



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

Luciano Gomes de Medeiros Junior

Efeitos magnetocalórico e barocalórico em
 $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$

Rio de Janeiro
2010

Livros Grátis

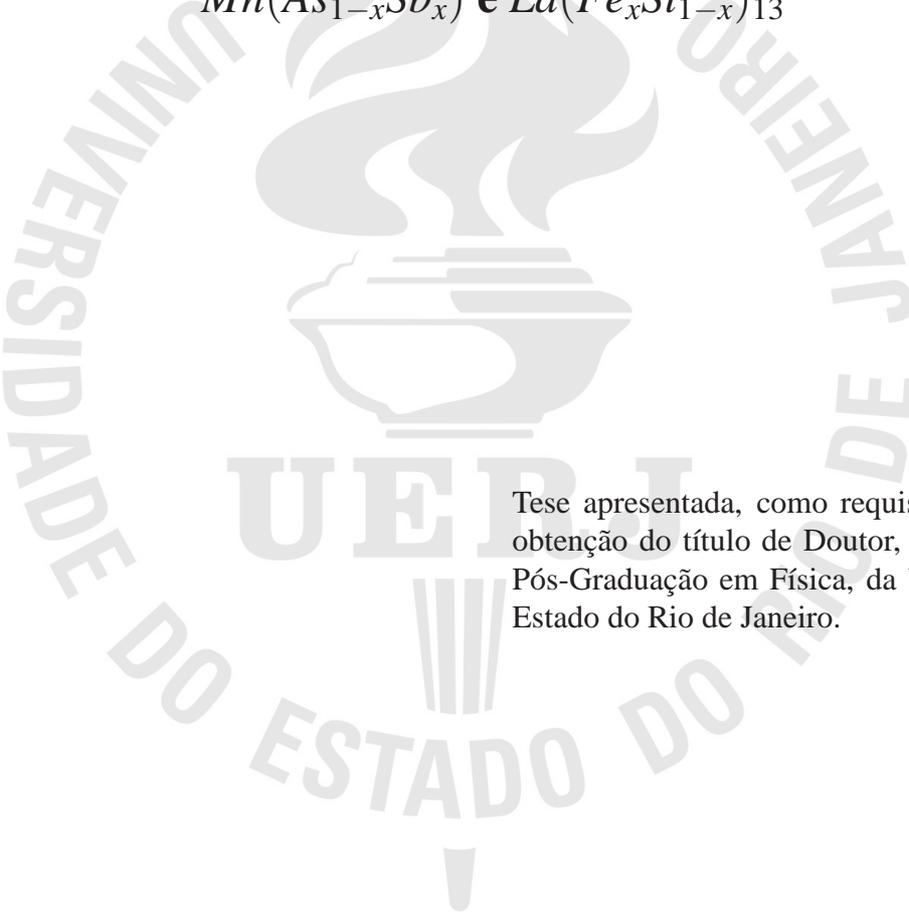
<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Luciano Gomes de Medeiros Junior

Efeitos magnetocalórico e barocalórico em

$Mn(As_{1-x}Sb_x)$ e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira

Rio de Janeiro
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC-D

M929e Medeiros Junior, Luciano Gomes de.
Efeitos magnetocalórico e barocalórico em
 $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$. - 2010.
82f.: il. color.

Orientador: Nilson Antunes de Oliveira.
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Matéria condensada - Teses. 2. Estado sólido - Teses.
I. Oliveira, Nilson Antunes de. II. Universidade do Estado
do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.
III. Título.

CDU 538.9

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Luciano Gomes de Medeiros Junior

Efeitos magnetocalórico e barocalórico em
 $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em: 07 de abril de 2010

Banca Examinadora:

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

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

Prof. Dr. Carlos Mauricio Giesbrecht Ferreira Chaves
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Prof. Dr. Marcos Vinicius Tovar Costa
Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (Cap-UERJ)

Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães Filho
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Prof. Dr. Amós Troper
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

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

DEDICATÓRIA

Ao meu filho, Caio
e à minha esposa, Soraya.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao professor Dr. Nilson Antunes de Oliveira, pela oportunidade de trabalharmos juntos nesta tese de doutorado. Quero ressaltar que sem a sua dedicação e seus ensinamentos nada disso seria possível;
- Agradeço aos meus pais Maria Primo de Medeiros e Luciano Gomes de Medeiros, pelo apoio indireto e incondicional, dado durante todo o curso de doutorado;
- Agradeço aos meus amigos Leandro Duque, Marcelo Rodrigues Barcellos, Eduardo P. Nóbrega, Mônica Borges, Erika Cabral Dias e Carlos Henrique, pelo apoio que me foi dado nesta fase de minha vida;
- Agradeço à minha esposa Soraya, pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis desta jornada;
- Agradeço aos pesquisadores Pedro von Ranke e Amós Troper, que me ajudaram a entender muitos fenômenos descritos neste trabalho;
- Agradeço à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, por ter dado condições para que esse trabalho fosse executado;
- Agradeço aos secretários da Pós-Graduação, Rogério e Laurimar, pela ajuda e companheirismo nos momentos difíceis deste trabalho;
- Agradeço, por fim, à todos que contribuíram de maneira indireta para a elaboração desse trabalho.

RESUMO

MEDEIROS JUNIOR, Luciano Gomes de. *Efeitos magnetocalórico e barocalórico em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ e $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$* . 2010. 82f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Estudos experimentais recentes revelaram que os compostos $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ apresentam grandes valores para a variação isotérmica da entropia e para a variação adiabática da temperatura. Estudos experimentais também mostraram que o efeito magnetocalórico nestes compostos pode ser facilmente controlado através da dopagem e da pressão externa. Logo, tais dados experimentais, que necessitam de uma descrição teórica, indicam que estes compostos são bons candidatos para se estudar também o efeito barocalórico. Nesta tese, estudamos do ponto de vista teórico o efeito magnetocalórico nos compostos $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, a pressão ambiente e a pressões externas. Estudamos também o efeito barocalórico, para alguns valores fixos do campo magnético. Este estudo teórico foi feito utilizando três modelos, a saber: (1) um modelo itinerante, de uma única rede. (2) um modelo itinerante mais elaborado com duas subredes incluindo a desordem química em uma das subredes. (3) um modelo de momentos localizados. Nossos resultados mostram que os dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos são bem explicados pelos três modelos. Entretanto, o modelo com duas subredes é o que melhor descreve os mecanismos físicos envolvidos no efeito magnetocalórico dos compostos estudados. O modelo de momentos magnéticos localizados falha na explicação da entropia magnética a altas temperaturas e na magnetização de saturação a $T = 0 K$. O modelo itinerante, com uma única rede, não descreve corretamente a transferência eletrônica entre as subredes.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Efeito barocalórico. Compostos intermetálicos.

ABSTRACT

Recent experimental data revealed that the compounds $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ and $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, present great values for the isothermal entropy change and the adiabatic temperature change. They also showed that the magnetocaloric effect in these compounds can be easily tuned through doping and external pressure. Therefore, such experimental data, which need a theoretical description indicate that these compounds are also good candidates to study the barocaloric effect. In this PhD thesis, we studied from the theoretical point of view the magnetocaloric effect in the compounds $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ and $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, at ambient pressure and upon external pressures. We also studied the barocaloric effect, for some fixed values of the magnetic field. This theoretical study was made using three models, namely: (1) an itinerant model, of only one lattice. (2) a more elaborated itinerant model with two sublattices including the chemical disorder in one sublattice. (3) model of localized magnetic moments. Our results show that the available experimental data of the magnetocaloric potentials are well explained by the three models. However, only the two sublattice itinerant model properly describes the physical mechanisms involved in the magnetocaloric effect of the studied compounds. The localized magnetic moment model fails in explaining the magnetic entropy at high temperatures and the saturation magnetization at $T = 0 K$. The effective one lattice itinerant model does not properly describe the electronic transfer between the sublattices.

Keywords: Magnetocaloric effect. Barocaloric effect. Intermetallic compounds.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama da entropia versus temperatura para dois valores de campo magnético aplicado. (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) são os potenciais magnetocalóricos. 14
- Figura 2 - Diagrama da entropia versus temperatura para dois valores de pressão aplicada. (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) são os potenciais barocalóricos. 15
- Figura 3 - Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ a pressão ambiente (p_0), para ΔB de 0 a 5 T. As linhas pontilhada, sólida e tracejada, representam os resultados teóricos para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente. Os círculos, triângulos e quadrados representam os dados experimentais para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente [26]. 23
- Figura 4 - Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ a pressão ambiente (p_0), para ΔB de 0 a 5 T. As linhas pontilhada, sólida e tracejada, representam os resultados teóricos para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente. Os círculos, triângulos e quadrados representam os dados experimentais para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente [26]. 24
- Figura 5 - Entropia total em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1) e 8.3 kbar (p_3). As linhas sólidas e tracejadas representam os resultados teóricos para $B = 0$ e 5 T, respectivamente. 24
- Figura 6 - Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1); 6.5 kbar (p_2) e 8.3 kbar (p_3). As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [27]. 25
- Figura 7 - Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1); 6.5 kbar (p_2) e 8.3 kbar (p_3). 25
- Figura 8 - Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T e variação de pressão de 0, a 197 K, a 8.3 kbar, a 85 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam os resultados teóricos sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_3 = 8.3$ kbar. 26
- Figura 9 - Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T e variação de pressão de 0, a 197 K, a 8.3 kbar, a 85 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam os resultados teóricos sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_3 = 8.3$ kbar. 27

| | |
|--|----|
| Figura 10 -Potencial barocalórico (ΔS_{iso}^{bar}) em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ calculado sob variação de pressão de 4.5 kbar a 0 e com campos magnéticos de $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada). As linhas pontilhadas representam o potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) calculado sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_1 = 4.5 kbar$ | 28 |
| Figura 11 -Potencial barocalórico (ΔT_{ad}^{bar}) em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ calculado sob variação de pressão de 4.5 kbar a 0 e campos magnéticos de $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada). As linhas pontilhadas representam o potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) calculado sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_1 = 4.5 kbar$ | 28 |
| Figura 12 - Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e tracejadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76]. | 30 |
| Figura 13 -Entropia total em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e pontilhadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente. | 30 |
| Figura 14 -Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e pontilhadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente. | 31 |
| Figura 15 - Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para ΔB de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [18]. | 31 |
| Figura 16 - Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para ΔB de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [16]. | 32 |
| Figura 17 - Magnetização em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 . As linhas representam os resultados teóricos calculados para $B = 5 T$. Os símbolos representam os dados experimentais [76]. | 32 |
| Figura 18 - Entropia total em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ a pressão ambiente p_0 e pressão p_3 , para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). | 33 |
| Figura 19 - Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 . As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos os dados experimentais, inferidos da referência [76]. | 33 |
| Figura 20 - Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 | 34 |
| Figura 21 -Variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a uma variação linear de pressão de p_0 , a 230 K, para p_3 , a 160 K. | 34 |
| Figura 22 -Variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a uma variação linear de pressão de p_0 , a 230 K, para p_3 , a 160 K. | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 -Potencial barocalórico (ΔS_{iso}^{bar}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ calculado para variação de pressão de 1.2 <i>GPa</i> a 0 e campos magnéticos de 0 (linha cheia), 1 <i>T</i> (linha tracejada) e 5 <i>T</i> (linha pontilhada). Os símbolos representam o potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) para ΔB de 0 a 5 <i>T</i> e pressões constantes p_0 e p_3 | 35 |
| Figura 24 -Potencial barocalórico (ΔT_{ad}^{bar}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ calculado para variação de pressão de 1.2 <i>GPa</i> a 0 e campos magnéticos de 0 (linha cheia), 1 <i>T</i> (linha tracejada) e 5 <i>T</i> (linha pontilhada). Os símbolos representam o potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) para ΔB de 0 a 5 <i>T</i> e pressões constantes p_0 e p_3 | 36 |
| Figura 25 -Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$ (linha cheia) e para $B = 5 T$ (linha tracejada). Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76]. | 50 |
| Figura 26 -Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$ (linha cheia) e para $B = 5 T$ (linha pontilhada). | 51 |
| Figura 27 -Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 <i>T</i> (linhas sólidas). Os símbolos representam os dados experimentais [18]. | 51 |
| Figura 28 -Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 <i>T</i> (linhas sólidas). Os símbolos representam os dados experimentais [16]. | 52 |
| Figura 29 -Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76]. | 53 |
| Figura 30 -Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e as tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. | 53 |
| Figura 31 -Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 <i>T</i> . As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [18]. | 54 |
| Figura 32 -Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 <i>T</i> . As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais. | 54 |
| Figura 33 -Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76]. | 56 |
| Figura 34 -Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. | 57 |

Figura 35 -Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [18]. 58

Figura 36 -Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16]. 58

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Parâmetros utilizados para $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ | 23 |
| Tabela 2 - Parâmetros utilizados para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ | 29 |
| Tabela 3 - Parâmetros utilizados no modelo de duas subredes. | 50 |
| Tabela 4 - Parâmetros do modelo localizado utilizados para o composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ | 56 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO | 9 |
| 1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO | 12 |
| 1.1 Termodinâmica do efeito magnetocalórico | 13 |
| 1.2 Efeito barocalórico | 14 |
| 2 MODELO ITINERANTE A UMA REDE | 16 |
| 2.1 Introdução | 16 |
| 2.2 Formulação teórica | 16 |
| 2.3 Hamiltoniano magnético | 17 |
| 2.4 Energia livre, entropia magnética e magnetização | 18 |
| 2.5 Energia interna e calor específico magnético | 20 |
| 2.6 Hamiltoniano da rede cristalina | 21 |
| 2.7 Entropia total e o efeito magnetocalórico | 22 |
| 2.8 Aplicação para $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ | 22 |
| 2.9 Aplicação para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ | 29 |
| 3 MODELO ITINERANTE A DUAS SUBREDES | 37 |
| 3.1 Introdução | 37 |
| 3.2 Formulação teórica | 37 |
| 3.3 Hamiltoniano magnético | 38 |
| 3.4 Aproximação do Potencial Coerente | 40 |
| 3.5 Energia livre, entropia magnética e magnetização | 44 |
| 3.6 Energia interna e calor específico magnético | 47 |
| 3.7 Entropia total e o efeito magnetocalórico | 49 |
| 3.8 Aplicação para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ | 49 |
| 3.9 Comparação entre os modelos itinerantes de uma e duas subredes | 52 |
| 3.10 Comparação entre o modelo itinerante de duas subredes e o modelo localizado | 55 |
| CONCLUSÃO | 60 |
| REFERÊNCIAS | 61 |
| APÊNDICE A - Funções de Green no modelo a duas subredes | 67 |
| APÊNDICE B - Função de Green perturbada $G_{ij\sigma}^{AA}$ | 70 |
| APÊNDICE C - Modelo de momentos localizados | 74 |

INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico, i.e., o aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos sujeitos a uma variação de campo magnético, é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) e pela variação da temperatura num processo adiabático (ΔT_{ad}) sob variação de campo magnético [1]-[3]. O efeito magnetocalórico foi estudado intensamente nos últimos quarenta anos, e muitos dados experimentais foram publicados na literatura. Para uma pesquisa sobre os dados experimentais do efeito magnetocalórico, sugerimos as referências [4]-[9]. O efeito magnetocalórico foi principalmente estudado em metais de terras raras e suas ligas. O gadolínio metálico é o material de referência para os potenciais magnetocalóricos. Neste composto os potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}), na temperatura da transição de fase (292 K) para uma variação de campo de 0 a 5 T são aproximadamente 10 J/kg.K e 10 K, respectivamente. Em 1997, Pecharsky e Gschneidner [10]-[11] descobriram um valor muito grande do potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) para o composto $Gd_5Si_2Ge_2$. Eles mostraram que o pico de (ΔS_{iso}) em $Gd_5Si_2Ge_2$ ao redor de 273 K, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T é de aproximadamente 20 J/kg.K. Devido a este grande valor da variação isotérmica da entropia (comparado com o valor determinado para o gadolínio metálico), este efeito foi chamado de efeito magnetocalórico gigante. A descoberta do efeito magnetocalórico gigante em $Gd_5Si_2Ge_2$, atraiu a atenção de cientistas no mundo inteiro para a procura de novos materiais magnéticos com grandes valores dos potenciais magnetocalóricos. Estudos experimentais mostram que a série de compostos $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ para $x < 0,5$ e $Tb_5(Si_2Ge_2)$ sob pressão externa exibem o efeito magnetocalórico gigante [12]-[14].

O efeito magnetocalórico também foi estudado em compostos metálicos a base de elementos de transição, como, por exemplo, nos metais puros *Fe*, *Co* e *Ni* [15], nos compostos *MnAs* [16]-[21], *MnFeP_{1-x}As_x* [22]-[24], *La(Fe_xM_{1-x})₁₃* (*M = Co, Si*) [25]-[30], em ligas de Heusler [31]-[35] e nas manganitas [36]-[40]. O efeito magnetocalórico também foi estudado em compostos metálicos, materiais amorfos [41]-[47], nanocompostos e agrupamentos (clusters) moleculares [48]-[52]. O efeito magnetocalórico gigante também foi encontrado nos compostos *MnAs*, *MnFeP_{0.45}As_{0.55}*, *La(Fe_xSi_{1-x})₁₃* e nas ligas de Heusler. Na verdade, o efeito magnetocalórico gigante está associado com uma transição de fase de primeira de ordem.

O efeito magnetocalórico também foi estudado do ponto de vista teórico e muitos dados experimentais foram explicados. Aspectos importantes do efeito magnetocalórico como: campo elétrico cristalino [53]-[54], acoplamento magnetoelástico [55], flutuações de spins [56]-[57] e correlações eletrônicas [58] já foram relatados na literatura. Uma descrição sobre a teoria do efeito magnetocalórico pode ser encontrada na referência [59]. Apesar do grande sucesso dos trabalhos teóricos em explicar os dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos, a física envolvida no efeito magnetocalórico não está completamente entendida. O efeito magneto-

calórico ocorre basicamente devido à variação da entropia com o campo magnético aplicado. Existem outros mecanismos para variar a entropia de um sólido como, por exemplo, a pressão externa. Portanto, pode-se esperar que exista um aquecimento ou resfriamento de um material sob uma variação de pressão externa. Este efeito é conhecido como efeito barocalórico [60]-[66]. O efeito barocalórico não foi tão estudado quanto o efeito magnetocalórico. Entretanto, este efeito pode ser muito importante para a implementação da refrigeração magnética.

Para discutir teoricamente os efeitos magnetocalórico e barocalórico em metais, é necessário levar em consideração a origem das suas propriedades magnéticas e termodinâmicas. Vamos iniciar esta discussão por alguns pontos relacionados ao magnetismo dos materiais. Os spins dos elétrons e seu movimento orbital ao redor do núcleo atômico dão origem aos momentos magnéticos atômicos. Para um dado elemento na tabela periódica, a existência de um momento magnético líquido depende da ocupação do orbital atômico. Orbitais vazios e cheios não contribuem para a formação do momento magnético. O momento magnético de um átomo isolado é determinado pela regra de Hund. A magnitude do momento magnético atômico pode ser alterada quando o átomo é colocado dentro de uma rede cristalina. A magnitude dos momentos magnéticos associados aos elétrons $4f$ em íons de terras raras em uma rede cristalina, pode ser considerada como sendo a mesma dos elétrons $4f$ de um átomo isolado, determinado pela regra de Hund, uma vez que estes elétrons mantêm o caráter atômico. Entretanto, a magnitude dos momentos magnéticos $3d$ em metais de transição varia devido ao tunelamento eletrônico dos elétrons pelos sítios da rede cristalina.

Na descrição localizada do magnetismo, a origem dos momentos magnéticos, cuja magnitude é dada por gJ , onde g é o fator de Landé e J é o momento angular total, está associada com os estados eletrônicos com amplitude finita sobre os sítios da rede cristalina. A interação de troca entre os momentos magnéticos tende a alinhá-los paralelamente ou antiparalelamente dando origem aos estados magnéticos ordenados. Na verdade, a natureza do estado ordenado (paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético) depende da magnitude e da intensidade da integral de interação de troca. Na versão localizada do magnetismo, a magnetização é descrita usando um modelo hamiltoniano de Heisenberg contendo um termo de interação spin-spin e um termo de Zeeman entre os momentos magnéticos localizados e o campo magnético aplicado. Os efeitos térmicos sobre a magnetização devem ser considerados usando os princípios básicos da termodinâmica que estabelecem que a magnetização depende basicamente do campo magnético aplicado, temperatura e pressão. A descrição das propriedades magnéticas dos elétrons itinerantes deve ser feita via modelos baseados na teoria de bandas dos sólidos, que incorpora o tunelamento eletrônico dos elétrons pelos sítios da rede cristalina. Usualmente o hamiltoniano de Hubbard contendo um termo de energia cinética e um termo de interação Coulombiana é responsável pelo aparecimento da ordem magnética nestes sistemas.

Nesta tese, estudamos o efeito magnetocalórico nos compostos dopados $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Para esta finalidade utilizamos um modelo tipo Hubbard a uma e duas subredes, levando em conta a desordem química introduzida no sistema. No capítulo 2, desta tese, fizemos uma breve introdução aos efeitos magnetocalórico e barocalórico. No capítulo 3, estudamos os efeitos magnetocalórico e barocalórico nos compostos $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, utilizando um modelo efetivo de uma única rede. No capítulo 4, desenvolvemos um modelo a duas subredes para descrever os efeitos magnetocalórico e barocalórico em compostos dopados a base de metais de transição. Uma aplicação é feita para o composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Neste mesmo capítulo, fizemos duas comparações: uma comparação entre o modelo efetivo de uma única rede e o modelo mais elaborado com duas subredes e, também, uma comparação entre o modelo de duas subredes e o modelo localizado. No capítulo 5, apresentamos as conclusões, os comentários finais e as perspectivas futuras.

1 EFEITO MAGNETOCALÓRICO

O efeito magnetocalórico, descoberto por E. Warburg[67] em 1881, é o aquecimento ou resfriamento de materiais magnéticos sujeitos a uma variação de campo magnético. O processo de aquecimento/resfriamento pela variação de campo magnético pode ser descrito, de maneira geral, da seguinte forma: quando o campo magnético é adiabaticamente aplicado a um material ferromagnético qualquer, seus momentos magnéticos são ordenados, de forma que a parte magnética da entropia total seja reduzida. Então, para manter constante a entropia total num processo adiabático, a entropia da rede cristalina deve aumentar. Como resultado, a temperatura do material aumenta. Um efeito oposto acontece, i.e., a temperatura do material diminui, quando o campo magnético é adiabaticamente removido.

O efeito magnetocalórico é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) e pela variação da temperatura num processo adiabático (ΔT_{ad}) sob variação de campo magnético. O potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) pode ser medido diretamente usando um termômetro ou, indiretamente, usando dados de calores específicos. Por outro lado, o potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) só pode ser obtido indiretamente usando dados de calores específicos ou dados de magnetização.

O efeito magnetocalórico pode ser usado em várias aplicações tecnológicas. Por exemplo, o efeito magnetocalórico pode ser aplicado no tratamento físico de alguns tipos de câncer. Tal aplicação se baseia no fato de nanopartículas magnéticas biocompatíveis serem absorvidas principalmente pelas células cancerígenas. Em um processo de variação do campo magnético aplicado, estas nanopartículas magnéticas são aquecidas e podem matar as células cancerígenas sem dano para as células saudáveis. Esta aplicação do efeito magnetocalórico ainda precisa de muito esforço multidisciplinar para poder ser utilizada em seres humanos.

