entretanto, para variações de campo magnético maiores do que um valor crítico o efeito inverso é destruído.

CONCLUSÃO

Neste trabalho fizemos um estudo sistemático dos efeitos magnetocalórico e barocalórico usando um hamiltoniano no qual incluímos a interação spin-spin, a interação magnetoelástica e um termo adicional de anisotropia para simular outros efeitos internos ou externos ao sistema. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de um sistema físico simples com poucos níveis de energia. Em particular, estudamos o comportamento da magnetização, calor específico, entropia e os potenciais magnetocalóricos e barocalóricos para sistemas de dois, três e quatro níveis de energia. No capítulo 2 calculamos o efeito da variação de pressão sobre as grandezas termodinâmicas e magnéticas. Também no capítulo 2 implementamos diversos processos de variação de pressão e campo magnético. Os resultados obtidos neste capítulo mostram o efeito mesa, o efeito inverso e o efeito gigante. O efeito de anisotropia foi considerado nos capítulos 3 e 4. Os resultados também mostram a existência de anomalias nas curvas dos potenciais magnetocalóricos. Os resultados obtidos neste trabalho independem da quantidade de níveis de energia. Os resultados são equivalentes para todos os sistemas estudados. Este fato indica que no caso de sistemas físicos reais com vários níveis de energia, o comportamento dos potenciais magnetocalóricos, podem ser explicados com base nos resultados discutidos neste trabalho. A grande vantagem em se utilizar os sistemas com dois níveis de energia está na obtenção de expressões analíticas que permitem uma análise mais clara dos resultados. Parte dos resultados deste trabalho já foram apresentados no congresso “VIII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications” [61] e no congresso “Joint European Magnetic Symposia” [62].

Referências Bibliográficas

- [1] von Ranke P J. *Ciência Hoje*. 1999; **26**, 34.
- [2] Reis M. *Scientific American Brazil*. 2005; **34**: 44-49
- [3] Warburg E. *Ann Phys*. 1881; **13**: 141.
- [4] Debye P. *Ann Phys*. 1926; **81**: 1154.
- [5] Giauque W F. *J Am Chem Soc*. 1927; **49**: 1864.
- [6] Giauque W F, MacDougall D P. *Phys Rev*. 1933; **43**: 768.
- [7] Brown G V. *J Appl Phys*. 1976; **47**: 3673.
- [8] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K. *Annu Rev Mater Sci*. 2000; **30**: 387.
- [9] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. *Intermetallic compounds for magnetic refrigeration in Intermetallic Compounds - Principles and Practice* vol. **3** Chapter 25. Westbrook J H, Fleischer R L, editores. (NY): John wiley & Sons; 2002.
- [10] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. “Recent developments in magnetocaloric materials”, *Rep Prog Phys*. 2005; **68**: 1479.
- [11] Tishin A M. “*Magnetocaloric effect in the vicinity of the phase transition*” in *Handbook of magnetic materials* vol.**12** chapter 4. Buschow K H J, editor (North Holland, Amsterdam). 1999; 395-524
- [12] Tishin A M, Spichkin Y I. “*The Magnetocaloric effect and its applications*”, 1st edition (Institute of Physics, Bristol and Philadelphia). 2003.

- [13] von Ranke P J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. *Phys Rev B*. 1998; **58**: 12110.
- [14] von Ranke P J, Nóbrega E P, de Oliveira I G, Gomes A M, Sarthour R S. *Phys Rev B*. 2001; **63**: 184406.
- [15] von Ranke P J, de Oliveira N A, Tovar Costa M V, Nóbrega E P, Caldas A, de Oliveira I G. *J Magn Magn Mater*. 2001; **970**: 226-230.
- [16] de Oliveira I G, Caldas A, Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, *Solid State Comm*. 2000; **114**: 487491.
- [17] von Ranke P J, de Oliveira N A, Gama S. *J Magn Magn Mater*. 2004; **277**: 78.
- [18] von Ranke P J, de Oliveira N A, Gama S. *Phys Lett A*. 2004; **320**: 302.
- [19] von Ranke P J, de Campos A, Caron L, Coelho A A, Gama S, de Oliveira N A. *Phys Rev B*. 2004; **70**: 094410.
- [20] de Oliveira N A, von Ranke P J, Tovar Costa M V, Troper A. *Phys Rev B*. 2002; **66**: 094402.
- [21] de Oliveira N A. “Magnetocaloric effect in transition metals based compounds a theoretical approach”, *Eur Phys Jour*. 2004; **B 40**: 259.
- [22] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. *Phys Rev Lett*. 1997; **78**: 4494.
- [23] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A, *J Magn Magn Mater* 1997; **167**: L179.
- [24] Wada H, Tanabe Y. *Appl Phys Lett*. 2001; **79**: 3302.
- [25] Wada H, Taniguchi K, Tanabe Y. *Material Trans*. 2002; **43**: 73.
- [26] Wada H, Morikawa T, Taniguchi K, Shibata T, Yamada Y, Akishige Y. *Physica B*. 2003; **328**: 114.
- [27] Gama S, Coelho A A, de Campos A, Carvalho A M G, Gandra F C G, von Ranke P J, de Oliveira N A, *Phys Rev Lett* 2004; **93**: 237202.

