



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Vagner Jandre Monteiro

**Análise do comportamento magnético dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$
via simulação numérica**

Nova Friburgo

2021

Vagner Jandre Monteiro

**Análise do comportamento magnético dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ via simulação
numérica**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Guimarães Tedesco.

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

M775 Monteiro, Vagner Jandre.
Análise do comportamento magnético dos compostos
 $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ via simulação numérica / Vagner Jandre Monteiro. –
2021.
116 f. : il.

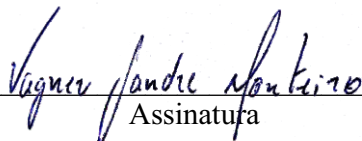
Orientador: Julio Cesar Guimarães Tedesco.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

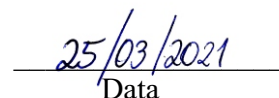
1. Compostos intermetálicos - Propriedades magnéticas -
Métodos de simulação - Teses. 2. Materiais magnéticos – Métodos de
simulação - Teses. 3. Compostos de metais de terras raras – Teses. I.
Tedesco, Julio Cesar Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio
de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 537.638:519.6

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

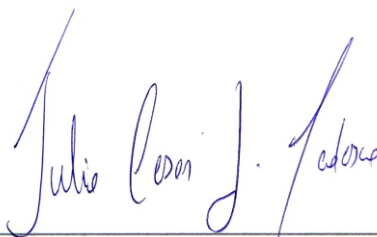
Vagner Jandre Monteiro

Análise do comportamento magnético dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 4 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Julio Cesar Guimarães Tedesco, D.Sc. (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ



Prof. Germano Amaral Monerat, D.Sc.

Instituto Politécnico – UERJ



Prof. Daniel Leandro Rocco, D.Sc.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

Ao meu filho, Emanuel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Julio Cesar Guimarães Tedesco, por toda dedicação e profissionalismo empenhado ao longo desses anos de parceria.

Agradeço à minha família por todo apoio e carinho.

Agradeço à minha companheira em todos os momentos, Samantha.

Agradeço ao IPRJ, seus professores e colaboradores, pelo trabalho sempre dedicado.

RESUMO

MONTEIRO, Vagner Jandre. *Análise do comportamento magnético dos compostos $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ via simulação numérica*. 2021. 116 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Neste trabalho, os compostos intermetálicos $Tb_xPr_{1-x}Al_2$, com $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,5$ e $0,75$, foram analisados via simulações numéricas de propriedades físicas pertinentes, no caso, a magnetização e o calor específico. Para o desenvolvimento destas simulações, foi utilizado o software Mathematica. Materiais destas famílias apresentam o efeito magnetocalórico, efeito este que vem despertando interesse devido à potencial aplicação, dentre outras, como alternativa em refrigeração. Além destas aplicações, também há interesse em materiais ferrimagnéticos para uso como sensores magnéticos e tecnologia de armazenamento de informações. Nesse estudo, dados de amostras produzidas e caracterizadas previamente foram analisadas e confrontadas com os resultados das simulações numéricas utilizando modelos teóricos desenvolvidos e disponíveis na literatura especializada, em particular a teoria do campo molecular (ou campo médio). A partir disto, e considerando diversas propriedades conhecidas dos compostos RAI_2 , onde R é um elemento terra-rara, foi assumido que os parâmetros de campo molecular, inter-redes e de campo cristalino apresentam comportamento linear. Isto permitiu obter resultados satisfatórios em concordância com os dados experimentais. Dessa forma, ficou evidenciada a eficiência da simulação e da abordagem de campo médio, ratificando também o fato de que diversas propriedades física e parâmetros da família de compostos RAI_2 tenham comportamento linear dependendo do elemento terra-rara envolvido. Por fim, foi possível realizar análises e compreender melhor algumas propriedades físicas apresentadas pelos materiais aqui explorados e suas derivações.

Palavras-chave: Simulação computacional. Materiais intermetálicos. Materiais magnéticos.