Na atualidade, a aplicação principal do efeito magnetocalórico está na refrigeração magnética. A refrigeração magnética é uma tecnologia ecologicamente correta, porque compostos magnéticos são usados como materiais refrigerantes e fluidos não nocivos ao meio ambiente (por exemplo a água) são usados como trocadores de calor. É esperado que os refrigeradores magnéticos economizem até 30% de energia em comparação com os refrigeradores convencionais de ciclo de vapor. O processo de esfriar usando uma variação de campo magnético foi proposto independentemente em 1926/1927, por Debye [68] e Giauque [69] por um processo chamado desmagnetização adiabática. Este processo foi demonstrado pela primeira vez na história da física alguns anos depois, em 1933, por Giauque e MacDougall [70] quando alcançaram a menor temperatura até então 0,25 K. Porém, o grande passo para a refrigeração magnética a temperatura ambiente foi dado apenas em 1976, quando Brown [71] desenvolveu um refrigerador magnético que usava gadolínio metálico como refrigerante magnético. Em seu protótipo de refrigerador magnético, Brown conseguiu uma redução de temperatura de 319 K

para 272 K sob uma variação de campo magnético de 0 a 7 T. Após o trabalho de Brown muitos esforços têm sido feitos, afim de se tornar possível a refrigeração magnética a temperatura ambiente.

1.1 Termodinâmica do efeito magnetocalórico

Como já foi mencionado anteriormente, o efeito magnetocalórico é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) e pela variação da temperatura num processo adiabático (ΔT_{ad}) sob variação de campo magnético.

Para discutir a termodinâmica do efeito magnetocalórico em um material sólido, é necessário conhecer a entropia total sob a ação de um campo magnético aplicado. Em geral, a entropia total de um material magnético é composta das contribuições da rede cristalina (S_{lat}), dos elétrons de condução (S_{el}) e dos momentos magnéticos atômicos (S_{mag}). Assim, como uma boa aproximação, a entropia total de um sólido pode ser escrita como:

$$\boxed{S(T, B, P) = S_{el}(T, B, P) + S_{mag}(T, B, P) + S_{lat}(T, B, P)}. \quad (1)$$

No caso geral, as contribuições S_{lat} , S_{el} , e S_{mag} dependem supostamente da temperatura, do campo magnético e da pressão. Porém, por simplicidade, supomos nesta seção que a entropia da rede cristalina e a entropia eletrônica não dependem do campo magnético aplicado e nem da pressão externa. Para um determinado campo magnético, a entropia total de um ferromagnético usual aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, para uma determinada temperatura, a entropia total de um ferromagnético diminui com aumento do campo magnético aplicado. Na figura 1 é mostrada a curva da entropia total (S) de um ferromagnético usual, como função da temperatura, para dois valores do campo magnético aplicado, B_1 e B_2 , sob a seguinte condição $B_2 > B_1$. Nesta figura, são representados, também, os potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}).

Para discutirmos o comportamento dos potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}), consideramos o diagrama entropia versus temperatura mostrado na figura 1. O potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) é obtido fazendo-se a diferença entre a entropia nos estados final e inicial de qualquer processo isotérmico. Por exemplo, no processo isotérmico representado pelo caminho AB, no diagrama da figura 1, a variação da entropia é dada por: $\Delta S_{iso} = S_B - S_A < 0$ desde que $S_B < S_A$. O sinal de (ΔS_{iso}) é oposto, isto é, ($\Delta S_{iso} > 0$) se o campo magnético é isotérmicamente removido do estado inicial B para o estado final A. De acordo com o diagrama entropia versus temperatura mostrado na figura 1, a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) sob variação de campo magnético de B_1 para B_2 é determinada por:

$$\boxed{\Delta S_{iso}(T, B_2 - B_1, P_1) = S(T, B_2, P_1) - S(T, B_1, P_1)}. \quad (2)$$

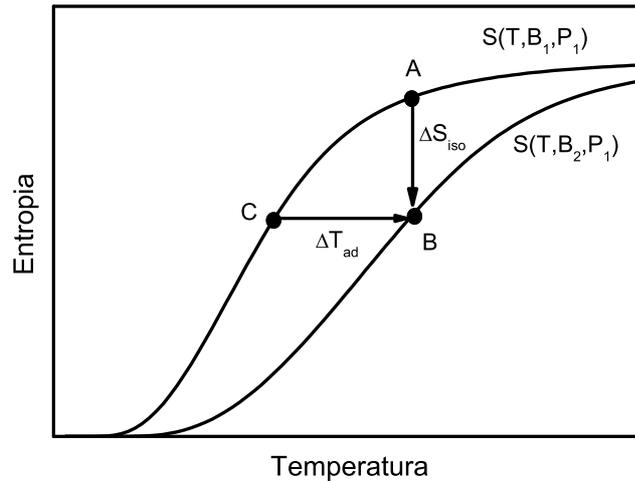


Figura 1: Diagrama da entropia versus temperatura para dois valores de campo magnético aplicado. (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) são os potenciais magnetocalóricos.

O potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) é obtido fazendo-se a diferença entre as temperaturas dos estados final e inicial em qualquer processo adiabático. Por exemplo, quando o campo magnético é adiabaticamente aplicado no processo representado pelo caminho CB na figura 1, a variação da temperatura é positiva, $(\Delta T_{ad} > 0)$ e o material se aquece. Quando o campo magnético é adiabaticamente removido no processo representado pelo caminho BC, na figura 1, a variação de temperatura é negativa, $(\Delta T_{ad} < 0)$ e o material se esfria. De acordo com o diagrama entropia versus temperatura mostrado em figura 1, a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) sob uma variação de campo magnético de B_1 para B_2 é determinada por:

$$\Delta T_{ad}(T, B_2 - B_1, P_1) = T_2(B_2, P_1) - T_1(B_1, P_1), \quad (3)$$

sob a condição adiabática $S(T_2, B_2, P_1) = S(T_1, B_1, P_1)$.

1.2 Efeito barocalórico

A entropia de um sólido também pode ser variada aplicando-se ao mesmo uma pressão externa. Neste caso, o mecanismo de aquecer e/ou esfriar é chamado de efeito barocalórico [60]-[66]. O efeito barocalórico é caracterizado por uma variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}^{bar}) e por uma variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}^{bar}) sob uma variação de pressão externa aplicada. O índice “bar” é utilizado para distinguir os potenciais barocalóricos (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) dos magnetocalóricos semelhantes (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) . Para ilustrar o efeito barocalórico, consideramos o caso de materiais magnéticos nos quais a pressão aplicada contribui para o aparecimento da ordem magnética. Neste caso particular, o aumento da pressão aplicada aumenta a ordem magnética, de forma que a entropia magnética a uma determinada temperatura seja reduzida. Na figura 2, é esquematicamente mostrada a entropia total como sendo uma função

da temperatura para dois valores de pressão aplicada. Observa-se que a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}^{bar}) sob uma variação de pressão de P_1 para P_2 é determinada por:

$$\Delta S_{iso}^{bar}(T, B_1, P_2 - P_1) = S(T, B_1, P_2) - S(T, B_1, P_1). \quad (4)$$

A variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}^{bar}) sob uma variação de pressão de P_1 para P_2 é determinada por:

$$\Delta T_{ad}^{bar}(T, B_1, P_2 - P_1) = T_2(P_2, B_1) - T_1(P_1, B_1), \quad (5)$$

sob a condição adiabática $S(T_2, B_1, P_2) = S(T_1, B_1, P_1)$.

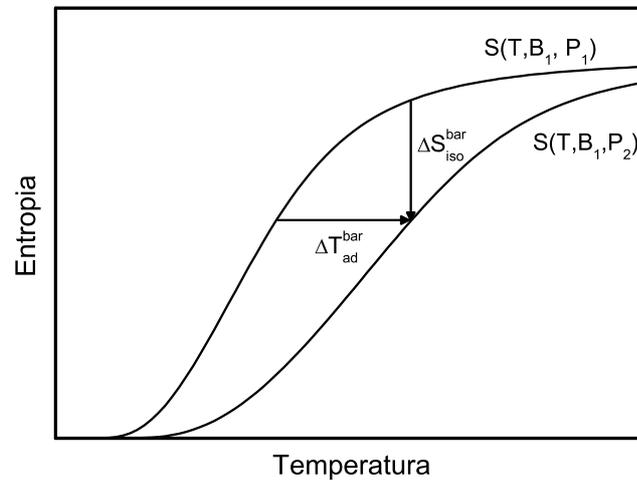


Figura 2: Diagrama da entropia versus temperatura para dois valores de pressão aplicada. (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) são os potenciais barocalóricos.

2 MODELO ITINERANTE A UMA REDE

2.1 Introdução

Os compostos $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ apresentam propriedades magnetocalóricas interessantes que podem ser controladas pela concentração de impurezas e pressão externa. De fato, estudos experimentais [26] mostram que os picos dos potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) em $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ dopados com hidrogênio são deslocados para temperaturas mais altas conforme aumenta-se a concentração de hidrogênio. Porém, os valores dos potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) permanecem praticamente constantes. Por outro lado, foi mostrado experimentalmente [27] que uma pressão aplicada da ordem de 8 kbar, produz mudanças significativas na temperatura de transição de fase magnética do composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, obtendo grandes valores do potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}).

Estudos experimentais mostram que a temperatura da transição de fase magnética e consequentemente os picos dos potenciais magnetocalóricos do composto $MnAs$ também podem ser modificados através de dopagem ou aplicação de pressão externa. Recentemente, foi proposto teoricamente que [66] que os potenciais barocalóricos, (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}), podem assumir grandes valores nos compostos metálicos, nos quais a pressão aplicada produz grandes variações na temperatura da transição de fase magnética. Portanto, as evidências experimentais indicam que compostos os $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $MnAs$ também são candidatos interessantes para se estudar o efeito barocalórico.

Neste capítulo, desenvolvemos um modelo teórico a uma única rede para estudar os efeitos magnetocalórico e barocalórico nos compostos dopados $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Um modelo mais elaborado a duas subredes será discutido no capítulo seguinte.

2.2 Formulação teórica

Na formulação do problema, vamos considerar uma única subrede efetiva contendo as principais características dos compostos. Nesta aproximação, utiliza-se uma densidade efetiva de estados contendo principalmente os elétrons exteriores dos íons magnéticos do (Fe) no composto $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e do (Mn) no composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Esta é uma aproximação razoável, já que a magnetização do composto dopado é completamente dominada pelos átomos magnéticos de (Fe) e (Mn). Portanto, neste modelo a uma única rede, o hamiltoniano inicial é o seguinte:

$$\boxed{\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{lat}}, \quad (1)$$

onde

$$\mathcal{H}_{mag} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U^d n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \sum_{i\sigma} g\mu_B s_i \cdot B \quad (2)$$

descreve as interações magnéticas e

$$\mathcal{H}_{lat} = \sum_q \hbar\omega_q c_q^+ c_q \quad (3)$$

descreve os fônons na rede cristalina. No hamiltoniano magnético, equação (2), o primeiro termo descreve as energias atômicas, onde (ε_i) é um nível de energia efetivo e $a_{i\sigma}^+$ ($a_{i\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons. O segundo termo descreve o tunelamento eletrônico através dos sítios da rede cristalina, onde $T_{ij\sigma} = \sum_{ij} \tilde{\varepsilon}_{k\sigma} e^{ik(R_i - R_j)}$ representa a energia de tunelamento e $(\tilde{\varepsilon}_{k\sigma})$ é a relação de dispersão dos elétrons [72], [73] renormalizada pela pressão externa e pelo acoplamento magnetoelástico. Aqui, consideramos a seguinte normalização $\tilde{\varepsilon}_{k\sigma} = \alpha_p \alpha_w (1 - \gamma^{el} \Delta V / V_0) \varepsilon_{k\sigma}$, onde $\Delta V = V - V_0$ é a variação de volume e (γ^{el}) é o parâmetro magnetoelástico. Os parâmetros (α_w) e (α_p) são utilizados para simular os efeitos de dopagem e da pressão externa. O terceiro termo descreve a interação Coulombiana local entre pares de elétrons, onde $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ é o número de ocupação e (U^d) é o parâmetro de interação Coulombiana. O último termo descreve a interação de Zeeman entre os elétrons itinerantes e o campo magnético aplicado (B).

2.3 Hamiltoniano magnético

Utilizando a aproximação de campo médio pode-se reescrever o hamiltoniano magnético na forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = \sum_{i\sigma} \left(\varepsilon_i + U^d \langle n_{-\sigma} \rangle - \sigma \mu_B B \right) a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}. \quad (4)$$

A função de Green local associada ao hamiltoniano anterior é escrita por:

$$g_{00\sigma}(\omega) = \int \frac{\rho_0(\varepsilon') d\varepsilon'}{[\omega - U^d \langle n_{-\sigma} \rangle + \sigma \mu_B B - \alpha_p \alpha_w (1 - \gamma^{el} M^2) \varepsilon']}, \quad (5)$$

onde $\omega = \varepsilon + i0$ e $\rho_0(\varepsilon')$ é um modelo de densidade de estados na fase paramagnética. A densidade efetiva de estados por direção de spin é dada por:

$$\rho_\sigma(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [g_{00\sigma}(\omega)]. \quad (6)$$

O número de ocupação de elétrons é calculado por:

$$n_\sigma = \int \rho_\sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac, dada por: $f(\varepsilon) = 1 / [1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}]$;

$\beta = 1/k_B T$, com (k_B) sendo a constante de Boltzmann e (μ) é o potencial químico dos elétrons itinerantes. Pode-se observar que o campo magnético aplicado e a interação elétron-elétron, introduzem um deslocamento na banda de energia. Este deslocamento que depende do spin eletrônico favorece o aparecimento de um estado magnético ordenado. Por outro lado, a aplicação de pressão aumenta a largura de banda efetiva desfavorecendo o estado magnético ordenado, como apontado pelo critério de Stoner $U\rho(\varepsilon_F) > 1$. O acoplamento magnetoelástico, descrito no modelo pelo parâmetro (γ^{el}) , controla a natureza da transição de fase magnética. Na verdade, a transição de fase magnética muda de segunda ordem para primeira ordem quando o parâmetro (γ^{el}) fica maior que um determinado valor crítico [72].

2.4 Energia livre, entropia magnética e magnetização

Vamos, agora, calcular a energia livre associada ao hamiltoniano magnético. Em um sistema de elétrons itinerantes, um íon pode ser considerado como um sistema em contato com um grande reservatório com o qual troca energia e partículas. Esta é a definição de um sistema Gran-canônico. A função de partição para um sistema Gran-canônico, formado por uma única rede, descrito pelo hamiltoniano (4), pode ser escrita por:

$$Z_{mag}(T, B, P) = \prod_{k\sigma} \left[\sum_{n_{k\sigma}} e^{-\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)n_{k\sigma}} \right]. \quad (8)$$

A energia livre, calculada por $F_{mag} = -(1/\beta) \ln Z_{mag}$, é:

$$F_{mag}(T, B, P) = -k_B T \ln \prod_{k\sigma} \left\{ \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)} \right] \right\}. \quad (9)$$

De acordo com a propriedade $\ln(A.B) = \ln A + \ln B$, podemos reescrever a equação acima como sendo:

$$F_{mag}(T, B, P) = -k_B T \sum_{k\sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{k\sigma} - \mu)} \right]. \quad (10)$$

Transformando a soma sobre os estados (em k) numa integral em energia, podemos reescrever a energia livre como sendo:

$$F_{mag}(T, B, P) = -k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma} - \mu)} \right] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (11)$$

onde (ρ_{σ}) é a densidade de estados por direção de spin. A entropia magnética pode ser calculada por:

$$S_{mag}(T, B, P) = - \left[\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial T} \right]_B = k_B \beta^2 \frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial \beta}. \quad (12)$$

Tomando-se a derivada da energia livre, tem-se que :

$$\frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon \right\} - \left\{ \frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-(\varepsilon_{\sigma}-\mu) e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)} \rho_{\sigma}(\varepsilon)}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}]} d\varepsilon \right\}, \quad (13)$$

multiplicando o numerador e o denominador do segundo termo por $e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}$, obtém-se:

$$\frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon \right\} + \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon_{\sigma}-\mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon)}{[1 + e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}]} d\varepsilon \right\}. \quad (14)$$

A segunda integral pode ser expressa em termos da função de distribuição de Fermi-Dirac, de forma que:

$$\frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B-\mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon \right\} + \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}-\mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right\}. \quad (15)$$

Substituindo a equação acima na equação (12), teremos:

$$S_{mag}(T, B, P) = k_B \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{T} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}-\mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (16)$$

e, portanto, a entropia magnética por mol da substância é dada por:

$$S_{mag}(T, B, P) = N_m \mathfrak{R} \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}-\mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right], \quad (17)$$

onde (N_m) é o número de íons magnéticos por fórmula unitária e (\mathfrak{R}) é a constante dos gases.

A magnetização é calculada por:

$$M(T, B, P) = - \left[\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial B} \right]_T. \quad (18)$$

Usando-se a energia livre, dada na eq. (11), tem-se:

$$M(T, B, P) = \frac{\partial}{\partial B} \left[k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B-\mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \right]_T. \quad (19)$$

Efetuando-se as derivadas, obtém-se:

$$M(T, B, P) = k_B T \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\beta \frac{\partial(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}{\partial B} e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)} \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}-\mu)}} \right], \quad (20)$$

multiplicando e dividindo a equação acima por $e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}$, teremos:

$$M(T, B, P) = - \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\partial(\varepsilon_\sigma - \mu)}{\partial B} \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)} + 1} \right]. \quad (21)$$

Usando a relação $\partial(\varepsilon_\sigma - \mu)/\partial B = -\sigma$, pode-se finalmente escrever a magnetização como sendo:

$$M(T, B, P) = \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right] \quad (22)$$

e, portanto, $M = [n_{\uparrow} - n_{\downarrow}]$.

2.5 Energia interna e calor específico magnético

A energia magnética interna pode ser calculada usando a relação termodinâmica $U = F + TS$. Portanto, usando a energia livre e a entropia calculadas anteriormente, equações (11) e (17), pode-se escrever:

$$\begin{aligned} U_{mag}(T, B, P) &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon \\ &+ \frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}] \rho_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_\sigma - \mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (23)$$

Cancelando os termos de sinais contrários, teremos:

$$U_{mag}(T, B, P) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_\sigma - \mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (24)$$

O calor específico magnético a campo magnético constante, pode ser calculado por: $C_{mag} = [\partial U / \partial T]_B$. Usando-se a energia magnética, calculada acima, teremos para o calor específico:

$$C_{mag}(T, B, P) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_\sigma - \mu) \rho_{\sigma}(\varepsilon) \frac{\frac{(\varepsilon_\sigma - \mu)}{k_B T^2} \cdot e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}}{[1 + e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}]^2} d\varepsilon, \quad (25)$$

multiplicando e dividindo por $e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}$, tem-se que:

$$C_{mag}(T, B, P) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon_\sigma - \mu)^2 \rho_{\sigma}(\varepsilon)}{k_B T^2 \{ e^{-\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)} \cdot [1 + e^{\beta(\varepsilon_\sigma - \mu)}]^2 \}} d\varepsilon. \quad (26)$$

Usando a definição da função de Fermi-Dirac, podemos escrever o calor específico magnético na forma:

$$C_{mag}(T, B, P) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon_{\sigma} - \mu)^2 \rho_{\sigma}(\epsilon) f_B(\epsilon)}{[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\sigma} - \mu)}]} d\epsilon. \quad (27)$$

2.6 Hamiltoniano da rede cristalina

A função de partição associada com o hamiltoniano da rede cristalina é dada por:

$$Z_{lat}(T, B, P) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_q (n + \frac{1}{2}) \omega_q}, \quad (28)$$

que depois de uma pequena álgebra pode ser reescrita como sendo:

$$Z_{lat}(T, B, P) = \prod_q \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_q}}. \quad (29)$$

A energia livre, calculada por $F_{lat} = -(1/\beta) \ln Z_{lat}$ é dada por:

$$F_{lat}(T, B, P) = -3N_A k_B T \ln \left[\prod_q \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_q}} \right], \quad (30)$$

usando a propriedade dos logaritmos, teremos:

$$F_{lat}(T, B, P) = -3N_A k_B T \sum_q \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_q}}. \quad (31)$$

Transformando a soma em uma integral sobre frequências, obteremos que:

$$F_{lat}(T, B, P) = \Re T \int \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \rho^{ph}(\tilde{\omega}) d\tilde{\omega}, \quad (32)$$

onde $\Re = 3N_A k_B$ é a constante dos gases e $\rho^{ph}(\tilde{\omega})$ é a densidade de frequência de fônons. A entropia da rede cristalina, calculada por $S_{lat} = -[\partial F_{lat} / \partial T]_B$, é dada por:

$$S_{lat}(T, B, P) = N_i \Re \left[- \int \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \rho^{ph}(\tilde{\omega}) d\tilde{\omega} + \frac{1}{k_B T} \int \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \rho^{ph}(\tilde{\omega}) d\tilde{\omega} \right], \quad (33)$$

onde (N_i) representa o número total de átomos por fórmula unitária. Na aproximação de Debye, a densidade de fônons é calculada por:

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

Substituindo a equação (34) em (33) e considerando a frequência de corte de Debye como sendo $\tilde{\omega}_D = (6\pi^2 v^3 N_A / V)^{1/3}$, a entropia da rede cristalina é dada por:

$$S_{lat}(T, B, P) = N_i \left[-3\Re \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) + 12\Re \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right], \quad (35)$$

onde $\tilde{\Theta}_D = \hbar \tilde{\omega}_D / k_B$ é a temperatura de Debye renormalizada. Na aproximação de Debye, o calor específico, calculado por $C_{lat} = T[\partial S_{lat} / \partial T]_B$, é dado por:

$$C_{lat}(T, B, P) = N_i \Re \left[36 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - 9 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1}. \quad (36)$$

2.7 Entropia total e o efeito magnetocalórico

A entropia total é calculada como sendo a soma das contribuições magnética e cristalina, $S = S_{mag} + S_{lat}$. Usando-se as equações (17) e (35), teremos:

$$S(T, B, P) = N_m \Re \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\sigma} - \mu)} \right] \rho_{\sigma}(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon_{\sigma} - \mu) \rho_{\sigma}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \right] + N_i \left[-3\Re \ln \left(1 - e^{-\frac{\tilde{\Theta}_D}{T}} \right) + 12\Re \left(\frac{T}{\tilde{\Theta}_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]. \quad (37)$$

Os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , são calculados pelas equações (2) e (3), respectivamente. Analogamente, os potenciais barocalóricos, (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) , são calculados, respectivamente, por (4) e (5).

2.8 Aplicação para $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$

Nesta seção, utilizamos o modelo descrito neste capítulo para calcular os efeitos magnetocalórico e barocalórico no composto dopado $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$. Para esta finalidade, adotamos um modelo de densidade de estados paramagnéticos $\rho_0(\epsilon')$. O parâmetro de interação Coulombiana (U^d), a largura da banda de energia (W) e o parâmetro de acoplamento magnetoelástico (γ^{el}) foram escolhidos de modo a reproduzirem o valor experimental da magnetização de saturação [26] a pressão ambiente. Nesta tese, usamos os seguintes valores mostrados na tabela 1.

| x | n | U^d | α_w | γ^{el} |
|------|------|-------|------------|---------------|
| 0.88 | 1.57 | 0.302 | 0.99 | 1.25 |
| 0.89 | 1.57 | 0.302 | 1.00 | 1.25 |
| 0.90 | 1.57 | 0.302 | 1.01 | 1.25 |

Tabela 1: Parâmetros utilizados para $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$.