- [28] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *Nature* 2002; **415**: 150.
- [29] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y, Fukamichi K, *Phys Rev B* 2003; **67**: 104416.
- [30] Wada H, Tomekawa S, Shiga M. *J Magn Magn Mat.* 1999; **689**: 196-197.
- [31] Giguere A, Foldeaki M, Schnelle W, Gmelin E. *J Phys Condens Matt.* 1999; **11**: 6969.
- [32] Albillos J H, Bartolomé F, Garcia L M, Casanova F, Labarta A, Batlle X. *Phys Rev B.* 2006; **73**: 134410.
- [33] von Ranke P J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A, Korte B J. *Phys Rev B.* 1998; **58**: 14436.
- [34] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A. *Nature materials.* 2005; **4**: 450.
- [35] Childress J D. *J Appl Phys.* 1962; **33**: 1793.
- [36] Fatuzzo E, Kiess H, Nitsche R. *J Appl Phys.* 1966; **37**: 510.
- [37] Thacher P D. *J Appl Phys.* 1968; **39**: 1996.
- [38] Mischenko S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D. *Science.* 2006; **311**: 1270.
- [39] Akcay G, Alpay S P, Mantese J V, Rossetti Jr G A. *Appl Phys Lett.* 2007; **90**: 252909.
- [40] Müller K A, Fauth F, Fischer S, Koch M, Furrer A, Lacorre P. *Appl Phys Lett.* 1998; **73**: 1056.
- [41] Strässle Th, Furrer A, Lacorre P, Müller P. *J Alloys and Comp.* 2000; **303**: 228.
- [42] Strässle Th, Furrer A, Müller K A. *Physica B.* 2000; **276**: 944.
- [43] Strässle Th, Furrer A, Altorfer F, Mattenberger K, Böhm M, Mutka H. *J Alloys and Comp.* 2001; **323**: 392.

- [44] Strässle Th, Furrer A, Dönni A, Komatsubara T. *J Appl Phys.* 2002; **91**: 8543.
- [45] Strässle Th, Furrer A, Hossain Z, Geibel Ch. *Phys Rev B.* 2003; **67**: 054407.
- [46] de Oliveira N A. *Appl Phys Lett.* 2007; **90**: 052501.
- [47] de Sousa V S R. *O Efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos RAl_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)* [dissertação]. Rio de Janeiro: UERJ; 2008.
- [48] Kittel C. *Phys Rev.* 1960; **120**: 335.
- [49] Gomes M B. *Efeito magnetocalórico nos compotos $Gd(Zn_{1-x}Cd_x)$ e $Gd(Pd_{1-x}Rh_x)$* [dissertação]. Rio de Janeiro: UERJ; 2006.
- [50] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *Phys Rev B.* 2005; **72**: 134426.
- [51] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *J Phys Cond Matt.* 2006; **18**: 1275.
- [52] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *Phys Rev B.* 2006; **74**: 144429.
- [53] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *J Appl Phys.* 2006; **99**, 08Q103.
- [54] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *Physica B.* 2006; **378-380**: 716.
- [55] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *J Magn Magn Mat.* 2007; **310**: 2805.
- [56] Nóbrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A. *J Magn Magn Mat.* 2008; **320**: e147.
- [57] Nóbrega E P. *Efeito Magnetocalórico em Compostos com Terras-raras: Um Estudo Monte Carlo* [tese]. Rio de Janeiro: CBPF; 2007.
- [58] Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid State physics.* (Saunders College Publishing). 1976; página **47**.