ABSTRACT

MONTEIRO, Vagner Jandre. *Analysys of the magnetic behaviour of $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ compounds via numerical simulation*. 2021. 116 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

In this work, the intermetallic compounds $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, with $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,5$ e $0,75$, were analyzed via numerical simulations of relevant physical properties, in this case, magnetization and specific heat. For the development of these simulations, the software Mathematica was used. Materials from these families have a magnetocaloric effect, an effect that has aroused interest due to the potential application, among others, as an alternative in refrigeration. In addition to these applications, there is also interest in ferrimagnetic materials for use as magnetic sensors and information storage technology. In this study, data from previously produced and characterized samples were analyzed and compared with the results of numerical simulations using theoretical models developed and available in the specialized literature, in particular the molecular field (or medium field) theory. From this, and considering several known properties of the compounds RAl_2 , where R is a rare earth element, it was assumed that the parameters of molecular, inter-network and crystalline field exhibit linear behavior. This allowed to obtain satisfactory results in agreement with the experimental data. In this way, the efficiency of the simulation and of the medium field approach was evidenced, also confirming the fact that several physical properties and parameters of the RAl_2 family of compounds have linear behavior depending on the rare earth element involved. Finally, it was possible to perform analyzes and better understand some of the physical properties presented by the materials explored here and their derivations.

Keywords: Computer simulation. Intermetallic materials. Magnetic materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – esquema de um dipolo atômico sem e com a presença de um campo magnético para um material diamagnético.....	26
Figura 2 – Configuração do dipolo atômico sem e com a presença de um campo magnético para um material paramagnético.....	27
Figura 3 – Comportamento da susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.....	29
Figura 4 – Esquema do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético.....	30
Figura 5 – Magnetização de uma substância ferromagnética em função da temperatura.....	31
Figura 6 – Ordenamento magnético e susceptibilidade em função da temperatura.....	32
Figura 7 – Esquema do alinhamento dos dipolos magnéticos no óxido de Manganês, exemplo de composto antiferromagnético.....	33
Figura 8 – Esquema do alinhamento dos dipolos magnéticos na magnetita mineral, exemplo de composto ferrimagnético.....	34
Figura 9 – Representação do comportamento magnético em função da temperatura para uma liga com duas sub-redes.....	35
Figura 10 – Ilustração de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca.....	36
Figura 11 – Esquema para representação de domínios em um material ferromagnético e ferrimagnético.....	37
Figura 12 – Curva de magnetização de um material ferromagnético.....	38
Figura 13 – Representação de um ciclo de Histerese.....	39

Figura 14 – Distribuição radial das soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para o Gadolínio (Gd).....	42
Figura 15 – Parâmetro de troca jij em unidades arbitrárias e com escala r em $(1/2)k_f$ para dois íons localizados.....	49
Figura 16 – Representação da estrutura cristalina do $PrAl_2$	57
Figura 17 – Dados experimentais de magnetização em função da temperatura obtidos com $H = 200 Oe$	59
Figura 18 – O comportamento linear do parâmetro de rede a e da temperatura de transição T_C em função da concentração para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	61
Figura 19 – Curvas de calor específico para algumas amostras da família Tb-Pr-Al.....	64
Figura 20 – Pseudocódigo que ilustra o algoritmo.....	68
Figura 21 – Simulação computacional dos valores de magnetização em função da temperatura sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	75
Figura 22 – Comparação dos valores encontrados para TC via simulação e dados experimentais.....	76
Figura 23 – Calor específico relativo à rede cristalina e aos elétrons de condução para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	77
Figura 24 – Simulação computacional da componente magnética do calor específico obtido sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	78
Figura 25 – Simulação computacional dos valores de calor específico obtidos sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	78

Figura 26 – Comparação entre simulação computacional e dados experimentais dos valores de calor específico obtidos sem campo aplicado para os compostos onde $x = 0,20$ e $0,50$	79
Figura 27 – Comparação entre os valores de momento magnético efetivo J_{ef} obtidos através de análises dos dados experimentais e de simulações computacionais para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$	81
Figura 28 – Parâmetros que dão a escala de energia ao hamiltoniano do campo cristalino das sub-redes W_{Pr} e W_{Tb} da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas.....	82
Figura 29 – Parâmetros de campo cristalino que determinam o peso relativo da contribuição dos termos de quarta e sexta ordem para as subredes X_{Pr} e X_{Tb} da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas.....	83
Figura 30 – Parâmetros de campo molecular das sub-redes λ_{Pr} e λ_{Tb} e inter-redes $\lambda_{Pr,Tb}$ da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades dos terras-raras.....	41
Tabela 2 -	Relação para os operadores de Steven.....	47
Tabela 3 -	Parâmetro de campo molecular e de campo cristalino para os compostos PrAl ₂ e TbAl ₂	63
Tabela 4 -	Parâmetros de campo molecular assumidos na investigação dos compostos Gd _{1-x} Pr _x Al ₂	63
Tabela 5 -	Parâmetros usados nas simulações de magnetização e calor específico para os compostos de PrAl ₂ e TbAl ₂ , assim como para Tb _{0,25} Pr _{0,75} Al ₂ e Tb _{0,10} Pr _{0,90} Al ₂	65
Tabela 6 -	Parâmetros da hamiltoniana do sistema magnético encontrados e utilizados nas simulações.....	72
Tabela 7 -	χ^2 e R^2 para os dados experimentais.....	74