Primeiramente calculamos o potencial magnetocalórico no composto $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ a pressão ambiente. Vale lembrar que no modelo utilizado o aumento da concentração de (Si) aumenta o número de ocupação eletrônica, e reduz a densidade de estados no nível de Fermi. Desta forma, o critério de Stoner ($U\rho(\varepsilon_F) > 1$), para o aparecimento da magnetização itinerante, pode não ser satisfeito. Como consequência, a temperatura de transição é reduzida. Nas figuras, 3 e 4, mostramos os potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) no composto $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$.

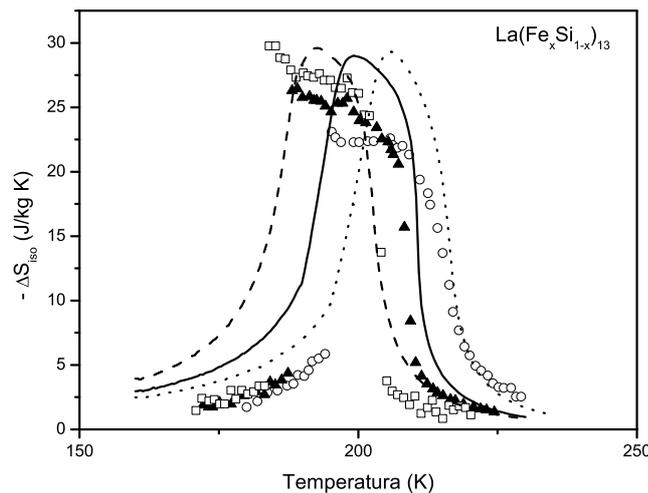


Figura 3: Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ a pressão ambiente (p_0), para ΔB de 0 a 5 T. As linhas pontilhada, sólida e tracejada, representam os resultados teóricos para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente. Os círculos, triângulos e quadrados representam os dados experimentais para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente [26].

Vamos discutir, agora, os efeitos da pressão sobre os potenciais magnetocalóricos quando uma pressão externa for aplicada. Neste caso, os parâmetros de rede serão reduzidos e, conseqüentemente, a largura banda de energia será aumentada.

Como resultado, a temperatura de transição de fase magnética que depende da largura da banda de energia será uma função da pressão aplicada. Em geral, quando se aumenta a pressão aplicada observa-se uma redução na temperatura de transição da fase magnética em compostos com magnetismo de elétrons itinerantes. O efeito da pressão na largura de banda de energia a $T = 0$ K pode ser descrita por cálculos de bandas de primeiros princípios. Porém, tais cálculos são muito complexos, e não estão abordados nesta tese. Além disso, à tempe-

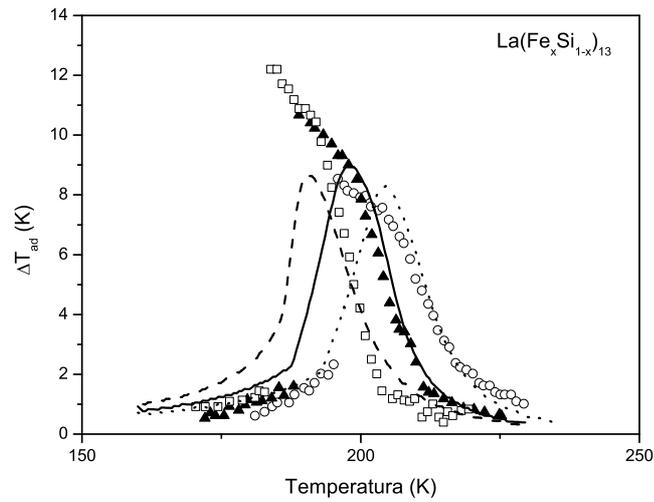


Figura 4: Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ a pressão ambiente (p_0), para ΔB de 0 a $5 T$. As linhas pontilhada, sólida e tracejada, representam os resultados teóricos para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente. Os círculos, triângulos e quadrados representam os dados experimentais para $x = 0.88$, $x = 0.89$ e $x = 0.90$, respectivamente [26].

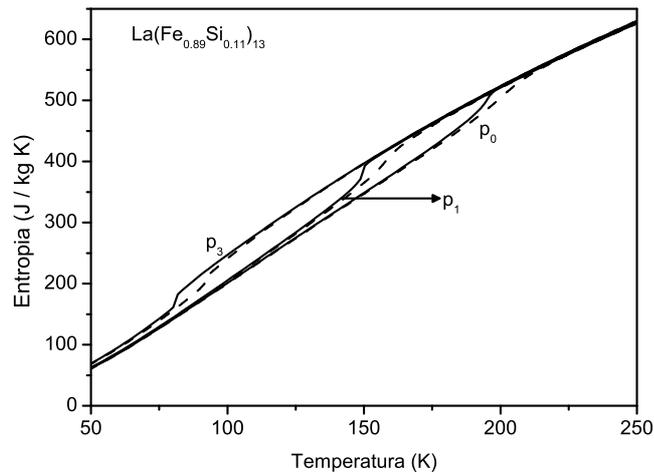


Figura 5: Entropia total em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1) e 8.3 kbar (p_3). As linhas sólidas e tracejadas representam os resultados teóricos para $B = 0$ e $5 T$, respectivamente.

ratura finita, os efeitos da pressão não são corretamente incorporados nos cálculos de primeiros princípios. Então, para discutir a física envolvida no efeito magnetocalórico no composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, sob uma pressão aplicada, descrevemos fenomenologicamente o aumento da largura de banda e a pressão como sendo dependentes da temperatura de transição da fase magnética pelo parâmetro modelo (α_p). Portanto, esse parâmetro pode ser tomado como sendo proporcional aos parâmetros de rede ou à temperatura de transição de fase magnética. Nesta tese, adotamos $\alpha_p = 1.0$, para a pressão ambiente e $\alpha_p = 1.050$, $\alpha_p = 1.090$ e $\alpha_p = 1.123$ para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1), 6.5 kbar (p_2) e 8.3 kbar (p_3), respectivamente.

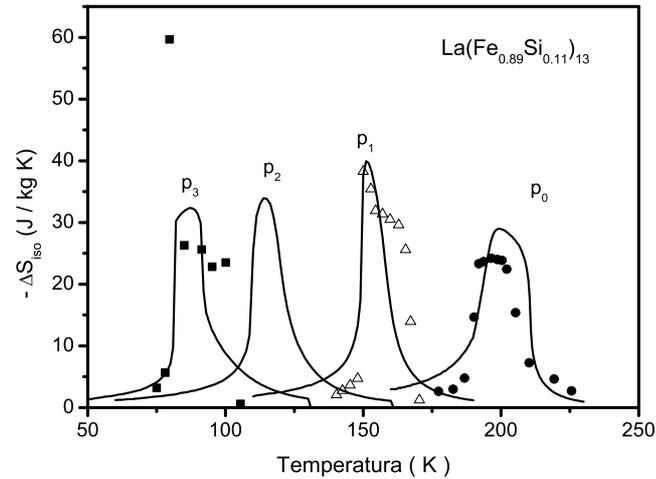


Figura 6: Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1); 6.5 kbar (p_2) e 8.3 kbar (p_3). As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [27].

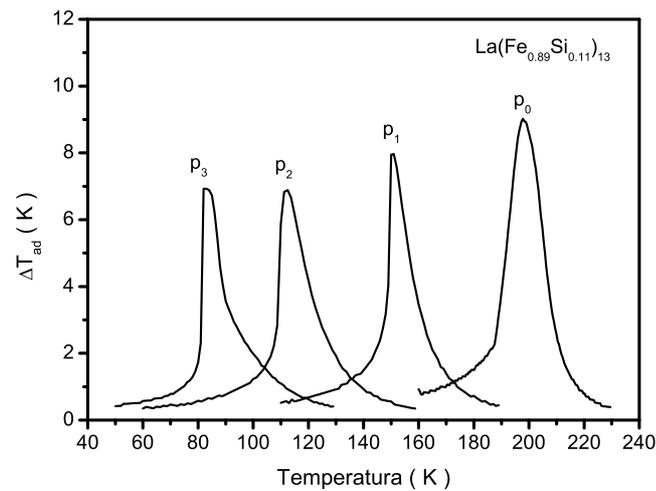


Figura 7: Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressão ambiente (p_0) e para pressões aplicadas de 4.5 kbar (p_1); 6.5 kbar (p_2) e 8.3 kbar (p_3).

Na figura 5, mostramos a entropia total para $B = 0$ (linhas sólidas) e $B = 5 T$ (linhas tracejadas) para pressão ambiente (p_0), para 4.5 kbar (p_1) e 8.3 kbar (p_3). Nas figuras, 6 e 7, mostramos a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, sob uma pressão aplicada e para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. Da figura 6, podemos observar que o acordo entre resultados teóricos e os dados experimentais [27] a pressão ambiente (p_0) e para uma pressão aplicada de 4.5 kbar (p_1) é bem razoável. Para uma pressão aplicada de 8.3 kbar (p_3) os resultados teóricos e os dados experimentais de (ΔS_{iso}) estão de acordo apenas na faixa de temperatura fora da região de

transição de fase magnética de primeira ordem. Próximo à temperatura de transição de fase magnética de primeira ordem, os valores calculados de (ΔS_{iso}) são muito menores que os valores obtidos experimentalmente [27]. Em nossos cálculos, a variação da entropia magnética, não é capaz de responder pelo grande pico observado em (ΔS_{iso}) a uma pressão aplicada de 8.3 *kbar*. Para responder por esse grande valor da variação isotérmica da entropia, seria necessário incluir nos cálculos a contribuição da entropia da rede cristalina. Porém, não há nenhuma evidência física de que a rede cristalina contribua com uma grande variação de entropia. Acreditamos que os dados experimentais de (ΔS_{iso}) para esta faixa de temperatura podem não ser tão confiáveis. Isso porque (ΔS_{iso}) foi obtido indiretamente através das relações de Maxwell $(\partial S/\partial B)_T = (\partial M/\partial T)_B$, cuja validade não é tão confiável para o caso de uma transição de fase de primeira ordem [74]-[75]. De fato, nas derivadas das relações de Maxwell é suposto que a magnetização e a entropia sejam funções deriváveis em toda faixa de temperatura e campos magnéticos. Estas condições não são satisfeitas ao redor da transição de fase de primeira de ordem, onde há um salto na magnetização e nas curvas de entropia. Logo, é extremamente necessário dados experimentais adicionais de (ΔS_{iso}) , principalmente extraídos de medidas de calores específicos, afim de se resolver este dilema entre os resultados teóricos e os dados experimentais. Vale comentar que a variação adiabática da temperatura sob a variação de campo magnético de 0 a 5 T e para os valores da pressão aplicada, mostrados na figura 7, é nossa predição teórica que precisa de dados experimentais para ser confirmada.

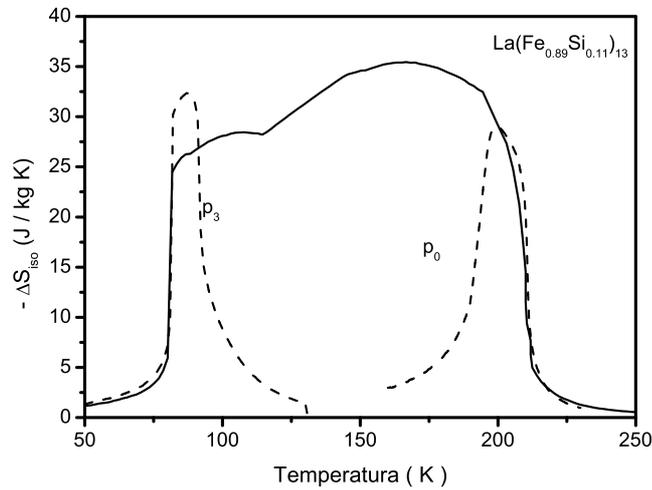


Figura 8: Variação isotérmica da entropia em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T e variação de pressão de 0, a 197 K, a 8.3 *kbar*, a 85 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam os resultados teóricos sob variação de campo magnético de 0 a 5 T, a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_3 = 8.3$ *kbar*.

Para continuar a discussão do efeito da pressão aplicada nas propriedades magnetocalóricas do composto dopado $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, calculamos os potenciais magnetocalóricos (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) variando o campo magnético e a pressão. Por simplicidade, tomamos uma variação de campo magnético de 0 a 5 T e consideramos a pressão variando linearmente de

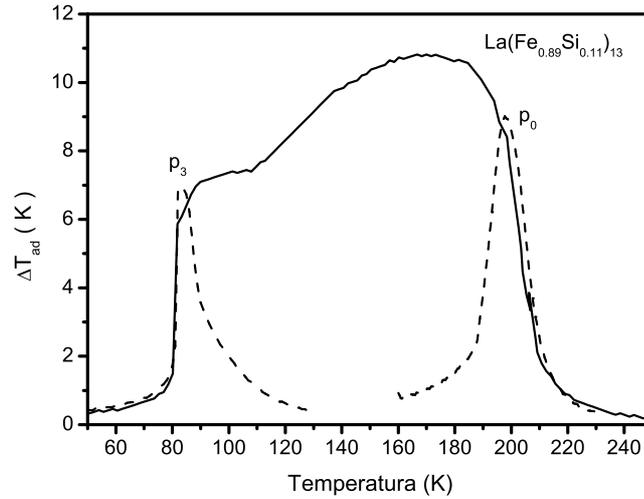


Figura 9: Variação adiabática da temperatura em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ sob variação de campo magnético de 0 a 5 T e variação de pressão de 0, a 197 K, a 8.3 kbar, a 85 K (linha sólida). As linhas tracejadas representam os resultados teóricos sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_3 = 8.3$ kbar.

0, em 197 K, para 8.3 kbar, em 85 K. Os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , calculados com esta variação particular de pressão aplicada e campo magnético são mostrados, respectivamente, pelas linhas sólidas nas figuras 8 e 9. Para efeito de comparação, mostramos também nestas figuras os potenciais magnetocalóricos a pressões constantes, $p_0 = 0$ e $p_3 = 8.3$ kbar para a mesma variação de campo magnético (linhas pontilhadas). Destas figuras, pode-se observar que os potenciais magnetocalóricos adquirem grandes valores em uma faixa mais larga de temperatura quando variamos o campo magnético e a pressão, em comparação com os valores calculados a pressão constante. Este tipo de comportamento dos potenciais magnetocalóricos é muito útil para melhorar a eficiência dos refrigeradores magnéticos, operando no ciclo de Ericsson. Efeitos semelhantes são esperados que aconteçam em qualquer composto cuja temperatura de transição de fase magnética sofra grandes variações em função da pressão aplicada.

De acordo com os dados experimentais [27] a temperatura de transição de fase magnética do composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ é bastante reduzida com o aumento da pressão aplicada. Assim, é esperado que as quantidades barocalóricas (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) alcancem grandes valores sob variação de pressão aplicada. Nas figuras, 10 e 11, mostramos os potenciais barocalóricos, (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) , para o composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$, calculados para campos magnéticos constantes, $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5$ T (linha tracejada), sob variação de pressão de 4.5 kbar para 0. Para efeito de comparação, mostramos também nestas figuras os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , calculados para valores fixos de pressões aplicadas ($p_0 = 0$ e $p_1 = 4.5$ kbar) e variação de campo magnético de 0 a 5 T (linhas pontilhadas). Destas figuras, observamos que os potenciais barocalóricos, (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}) , alcançam valores maiores que

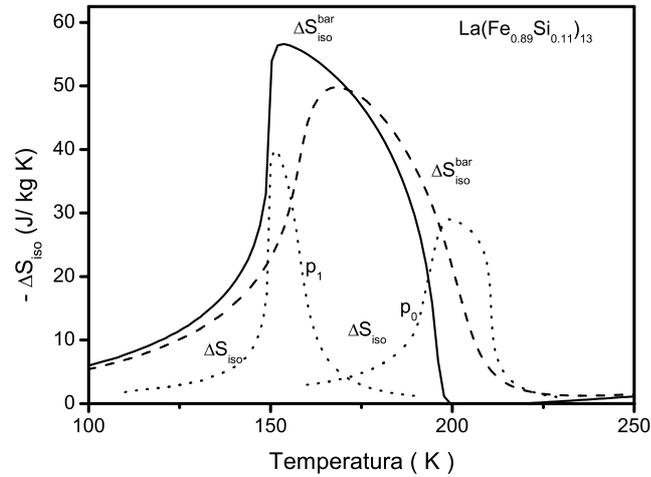


Figura 10: Potencial barocalórico (ΔS_{iso}^{bar}) em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ calculado sob variação de pressão de 4.5 kbar a 0 e com campos magnéticos de $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada). As linhas pontilhadas representam o potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) calculado sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_1 = 4.5 kbar$.

os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}). Este resultado, que precisa de observação experimental para ser confirmado, indica que a pressão aplicada pode ser uma ferramenta muito importante para o desenvolvimento da refrigeração magnética.

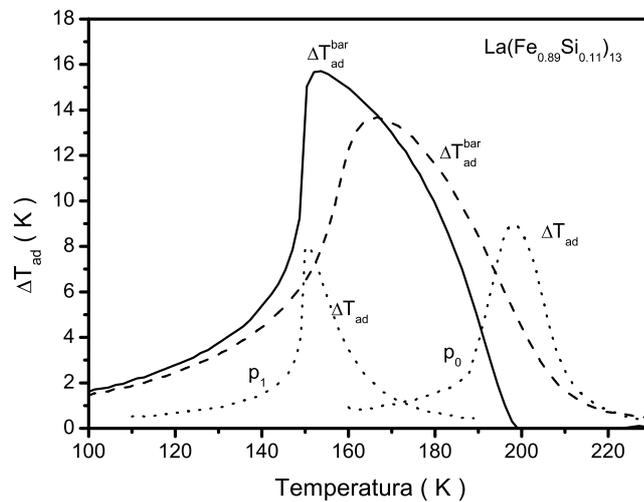


Figura 11: Potencial barocalórico (ΔT_{ad}^{bar}) em $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ calculado sob variação de pressão de 4.5 kbar a 0 e campos magnéticos de $B = 0$ (linha sólida) e $B = 5 T$ (linha tracejada). As linhas pontilhadas representam o potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) calculado sob variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressões constantes de $p_0 = 0$ e $p_1 = 4.5 kbar$.

Nesta seção, calculamos o efeito barocalórico a um campo magnético constante e o efeito magnetocalórico submetido a uma pressão aplicada para o composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.19})_{13}$. Nossos cálculos teóricos mostraram que: i) Os potenciais barocalóricos, (ΔS_{iso}^{bar}) e (ΔT_{ad}^{bar}), no composto $La(Fe_{0.89}Si_{0.19})_{13}$ alcançam grandes valores em uma grande faixa de temperatura;

ii) Os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , quando variamos o campo magnético e a pressão simultaneamente, também podem alcançar valores consideráveis em uma faixa extensa de temperatura e iii) Nossos cálculos teóricos para (ΔS_{iso}) mostraram uma discrepância com os dados experimentais ao redor da temperatura de transição de fase de primeira ordem. Este fato indica que o cálculo de (ΔS_{iso}) pelas relações de Maxwell, usando dados de magnetização, pode estar superestimado. Nossos cálculos mostram que, independentemente de sua aplicação prática, é muito importante estudar o efeito combinado da variação do campo magnético e da pressão nas propriedades calóricas em compostos metálicos à base de elementos de transição, porque pode revelar aspectos importantes da física envolvida nos efeitos magnetocalórico e barocalórico.

2.9 Aplicação para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$

Nesta seção, vamos aplicar o modelo de uma rede desenvolvido neste capítulo, para estudar o efeito magnetocalórico no composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Para esta finalidade adotamos os parâmetros mostrados na tabela 2.

| x | n | U^d | α_w | γ^{el} |
|-----|------|-------|------------|---------------|
| 0.2 | 1.37 | 0.343 | 1.0 | 0.86 |
| 0.1 | 1.37 | 0.343 | 1.02 | 0.84 |
| 0.3 | 1.37 | 0.343 | 1.04 | 0.82 |

Tabela 2: Parâmetros utilizados para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$.

Na figura 12, mostramos a magnetização em função da temperatura. Note que os resultados teóricos estão em bom acordo com os dados experimentais [16], [76]. Nas figuras, 13 e 14, mostramos a entropia total e a entropia magnética, respectivamente. Podemos observar que, em altas temperaturas, a entropia magnética coalesce no mesmo valor para qualquer valor da concentração de impurezas. Isso já era esperado porque a saturação da entropia depende somente do número de estados acessíveis, que no presente modelo independe da concentração de impurezas.

Nas figuras, 15 e 16, mostramos os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , a pressão ambiente e para variação de campo magnético de 0 a 5 T. Podemos notar que os resultados teóricos estão em bom acordo com os dados experimentais [16],[18].

Vamos estudar, agora, o efeito da pressão sobre os potenciais magnetocalóricos do composto $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$. O efeito da pressão externa foi simulado através do parâmetro α_p . Nesta tese usamos $\alpha_p = 1.0$ para pressão ambiente e $\alpha_p = 1.025, 1.05$ e 1.06 para simular as pressões p_1 (0.4 GPa), p_2 (0.8 GPa) e p_3 (1.2 GPa), respectivamente. Na figura 17, mostramos a magnetização para pressão ambiente e alguns valores de pressão aplicada. Podemos observar que a magnetização de saturação e a temperatura de transição de fase no composto

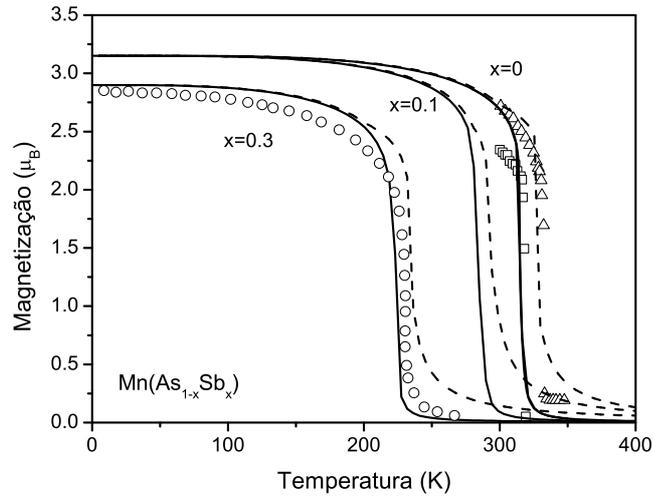


Figura 12: Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e tracejadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76].

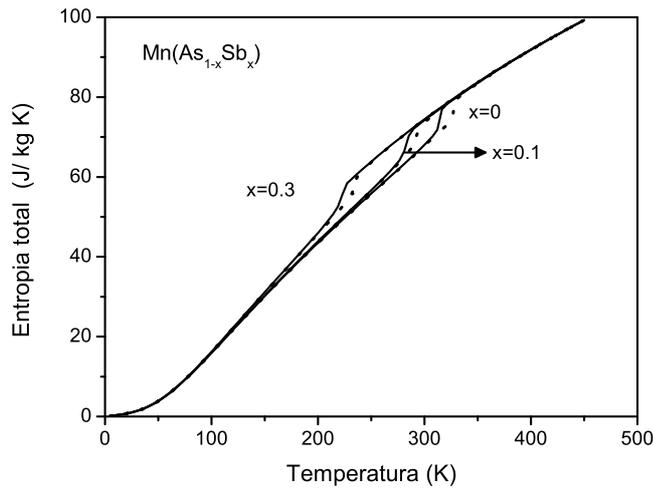


Figura 13: Entropia total em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e pontilhadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente.

$Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ diminuem à medida que a pressão aumenta. Este comportamento experimental é bem reproduzido pelos cálculos teóricos.