- [59] Smaili A, Chahine R. *Adv in Cryogenics Engineering*. 19996; **42**: 445.
- [60] Hashimoto T, Kuzuhara T, Sahashi M, Inomata K, Tomokiyo A, Yayama H. *J Appl Phys*. 1987; **62**: 3873.
- [61] Santana R P, de Oliveira N A. **VIII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications**. *Anomalies in the magnetocaloric effect*. 2007
- [62] Santana R P, de Oliveira N A. **Joint European Magnetic Symposia-JEMS08**. *On the behavior of the magnetocaloric potentials*. 2008

APÊNDICE A - Entropia da rede cristalina

A entropia da rede cristalina é calculada utilizando a energia livre, que é dada por:

$$F_{rede} = -k_B T \ln \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right), \quad (18)$$

onde $\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i$.

Para obter a energia total utilizamos a expressão:

$$\varepsilon_{n_1, \dots, n_{3N}} = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i, \quad (19)$$

que pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{n_1, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_{i=1}^{3N} n_i \hbar \omega_i, \quad (20)$$

onde, $\sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i = -N\eta$.

Substituindo (20) na função partição, temos:

$$Z_{rede} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta[-N\eta + n_1 \hbar \omega_1 + n_2 \hbar \omega_2 + \dots + n_{3N} \hbar \omega_{3N}]}. \quad (21)$$

Portanto,

$$Z_{rede} = e^{\beta N\eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{3N} \hbar \omega_{3N}} \right). \quad (22)$$

Escrevendo explicitamente na forma da soma de uma progressão geométrica:

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \varepsilon_r} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_r} + e^{-2\beta \varepsilon_r} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_r}}, \quad (23)$$

pode-se escrever a função de partição, como:

$$Z_{rede} = e^{\beta N \eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \cdots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} \right). \quad (24)$$

Como a energia livre é obtida da relação $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, obtemos então:

$$F_{rede} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta N \eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_1}} \right) \cdots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{3N}}} \right) \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{e^{\beta N \eta}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right), \quad (25)$$

logo,

$$F_{rede} = -\frac{1}{\beta} \left[\beta N \eta - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right], \quad (26)$$

onde, $\sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i = -N \eta$.

Trocando o somatório por uma integral, obtemos:

$$F_{rede} = -N \eta + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega, \quad (27)$$

onde, $\sigma(\omega)$ é uma densidade de frequências de fônons.

A entropia pode ser obtida pela relação $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$.

$$S_{rede} = -\frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}, \quad (28)$$

onde, $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B \beta^2$.

Substituindo na relação para entropia, obtemos:

$$S_{rede} = -\frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta} (-k_B \beta^2) = k_B \beta^2 \frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta}. \quad (29)$$

Calculando separadamente a derivada $\frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta}$, temos:

$$\frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \sigma(\omega) d\omega, \quad (30)$$

logo,

$$\frac{\partial F_{rede}(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega. \quad (31)$$

Substituindo o resultado na eq.(29), obtemos:

$$S_{rede} = k_B \beta^2 \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega \right\}, \quad (32)$$

portanto, temos:

$$S_{rede} = -k_B \int_0^\infty \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \sigma(\omega) d\omega + k_B \beta \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega. \quad (33)$$

Podemos agora obter uma forma particular válida para essa entropia da rede na aproximação de Debye. No modelo de Debye, temos para a densidade de estados:

$$\sigma_D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}. \quad (34)$$

Pela aproximação de Debye, temos que $\sigma(\omega) = \sigma_D(\omega)$ para $\omega < \omega_D$ e $\sigma(\omega) = 0$ para $\omega > \omega_D$, onde, $\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \left(\frac{N}{V}\right)$. Aplicando a aproximação de Debye para a entropia, isto é, substituindo (34) em (33), obtemos:

$$S_{rede} = -k_B \int_0^{\omega_D} \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \left(\frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \right) d\omega + k_B \beta \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \left(\frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \right) d\omega, \quad (35)$$

e assumindo $x_D = \beta \hbar \omega_D = \frac{\Theta_D}{T}$, temos:

$$\begin{aligned} S_{rede} = & -k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx + \\ & + k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx, \end{aligned} \quad (36)$$

sendo, $\omega^2 = x^2 (k_B T / \hbar)^2$ e $\omega_D^3 (V/N) = 6\pi^2 v^3$, obtemos:

$$\begin{aligned} S_{rede} = & \frac{3}{3} \left\{ -k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx + \right. \\ & \left. + k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx \right\}, \end{aligned} \quad (37)$$

logo,

$$\begin{aligned} S_{rede} = & -\frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] x^2 dx + \\ & + \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (38)$$