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1 MOMENTO ANGULAR E SPIN	16
1.1 Operadores matriciais	19
2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	24
2.1 Diamagnetismo	25
2.2 Paramagnetismo	26
2.3 Ferromagnetismo	29
2.4 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	32
2.5 Domínios e Histereses	36
3 OS ELEMENTOS TERRA-RARAS	40
4 MODELO TEÓRICO	43
4.1 Efeito Zeeman	44
4.2 Campo Cristalino	45
4.3 Interação RKKY	47
4.4 Aproximação de Campo Médio	49
4.5 A Teoria do Campo Médio em Compostos Intermetálicos	51
5 O COMPOSTO $Tb_xPr_{1-x}Al_2$	56
6 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	67
6.1 Método iterativo	68
6.2 Protocolo de ajuste	70
7 ANÁLISE DE RESULTADOS	72
CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A – Código do algoritmo principal	91
APÊNDICE B – Código do algoritmo de busca e ajuste de parâmetros	102

INTRODUÇÃO

As substâncias magnéticas aguçam a curiosidade humana desde muito tempo. Os primeiros relatos históricos sobre efeitos relacionados ao fenômeno do magnetismo datam da Grécia antiga, há mais de 2500 anos. Os gregos tinham conhecimento de uma pedra que atraía materiais constituídos de ferro, hoje chamada de magnetita ou ímã permanente. Outro relato importante data do século I a.C, na China, observou-se que um pedaço de magnetita pendurada, livre para se mover, orientava-se sempre para uma mesma direção. Isto viria a ser o primórdio das bússolas. Este efeito só ganhou uma explicação posteriormente, em 1600, apresentada por William Gilbert (1544-1603), em seu livro “De Magnete”, no qual ele apresentava a ideia de que o próprio globo terrestre seria “um grande ímã” lançando luz ao magnetismo terrestre. Outro fato histórico, importante para o avanço do estudo do magnetismo, diz respeito a um experimento realizado no ano de 1819, quando o dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851) observou que quando uma bússola ficava próxima a fios percorridos por corrente elétrica sofria uma deflexão. Nesse experimento, Oersted comprovou a relação da eletricidade com o magnetismo, dando início a um novo ramo da Física, o Eletromagnetismo (GIGNOUX; LACHEISSERIE, 2004).

Muitas aplicações tecnológicas importantes surgiram com os estudos do eletromagnetismo, por exemplo, o processo de geração de energia elétrica, em usinas que usam turbinas e geradores, é pautado em princípios fundamentais desta área. A necessidade por energia vem aumentando cada vez mais no mundo todo. Nas últimas décadas, com o aumento da demanda e do consumo, a busca por alternativas as fontes de energia existentes vêm crescendo de forma acelerada (ENERGÉTICA, 2017). No entanto, deve-se observar que, além da preocupação com o aumento da produção de energia, é necessário ter atenção ao seu uso. Sendo assim, uma forma possível de amenizar a demanda energética é através do aumento da eficiência dos aparelhos já existentes (UNIES, 2007). No que diz respeito as tecnologias atuais, percebe-se que o nível de eficiência ainda está longe do ideal. Como exemplo, dentre algumas tecnologias presentes no cotidiano das pessoas, podemos citar uma em especial que apresenta baixa eficiência, os refrigeradores (KITANOVSKI, TUŠEK, *et al.*, 2015). Daí o interesse pelos materiais chamados magnetocalóricos.