Na figura 18, mostramos a entropia total no composto $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ a pressão ambiente p_0 e a pressão p_3 , para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Utilizando a entropia total na ausência de campo e um campo magnético aplicado de $5 T$ calculamos os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , no composto $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para uma variação de campo magnético de 0 a $5 T$, sob pressão ambiente p_0 e sob pressões p_1 , p_2 e p_3 . Os resultados obtidos de (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) estão mostrados nas figuras 19 e 20, respectivamente.

Calculamos os potenciais magnetocalóricos no composto $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$, variando si-

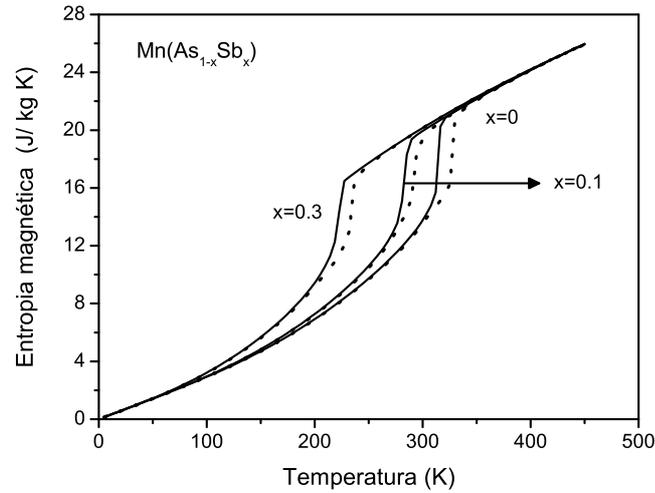


Figura 14: Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente. As linhas cheias e pontilhadas são os resultados teóricos para $B = 0$ e $B = 5 T$, respectivamente.

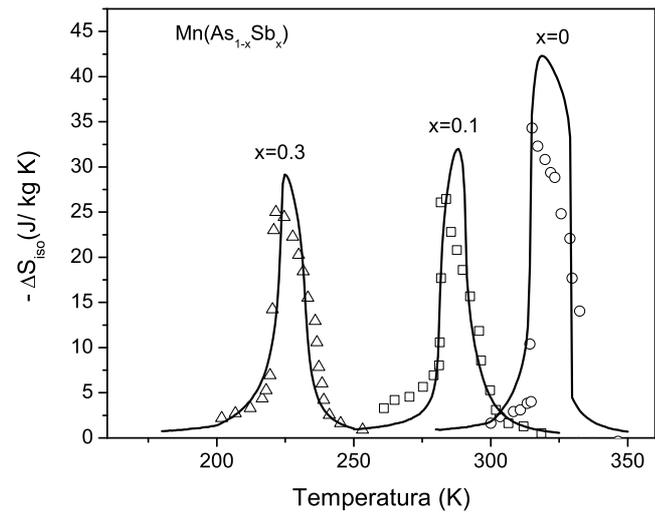


Figura 15: Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para ΔB de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [18].

multaneamente o campo magnético e a pressão aplicada. Nas figuras, 21 e 22, mostramos os gráficos dos potenciais magnetocalóricos para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T e uma variação linear da pressão de p_0 , a 230 K, para p_3 , a 160 K. Para efeitos de comparação mostramos, também, nestas figuras os correspondentes potenciais magnetocalóricos calculados para a mesma variação de campo magnético de 0 a 5 T a pressão ambiente. Note que nos casos onde a pressão e o campo magnético variam, os potenciais magnetocalóricos assumem grandes valores em uma faixa maior de temperatura.

Vamos discutir, agora, o efeito barocalórico no composto $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$. Para calcular os potenciais barocalóricos neste composto, calculamos a entropia na ausência de campo

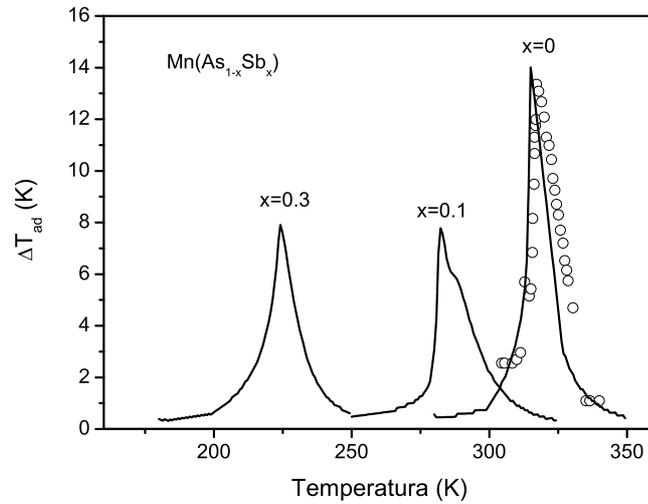


Figura 16: Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para ΔB de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos representam os dados experimentais [16].

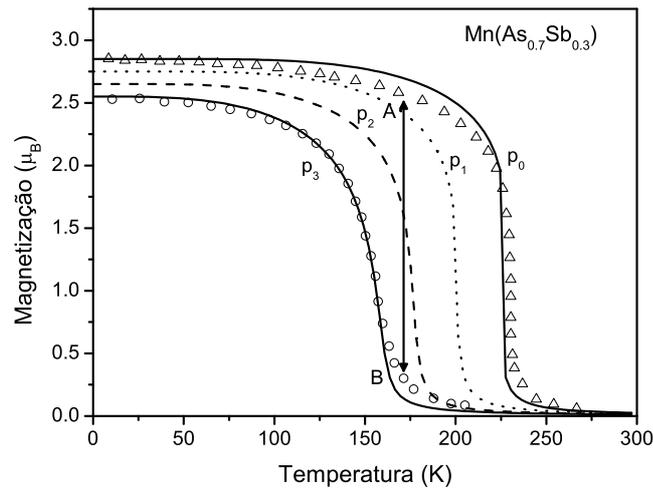


Figura 17: Magnetização em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 . As linhas representam os resultados teóricos calculados para $B = 5 T$. Os símbolos representam os dados experimentais [76].

para uma pressão ambiente (p_0) e uma pressão $p_3 = 1.2 GPa$. Os resultados obtidos estão representados pelas linhas cheias nas figuras, 23 e 24. Para uma análise sistemática calculamos, também, os potenciais barocalóricos para campos magnéticos fixos de 1 T e 5 T e uma variação de pressão de (p_3) a (p_0). Os resultados obtidos estão representados pelas linhas tracejadas e pontilhadas das figuras, 23 e 24. Podemos observar que os potenciais barocalóricos apresentam valores maiores que os potenciais magnetocalóricos em uma faixa de temperatura maior. Este fato que precisa de comprovação experimental, pode ser muito importante para o desenvolvimento da refrigeração magnética.

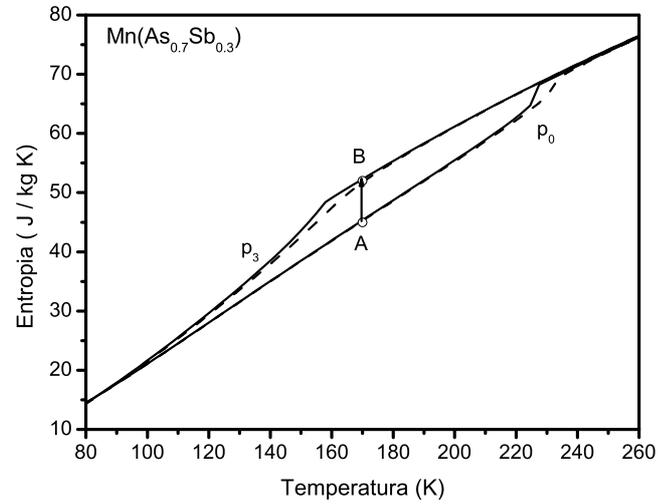


Figura 18: Entropia total em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ a pressão ambiente p_0 e pressão p_3 , para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada).

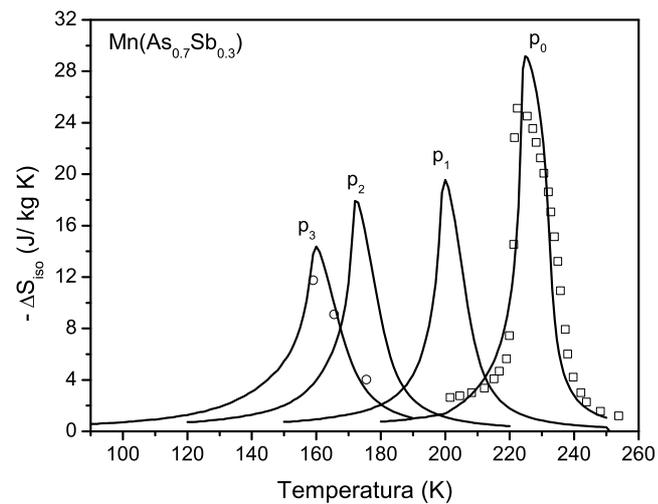


Figura 19: Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a $5 T$, a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 . As linhas sólidas representam os resultados teóricos e os símbolos os dados experimentais, inferidos da referência [76].

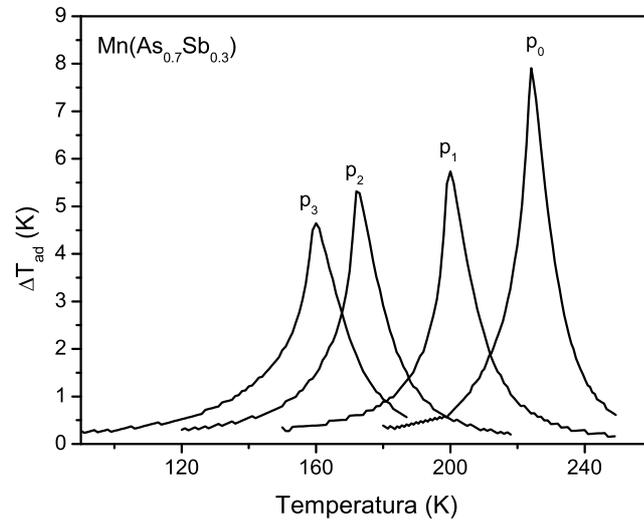


Figura 20: Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a pressão ambiente p_0 e pressões p_1 , p_2 e p_3 .

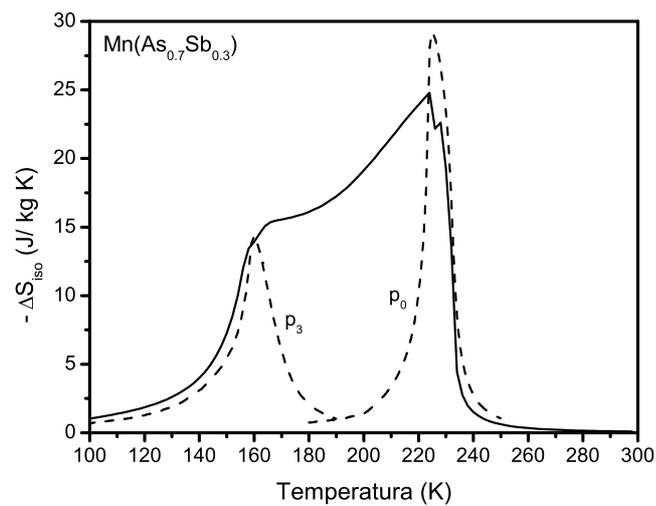


Figura 21: Variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a uma variação linear de pressão de p_0 , a 230 K, para p_3 , a 160 K.

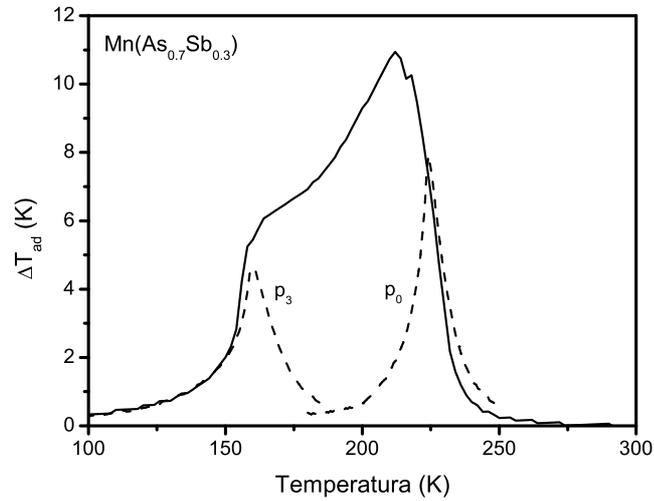


Figura 22: Variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ para ΔB de 0 a 5 T, a uma variação linear de pressão de p_0 , a 230 K, para p_3 , a 160 K.

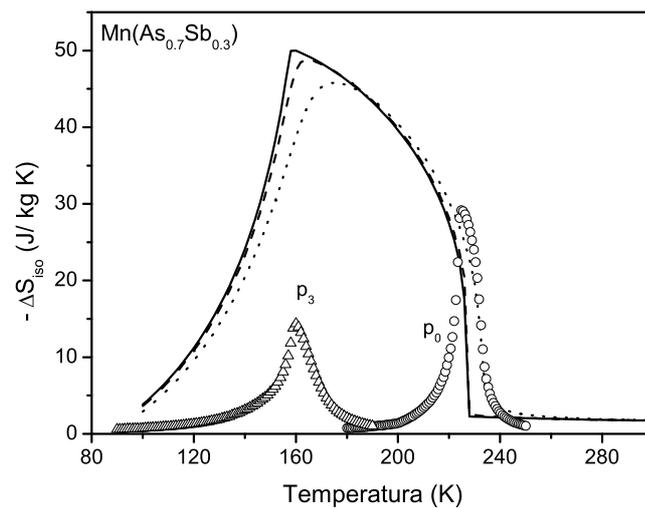


Figura 23: Potencial barocalórico (ΔS_{iso}^{bar}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ calculado para variação de pressão de 1.2 GPa a 0 e campos magnéticos de 0 (linha cheia), 1 T (linha tracejada) e 5 T (linha pontilhada). Os símbolos representam o potencial magnetocalórico (ΔS_{iso}) para ΔB de 0 a 5 T e pressões constantes p_0 e p_3 .

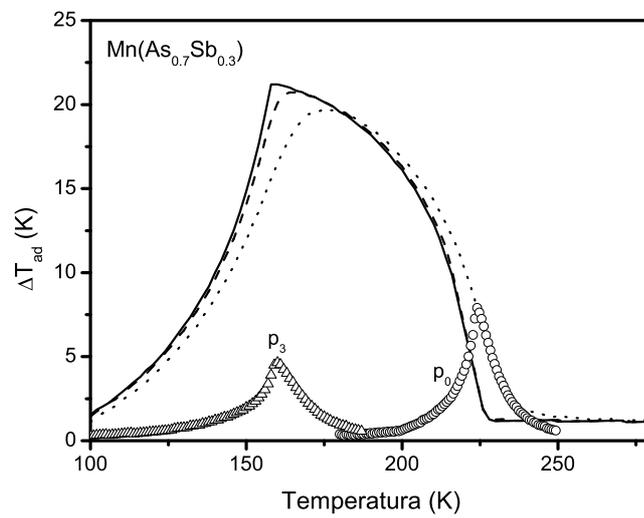


Figura 24: Potencial barocalórico (ΔT_{ad}^{bar}) em $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$ calculado para variação de pressão de 1.2 GPa a 0 e campos magnéticos de 0 (linha cheia), 1 T (linha tracejada) e 5 T (linha pontilhada). Os símbolos representam o potencial magnetocalórico (ΔT_{ad}) para ΔB de 0 a 5 T e pressões constantes p_0 e p_3 .

3 MODELO ITINERANTE A DUAS SUBREDES

3.1 Introdução

No capítulo anterior estudamos o efeito magnetocalórico nos compostos dopados, $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, através de um modelo simplificado, onde consideramos uma única subrede. Apesar da boa descrição das propriedades magnéticas e do efeito magnetocalórico, alguns aspectos importantes do problema não foram considerados. Por exemplo, a transferência eletrônica entre os sítios magnéticos e não magnéticos não foi considerada no modelo de uma única subrede. Com a finalidade de compreender melhor os mecanismos físicos envolvidos no efeito magnetocalórico destes compostos dopados, é necessário incluir na descrição teórica as duas subredes do composto.

3.2 Formulação teórica

Nesta seção, iremos descrever a formulação teórica para um problema geral de duas subredes com desordem química em uma das subredes. Vamos considerar um composto com duas subredes (A e B) com desordem na subrede A , i.e., um composto do tipo $B_p(Y_{1-x}Z_x)_q$, onde Y e Z representam dois elementos químicos quaisquer que ocupam a subrede A . O hamiltoniano inicial para descrever este problema é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_{lat}, \quad (1)$$

onde a contribuição magnética é dada por

$$\mathcal{H}_{mag} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i^B d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BB} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U^B n_{i\uparrow}^B n_{i\downarrow}^B - \sum_i g^B \mu_B m^B B + \sum_{i\sigma} \varepsilon_i^\lambda c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{\lambda\eta} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U^\lambda n_{i\uparrow}^\lambda n_{i\downarrow}^\lambda - \sum_i g^\lambda \mu_B m^\lambda B + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BA} (d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ d_{i\sigma}) \quad (2)$$

e a contribuição da rede é dada por

$$\mathcal{H}_{lat} = \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q. \quad (3)$$

O hamiltoniano (\mathcal{H}_{mag}) descreve um sistema magnético a duas subredes com desordem química na subrede A . Neste hamiltoniano, (ε_i^B) é a energia local dos elétrons na subrede B e o segundo termo descreve o tunelamento dos elétrons pelos sítios da subrede B , dado por $T_{ij\sigma}^{BB} = \sum_k \tilde{\varepsilon}_k^B e^{ik(R_i - R_j)}$, onde ($\tilde{\varepsilon}_k^B$) é a relação de dispersão eletrônica associada à subrede B , renormalizada pela pressão externa e pelo acoplamento magnetoelástico. Por simplicidade, consideramos

a seguinte normalização $\tilde{\varepsilon}_{k\sigma}^B = \alpha_p^B (1 - \gamma_{el}^B M^2) \varepsilon_{k\sigma}^B$, onde M é a magnetização, (γ_{el}^B) é o parâmetro magnetoelástico e (α_p^B) é um parâmetro para simular a pressão externa. O terceiro termo representa a interação Coulombiana local, onde (U^B) é um parâmetro do modelo. O quarto termo representa a interação de Zeeman entre os momentos eletrônicos da subrede B com o campo magnético aplicado. O quinto termo representa a energia local (ε_i^λ) (com $\lambda = Y$ ou Z) dos elétrons no sítio da subrede A que pode ser ocupado pelos átomos Y ou Z . O sexto termo representa o tunelamento dos elétrons pelos sítios da própria subrede A , com $T_{ij\sigma}^{\lambda\eta} = \sum_k \tilde{\varepsilon}_k^A e^{ik(R_i - R_j)}$, onde $(\lambda, \eta = Y$ ou $Z)$ e $\tilde{\varepsilon}_{k\sigma}^A = \alpha_p^A (1 - \gamma_{el}^A M^2) \varepsilon_{k\sigma}^A$ é a relação de dispersão eletrônica associada à subrede A . O sétimo termo representa a interação Coulombiana local, onde (U^λ) é um parâmetro do modelo. O oitavo termo representa a interação de Zeeman entre o campo magnético e os momentos eletrônicos da subrede A . O último termo representa o tunelamento entre os elétrons da subrede B para a subrede A e vice-versa. O hamiltoniano (\mathcal{H}_{lat}) descreve os fônons na rede cristalina.

3.3 Hamiltoniano magnético

Nesta seção, iremos considerar apenas o hamiltoniano magnético. Para tratar a interação de dois corpos presente no hamiltoniano magnético, utilizaremos a aproximação de campo médio, onde o termo $n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ pode ser aproximado por:

$$n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} \rangle n_{i\uparrow} = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \langle n_{i-\sigma} \rangle.$$

Portanto, na aproximação de campo médio, o hamiltoniano magnético se escreve como sendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & \sum_{i\sigma} (\varepsilon_i^B + U^B \langle n_{i-\sigma}^B \rangle - \sigma B) d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BB} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \\ & + \sum_{i\sigma} (\varepsilon_i^\lambda + U^\lambda \langle n_{i-\sigma}^\lambda \rangle - \sigma B) c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{\lambda\eta} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BA} (d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ d_{i\sigma}). \end{aligned} \quad (4)$$

Definindo-se as energias efetivas como sendo, $\varepsilon_{i\sigma}^B = \varepsilon_i^B + U^B \langle n_{i-\sigma}^B \rangle - \sigma B$ e $\varepsilon_{i\sigma}^\lambda = \varepsilon_i^\lambda + U^\lambda \langle n_{i-\sigma}^\lambda \rangle - \sigma B$, podemos escrever que:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma}^B d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BB} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma}^\lambda c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{\lambda\eta} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \\ & + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BA} (d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ d_{i\sigma}). \end{aligned} \quad (5)$$

O hamiltoniano acima (5) descreve um problema a duas subredes com desordem na subrede A . A função de Green para esse hamiltoniano é definida por uma matriz (2×2) , refletindo o

caráter de duas subredes do material, i.e.,

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} G^{BB} & G^{BA} \\ G^{AB} & G^{AA} \end{pmatrix}^{-1}. \quad (6)$$

Para tratar a desordem, vamos utilizar a aproximação do potencial coerente (CPA), na qual é introduzido na subrede A um átomo efetivo com uma “auto-energia” (Σ^A). O hamiltoniano para este problema efetivo sem desordem, é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag}^{(0)} = & \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma}^B d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BB} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \Sigma_{\sigma}^A c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{AA} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \\ & + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{BA} \left(d_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ d_{i\sigma} \right), \end{aligned} \quad (7)$$

note que este hamiltoniano descreve um sistema puro com uma auto-energia na subrede A . A função de Green associada ao hamiltoniano efetivo, equação (7), pode ser escrita na forma:

$$g = \begin{pmatrix} g^{BB} & g^{BA} \\ g^{AB} & g^{AA} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A & -\Gamma_k \\ -\Gamma_k & z - \varepsilon_{0\sigma}^B - \varepsilon_k^B \end{pmatrix}^{-1}. \quad (8)$$