fazendo:

$$u = \ln [1 - e^{-x}] \implies du = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \frac{1}{e^x - 1} dx, \quad (39)$$

e

$$dv = x^2 dx \implies v = \frac{x^3}{3}, \quad (40)$$

e integrando por partes a primeira integral, temos:

$$\begin{aligned} S_{rede} = & -\frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left\{ \left| \frac{x^3}{3} \ln [1 - e^{-x}] \right|_0^{x_D} - \int_0^{x_D} \frac{x^3}{3} \frac{1}{e^x - 1} dx \right\} \\ & + \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (41)$$

logo,

$$\begin{aligned} S_{rede} = & -3Nk_B \ln [1 - e^{-x_D}] + \frac{3Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \\ & + \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \end{aligned} \quad (42)$$

e juntando as duas últimas integrais, obtemos:

$$S_{rede} = -3Nk_B \ln [1 - e^{-x_D}] + 12Nk_B \left(\frac{1}{x_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (43)$$

Desse modo, sendo $R = Nk_B$ e $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$, a entropia da rede cristalina, na aproximação de Debye é, dada por:

$$S_{rede} = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx. \quad (44)$$

APÊNDICE B - Capacidade térmica da rede cristalina

A capacidade térmica pode ser obtida pela relação $C_{rede} = T \frac{\partial S}{\partial T}$, portanto aplicando a regra da cadeia temos:

$$C_{rede} = T \frac{\partial S_{rede}}{\partial T} = T \frac{\partial S_{rede}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}, \quad (45)$$

onde, $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B \beta^2$.

Utilizando a eq.(33), podemos obter a derivada $\frac{\partial S_{rede}}{\partial \beta}$, que é igual a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{rede}}{\partial \beta} = & -k_B \int_0^\infty \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \sigma(\omega) d\omega + k_B \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega + \\ & + k_B \beta \int_0^\infty \frac{-\hbar \omega (\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega})}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (46)$$

portanto,

$$\frac{\partial S_{rede}}{\partial \beta} = -k_B \beta \int_0^\infty \frac{(\hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega. \quad (47)$$

Substituindo o valor encontrado para $\frac{\partial S_{rede}}{\partial \beta}$ e $\frac{\partial \beta}{\partial T}$ na eq.(45), temos:

$$C_{rede} = T \left(-k_B \beta \int_0^\infty \frac{(\hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega \right) (-k_B \beta^2), \quad (48)$$

logo:

$$C_{rede} = k_B \int_0^\infty \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega. \quad (49)$$

Utilizando o modelo de Debye, temos para a densidade de estados:

$$\sigma_D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}. \quad (50)$$

Aplicando a aproximação de Debye para a capacidade térmica, obtemos:

$$C_{rede} = k_B \int_0^\infty \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{[e^{\beta \hbar \omega} - 1]^2} \left(\frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \right) d\omega, \quad (51)$$

e assumindo $x_D = \beta \hbar \omega_D = \frac{\Theta_D}{T}$, temos:

$$C_{rede} = k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{[e^x - 1]^2} \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx, \quad (52)$$

sendo, $\omega^2 = x^2 (k_B T / \hbar)^2$ e $\omega_D^3 (V/N) = 6\pi^2 v^3$, obtemos:

$$C_{rede} = \frac{3}{3} \left\{ k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{[e^x - 1]^2} x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx \right\}, \quad (53)$$

logo,

$$C_{rede} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx, \quad (54)$$

fazendo

$$u = x^4 \implies du = 4x^3 dx, \quad (55)$$

e

$$dv = \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx \implies v = - \left[\frac{1}{e^x - 1} \right], \quad (56)$$

e integrando por partes a integral, temos:

$$C_{rede} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left\{ -x_D^4 \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right] - \int_0^{x_D} - \left[\frac{1}{e^x - 1} \right] 4x^3 dx \right\}, \quad (57)$$

logo,

$$C_{rede} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left[4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 x_D^4 \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right], \quad (58)$$

simplificando a equação anterior, temos:

$$C_{rede} = 9Nk_B \left(\frac{1}{x_D} \right)^3 \left[4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - 9Nk_B x_D \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right]. \quad (59)$$

Desse modo, sendo $R = Nk_B$ e $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$, a capacidade térmica da rede cristalina, na aproximação de Debye, é dada por:

$$C_{rede} = 9R \left\{ \left[4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\theta_D/T} - 1)} \right\}. \quad (60)$$

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](#)