No que diz respeito às propriedades magnetocalóricas, muitos materiais magnéticos foram investigados (e ainda são) para determinar e mapear estas propriedades, que são a base da refrigeração magnética. A resposta térmica que um material magnético apresenta quando exposto a variação de um campo magnético é chamado de efeito magnetocalórico

(Magnetocaloric Effect, MCE). Em 1917, P. Weiss e A. Piccard (1917) relataram a primeira observação do efeito magnetocalórico; os autores criaram o termo magnetocalórico (do francês, “magnétocalorique”) (IMAMURA, PAIXÃO, *et al.*, 2018). Debye, em 1926, e Giauque, em 1927, propuseram o uso da variação reversível de temperatura em sais paramagnéticos para obter temperaturas abaixo do hélio líquido através do processo de desmagnetização adiabática (DEBYE, 1926), (GIAUQUE, 1927). Assim, sugeriram a primeira aplicação prática do uso do MCE, a desmagnetização adiabática, usado para atingir baixíssimas temperaturas. Em 1997, Pecharsky e Gschneidner (V.K. PECHARSKY, 1997) descobriram que certos materiais apresentavam efeito magnetocalórico expressivos a temperatura ambiente (o que ficou conhecido como efeito magnético gigante). A descoberta desses materiais, que apresentam uma mudança de temperatura expressiva, quando magnetizados adiabaticamente a temperatura ambiente, aumentou o interesse da comunidade científica, pois, com eles, refrigeradores magnéticos com temperaturas de operação próximas à temperatura ambiente tornaram-se possíveis. Após a descoberta destes efeitos, inúmeras publicações e patentes sobre materiais magnetocalóricos e protótipos de refrigeradores magnéticos foram produzidas (DIRECT, 2020). Além disso, recentemente, foi sugerido o uso do MCE em outra aplicação, como um dos métodos de tratamento de tumores malignos (A.M. TISHIN, 2014).

Os materiais pesquisados para o desenvolvimento da refrigeração magnética, pautados no fenômeno do MCE, fazem parte de um nicho de outros materiais que apresentam efeitos semelhantes, chamados efeitos i-calóricos. O efeito i-calórico pode ser definido, de forma geral, como sendo uma resposta térmica que o material apresenta, quando exposto a uma variação de um parâmetro externo (IMAMURA, PAIXÃO, *et al.*, 2018). A natureza da resposta vai depender do processo termodinâmico que o material irá executar. Os efeitos são caracterizados por duas grandezas termodinâmicas: a variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_S) e a variação de entropia em um processo isotérmico (ΔS_T). De acordo com a natureza do campo externo aplicado, os efeitos i-calóricos podem ser eletrocalóricos (e-CE), quando o material é exposto a um campo elétrico; mecanocalórico (σ -CE), quando o material é exposto a situação de estresse; ou magnetocalórico (h-CE), quando exposto a um campo magnético externo (IMAMURA, PAIXÃO, *et al.*, 2018).

Além do propósito energético, por conta de suas propriedades magnéticas, materiais magnéticos são usados em diversas tecnologias do cotidiano, como em tecnologia de armazenamento de informações (cartões magnéticos, discos rígidos de computadores etc) (TSANG, FONTANA, *et al.*, 1994), (THOMPSON, 1975), sensores magnéticos (DAUGHTON, BROWN, *et al.*, 1994), (LACOUR, JAFFRÈS, *et al.*, 2002), (EDELSTEIN,

2006), (TSANG, 1984). Outras tecnologias que podemos citar que também utilizam essas ideias, por exemplo, é o trem “maglev” (abreviação de levitação magnética em inglês) (MOON; CHANG, 2008). Este utiliza o fenômeno da levitação magnética que consiste na utilização do magnetismo para a diminuição do atrito entre o trem e os trilhos. Minimizando o atrito e, conseqüentemente, as perdas de energia.

Esses são alguns exemplos de tecnologias, dentro de um nicho que está em constante crescimento, evidenciando a importância na busca pelo melhor entendimento do comportamento magnético da matéria.