Tomando-se a inversa da matriz acima, podemos escrever:

$$g_{lj\sigma}^{AA}(z) = \sum_k \frac{z - \varepsilon_{0\sigma}^B - \varepsilon_k^B}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{lj}}, \quad (9)$$

$$g_{mn\sigma}^{BB}(z) = \sum_k \frac{z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{mn}} \quad (10)$$

e

$$g_{lm\sigma}^{AB}(z) = \sum_k \frac{\Gamma_k}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{lm}}, \quad (11)$$

onde ($g_{lj\sigma}^{AA}$) representa o propagador entre os sítios i e j da subrede A , ($g_{mn\sigma}^{BB}$) representa o propagador entre os sítios m e n da subrede B e ($g_{lm\sigma}^{AB}$) representa o propagador entre os sítios l e m das subredes A e B . Para o cálculo destas funções de Green vamos adotar a aproximação de bandas homotéticas, i.e.,

$$\varepsilon_k^A = \alpha^A \varepsilon_k \quad (12)$$

$$\varepsilon_k^B = \alpha^B \varepsilon_k^A = \alpha^B (\alpha^A \varepsilon_k) = \tilde{\alpha} \varepsilon_k \quad (13)$$

$$\Gamma_k = \tilde{\gamma} \quad (14)$$

Nesta aproximação (α^A) representa a normalização da relação de dispersão (ε_k^A) em relação a pressão externa. Por outro lado, (α^B) representa a normalização da relação de dis-

persão (ε_k^B) em relação a pressão externa e ao acoplamento magnetoelástico. O parâmetro ($\tilde{\gamma}$) representa o acoplamento entre as duas subredes. Com estas aproximações, as funções de Green, (g^{AA}), (g^{BB}) e (g^{AB}), são dadas por: (vide apêndice A)

$$g_{ii}^{AA}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha} E_-^\sigma) F(E_-^\sigma) - (z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha} E_+^\sigma) F(E_+^\sigma) \right], \quad (15)$$

$$g_{mm}^{BB}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A E_-^\sigma) F(E_-^\sigma) - (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A E_+^\sigma) F(E_+^\sigma) \right] \quad (16)$$

e

$$g_{im}^{AB} = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left\{ E_-^\sigma [E_-^\sigma F(E_-^\sigma) - 1] - E_+^\sigma [E_+^\sigma F(E_+^\sigma) - 1] \right\}, \quad (17)$$

onde

$$E_\pm^\sigma = \frac{1}{2\alpha^A \tilde{\alpha}} \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right] \pm \left\{ \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) - \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right]^2 + 4\tilde{\gamma}^2 \alpha^A \tilde{\alpha} \right\} \quad (18)$$

e

$$F(E_\pm^\sigma) = \int \frac{\rho(\varepsilon)}{E_\pm^\sigma - \varepsilon} d\varepsilon. \quad (19)$$

3.4 Aproximação do Potencial Coerente

Para determinar a auto-energia (Σ_σ^A), vamos introduzir em um determinado sítio (sítio 0) da subrede A um átomo com energia ($\varepsilon_\sigma^\lambda$) (com $\lambda = Y$ ou Z). Desta forma, cria-se na subrede A, um problema de Koster-Slater de uma única impureza inserida num meio efetivo. O hamiltoniano para este problema de uma única impureza, é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag} = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l\sigma}^B d_{l\sigma}^+ d_{l\sigma} + \sum_{lm\sigma} T_{lm\sigma}^{BB} d_{l\sigma}^+ d_{m\sigma} + \sum_{il\sigma} T_{il\sigma}^{AB} (d_{i\sigma}^+ c_{l\sigma} + d_{l\sigma} c_{i\sigma}^+) + \sum_{i \neq 0, \sigma} \Sigma_\sigma^A c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} \\ & + \sum_{i \neq j \neq 0, \sigma} T_{ij\sigma}^{AA} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \varepsilon_\sigma^\lambda c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} + \sum_{i \neq 0, \sigma} T_{0i}^{\lambda A} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}). \end{aligned} \quad (20)$$

Para recuperar a invariância por translação, introduziremos a auto-energia $\pm \Sigma_\sigma^A c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma}$ e o termo de tunelamento $\pm T_{0i}^{\lambda A} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma})$ no sítio (0), de forma que teremos para o

hamiltoniano anterior a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{mag} = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l\sigma}^B d_{l\sigma}^+ d_{l\sigma} + \sum_{lm\sigma} T_{lm\sigma}^{BB} d_{l\sigma}^+ d_{m\sigma} + \sum_{il\sigma} T_{il\sigma}^{AB} (d_{i\sigma}^+ c_{l\sigma} + d_{l\sigma} c_{i\sigma}^+) \\
& + \sum_{i \neq 0, \sigma} \Sigma_{\sigma}^A c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{i \neq j \neq 0, \sigma} T_{ij\sigma}^{AA} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \varepsilon_{0\sigma}^{\lambda} c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \\
& + \sum_{i \neq 0, \sigma} T_{0i}^{\lambda A} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}) \pm \Sigma_{\sigma}^A c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \pm T_{0i}^{\lambda A} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}), \quad (21)
\end{aligned}$$

incluindo-se o sítio ($i = 0$) no quarto e quinto somatórios, teremos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{mag} = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l\sigma}^B d_{l\sigma}^+ d_{l\sigma} + \sum_{lm\sigma} T_{lm\sigma}^{BB} d_{l\sigma}^+ d_{m\sigma} + \sum_{il\sigma} T_{il\sigma}^{AB} (d_{i\sigma}^+ c_{l\sigma} + d_{l\sigma} c_{i\sigma}^+) \\
& + \sum_{i\sigma} \Sigma_{\sigma}^A c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{AA} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \left(\varepsilon_{0\sigma}^{\lambda} - \Sigma_{\sigma}^A \right) c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \\
& + \sum_{i \neq 0, \sigma} \left(T_{0i}^{\lambda A} - T_{0i}^{AA} \right) (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}). \quad (22)
\end{aligned}$$

Por simplicidade, vamos considerar que a energia de tunelamento envolvendo o sítio da impureza é proporcional à energia de tunelamento envolvendo os sítios da matriz ocupada pelos átomos com auto-energia (Σ_{σ}^A) [77]-[80]. Esta consideração é representada pela parametrização $\left(T_{0i}^{\lambda A} - T_{0i}^{AA} \right) = \tau T_{0i}^{AA}$, onde τ é um parâmetro do modelo. Note que para ($\tau = 0$) tem-se que ($T_{0i}^{\lambda A} = T_{0i}^{AA}$), de modo que não existe desordem fora da diagonal. Desta forma, o hamiltoniano anterior é escrito na forma:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{mag} = & \sum_{l\sigma} \varepsilon_{l\sigma}^B d_{l\sigma}^+ d_{l\sigma} + \sum_{lm\sigma} T_{lm\sigma}^{BB} d_{l\sigma}^+ d_{m\sigma} + \sum_{il\sigma} T_{il\sigma}^{AB} (d_{i\sigma}^+ c_{l\sigma} + d_{l\sigma} c_{i\sigma}^+) \\
& + \sum_{i\sigma} \Sigma_{\sigma}^A c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij\sigma}^{AA} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \left(\varepsilon_{0\sigma}^{\lambda} - \Sigma_{\sigma}^A \right) c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} \\
& + \sum_{i \neq 0, \sigma} \tau T_{0i}^{AA} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}). \quad (23)
\end{aligned}$$

Podemos escrever esse hamiltoniano de uma forma mais simplificada, como sendo:

$$\mathcal{H}_{mag} = \mathcal{H}_{mag}^{(0)} + V_{0i}^{\lambda}, \quad (24)$$

onde ($\mathcal{H}_{mag}^{(0)}$) representa o hamiltoniano do sistema puro com um meio efetivo na subrede A e com invariância de translação e (V_{0i}^{λ}) representa um potencial perturbador não local atuando na subrede A, sendo dado por:

$$V_{0i}^{\lambda} = \left(\varepsilon_{0\sigma}^{\lambda} - \Sigma_{\sigma}^A \right) c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} + \sum_{i \neq 0, \sigma} \tau T_{0i}^{AA} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}). \quad (25)$$

A função de Green para este hamiltoniano satisfaz a equação matricial de Dyson $\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{V} \hat{G}$,

i.e.,:

$$\begin{pmatrix} G_{ij\sigma}^{AA} & G_{il\sigma}^{AB} \\ G_{li\sigma}^{BA} & G_{lm\sigma}^{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{ij\sigma}^{AA} & g_{il\sigma}^{AB} \\ g_{li\sigma}^{BA} & g_{lm\sigma}^{BB} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} g_{ij\sigma}^{AA} & g_{il\sigma}^{AB} \\ g_{li\sigma}^{BA} & g_{lm\sigma}^{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{0i}^\lambda & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{ij\sigma}^{AA} & G_{il\sigma}^{AB} \\ G_{li\sigma}^{BA} & G_{lm\sigma}^{BB} \end{pmatrix}, \quad (26)$$

onde (g^{AA}) , (g^{BB}) e (g^{AB}) são as funções de Green para o sistema sem impureza, escritas em termos do meio efetivo, conforme mostram as equações, (15), (16) e (17). Efetuando o produto matricial, teremos:

$$G_{ij\sigma}^{AA} = g_{ij\sigma}^{AA} + g_{i0\sigma}^{AA} V_{0i}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA} \quad (27)$$

$$G_{il\sigma}^{AB} = g_{il\sigma}^{AB} + g_{i0\sigma}^{AA} V_{0i}^\lambda G_{0l\sigma}^{AB} \quad (28)$$

$$G_{li\sigma}^{BA} = g_{li\sigma}^{BA} + g_{l0\sigma}^{BA} V_{0i}^\lambda G_{0i\sigma}^{AA} \quad (29)$$

$$G_{lm\sigma}^{BB} = g_{lm\sigma}^{BB} + g_{l0\sigma}^{BA} V_{0i}^\lambda G_{0m\sigma}^{AB}. \quad (30)$$

Fazendo $(i = 0)$ e $(l = m)$ em (28) e substituindo em (30), obtém-se que:

$$G_{lm\sigma}^{BB} = g_{lm\sigma}^{BB} + g_{l0\sigma}^{BA} V_0^\lambda \left(g_{0m\sigma}^{AB} + g_{00\sigma}^{AA} V_0^\lambda G_{0m\sigma}^{AB} \right), \quad (31)$$

efetuando-se o produto acima, iremos obter:

$$G_{lm\sigma}^{BB} = g_{lm\sigma}^{BB} + g_{l0\sigma}^{BA} V_0^\lambda g_{0m\sigma}^{AB} + g_{l0\sigma}^{BA} V_0^\lambda g_{00\sigma}^{AA} V_0^\lambda G_{0m\sigma}^{AB}. \quad (32)$$

Fazendo $(i = j = 0)$ e desprezando-se o termo $(V_0^\lambda)^2$, teremos:

$$G_{00\sigma}^{BB} = g_{00\sigma}^{BB} + g_{00\sigma}^{BA} V_0^\lambda g_{00\sigma}^{AB}. \quad (33)$$

Por simplicidade, iremos desprezar o termo $g_{00\sigma}^{BA} V_0^\lambda g_{00\sigma}^{AB}$. Com isso, tem-se que $G_{00\sigma}^{BB} = g_{00\sigma}^{BB}$. Vamos calcular, agora, o propagador $(G_{ij\sigma}^{AA})$. De uma forma geral, esse propagador pode ser escrito por:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \sum_n g_{il\sigma}^{AA}(z) V_{ln\sigma}^\lambda G_{nj\sigma}^{AA}(z). \quad (34)$$

Substituindo a expressão do potencial perturbador, dado na eq. (25), na equação acima, pode-se escrever explicitamente que:

$$G_{ij\sigma}^{AA} = g_{ij\sigma}^{AA} + \sum_n g_{il\sigma}^{AA} \left[\left(\varepsilon_{l\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A \right) c_{l\sigma}^+ c_{l\sigma} + \sum_{n \neq 0, \sigma} \tau T_{ln}^{AA} (c_{l\sigma}^+ c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^+ c_{l\sigma}) \right] G_{nj\sigma}^{AA} \quad (35)$$

Após uma pequena álgebra (vide apêndice B) tem-se que $G_{ij\sigma}^{AA}(z)$, será dado por:

$$\begin{aligned}
G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{V_{ef}^\lambda}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z)V_{ef}^\lambda} \right] g_{0j\sigma}^{AA}(z) \\
&+ \left[\frac{-(\alpha-1)}{\alpha} g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{V_{ef} g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}(z)V_{ef}^\lambda} \right] - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha-1}{\alpha} \delta_{0j} \\
&- (\alpha-1) \delta_{i0} \left[\frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha-1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^\lambda} \right], \tag{36}
\end{aligned}$$

onde $(\alpha = \tau + 1)$ e $V_{ef}^\lambda = V_{0\sigma}^\lambda + (\alpha^2 - 1)(z - \Sigma_\sigma^A)$ é um potencial efetivo. Note que se $(\alpha = 1)$ tem-se que $(\tau = 0)$, de modo que não existe desordem fora da diagonal. Para um sítio qualquer diferente da origem, i.e., $(i \neq j \neq 0)$ tem-se que $(\delta_{0j} = \delta_{i0} = 0)$, de modo que o propagador $G_{ij\sigma}^{AA}(z)$ se reduz a:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{V_{ef}^\lambda}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^\lambda} \right] g_{0j\sigma}^{AA}(z). \tag{37}$$

Tomando-se a média na equação acima, tem-se que:

$$\langle G_{ij\sigma}^{AA}(z) \rangle = \langle g_{ij\sigma}^{AA}(z) \rangle + \left\langle g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{V_{ef}^\lambda}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^\lambda} \right] g_{0j\sigma}^{AA}(z) \right\rangle \tag{38}$$

impondo a condição $\langle G_{ij\sigma}^{AA}(z) \rangle = \langle g_{ij\sigma}^{AA}(z) \rangle$, obtém-se a seguinte equação CPA:

$$\left\langle \left[\frac{V_{ef}^\lambda}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^\lambda} \right] \right\rangle = 0 \tag{39}$$

Escrevendo esta média explicitamente em termos da concentração de impurezas, tem-se que:

$$\boxed{
\begin{aligned}
(1-x) &\left[\frac{V_{ef}^Y [(\epsilon_{0\sigma}^Y - \Sigma_\sigma^A(z)) + (\alpha^2 - 1)(z - \Sigma_\sigma^A(z))]}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) [(\epsilon_{0\sigma}^A - \Sigma_\sigma^A(z)) + (\alpha^2 - 1)(z - \Sigma_\sigma^A(z))]} \right] \\
+x &\left[\frac{V_{ef}^Z}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) [(\epsilon_{0\sigma}^Z - \Sigma_\sigma^A(z)) + (\alpha^2 - 1)(z - \Sigma_\sigma^A(z))]} \right] = 0.
\end{aligned}
} \tag{40}$$

Esta é a equação (CPA) que determina a auto-energia $\Sigma_\sigma^A(z)$. Note que se $(\alpha = 1)$ não existe desordem fora da diagonal, de modo que a equação (CPA) se reduz à equação usual. O propagador local no sítio da impureza ($G_{00\sigma}^{\lambda\lambda}$) é obtido fazendo-se $(i = j = 0)$ na equação (36). Neste caso, teremos: (vide apêndice B)

$$G_{00\sigma}^{\lambda\lambda}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^\lambda}, \tag{41}$$

como a subrede A pode ser ocupada pelos átomos Y ou Z , pode-se escrever explicitamente que

$$G_{00\sigma}^{YY}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^Y} \quad (42)$$

$$G_{00\sigma}^{ZZ}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^Z}. \quad (43)$$

A densidade de estados na subrede B é determinada por:

$$\rho_{\sigma}^B(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g_{00\sigma}^{BB} \quad (44)$$

e a densidade de estados total na subrede A é determinada por:

$$\rho_{\sigma}^A(\varepsilon) = (1-x)\rho_{\sigma}^Y(\varepsilon) + x\rho_{\sigma}^Z(\varepsilon), \quad (45)$$

onde $\rho_{\sigma}^{\lambda}(\varepsilon)$ (com $\lambda = Y$ ou Z) é determinado por:

$$\rho_{\sigma}^{\lambda}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{00\sigma}^{\lambda\lambda}. \quad (46)$$

O número de ocupação na subrede B é dado por:

$$n_{\sigma}^B = \int f(\varepsilon)\rho_{\sigma}^B d\varepsilon = -\frac{1}{\pi} \int f(\varepsilon) \text{Im } g_{00\sigma}^{BB} d\varepsilon \quad (47)$$

e o número de ocupação na subrede A é dado por:

$$n_{\sigma}^A = \int f(\varepsilon)\rho_{\sigma}^A d\varepsilon \quad (48)$$

A magnetização na subrede B , por íon, é calculada por:

$$M^B = (n_{\uparrow}^B - n_{\downarrow}^B) \quad (49)$$

e a magnetização na subrede A é calculada por $M^A = (1-x)M^Y + xM^Z$, onde M^{λ} (com $\lambda = Y$ ou Z) é dado por:

$$M^{\lambda} = (n_{\uparrow}^{\lambda} - n_{\downarrow}^{\lambda}). \quad (50)$$

Portanto, a magnetização total por íon do composto desordenado $B_p(Y_{1-x}Z_x)_q$, será dado por:

$$M = M^B + (1-x)M^Y + xM^Z. \quad (51)$$

3.5 Energia livre, entropia magnética e magnetização

Vamos calcular, agora, a energia livre associada ao hamiltoniano magnético. Como já foi mencionado no capítulo anterior, cada íon pode ser considerado como um pequeno sistema em contato com um grande reservatório com o qual troca energia e partículas (conjunto Gran-canônico). A função de partição para um conjunto Gran-canônico, formado por duas subredes

e descrito pelo hamiltoniano (7), pode ser escrita como:

$$Z_{mag}(T, B, P) = \prod_{k\sigma} \left[\sum_{n_{k\sigma}} e^{-\beta(\epsilon_{k\sigma}^B - \mu)n_{k\sigma}^B} \right] \cdot \left[\sum_{n_{k\sigma}} e^{-\beta(\Sigma_{k\sigma}^A - \mu)n_{k\sigma}^A} \right]. \quad (52)$$

A energia livre, que é calculada por $F_{mag} = -1/\beta \ln Z_{mag}$, será dada por:

$$F_{mag}(T, B, P) = -k_B T \ln \prod_{k\sigma} \left\{ \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{k\sigma}^B - \mu)} \right] \cdot \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{k\sigma}^A - \mu)} \right] \right\}. \quad (53)$$

Usando a propriedade $\ln(A.B) = \ln A + \ln B$, podemos reescrever a equação acima, como sendo:

$$F_{mag}(T, B, P) = -k_B T \sum_{k\sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{k\sigma}^B - \mu)} \right] - k_B T \sum_{k\sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{k\sigma}^A - \mu)} \right]. \quad (54)$$

Transformando a soma sobre os estados, (k), numa integral em energia, (ϵ), teremos que:

$$\begin{aligned} F_{mag}(T, B, P) &= -k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^B(\epsilon) d\epsilon \\ &\quad - k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^A(\epsilon) d\epsilon, \end{aligned} \quad (55)$$

onde (ρ_{σ}^B) e (ρ_{σ}^A) são as densidades de estados por direção de spin nas subredes B e A , respectivamente. Vale mencionar que (ρ_{σ}^A) é uma densidade de estados efetiva da subrede A , dada pela equação (45). A entropia magnética pode ser calculada por:

$$S_{mag}(T, B, P) = - \left[\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial T} \right]_B = k_B \beta^2 \frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial \beta}, \quad (56)$$

onde a derivada da energia livre na equação anterior, é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^B(\epsilon) d\epsilon \right\} \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-(\epsilon_{\sigma}^B - \mu) e^{-\beta(\epsilon_{\sigma}^B - \mu)} \rho_{\sigma}^B(\epsilon)}{\left[1 + e^{-\beta(\epsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right]} d\epsilon \right\} \\ &\quad + \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^A(\epsilon) d\epsilon \right\} \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-(\Sigma_{\sigma}^A - \mu) e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \rho_{\sigma}^A(\epsilon)}{\left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right]} d\epsilon \right\}. \end{aligned} \quad (57)$$

Multiplicando e dividindo o segundo e o quarto termos por $e^{\beta(\epsilon_{\sigma}^B - \mu)}$ e $e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}$, respectivamente, teremos que:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \right\} + \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon)}{[1 + e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}]} d\varepsilon \right\} \\
&+ \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \right\} \\
&+ \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon)}{[1 + e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}]} d\varepsilon \right\}. \tag{58}
\end{aligned}$$

A segunda e a quarta integral podem ser expressas em termos da função de distribuição de Fermi-Dirac $f(\varepsilon) = 1/[1 + e^{\beta(\varepsilon_{\sigma} - \mu)}]$, de forma que:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{mag}}{\partial \beta} &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \right\} + \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} \\
&+ \frac{1}{\beta^2} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \right\} \\
&+ \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right\}, \tag{59}
\end{aligned}$$

substituindo a equação anterior na equação (56), tem-se que:

$$\begin{aligned}
S_{mag}(T, B, P) &= k_B \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{T} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\
&+ k_B \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \\
&+ \frac{1}{T} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{60}
\end{aligned}$$

Portanto, a entropia magnética por mol da substância é expressa por:

$$\boxed{
\begin{aligned}
S_{mag}(T, B, P) &= p\mathfrak{R} \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right] \\
&+ q\mathfrak{R} \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right], \tag{61}
\end{aligned}
}$$

onde $\mathfrak{R} = N_A k_B$ é a constante dos gases e (p) e (q) representam o número de íons magnéticos nas subredes B e A , respectivamente. A magnetização é calculada por:

$$M(T, B, P) = - \left[\frac{\partial F_{mag}(T, B, P)}{\partial B} \right]_T, \quad (62)$$

Usando a energia livre, dada na eq.(55), teremos que:

$$M(T, B, P) = \frac{\partial}{\partial B} \left[k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \right]_T + \frac{\partial}{\partial B} \left[k_B T \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \right]_T, \quad (63)$$

efetuando-se as derivadas, teremos:

$$M(T, B, P) = k_B T \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\beta \frac{\partial(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}{\partial B} e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}} \right] + \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\beta \frac{\partial(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}{\partial B} e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}} \right] \quad (64)$$

multiplicando e dividindo o primeiro termo por $e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}$ e o segundo por $e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}$ teremos que:

$$M(T, B, P) = - \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\partial(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}{\partial B} \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} + 1} + \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\partial(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}{\partial B} \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} + 1} \right]. \quad (65)$$

Usando-se as energias efetivas, $\varepsilon_{i\sigma}^B = \varepsilon_i^B + U^B \langle n_{i-\sigma}^B \rangle - \sigma B$ e $\Sigma_{\sigma}^A = \Sigma^A - \sigma B$, obteremos os seguintes resultados para as derivadas: $\partial(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)/\partial B = -\sigma$ e $\partial(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)/\partial B = -\sigma$. Logo, podemos escrever que:

$$M(T, B, P) = \left[\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right] \quad (66)$$

e, portanto,

$$M = [n_{\uparrow}^B - n_{\downarrow}^B] + [n_{\uparrow}^A - n_{\downarrow}^A]. \quad (67)$$

3.6 Energia interna e calor específico magnético

A energia magnética interna pode ser calculada usando-se a relação termodinâmica $U = F + TS$. Portanto, usando a energia livre e a entropia calculadas anteriormente nas equações, (55) e (61), podemos escrever que:

$$\begin{aligned}
U_{mag}(T, B, P) = & -\frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \\
& -\frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \\
& +\frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon \\
& +\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \\
& +\frac{1}{\beta} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon \\
& +\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{68}
\end{aligned}$$

Cancelando os termos semelhantes, teremos que:

$$U_{mag}(T, B, P) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{69}$$

O calor específico magnético a campo constante pode ser calculado por $C = \left[\frac{\partial U_{mag}}{\partial T} \right]_B$. Logo, usando-se a energia magnética, dada anteriormente na equação (69) e resolvendo-se a derivada, teremos para o calor específico:

$$\begin{aligned}
C_{mag}(T, B, P) = & \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) \frac{\frac{(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}{k_B T^2} \cdot e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}}{\left[1 + e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right]^2} d\varepsilon \\
& +\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) \frac{\frac{(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}{k_B T^2} \cdot e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}}{\left[1 + e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right]^2} d\varepsilon. \tag{70}
\end{aligned}$$

Multiplicando e dividindo o primeiro termo por $e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}$ e o segundo termo por $e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}$ teremos que:

$$\begin{aligned}
C_{mag}(T, B, P) = & \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)^2 \rho_{\sigma}^B(\varepsilon)}{k_B T^2 \left\{ e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \cdot \left[1 + e^{\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)} \right]^2 \right\}} d\varepsilon \\
& +\sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)^2 \rho_{\sigma}^A(\varepsilon)}{k_B T^2 \left\{ e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \cdot \left[1 + e^{\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)} \right]^2 \right\}} d\varepsilon. \tag{71}
\end{aligned}$$

Definindo-se as funções $f_B(\varepsilon) = 1/[1 + e^{\beta(\varepsilon_B^B - \mu)}]$ e $f_A(\varepsilon) = 1/[1 + e^{\beta(\Sigma_\sigma^A - \mu)}]$ podemos, finalmente, obter o calor específico magnético, dado da seguinte forma:

$$C_{mag}(T, B, P) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)^2 \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f_B(\varepsilon)}{[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}]} d\varepsilon + \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)^2 \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f_A(\varepsilon)}{[1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}]} d\varepsilon. \quad (72)$$

3.7 Entropia total e o efeito magnetocalórico

A entropia total é dada pela soma das contribuições da entropia eletrônica, da entropia da rede cristalina e da entropia magnética, ou seja, $S = S_{el} + S_{mag} + S_{lat}$, onde $S_{el} = \gamma T$ é a entropia associada aos elétrons (sp) e (γ) é o coeficiente de Sommerfeld, S_{mag} é a entropia magnética dos elétrons (d) e S_{lat} é a entropia da rede cristalina na aproximação de Debye. Usando as equações, (61) e (35), tem-se:

$$S(T, B, P) = p \Re \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma}^B - \mu)}] \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{\sigma}^B - \mu) \rho_{\sigma}^B(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right] + q \Re \sum_{\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\Sigma_{\sigma}^A - \mu)}] \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} (\Sigma_{\sigma}^A - \mu) \rho_{\sigma}^A(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right] + N_i \left[-3 \Re \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) + 12 \Re \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right], \quad (73)$$

onde $\Theta_D = \hbar \tilde{\omega}_D / k_B$ é a temperatura de Debye renormalizada e $N_i = (p + q)$. Os potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}) , são calculados pelas equações, (2) e (3), respectivamente.

3.8 Aplicação para $Mn(As_{1-x}Sb_x)$

Nesta seção, vamos aplicar o modelo desenvolvido neste capítulo para calcular o efeito magnetocalórico no composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Neste caso, na fórmula química $B(Y_{1-x}Z_x)$ tem-se $B = Mn$, $Y = As$ e $Z = Sb$. Para esta finalidade utilizamos os seguintes parâmetros: $U^{As} = U^{Sb} = 0.0$, $U^{Mn} = 0.38$ em unidades de largura de banda, $n^{As} = n^{Sb} = 0.6$, $\alpha^{As} = \alpha^{Sb} = 1.0$ e $\alpha^{Mn} = 0.9$. O parâmetro de acoplamento entre as subredes foi tomado como sendo: $\tilde{\gamma} = 0.01$, $\tilde{\gamma} = 0.03$ e $\tilde{\gamma} = 0.05$, para $x = 0.0$, $x = 0.1$ e $x = 0.3$, respectivamente. As energias utilizadas foram, $\varepsilon^{As} = 0.0$, $\varepsilon^{Sb} = 0.3$ e $\varepsilon^{Mn} = -0.28$. A temperatura de Debye utilizada foi de $400 K$ e o parâmetro de acoplamento magnetoelástico foi adotado como sendo $\gamma_{el}^{Mn} = 0.91$, $\gamma_{el}^{Mn} = 0.85$ e $\gamma_{el}^{Mn} = 0.75$, para $x = 0.0$, $x = 0.1$ e $x = 0.3$, respectivamente. Na tabela, 3 mostramos os principais parâmetros utilizados no modelo.

| x | α^{As} | α^{Sb} | α^{Mn} | $\tilde{\gamma}$ | n^{Sb} | n^{As} | n^{Mn} | U^{Mn} | γ_{el}^{Mn} |
|-----|---------------|---------------|---------------|------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------|
| 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 0.01 | 0.6 | 0.6 | 1.37 | 0.38 | 0.91 |
| 0.1 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 0.03 | 0.6 | 0.6 | 1.37 | 0.38 | 0.85 |
| 0.3 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 0.05 | 0.6 | 0.6 | 1.37 | 0.38 | 0.75 |

Tabela 3: Parâmetros utilizados no modelo de duas subredes.

Na figura 25, mostramos a magnetização em função da temperatura para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha tracejada). Note que existe um bom acordo entre os resultados teóricos e os dados experimentais. Na figura 26, mostramos a entropia magnética para $B = 0$ (linha cheia) e $B = 5 T$ (linha pontilhada). Nas figuras, 27 e 28, mostramos a variação isotérmica da entropia (ΔS_{iso}) e a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), respectivamente, para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. Note que os cálculos teóricos reproduzem bem os dados experimentais [16], [18].

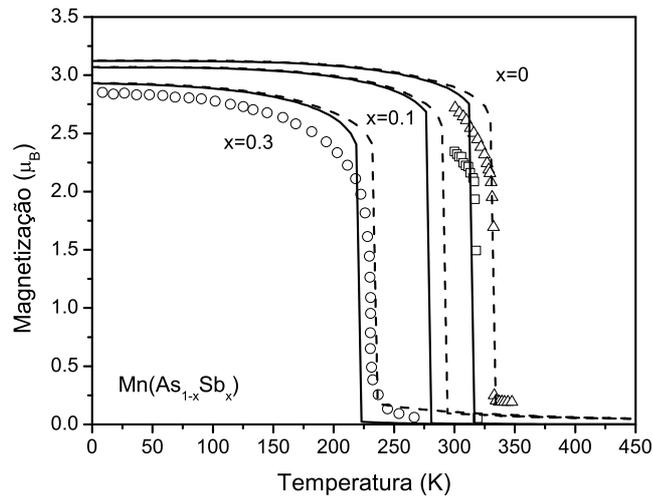


Figura 25: Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$ (linha cheia) e para $B = 5 T$ (linha tracejada). Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76].

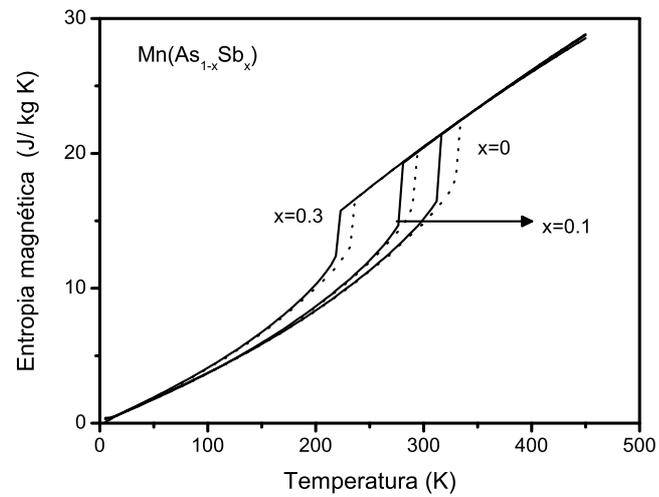


Figura 26: Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$ (linha cheia) e para $B = 5$ T (linha pontilhada).

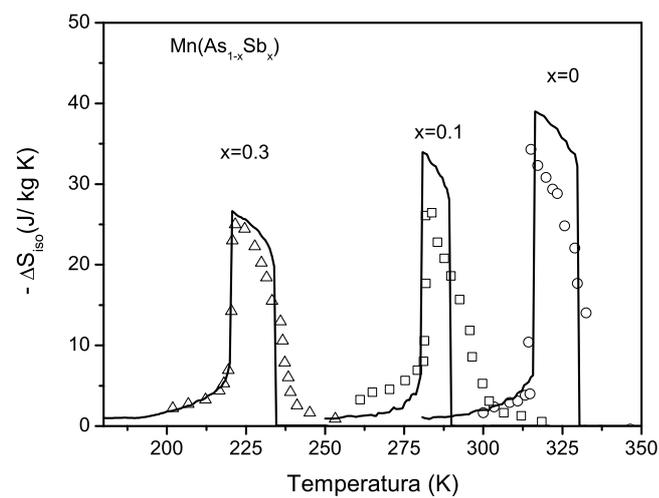


Figura 27: Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T (linhas sólidas). Os símbolos representam os dados experimentais [18].

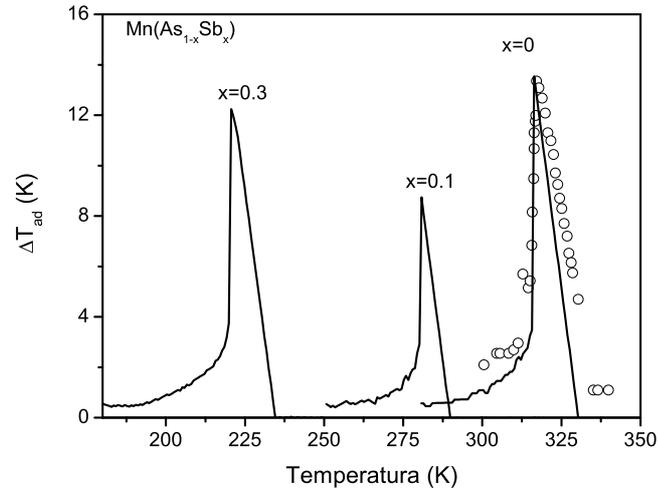


Figura 28: Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T (linhas sólidas). Os símbolos representam os dados experimentais [16].

3.9 Comparação entre os modelos itinerantes de uma e duas subredes

Nesta seção, comparamos os resultados obtidos para o composto dopado $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ utilizando o modelo itinerante de uma rede (descrito no capítulo anterior) e o modelo de duas subredes (descrito neste capítulo). Na figura 29, mostramos a magnetização em função da temperatura na ausência de campo magnético, calculada com o modelo de uma única rede (linhas tracejadas) e com o modelo de duas subredes (linhas cheias). Desta figura, pode-se notar que os resultados de ambos os modelos são equivalentes e reproduzem bem os dados experimentais [16], [76]. Os pequenos desvios entre os dois cálculos podem ser associados à escolha dos parâmetros. Na figura 30, mostramos a entropia magnética em função da temperatura na ausência de campo magnético. Desta figura, pode-se notar que as curvas são equivalentes embora existam diferenças visuais entre elas. Nas figuras, 31 e 32, mostramos os potenciais magnetocalóricos calculados com os dois modelos itinerantes. Destas figuras, pode-se notar que os resultados teóricos são equivalentes e reproduzem razoavelmente bem os dados experimentais [16], [18].

Da análise apresentada nesta seção podemos concluir que: O modelo de uma rede apresentado no capítulo anterior contém realmente a física envolvida no efeito magnetocalórico do composto dopado $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Ele tem a vantagem de usar pouco tempo computacional. Em um computador Pentium 4 o programa computacional para o modelo a uma rede leva 1 min e 50 s para uma execução completa para $B = 0$ e $B \neq 0$ considerando um intervalo de temperatura de 0 a 500 K dividido em 100 pontos. Uma outra vantagem deste programa computacional é a maior facilidade para ajustar os parâmetros do modelo. A desvantagem do modelo a uma única rede é que ele não incorpora explicitamente a transferência eletrônica entre os sítios do (Mn) e do (As) ou (Sb). Por outro lado, o modelo a duas subredes trata de uma forma mais elaborada

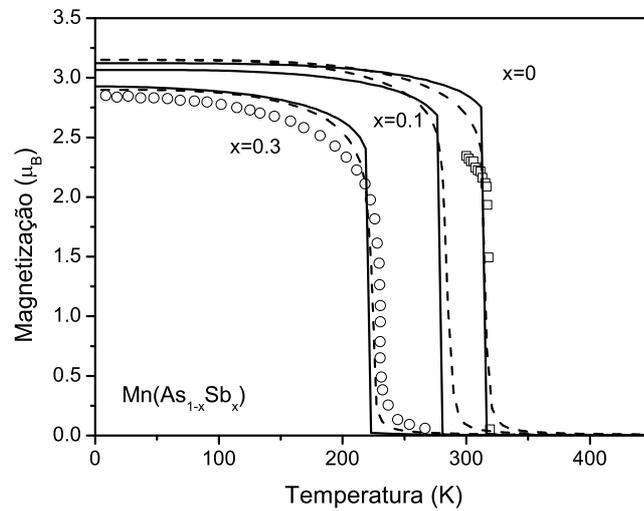


Figura 29: Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76].

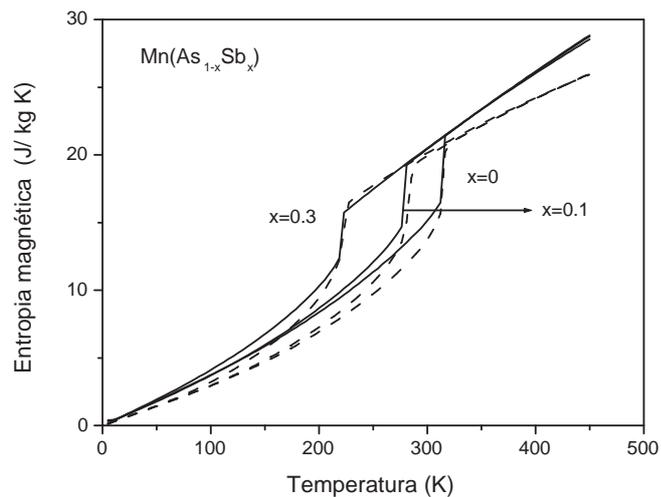


Figura 30: Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e as tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente.

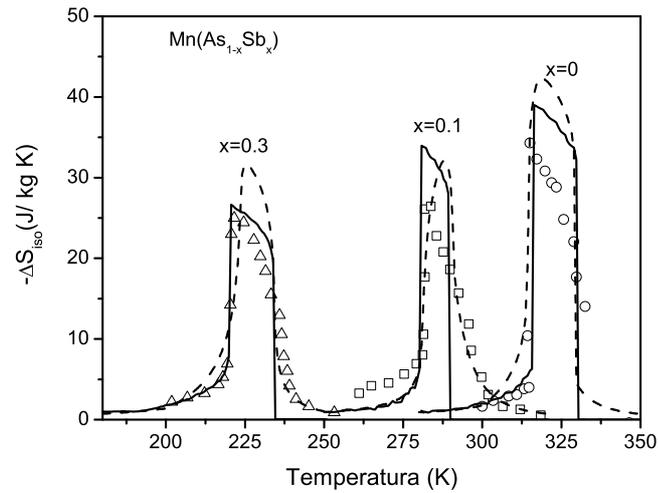


Figura 31: Variação isotérmica da entropia em $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [18].

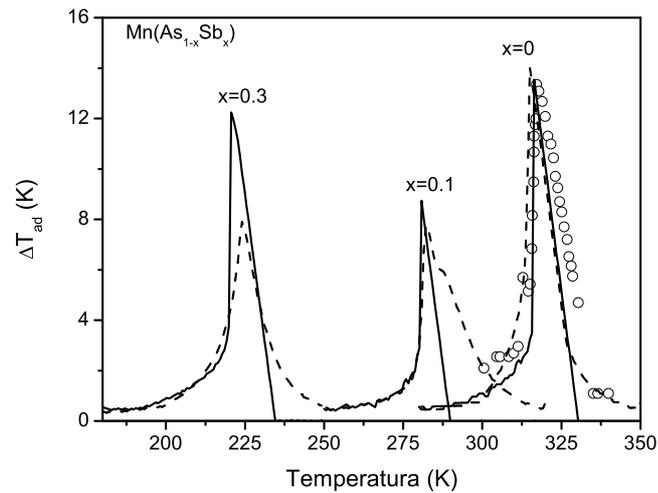


Figura 32: Variação adiabática da temperatura em $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e a uma rede, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais.

os mecanismos físicos envolvidos nas propriedades magnéticas e no efeito magnetocalórico do composto $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$. A desvantagem do modelo com duas subredes é que ele depende de um número maior de parâmetros, cujo ajuste é bem mais complexo que no modelo a uma única rede. A outra dificuldade do modelo é a necessidade de mais tempo computacional para obter os resultados numéricos. Em um computador Pentium 4, o programa computacional para o modelo a duas subredes roda em 6 min e 30 s para $B = 0$ e $B \neq 0$ e considerando um intervalo de temperatura de 0 a 500 K dividido em 100 pontos.

3.10 Comparação entre o modelo itinerante de duas subredes e o modelo localizado

Nas seções anteriores discutimos o efeito magnetocalórico em compostos dopados a base de elementos de transição utilizando modelos itinerantes com uma e duas subredes. Nesta seção, vamos utilizar o modelo de momentos localizados para calcular as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalórico no composto dopado $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. O modelo de momentos localizados é mais apropriado para calcular o efeito magnetocalórico em compostos metálicos a base de elementos de terras raras. Entretanto, o modelo de momentos localizados tem sido utilizado para calcular as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalórico em compostos metálicos a base de elementos de transição. Até que ponto, os resultados obtidos com o modelo localizado reproduzem os mecanismos físicos de um sistema de elétrons itinerantes? Para discutir esta questão, vamos comparar os resultados obtidos para o composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ utilizando o modelo itinerante a duas subredes e o modelo de momentos localizados. O hamiltoniano do modelo de momentos localizados é dado por [81]:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_{ij} \mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_{ij} \mathcal{J}_1 (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}. \quad (74)$$

Neste hamiltoniano o primeiro termo representa a interação de troca, onde \mathcal{J}_0 é um parâmetro do modelo, O segundo termo representa acoplamento magnetoelástico, onde \mathcal{J}_1 é um outro parâmetro. Em campo médio, este hamiltoniano se escreve na seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_i g \mu_B B_{ef} J_i^z, \quad (75)$$

onde $\vec{B}_{ef} = \vec{B} + (\mathcal{J}_0 \langle \vec{J} \rangle + \mathcal{J}_1 \langle \vec{J} \rangle^3) / g \mu_B$. A magnetização é dada por:

$$M(T, B) = g \mu_B J B_J(y), \quad (76)$$

onde $y = g \mu_B B_{ef} / k_B T$ e $B_J(y)$ é a função de Brillouin, que é dada por:

$$B_J(y) = \frac{1}{J} \left[\left(\frac{2J+1}{2} \right) \cot gh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right] - \frac{1}{2} \cot gh \left(\frac{y}{2} \right) \right]. \quad (77)$$

A entropia magnética é dada por:

$$S_{mag}^{loc}(T, B, P) = N_m \mathfrak{R} \left[\ln Z_{mag}^{loc} - y J B_J(y) \right], \quad (78)$$

onde a função de partição, Z_{mag}^{loc} , é dada por:

$$Z_{mag}^{loc}(T, B, P) = \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]}{\sinh \left(\frac{y}{2} \right)}. \quad (79)$$

Mais detalhes sobre a formulação teórica do modelo de momentos localizados estão apresentados no Apêndice C.

No modelo localizado, a magnetização de saturação é determinada pelo produto (gJ), onde (g) é o fator de Landé (J) é o momento angular do (Mn). Neste modelo, a temperatura de transição é determinada pelo parâmetro de interação de troca e a ordem da transição de fase magnética é determinada pela razão dos parâmetros $\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_0$. Para $\mathcal{J}_1 = 0$ a transição de fase magnética é sempre de segunda ordem. Para $\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_0$ acima de um valor crítico, a transição de fase passa a ser de primeira ordem. Os parâmetros do modelo localizado utilizados para descrever o composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ estão mostrados na tabela 4.

| x | g | J | \mathcal{J}_0 (eV) | \mathcal{J}_1 (eV) |
|-----|------|-----|----------------------|----------------------|
| 0.0 | 1.24 | 2.5 | 0.0084 | 0.0013 |
| 0.1 | 1.24 | 2.5 | 0.0079 | 0.00099 |
| 0.3 | 1.24 | 2.5 | 0.00625 | 0.00073 |

Tabela 4: Parâmetros do modelo localizado utilizados para o composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$.

Na figura 33, mostramos a magnetização do composto $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ calculada com o modelo de duas subredes e com o modelo localizado. Desta figura, podemos observar que ambos os modelos reproduzem a temperatura de transição de fase magnética e a natureza de primeira ordem da transição. Entretanto, o modelo localizado não é capaz de reproduzir a redução da magnetização de saturação, a $T = 0 K$, com o aumento da concentração de impurezas. Isto ocorre porque no modelo localizado, a magnetização a $T = 0 K$ é dada por (gJ). Este fato mostra uma das fraquezas do modelo localizado para descrever as propriedades magnéticas do composto dopado $Mn(As_{1-x}Sb_x)$. Para reproduzir a redução na magnetização de saturação com o modelo localizado, é preciso definir um momento angular efetivo para o (Mn) em função da concentração de impurezas.

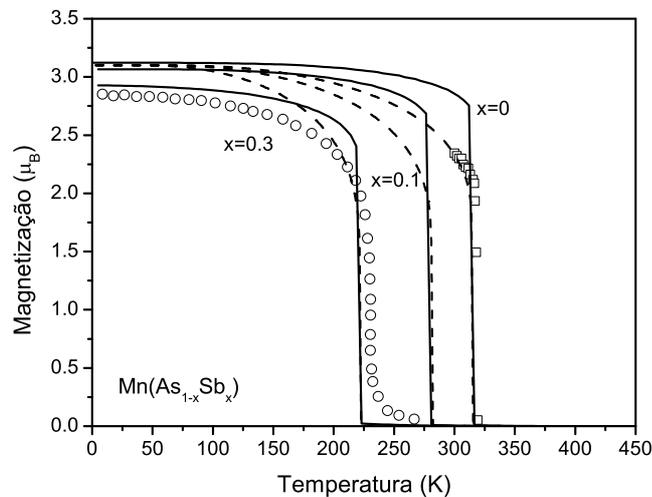


Figura 33: Magnetização em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16], [76].

Na figura 34, mostramos as curvas da entropia magnética, calculadas com o modelo itinerante de duas subredes e com o modelo de momentos localizados. Desta figura, podemos observar que o comportamento das curvas de entropia calculado com ambos os modelos é completamente diferente. Por exemplo, a saturação da entropia magnética calculada com o modelo localizado é menor do que a calculada com o modelo a duas subredes. Vale lembrar que no modelo de momentos localizados a entropia magnética satura em $\mathfrak{R} \ln(2J + 1)$. Este fato mostra outra fraqueza do modelo de momentos localizados para descrever as propriedades de compostos a base de elementos de transição.

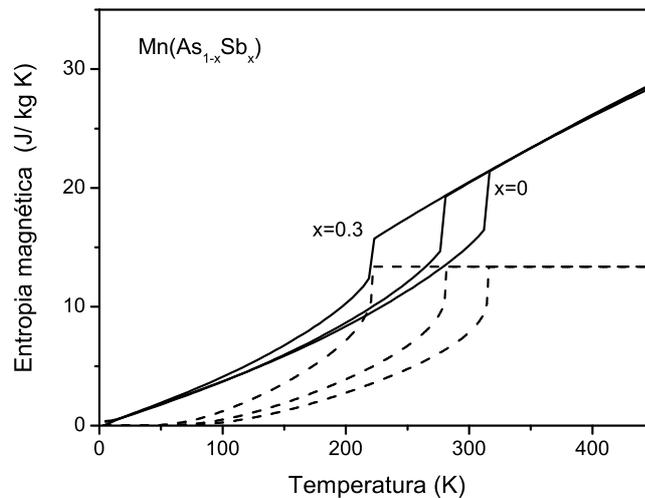


Figura 34: Entropia magnética em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ a pressão ambiente, para $B = 0$. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente.

Nas figuras, 35 e 36, apresentamos as curvas dos potenciais magnetocalóricos, (ΔS_{iso}) e (ΔT_{ad}), respectivamente, calculados com o modelo itinerante de duas subredes e com o modelo localizado. Destas figuras, podemos observar que as curvas obtidas com ambos os modelos são equivalentes e reproduzem bem os dados experimentais [16], [18].