O Estudo teórico destes materiais por meio de simulações computacionais e modelos matemáticos com a finalidade de descrevê-los pelas suas propriedades magnéticas, bem como pelos seus comportamentos quando exposto a certas condições, tem se mostrado cada vez mais importante no auxílio a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias. Além disso, quando esses materiais são escassos, e/ou de custo elevado, o auxílio da simulação se torna mais importante, visto que ela diminui gastos, acelera o processo, e minimiza a chance de erros e perdas nos resultados. A utilização de algoritmos computacionais atuais e de computação de alto desempenho, permite a elaboração e aplicação de modelos para prever e explorar conexões substanciais entre suas estruturas e propriedades, de forma qualitativa e quantitativa. Dentre estas propriedades estão as termodinâmicas e suas conexões com as propriedades e comportamentos magnéticos, bem como a dependência com as composições destes materiais.

Nesse trabalho, através do uso de simulações, pretendemos analisar as propriedades físicas pertinentes a série de compostos pseudo-binários $Tb_xPr_{1-x}Al_2$, para concentrações com $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,5$ e $0,75$. Essa série apresenta o efeito magnetocalórico, portanto, pretendemos aqui caracterizar propriedades importantes que auxiliem na compreensão do comportamento desse efeito. Para esse estudo, utilizaremos o modelo hamiltoniano de duas sub-redes magnéticas que leva em conta as interações Zeeman, de troca, com o campo cristalino e a abordagem de campo médio. Simulamos algumas propriedades, como o comportamento magnético (curvas de magnetização - M vs. T) e o calor específico (C_p vs. T) obtidas em função da temperatura. Através do uso de simulações computacionais, espera-se conseguir esclarecer algumas propriedades físicas pertinentes ao assunto abordado, e gerar material que possa auxiliar na compreensão das muitas outras propriedades físicas interessantes que possam existir tanto nesta família de materiais quanto em compostos semelhantes. Para isso, nas próximas seções apresentaremos, resumidamente, as principais ideias sobre as propriedades magnéticas dos sólidos, mas antes, vamos revisar alguns conceitos básicos da Física Quântica, importantes para o entendimento das propriedades magnéticas dos sólidos e dos estudos apresentados nesse

trabalho. Sendo assim, nos capítulos 1 a 3 abordaremos os fundamentos para o desenvolvimento do modelo teórico, descrito no capítulo 4. Após, no capítulo 5, abordaremos algumas características físicas da família estudada que são mais pertinentes à proposta deste trabalho. No capítulo 6 apresentamos e discutimos o algoritmo e a implementação computacional. Por fim, no capítulo 7, analisamos e discutimos os resultados obtidos via simulação comparando com dados experimentais.

1 MOMENTO ANGULAR E SPIN

Para irmos mais a fundo no entendimento das propriedades magnéticas dos materiais precisamos entender mais o comportamento atômico da matéria. Os efeitos magnéticos macroscópicos dos materiais são uma consequência do acoplamento dos momentos magnéticos que estão associados a propriedades dos elétrons no átomo. Por conta disso, para a descrição desses efeitos, precisamos fazer uso de alguns conceitos importantes da mecânica quântica (EISBERG; RESNICK, 1988).

Em 1927, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961), partindo das ideias da dualidade onda-partícula proposta pelo francês Louis de Broglie (1892-1987), propôs um tratamento ondulatório para a descrição da posição do elétron em um átomo. Esse tratamento deu origem a equação de Schrödinger, que leva em consideração as interações presentes no sistema físico estudado, agora tratadas como operadores, tais como a energia cinética e os potenciais coulombianos das interações entre elétrons e o núcleo do átomo e entre os elétrons. A solução dessa equação é uma função ondulatória, que incorpora naturalmente a ideia de quantização de energia proposta por Max Planck e ainda era mais abrangente do que o modelo atômico proposto anos antes por Niels Bohr. O físico alemão Max Born (1882-1970) propôs uma interpretação física para a função de onda, na qual dizia que qualquer partícula poderia ser descrita por uma função de onda e que esta função pode descrever a probabilidade de se encontrar a partícula em uma região. A equação de Schrödinger é usualmente escrita em termos das coordenadas esféricas, dividida em uma parte radial e uma parte angular da função de onda do elétron. As funções que descrevem a parte angular são chamadas de harmônicos esféricos e tem forte relação com o momento angular orbital total dos elétrons do átomo. Posteriormente, Otto Stern e Walther Gerlach planejaram um experimento cujo resultado foi constatar que há um momento angular intrínseco em um elétron e este mesmo é quantizado. Anos mais tarde, George Eugene Uhlenbeck e Samuel Abraham Goudsmit formularam a hipótese da existência do momento de spin do elétron (como se o elétron girasse em torno de si mesmo), característica intrínseca aceita até hoje. Estes fatos nos levam a impor outras interações à equação de Schrödinger, que pode ser considerada agora como o hamiltoniano do sistema físico. Este hamiltoniano, além das interações descritas, agora pode contar com a interação spin-órbita (interação de acoplamento entre os momentos angulares orbitais e de spin), interações do átomo com a estrutura cristalina, interações do sistema com campos externos aplicados e outras interações que possam estar presentes no sistema.