Portanto, mesmo que a entropia esteja mal calculada no modelo localizado, os potenciais magnetocalóricos calculados com este modelo estão em bom acordo com os dados experimentais. Este fato ocorre porque os potenciais magnetocalóricos são calculados tomando-se a diferença de entropia para dois valores diferentes de campo. Portanto, neste processo numérico, os erros cometidos nos cálculos das entropias para $B = 0$ e $B \neq 0$ se compensam e o resultado final para os potenciais magnetocalóricos é satisfatório. O que podemos concluir desta discussão? Primeiro, o modelo de momentos localizados não contém os ingredientes físicos necessários para descrever bem as propriedades magnéticas e o efeito magnetocalórico em compostos de magnetismo itinerante. Apesar disso, os potenciais magnetocalóricos obtidos com tal modelo são bastantes razoáveis. Portanto, o modelo de momentos localizados pode ser utilizado como uma primeira aproximação para descrever os dados experimentais dos potenciais magne-

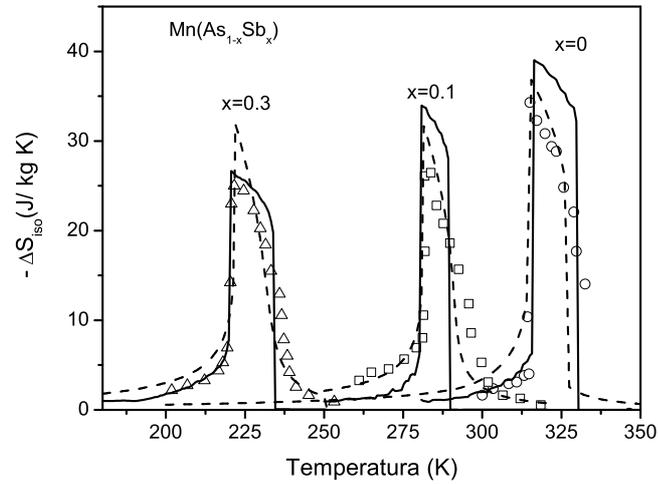


Figura 35: Variação isotérmica da entropia em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [18].

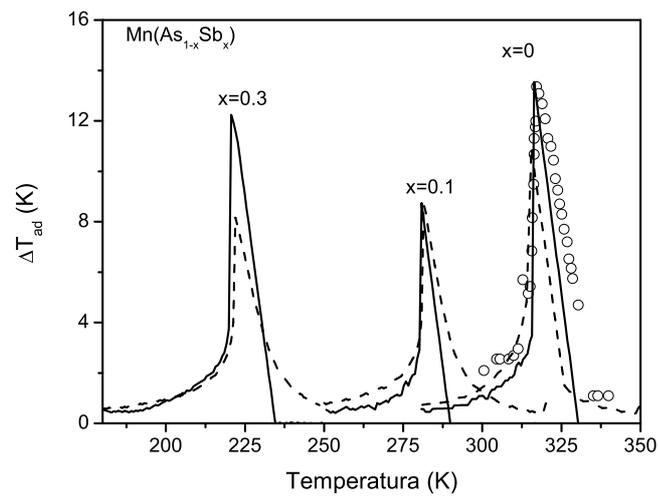


Figura 36: Variação adiabática da temperatura em $Mn(As_{1-x}Sb_x)$ para uma variação de campo magnético de 0 a 5 T. As linhas cheias e tracejadas representam os resultados teóricos obtidos com os modelos a duas subredes e o localizado, respectivamente. Os símbolos representam os dados experimentais [16].

totalóricos de compostos a base de metais de transição, uma vez que os cálculos teóricos são simples e o tempo computacional necessário para a obtenção dos resultados numéricos é muito pequeno. Em um computador pentium 4, o programa computacional para o modelo localizado efetua um cálculo completo para $B = 0$ e $B \neq 0$ e um intervalo de temperatura de 0 a 500 K dividido em 100 pontos em apenas 2 s. Este modelo ainda pode ser utilizado para fazer algumas previsões teóricas em compostos de magnetismo itinerante, cujas grandezas magnetocalóricas apresentem um comportamento usual. Entretanto, muito cuidado deve ser tomado quando utilizar o modelo localizado para fazer previsões das propriedades magnéticas e do efeito magnetocalórico em compostos metálicos de magnetismo itinerante, cujas grandezas magnetocalóricas apresentam comportamentos diferentes do usual.

CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado estudamos os efeitos magnetocalórico e barocalórico nos compostos dopados, $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ e $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, utilizando modelos itinerantes com uma e duas subredes. Os principais resultados obtidos nesta tese foram: 1) uma boa descrição dos dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos, 2) previsão teórica do efeito barocalórico gigante. Com a finalidade de entender os mecanismos físicos dos compostos estudados, comparamos os resultados obtidos do modelo itinerante de duas subredes com os resultados obtidos dos modelos itinerante a uma rede e o de momentos magnéticos localizados. Os resultados mostram que estes três modelos reproduzem os dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos. Entretanto, os mecanismos físicos envolvidos no efeito magnetocalórico dos compostos estudados são mais bem descritos pelo modelo itinerante com duas subredes. Os resultados discutidos nesta tese foram publicados nas referências [82] e [83].

Apesar da boa descrição teórica dos dados experimentais dos potenciais magnetocalóricos, algumas modificações podem ser implementadas nos modelos teóricos. Por exemplo, podemos mencionar que para um melhor tratamento do efeito da temperatura sobre os potenciais magnetocalóricos, a interação coulombiana presente no modelo hamiltoniano deve ser tratada além da aproximação de campo médio. Os modelos itinerantes utilizados nesta tese podem ser facilmente estendidos para descrever os efeitos magnetocalórico e barocalórico em outros compostos ferromagnéticos a base de elementos de transição. O modelo itinerante com duas subredes também pode ser utilizado para descrever as propriedades magnetocalóricas de compostos antiferromagnéticos a base de elementos de transição. Estes são alguns pontos para serem discutidos em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] VON RANKE, P. J. Desmagnetização adiabática. *Ciência Hoje*, v. 26, n. 155, p. 34, 2000.
- [2] REIS, M. A reinvenção da geladeira. *Scientific American Brasil*, v. 34, p. 44, 2005.
- [3] DE OLIVEIRA, N. A. O frio do futuro: o efeito magnetocalórico e a refrigeração magnética. *Ciência Hoje*, v. 46, n. 271, p. 46, 2010.
- [4] TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. *The Magnetocaloric effect and its applications*. 1° ed. Bristol Philadelphia: IOP Institute of Physics Publishing Ltd, 2003.
- [5] GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, v. 68, p. 1479, 2005.
- [6] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? *Inter. Jour. Refrig.*, v. 29, p. 1239-49, 2006.
- [7] GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *Inter. Jour. Refrig.*, 2008.
- [8] BRÜCK, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 38, R. 381-91, 2005.
- [9] TISHIN, A.M. Magnetocaloric effect: Current situation and future trends. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 316, p. 351-7, 2007.
- [10] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 4494, 1997.
- [11] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 167, L. 179, 1997.
- [12] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$. *J. Alloys Comp.*, v. 260, p. 98, 1997.
- [13] PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 K to ~290 K. *Appl. Phys. Lett.*, v. 70, p. 3299, 1997.
- [14] MORELLON, L.; ARNOLD, Z.; MAGEN, C.; RITTER, C.; PROKHNENKO, O.; SKOROKHOD, Y.; AGARABEL, P. A.; IBARRA, M. R.; KAMARAD, J. Pressure enhancement of the magnetocaloric effect in $Tb_5Si_2Ge_2$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 137201, 2004.
- [15] TISHIN, A. M. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields. *Cryogenics*, v. 30, p. 127, 1990.
- [16] WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 79, p. 3302, 2001.

- [17] WADA, H.; TANIGUCHI, K.; TANABE, Y. Extremely large magnetic entropy change of $MnAs_{1-x}Sb_x$ near room temperature. *Mater. Trans.*, v. 43, p. 73, 2002.
- [18] WADA, H.; MORIKAWA, T.; TANIGUCHI, K.; SHIBATA, T.; YAMADA, Y.; AKISHIGE, Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition. *Physica B*, v. 328, p. 114, 2003.
- [19] GAMA, S.; COELHO, A. A.; DE CAMPOS, A.; CARVALHO, A. M. G.; GANDRA, F. C. G.; VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, P. 237202, 2004.
- [20] DE CAMPOS, A.; ROCCO, D. L.; CARVALHO, A. M. G.; CARON, L.; COELHO, A. A.; GAMA, S.; DA SILVA, L. M.; GANDRA, F. C. G.; DOS SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$. *Nature Mat.*, v. 5, p. 802, 2006.
- [21] BALLI, M.; FRUCHART, D.; GIGNOUX, D.; DUPUIS, C.; KEDOUS-LEBOUC, A.; ZACH, R. Giant magnetocaloric effect in $Mn_{1-x}(Ti_{0.5}V_{0.5})_xAs$: experiments and calculations. *J. Appl. Phys.*, v. 103, p. 103908, 2008.
- [22] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. Transition metal based magnetic refrigerants for room temperature application. *Nature*, v. 415, p. 150, 2002.
- [23] BRÜCK, E.; TEGUS, O.; LI, X. W.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. Magnetic refrigeration towards room-temperature applications. *Physica B*, v.327, p. 431, 2003.
- [24] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; LI, X. W.; ZHANG, L.; DAGULA, W.; DE BOER, F. R.; BUSCHOW, K. H. J. Tuning of the magneto-caloric effects in MnFe(P,As) by substitution of elements. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 2389, p. 272-6, 2004.
- [25] HU, F.; SHEN, B.; SUN, J.; CHENG, Z.; RAO, G.; ZANG, X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, p. 3675, 2001.
- [26] FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUKAMICHI, K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 104416, 2003.
- [27] SUN, Y.; ARNOLD, Z.; KAMARAD, J.; GUANG-JUN WANG; BAO-GEN SHEN; ZAO-HUA CHENG. Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in $LaFe_{11.6}Si_{1.4}$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 172513, 2006.
- [28] GOMES, A. M.; PROVETI, J. R.; TAKEUCHI, A. Y.; PASSAMANI, E. C.; LARICA, C.; GUIMARÃES, A. P. $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.44}Al_{1.56}$: a composite system for Ericsson cycle based magnetic refrigerators. *J. Appl. Phys.*, v. 99, p. 116107, 2006.
- [29] LYUBINA, J.; NENKOV, K.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O. Multiple metamagnetic transitions in the magnetic refrigerant $La(Fe, Si)_{13}H_x$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 177203, 2008.

- [30] BALLI, M.; ROSCA, M.; FRUCHART, D.; GIGNOUX, D. Effect of interstitial nitrogen on magnetism and entropy change of $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ compound. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 321, p. 123, 2009.
- [31] KRENKE, T.; DUMAN, E.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic NiMnSn alloys. *Nature materials*, v. 4, p. 450, 2005.
- [32] KRENKE, T.; DUMAN, E.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A.; SUARD, E.; OULADDIAF, B. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 104414, 2007.
- [33] MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A.; AKSOY, S.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; KRENKE, T. Cooling and heating by adiabatic magnetization in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ magnetic shape-memory alloy. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 184412, 2007.
- [34] NAYAK, A. K.; SURESH, K. G.; NIGAM, A. K. Giant inverse magnetocaloric effect near room temperature in Co substituted NiMnSb Heusler alloys. *J. Phys D: Appl. Phys.*, v. 42, p. 035009, 2009.
- [35] STADLER, S.; KHAN, M.; MITCHELL, J.; ALI, N.; GOMES, A. M.; DUBENKO, I.; TAKEUCHI, A. Y.; GUIMARÃES, A. P. Magnetocaloric properties of $Ni_2Mn_{1-x}Cu_xGa$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 192511, 2006.
- [36] TANG, T.; GU, K. M.; CAO, Q. Q.; WANG, D. H.; ZHANG, S. Y.; DU, Y. W. Magnetocaloric properties of Ag substituted perovskite-type manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 222, p. 110, 2000.
- [37] CHEN, W.; ZHONG, W.; HOU, D. L.; GAO, R. W.; FENG, W. C.; ZHU, M. G.; DU, Y. W. Preparation and magnetocaloric effect of self-doped $La_{0.8-x}Na_{0.2}\square_xMnO_{3+\delta}$ (\square = vacancies) polycrystal. *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 14, p. 11889, 2002.
- [38] REIS, M. S.; GOMES, A. M.; ARAÚJO, J. P.; TAVARES, P. B.; OLIVEIRA, I. S.; AMARAL, V. S. Positive and colossal magnetocaloric effect due to charge ordering in CMR manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 2393, p. 272-6, 2004.
- [39] GOMES, A.; REIS, M. S.; GUIMARÃES, A. P.; TAVARES, P. B.; ARAÚJO, J. P.; AMARAL, V. S. Magnetocaloric effect in $Pr_{0.43}Gd_{0.25}Ca_{0.32}MnO_3$ Manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 2385, p. 272-6, 2004.
- [40] MANH-HUONG PHAN; SEONG-CHO YU. Review of magnetocaloric effect in manganites materials. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 308, p. 325, 2007.
- [41] FOLDEAKI, M.; CHAHINE, R.; GOPAL, B. R.; BOSE, T. K.; LIU, X. Y.; BARCLAY, J. A. Effect of sample preparation on the magnetic and magnetocaloric properties of amorphous $Gd_{70}Ni_{30}$. *J. Appl. Phys.*, v. 83, p. 2727, 1998.
- [42] JOHNSON, F.; SHULL, R. D. Amorphous FeCoCrZrB ferromagnets for use as high temperature magnetic refrigerants. *J. Appl. Phys.*, v. 99, p. 08K909, 2006.
- [43] MIN, S. G.; KIM, K. S.; YU, S. C.; KIM, Y. C.; KIM, K. Y.; LEE, K. W.; RHEE, J. R.; CHA, S. Y.; KIM, Y. S. The magnetic entropy change on amorphous $FeMnZr$ alloys. *J. Magn. magn. Mat.*, v. 310, p. 2820, 2007.

- [44] FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J. S.; MILLÁN, M.; BORREGO, J. M.; CONDE, C. F.; CONDE, A. The magnetocaloric effect in soft magnet amorphous alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 101, p.09C503, 2007.
- [45] GORSSE, S.; ORVEILLON, G.; CHEVALIER, B. Magnetic behavior and magnetocaloric effect of neodymium-based amorphous alloy. *J. Appl. Phys.*, v. 103, p. 044902, 2008.
- [46] ZHANG, T. B.; PROVENZANO, V.; CHEN, Y. G.; SHULL, R. D. Magnetic properties of a high energy ball-milled amorphous $Gd_5Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4}$ alloy. *Solid State Comm.*, v. 147, p. 107, 2008.
- [47] BURIAN, A. K.; KOWALCZYK, M.; KOLANO, R.; SZYMCZAK, R.; SZYMCZAK, H.; POLAK, M. Magnetocaloric effect in $Fe - Cr - Cu - Nb - Si - B$ amorphous materials. *J. Alloys Comp.*, v. 479, p. 71, 2009.
- [48] McMICHAEL, R. D.; RITTER, J. J.; SHULL, R.D. Enhanced magnetocaloric effect in $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$. *J. Appl. Phys.*, v. 73, p. 6946, 1993.
- [49] CHEN, D.Y.; PATEL, S.; SHAW, D. T. A numerical investigation of entropy changes in superparamagnetic nanocomposites systems. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 146, p. 175, 1995.
- [50] SHAO, Y.; ZHANG, J.; LAI, J. K. L.; SHEK, C. H. Magnetic entropy in nanocomposites binary Gadolinium alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 80, p. 76, 1996.
- [51] TORRES, F.; HERNÁNDEZ, J. M.; BOHIGAS, X.; TEJADA, J. Giant and time dependent magnetocaloric effect in spin molecular magnets. *Appl. Phys. Lett.*, v. 77, p. 3248, 2000.
- [52] SPICHKIN, Y. I.; ZVEZDIN, A. K.; GUBIN, S. P.; MISCHENKO, A. S.; TISHIN, A. M. Magnetic molecular clusters as promising materials for refrigeration in low-temperature regions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 34, p. 1162, 2001.
- [53] VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; KORTE, B. J. Anomalous behavior of the magnetic entropy in $PrNi_5$. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 14436, 1998.
- [54] VON RANKE, P. J.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of $DyAl_2$, $ErAl_2$, and $DyNi_2$. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 12110, 1998.
- [55] VON RANKE, P. J.; DE OLIVEIRA, N. A.; GAMA, S. Understanding the influence of the first-order magnetic phase transition on the magnetocaloric effect: application to $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 277, p. 78, 2004.
- [56] YAMADA, H.; GOTO, T. Itinerant electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 184417, 2003.
- [57] YAMADA, H.; GOTO, T. Giant magnetocaloric effect in itinerant-electron metamagnets. *Physica B*, v. 104, p. 346-7, 2004.

- [58] PAUDYAL, D.; PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; HARMON, B. N. Electron correlation effects on the magnetostructural transition and magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 144406, 2006.
- [59] DE OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, v. 489, p. 89-159, 2010.
- [60] MÜLLER, K. A.; FAUTH, F.; FISCHER, S.; KOCH, M.; FURRER, A.; LACORRE, P. Cooling by adiabatic pressure application in $Pr_{1-x}La_xNiO_3$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 1056, 1998.
- [61] STRÄSSLE, TH.; FURRER, A.; LACORRE, P.; MÜLLER, K. A. A novel principle for cooling by adiabatic pressure application in rare-earth compounds. *J. Alloys Comp.*, v. 303, p. 228, 2000.
- [62] STRÄSSLE, TH.; FURRER, A.; MÜLLER, K. A. Cooling by adiabatic application of pressure - the barocaloric effect. *Physica B*, v. 276, p. 944, 2000.
- [63] STRÄSSLE, TH.; FURRER, A.; ALTORFER, F.; MATTENBERGER, K.; BÖHM, M.; MUTKE, H. $HoAs$: a model compound for the cooling by the barocaloric effect. *J. Alloys Comp.*, v. 323, p. 392, 2001.
- [64] STRÄSSLE, TH.; FURRER, A.; DÖNNI, A.; KOMATSUBARA, T. Barocaloric effect: the use of pressure for magnetic cooling in $Ce_3Pd_{20}Ge_6$. *J. Appl. Phys.*, v. 91, p. 8543, 2002.
- [65] STRÄSSLE, TH.; FURRER, A.; HOSSAIN, Z.; GEIBEL, CH. Magnetic cooling by the application of external pressure in rare earth compounds *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 054407, 2003.
- [66] DE OLIVEIRA, N. A. Entropy change upon magnetic field and pressure variation. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 052501, 2007.
- [67] WARBURG, E. Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys.*, v. 13, p. 141, 1881.
- [68] DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Ann. Phys.*, v. 81, p. 1154, 1926.
- [69] GIAUQUE, W. F. Thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 49, p. 1864-70, 1927.
- [70] GIAUQUE, W. F.; McDOUGALL, D. P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Phys. Rev.*, v. 43, p. 768, 1933.
- [71] BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. *J. Appl. Phys.*, v. 47, p. 3673, 1976.
- [72] DE OLIVEIRA, N. A. Magnetocaloric effect in transition metals based compounds a theoretical approach. *Eur. Phys. Jour. B*, v. 40, p. 259, 2004.
- [73] DE OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. Theoretical calculations of the magnetocaloric effect in $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$: a model of itinerant electrons. *J. Phys. Cond. Matt.*, v. 17, p. 3325, 2005.

- [74] LIU, G. J.; SUN, J. R.; SHEN, J.; GAO, B.; ZHANG, H. W.; HU, F. X.; SHEN, B. G. Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 032507, 2007.
- [75] DE OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. Magnetocaloric effect around the magnetic phase transition. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 214439, 2008.
- [76] GOTO, T.; BARTASCHEVICH, M. I.; KONDO, K.; TERAOKA, K.; YAMADA, H.; IDO, H. *J. Alloys Comp.*, v. 325, p. 18, 2001.
- [77] SPEIER, W.; VAN ACKER, J. F.; ZELLER, R. Electronic structure of $Z + 1$ impurities in metals. *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 2753, 1990.
- [78] VAN ACKER, J. F.; SPEIER, W.; ZELLER, R. Local perturbation and induced magnetization originated from 3d impurities in Pd. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 9558, 1991.
- [79] VAN ACKER, J. F.; SPEIER, W.; FUGGLE, J. C.; ZELLER, R. Parametrization of the electronic structure of $Z + 1$ impurities. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 13916, 1991.
- [80] DEDERICHS, P. H.; ZELLER, R.; AKAI, H.; EBERT, H. Ab initio calculation of the electronic structure of impurities and alloys of ferromagnetic transition metals. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 100, p. 241, 1991.
- [81] KITTEL, C. Model of exchange-inversion magnetization. *Phys. Rev.*, v. 120, p. 335, 1960.
- [82] DE MEDEIROS Jr., L. G.; DE OLIVEIRA, N. A.; TROPER, A. Barocaloric and magnetocaloric effects in $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$. *J. Appl. Phys.*, v. 103, p. 113909, 2008.
- [83] DE MEDEIROS Jr., L. G.; DE OLIVEIRA, N. A.; TROPER, A. Magnetocaloric and barocaloric effects in $Mn(As_{0.7}Sb_{0.3})$. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 322, p. 1558, 2010.

APÊNDICE A - Funções de Green no modelo a duas subredes

Neste apêndice mostramos os cálculos das funções de Green não perturbadas para o modelo a duas subredes. A função de Green para duas subredes com a auto-energia Σ_{σ}^A na subrede A é dada por:

$$g(k, z) = \begin{pmatrix} g^{BB} & g^{BA} \\ g^{AB} & g^{AA} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A & -\Gamma_k \\ -\Gamma_k & z - \varepsilon_{0\sigma}^B - \varepsilon_k^B \end{pmatrix}^{-1}, \quad (80)$$

invertendo esta matriz, pode-se escrever:

$$g(k) = \frac{1}{(z - \varepsilon_{0\sigma} - \varepsilon_k^{Mn})(z - \Sigma_{\sigma} - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} \begin{pmatrix} z - \varepsilon_{0\sigma}^B - \varepsilon_k^B & \Gamma_k \\ \Gamma_k & z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A \end{pmatrix}. \quad (81)$$

Tomando a transformada de Fourier, pode-se escrever:

$$g_{lj\sigma}^{AA}(z) = \sum_k \frac{z - \varepsilon_{0\sigma}^B - \varepsilon_k^B}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{lj}} \quad (82)$$

$$g_{mn\sigma}^{BB}(z) = \sum_k \frac{z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{mn}} \quad (83)$$

$$g_{lm\sigma}^{AB}(z) = \sum_k \frac{\Gamma_k}{(z - \varepsilon_{\sigma}^B - \varepsilon_k^B)(z - \Sigma_{\sigma}^A - \varepsilon_k^A) - \Gamma_k^2} e^{ikR_{lm}}, \quad (84)$$

onde $g_{lj\sigma}^{AA}$ representa o propagador entre os sítios i e j da subrede A.