Os estados energéticos que o elétron pode ocupar em um átomo pode ser descrito por quatro números quânticos. Estes números surgem devido as condições de coerência no desenvolvimento da equação de Schrödinger. São eles: o número quântico principal (n), que pode assumir valores naturais ($n = 1, 2, \dots$); o número quântico referente ao momento angular orbital (l), que pode assumir valores naturais limitados a uma unidade abaixo do número quântico principal ($l = 1, 2, \dots, n - 1$); o número quântico magnético (m_l), que também tem valores inteiros limitados pelo número quântico de momento angular orbital l , de forma que $m_l = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, l - 1, l$; e, por fim, o número quântico de spin (s), associado ao momento angular intrínseco do elétron comentado no parágrafo anterior, e que pode assumir apenas dois valores, $s = 1/2$ ou $s = -1/2$ (LOPES, 2005).

Por convenção, os números quânticos principal (n) e o número quântico de momento angular (l) são representados por letras: $n = 1, 2, 3 \dots$ são representados por K, L, M, \dots , respectivamente, estes representam as camadas que o elétron ocupa; $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ corresponde aos orbitais s, p, d, \dots , respectivamente. Um fato importante a ser citado é a formulação proposta por Pauli, que afirma que não há possibilidade de dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico, ou seja, dois elétrons não podem possuir os mesmos números quânticos, garantindo assim que dois elétrons possuam ao menos um número quântico diferente.

Considerando todas estas informações expostas aqui, pode-se agora compreender que a solução destes sistemas físicos leva à expressão quantizada do momento angular orbital L de um elétron em um átomo (GRIFFITHS, 2011):

$$L^2 \Psi = l(l + 1) \hbar^2 \Psi \quad (1)$$

Esta expressão pode ser entendida como: o quadrado do operador momento angular (produto dos vetores $L \cdot L$) aplicado a função de onda Ψ do elétron é igual ao produto desta amplitude deste momento angular com a própria função de onda Ψ . Ainda nesta expressão, $\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. Assim como o momento angular orbital total é quantizado, a amplitude da componente z do momento angular orbital também é quantizada: $L_z = m_l \hbar$.

No que diz respeito as funções de onda, é importante notar um detalhe. As funções de onda $\Psi(r, \theta, \phi)$ são escritas como produtos de funções que descrevem o comportamento radial da função de onda (em função só de r) com funções que descrevem a parte angular da equação de Schrödinger, os chamados harmônicos esféricos Y_l^m . Assim, pode-se escrever o momento angular orbital e sua componente z como:

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m \\ L_z Y_l^m &= m_l \hbar Y_l^m \end{aligned} \quad (2)$$

Baseado nestes resultados, construiu-se uma teoria que pudesse explicitar o comportamento do momento angular intrínseco do elétron, o spin. Desse modo, a amplitude quadrática do spin do elétron S^2 é quantizada, assim como a amplitude da componente z, S_z (CARUSO; OGURI, 2016):

$$\begin{aligned} S^2 &= s(s+1)\hbar^2 \\ S_z &= \pm s\hbar \end{aligned} \quad (3)$$

Para o caso de um átomo, onde há vários elétrons, o momento angular orbital total deve levar em consideração a contribuição dos elétrons na camada de valência (a contribuição dos elétrons nas camadas totalmente preenchidas é nula). Isso também se aplica para a obtenção do spin total de um átomo (EISBERG; RESNICK, 1988). Assim, considerando a soma sobre cada um dos i elétrons:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{total} &= \sum_i \mathbf{L}_i \\ \mathbf{S}_{total} &= \sum_i \mathbf{S}_i \end{aligned}$$