O cálculo destas funções de Green é um pouco complexo. Para facilitar este cálculo, vamos introduzir algumas aproximações. Vamos usar a aproximação de bandas homotéticas. Nesta aproximação, consideramos a relação de dispersão na subrede A, ε_k^A , como uma referência, i.e., $\varepsilon_k^A = \alpha^A \varepsilon_k$, onde α^A representa a normalização da relação de dispersão ε_k^A em relação à pressão externa. No modelo de bandas homotéticas, a relação de dispersão da subrede B é tomada proporcionalmente à relação de dispersão da subrede A, i.e., $\varepsilon_k^B = \alpha^B \varepsilon_k^A$, onde α^B representa a normalização da relação de dispersão ε_k^B em relação a pressão externa e ao acoplamento magnetoelástico. Usando $\varepsilon_k^A = \alpha^A \varepsilon_k$, pode-se escrever ε_k^B como sendo, $\varepsilon_k^B = \alpha^B \varepsilon_k^A = \alpha^B (\alpha^A \varepsilon_k) = \tilde{\alpha} \varepsilon_k$ onde $\tilde{\alpha} = \alpha^B \alpha^A$. Resumindo, tem-se que:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^A &= \alpha^A \varepsilon_k \\ \varepsilon_k^B &= \alpha^B \varepsilon_k^A = \alpha^B (\alpha^A \varepsilon_k) = \tilde{\alpha} \varepsilon_k \\ \Gamma_k &= \tilde{\gamma}. \end{aligned}$$

Com estas considerações de bandas homotéticas e transformando a soma em k em uma integral

em energia, pode-se escrever a função de Green local $g_{ll\sigma}^{AA}$ como sendo:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \sum_k \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon_k) d^3k}{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon_k)(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon_k) - \tilde{\gamma}^2}, \quad (85)$$

com $d^3k = dS_k dk$. Da relação de dispersão ε_k , tem-se $d\varepsilon = \nabla_k \varepsilon_k dk$ de modo que $dk = d\varepsilon / \nabla_k \varepsilon_k$. Portanto tem-se:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon_k)}{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon_k)(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon_k) - \tilde{\gamma}^2} \left[\frac{\Omega}{V} \int \frac{dS_k}{\nabla_k \varepsilon_k} \right] d\varepsilon. \quad (86)$$

O termo entre colchetes é a densidade de estados, de modo que:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) \rho(\varepsilon)}{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon)(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon) - \tilde{\gamma}^2} d\varepsilon. \quad (87)$$

Note que o denominador desta equação pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} (z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon) - \tilde{\gamma}^2 &= (z - \varepsilon_\sigma^B) (z - \Sigma_\sigma^A) - \alpha^A \varepsilon (z - \varepsilon_\sigma^B) \\ &\quad - \tilde{\alpha}\varepsilon (z - \Sigma_\sigma^A) + \alpha^A \tilde{\alpha}\varepsilon^2 - \tilde{\gamma}^2 \end{aligned} \quad (88)$$

efetuando o produto do lado direito, tem-se

$$\begin{aligned} (z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon) - \tilde{\gamma}^2 &= \alpha^A \tilde{\alpha}\varepsilon^2 - \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right] \varepsilon \\ &\quad + (z - \varepsilon_\sigma^B) (z - \Sigma_\sigma^A) - \tilde{\gamma}^2, \end{aligned} \quad (89)$$

colocando $\alpha^A \tilde{\alpha}$ em evidência tem-se:

$$\begin{aligned} (z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon) - \tilde{\gamma}^2 &= \alpha^A \tilde{\alpha} \left\{ \varepsilon^2 - \frac{[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A)] \varepsilon}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B) (z - \Sigma_\sigma^A) - \tilde{\gamma}^2}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \right\}. \end{aligned} \quad (90)$$

O lado direito é um polinômio do segundo grau em (ε) cujas raízes são:

$$\begin{aligned} E_\pm^\sigma &= \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A)}{\alpha^B \tilde{\alpha}} \right] \pm \left\{ \left[\frac{\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A)}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{-4 (z - \varepsilon_\sigma^B) (z - \Sigma_\sigma^A) + 4\tilde{\gamma}^2}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (91)$$

multiplicando e dividindo o último termo por $\alpha^A \tilde{\alpha}$ tem-se:

$$E_\pm^\sigma = \frac{1}{2\alpha^A \tilde{\alpha}} \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right] \pm \left\{ \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right]^2 \right.$$

$$+ \left[-4(z - \varepsilon_\sigma^B) (z - \Sigma_\sigma^A) + 4\tilde{\gamma}^2 \right] (\alpha^A \tilde{\alpha}) \Big\}^{1/2}, \quad (92)$$

agrupando os dois últimos termos tem-se:

$$E_\pm^\sigma = \frac{1}{2\alpha^A \tilde{\alpha}} \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) + \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right] \pm \left\{ \left[\alpha^A (z - \varepsilon_\sigma^B) - \tilde{\alpha} (z - \Sigma_\sigma^A) \right]^2 + 4\tilde{\gamma}^2 \alpha^A \tilde{\alpha} \right\}. \quad (93)$$

Usando as energias E_\pm^σ , pode-se fatorar a eq.(90) na forma:

$$(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A \varepsilon) - \tilde{\gamma}^2 = \alpha^A \tilde{\alpha} [(E_+^\sigma - \varepsilon) (E_-^\sigma - \varepsilon)], \quad (94)$$

substituindo (94) em (87), tem-se:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) \rho(\varepsilon)}{[(E_+^\sigma - \varepsilon) (E_-^\sigma - \varepsilon)]} d\varepsilon. \quad (95)$$

A equação anterior pode ser escrita como sendo a soma de dois termos, na forma:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha}} \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) \rho(\varepsilon)}{(E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[\frac{1}{(E_-^\sigma - \varepsilon)} - \frac{1}{(E_+^\sigma - \varepsilon)} \right] d\varepsilon. \quad (96)$$

como o termo $(E_+^\sigma - E_-^\sigma)$ não depende da variável de integração, pode-se escrever que:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[\int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{(E_-^\sigma - \varepsilon)} - \int \frac{(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha}\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon}{(E_+^\sigma - \varepsilon)} \right]. \quad (97)$$

Integrando-se esta expressão tem-se:

$$g_{ll\sigma}^{AA}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[(z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha} E_-^\sigma) F(E_-^\sigma) - (z - \varepsilon_\sigma^B - \tilde{\alpha} E_+^\sigma) F(E_+^\sigma) \right], \quad (98)$$

onde

$$F(E_\pm^\sigma) = \int \frac{\rho(\varepsilon)}{E_\pm^\sigma - \varepsilon} d\varepsilon \quad (99)$$

é a transformada de Hilbert da densidade de estados $\rho(\varepsilon)$. De forma análoga, pode-se mostrar que a função de Green local da subrede B é dada por:

$$g_{ll}^{BB}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left[(z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A E_-^\sigma) F(E_-^\sigma) - (z - \Sigma_\sigma^A - \alpha^A E_+^\sigma) F(E_+^\sigma) \right]. \quad (100)$$

E, também, a função de Green $g^{AB}(z)$ pode ser escrita como:

$$g^{AB}(z) = \frac{1}{\alpha^A \tilde{\alpha} (E_+^\sigma - E_-^\sigma)} \left\{ E_-^\sigma [E_-^\sigma F(E_-^\sigma) - 1] - E_+^\sigma [E_+^\sigma F(E_+^\sigma) - 1] \right\}. \quad (101)$$

APÊNDICE B - Função de Green perturbada $G_{ij\sigma}^{AA}$

Neste apêndice, calculamos a função de Green da subrede A. A equação de Dyson para a subrede A, no caso geral de um potencial não local é dado por:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \sum_m g_{il\sigma}^{AA}(z) V_{lm\sigma}^A G_{mj\sigma}^{AA}(z), \quad (102)$$

onde

$$V_{li}^\lambda = \left(\varepsilon_{l\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A \right) c_{l\sigma}^+ c_{l\sigma} + \sum_{i \neq 0, \sigma} \tau T_{li}^{AA} (c_{l\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{l\sigma}). \quad (103)$$

Substituindo o potencial, $V_{lm\sigma}$, em (102), teremos:

$$G_{ij\sigma}^{AA} = g_{ij\sigma}^{AA} + \sum_n g_{il\sigma}^{AA} \left[\left(\varepsilon_{l\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A \right) c_{l\sigma}^+ c_{l\sigma} + \sum_{n \neq 0, \sigma} \tau T_{ln}^{AA} (c_{l\sigma}^+ c_{n\sigma} + c_{n\sigma}^+ c_{l\sigma}) \right] G_{nj\sigma}^{AA} \quad (104)$$

logo:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \sum_m g_{il\sigma}^{AA}(z) \left[\left(\varepsilon_{0\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A(z) \right) c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} + \tau \sum_{i \neq 0, \sigma} T_{0i}^{AA} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}) \right] G_{mj\sigma}^{AA}(z) \quad (105)$$

efetuando o produto tem-se que:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \sum_m g_{il\sigma}^{AA}(z) \left(\varepsilon_{0\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A(z) \right) c_{0\sigma}^+ c_{0\sigma} G_{mj\sigma}^{AA}(z) \quad (106)$$

$$+ \sum_m g_{il\sigma}^{AA}(z) \tau \sum_{i \neq 0, \sigma} T_{0i}^{AA} (c_{0\sigma}^+ c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^+ c_{0\sigma}) G_{mj\sigma}^{AA}(z) \quad (107)$$

efetuando o produto no terceiro termo, tem-se:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) + \tau \sum_{m \neq 0} g_{i0\sigma}^{AA}(z) T_{0m}^{AA} G_{mj\sigma}^{AA}(z) + \tau \sum_{m \neq 0} g_{im\sigma}(z) T_{m0}^{AA} G_{0j\sigma}^{AA}(z), \quad (108)$$

onde $V_{0\sigma}^\lambda = \left(\varepsilon_{0\sigma}^\lambda - \Sigma_\sigma^A(z) \right)$. O termo $g_{i0\sigma}^{AA}(z)$ pode ser colocado para fora do somatório, de modo que podemos escrever,

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) + \tau g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\sum_{m \neq 0} T_{0m}^{AA} G_{mj\sigma}^{AA}(z) \right] + \tau \left[\sum_{m \neq 0} g_{im\sigma}^{AA}(z) T_{m0}^{AA} \right] G_{0j\sigma}^{AA}(z). \quad (109)$$

Os termos entre colchetes podem ser escritos como [77]-[80]:

$$\left[\sum_{m \neq 0} T_{0m}^{AA} G_{mj\sigma}^{AA}(z) \right] = \frac{1}{\tau + 1} \left(z - \Sigma_\sigma - V_{0\sigma}^\lambda \right) G_{0j\sigma}^{AA}(z) - \delta_{0j} \quad (110)$$

e

$$\left[\sum_{m \neq 0} g_{im\sigma}^{AA}(z) T_{m0}^{AA} \right] = [z - \Sigma_\sigma] g_{i0\sigma}^{AA}(z) - \delta_{0i}. \quad (111)$$

Substituindo (110) e (111) em (109), tem-se:

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) \\ &\quad + \tau g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{1}{\tau + 1} \left(z - \Sigma_\sigma - V_{0\sigma}^\lambda \right) G_{0j\sigma}^{AA}(z) - \delta_{0j} \right] \\ &\quad + \tau \left[[z - \Sigma_\sigma] g_{i0\sigma}^{AA}(z) - \delta_{0i} \right] G_{0j\sigma}^{AA}(z). \end{aligned} \quad (112)$$

Definindo-se a varável auxiliar $\tau = \alpha - 1$, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) \\ &\quad + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \left(z - \Sigma_\sigma - V_{0\sigma}^\lambda \right) G_{0j\sigma}^{AA}(z) \right] \\ &\quad - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} + (\alpha - 1) [z - \Sigma_\sigma] g_{i0\sigma}^{AA}(z) G_{0j\sigma}^{AA}(z) \end{aligned} \quad (113)$$

$$- (\alpha - 1) \delta_{i0} G_{0j\sigma}^{AA}(z). \quad (114)$$

Efetuando-se o produto no terceiro termo, tem-se que:

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{(\alpha - 1) V_{0\sigma}^\lambda}{\alpha} G_{0j\sigma}^{AA}(z) \right] \\ &\quad + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} [z - \Sigma_\sigma] G_{0j\sigma}^{AA}(z) \right] + (\alpha - 1) [z - \Sigma_\sigma] g_{i0\sigma}^{AA}(z) G_{0j\sigma}^{AA}(z) \\ &\quad - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{i0} G_{0j\sigma}^{AA}(z). \end{aligned} \quad (115)$$

Agrupando o segundo com o terceiro termo e o quarto com o quinto termo, teremos:

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{i0\sigma}^{AA}(z) V_{0\sigma}^\lambda G_{0j\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha} [z - \Sigma_\sigma] G_{0j\sigma}^{AA}(z) \right] \\ &\quad - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{i0} G_{0j\sigma}^{AA}(z). \end{aligned} \quad (116)$$

Colocando o termo $g_{i0\sigma}^{AA}(z) G_{0j\sigma}^{AA}(z) / \alpha$ em evidência no segundo e terceiro termos, obteremos:

$$\begin{aligned} G_{ij\sigma}^{AA}(z) &= g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{i0\sigma}^{AA}(z) G_{0j\sigma}^{AA}(z) \left[V_{0\sigma}^\lambda + (\alpha^2 - 1) [z - \Sigma_\sigma] \right] \\ &\quad - g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{i0} G_{0j\sigma}^{AA}(z). \end{aligned} \quad (117)$$

Fazendo $i = 0$ e definindo o potencial efetivo $V_{ef}^\lambda = V_{0\sigma}^\lambda + (\alpha^2 - 1)(z - \Sigma_\sigma)$, pode-se escrever:

$$G_{0j\sigma}^{AA}(z) = g_{0j\sigma}^{AA}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{00\sigma}^{AA}(z) G_{0j\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda - g_{00\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{00} G_{0j\sigma}^{AA}(z), \quad (118)$$

isolando o termo $G_{0j\sigma}^{AA}(z)$ no lado esquerdo, tem-se que:

$$\left[1 - \frac{1}{\alpha} g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda + (\alpha - 1) \delta_{00} \right] G_{0j\sigma}^{AA}(z) = g_{0j\sigma}^{AA}(z) - g_{00\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j}. \quad (119)$$

Desta equação, pode-se escrever que:

$$G_{0j\sigma}^{AA}(z) = \frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha \left[1 - \frac{1}{\alpha} g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda + (\alpha - 1) \delta_{00} \right]} \quad (120)$$

efetuando a álgebra no denominador, tem-se:

$$G_{0j\sigma}^{AA}(z) = \frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda}. \quad (121)$$

Substituindo (121) em (117), tem-se:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + \frac{1}{\alpha} g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda} \right] V_{ef}^\lambda \quad (122)$$

$$- g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{i0} \left[\frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda} \right]. \quad (123)$$

Efetuando o produto no segundo termo, obteremos:

$$G_{ij\sigma}^{AA}(z) = g_{ij\sigma}^{AA}(z) + g_{i0\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{V_{ef}^\lambda}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda} \right] g_{0j\sigma}^{AA}(z) \quad (124)$$

$$+ \left[\frac{-(\alpha - 1)}{\alpha} g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{V_{ef}^\lambda g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda} \right] \quad (125)$$

$$- g_{i0\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \delta_{0j} - (\alpha - 1) \delta_{i0} \left[\frac{\alpha g_{0j\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z) \delta_{0j}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z) V_{ef}^\lambda} \right]. \quad (126)$$

Esta função de Green descreve a propagação dos elétrons entre dois sítios na subrede A com um potencial espalhador não local V_{ef}^λ . Para calcular a função de Green local no sítio ocupado pela impureza, fazemos $i = j = 0$, na equação (126). Assim, tem-se:

$$\begin{aligned}
G_{00\sigma}^{\lambda}(z) &= g_{00\sigma}^{AA}(z) + g_{00\sigma}^{AA}(z) \left[\frac{V_{ef}^{\lambda}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right] g_{00\sigma}^{AA}(z) \\
&+ \left[\frac{-(\alpha - 1)}{\alpha} g_{00\sigma}^{AA}(z) \frac{V_{ef}^{\lambda} g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right] - g_{00\sigma}^{AA}(z) \frac{\alpha - 1}{\alpha} \\
&- (\alpha - 1) \left[\frac{\alpha g_{00\sigma}^{AA}(z) - (\alpha - 1) g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right], \tag{127}
\end{aligned}$$

simplificando o segundo com o terceiro termo e o primeiro com o quarto termo, tem-se:

$$\begin{aligned}
G_{00\sigma}^{\lambda}(z) &= \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha} + \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha} \left[\frac{V_{ef}^{\lambda}}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right] g_{00\sigma}^{AA}(z) \\
&- (\alpha - 1) \left[\frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right], \tag{128}
\end{aligned}$$

agrupando os dois primeiros termos, teremos:

$$G_{00\sigma}^{\lambda}(z) = \frac{\alpha g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\left[\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda} \right]} - (\alpha - 1) \left[\frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}} \right], \tag{129}$$

simplificando esta equação, tem-se finalmente que a função de Green local no sítio da impureza inserida na subrede A, do meio efetivo, é dada por:

$$G_{00\sigma}^{\lambda}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{AA}(z)}{\alpha^2 - g_{00\sigma}^{AA}(z)V_{ef}^{\lambda}}. \tag{130}$$

APÊNDICE C - Modelo de momentos localizados

Neste apêndice, apresentamos uma breve descrição teórica do modelo de momentos magnéticos localizados. Neste modelo, o hamiltoniano de partida é:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij}(r) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}. \quad (131)$$

A integral de interação de troca $\mathcal{J}_{il}(r)$ depende da variação da distância entre os sítios vizinhos dentro da rede cristalina em função da temperatura. A integral da interação de troca, pode ser escrita como [81]: $\mathcal{J}_{ij}(r) = \mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 J_i \cdot J_j$, . O parâmetro \mathcal{J}_0 é o valor puro da integral da interação de troca que depende da posição fixa (r_0) dos íons dentro da rede cristalina. Por outro lado, o parâmetro $\mathcal{J}_1 = \kappa [(d \mathcal{J}(r)/dr)^2]_{r=r_0}$, onde κ é uma constante de proporcionalidade, depende da vibração dos íons dentro da rede cristalina. Usando-se $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1 J_i \cdot J_j$, o hamiltoniano magnético se escreve como:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_{ij} \mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_{ij} \mathcal{J}_1 (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}. \quad (132)$$

Neste hamiltoniano a razão entre os parâmetros $\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_0$ controla a natureza da transição de fase magnética. Para $\mathcal{J}_1 = 0$, a transição de fase é de segunda ordem. Para $\mathcal{J}_1/\mathcal{J}_0$ maior que um dado valor crítico, a transição de fase passa a ser de primeira ordem. Na aproximação de campo médio, pode-se escrever que:

$$\sum_{ij} \mathcal{J}_0 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \approx g \mu_B \sum_i \frac{2Z_n \mathcal{J}_0}{g \mu_B} \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_i \quad (133)$$

e

$$\sum_{ij} \mathcal{J}_1 (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \cdot (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \approx g \mu_B \sum_i \frac{4Z_n \mathcal{J}_1}{g \mu_B} \langle \vec{J} \rangle^3 \cdot \vec{J}_i. \quad (134)$$

Substituindo (133) e (134) em (132) e redefinindo os parâmetros renormalizados \mathcal{J}_0 e \mathcal{J}_1 como $\mathcal{J}_0 = 2Z_n \mathcal{J}_0$ e $\mathcal{J}_1 = 4Z_n \mathcal{J}_1$ podemos escrever o hamiltoniano em campo médio como sendo:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \left(\vec{B} + \frac{\mathcal{J}_0 \langle \vec{J} \rangle + \mathcal{J}_1 \langle \vec{J} \rangle^3}{g \mu_B} \right). \quad (135)$$

Supondo-se que o campo magnético está aplicado ao longo da direção z , podemos escrever o hamiltoniano magnético como sendo:

$$\mathcal{H}_{mag}^{loc} = - \sum_i g \mu_B B^{ef} J_i^z, \quad (136)$$

onde $\vec{B}_{ef} = \vec{B} + (\mathcal{J}_0 \langle \vec{J} \rangle + \mathcal{J}_1 \langle \vec{J} \rangle^3) / g\mu_B$. Usando-se $J^z |J, m\rangle = m |J, m\rangle$, obtemos os autovalores de energia por íon magnético, dados por:

$$\varepsilon_m = -g\mu_B m B^{eff}, \quad (137)$$

onde m pode assumir $(2J + 1)$ valores no intervalo $-J \leq m \leq J$. Usando estes valores de energia, a função de partição se escreve como sendo:

$$Z_{mag}^{loc}(T, B, P) = \sum_{m=-J}^J \exp(\beta g\mu_B m B^{eff}). \quad (138)$$

Definindo-se a variável auxiliar

$$y = \frac{g\mu_B B^{eff}}{k_B T} = \beta g\mu_B \left(\vec{B} + \frac{\mathcal{J}_0 \langle J \rangle + \mathcal{J}_1 \langle J \rangle^3}{g\mu_B} \right) \quad (139)$$

e após uma simples álgebra, podemos escrever a função partição como sendo:

$$Z_{mag}^{loc}(T, B, P) = \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]}{\sinh \left(\frac{y}{2} \right)}. \quad (140)$$

A energia magnética por íon, calculada por $F_{mag}^{loc} = -(1/\beta) \ln Z_{mag}^{loc}$, é dada por:

$$F_{mag}^{loc}(T, B, P) = -\frac{1}{\beta} \left[\ln \frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]}{\sinh \left(\frac{y}{2} \right)} \right]. \quad (141)$$

A magnetização calculada por $M = -(\partial F / \partial B^{eff})_T$, é dada por:

$$M(T, B, P) = g\mu_B J B_J(y), \quad (142)$$

onde $B_J(y)$ é a função de Brillouin dada por:

$$B_J(y) = \frac{1}{J} \left[\left(\frac{2J+1}{2} \right) \cot gh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right] - \frac{1}{2} \cot gh \left(\frac{y}{2} \right) \right]. \quad (143)$$

Usando-se a relação $J B_J(y) = \langle J \rangle$, a magnetização pode ser reescrita por:

$$M = g\mu_B \langle J \rangle. \quad (144)$$

A entropia magnética, calculada tomando a derivada da energia livre em relação à temperatura com campo magnético efetivo constante, i.e., $S_{mag}^{loc} = -(\partial F_{mag}^{loc} / \partial T)_{B^{eff}}$, é dada por:

$$S_{mag}^{loc}(T, B, P) = N_m \mathfrak{R} \left\{ \ln \left[\frac{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]}{\sinh \left(\frac{y}{2} \right)} \right] - \frac{g \mu_B B^{eff}}{k_B T} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{\cosh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]}{\sinh \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) y \right]} - \frac{1}{2} \frac{\cosh \left(\frac{y}{2} \right)}{\sinh \left(\frac{y}{2} \right)} \right] \right\}, \quad (145)$$

onde $\mathfrak{R} = N_A k_B$ é a constante universal dos gases e N_m representa o número de íons magnéticos por fórmula unitária. No limite de altas temperaturas, o segundo termo vai a zero. Neste limite a variável auxiliar y também vai a zero, de modo que a função $\sinh(y)$ vai para y . Portanto, em altas temperaturas, a entropia magnética se reduz a:

$$S_{mag}^{loc}(T, B, P) = N_m \mathfrak{R} \ln \left[\frac{\left(J + \frac{1}{2} \right) y}{\left(\frac{y}{2} \right)} \right] = N_m \mathfrak{R} \ln (2J + 1). \quad (146)$$

Usando-se a função partição dada na equação (140) e a função de Brillouin dada na equação (143), podemos reescrever a entropia magnética como sendo:

$$S_{mag}^{loc}(T, B, P) = N_m \mathfrak{R} \left[\ln Z_{mag}^{loc} - y J B_J(y) \right]. \quad (147)$$

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](#)