Devido a interação entre o momento angular \mathbf{L} e o spin do elétron \mathbf{S} (interação spin-órbita), um campo magnético forte, orientado por \mathbf{L} , atua sobre o elétron do átomo e produz um torque sobre o seu momento de dipolo magnético de spin, orientado por \mathbf{S} . O torque não muda a intensidade de \mathbf{S} , e nem de \mathbf{L} , mas força um acoplamento entre eles, o que ocasiona uma dependência da orientação de um com o outro. Por conta disso, eles precessionam em torno do vetor dado pela sua soma $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Essa soma é o momento angular total \mathbf{J} , também é quantizada (GRIFFITHS, 2011):

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad (4)$$

Onde $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l + s|$, com uma das componentes também quantizada, ou seja, $J_z = j\hbar$. O momento angular total é de grande utilidade, pois sua intensidade tem um comportamento simples, principalmente no caso de átomos multi-eletrônicos, onde os momentos angulares, orbitais e de spin têm comportamento muito complicado (EISBERG; RESNICK, 1988).

Considerando os íons isolados dos compostos, a combinação dos números quânticos que fornecem a configuração para o estado fundamental de um átomo com apenas um orbital semipreenchido pode ser obtida através da lei de Hund. Essas leis, dadas em ordem decrescente de importância, podem ser entendidas da seguinte forma (BLUNDELL, 2001):

1. Os elétrons se organizam de maneira a maximizar o valor total de spin do átomo, minimizando a repulsão eletrônica e a energia coulombiana. Por simplicidade, vamos chamar o momento de spin total somente de \mathbf{S} a partir de agora;
2. A partir da primeira regra, o momento angular orbital total do átomo (chamado a partir de agora, por simplicidade, somente de \mathbf{L}) deve ser máximo. Dessa forma, os elétrons interagem menos entre si quando orbitam na mesma direção em seu movimento orbital;
3. O momento angular total do átomo (adotado como \mathbf{J} a partir de agora) é obtido seguindo a condição: se a camada estiver preenchida com um número menor que a metade da sua capacidade, então $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|$. Caso contrário, $\mathbf{J} = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$.

A partir dos valores obtidos para \mathbf{S} , \mathbf{L} e \mathbf{J} pelas leis de Hund, podemos representar o estado fundamental de um átomo através da seguinte notação: $^{2S+1}L_J$, onde L representa a letra correspondente ao valor numérico do momento angular orbital ($0, 1, 2, 3, \dots = S, P, D, F, \dots$) e $2S + 1$ representa a multiplicidade de spin (HENDERSON; IMBUSCH, 2006). Assim, por exemplo, para o Térbio que apresenta a configuração $L = 3$, $S = 3$ e $J = 6$, a sua notação espectroscópica será 7F_6 .

Essas relações são importantes para o que será discutido posteriormente quando abordamos as ideias referentes ao campo cristalino.

1.1 Operadores matriciais

As equações que indicam os valores quantizados dos momentos orbital e de spin, assim como de suas componentes z , sugerem que estas operações sejam como as buscas de autovalores e autovetores em álgebra linear. De fato, tanto as componentes do momento angular, consideradas operadores, quanto as funções de onda tem propriedades matemáticas de sistemas lineares como em sistemas de autovalores e autovetores (GRIFFITHS, 2011). Esta abordagem foi utilizada por Heisenberg para descrever uma alternativa à mecânica quântica ondulatória proposta por Schrödinger. A abordagem de Heisenberg se tornou importante porque a equação de onda de Schrödinger não dava conta dos momentos de spin. Para descrever matematicamente o momento angular de spin, ou seja, para explicar e prever o comportamento físico devido aos spins dos elétrons, e considerando as informações expostas anteriormente,

Wolfgang Pauli propôs que os operadores de momento angular e de spin pudessem ser representados por meio de matrizes e as funções de onda como autovetores. Assim, as amplitudes dos momentos angulares estariam intimamente ligadas aos autovalores destes sistemas. Especificamente para o momento de spin com $s = 1/2$, o formalismo matricial proposto tem como base três matrizes, chamadas matrizes de spin de Pauli, e são definidas como:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Onde $i = \sqrt{-1}$. Estas matrizes têm como base os seguintes autovetores, que compõem um subespaço linearmente independente:

$$\begin{aligned}|1/2\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |-1/2\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Aqui é introduzida uma nova notação, mais completa que a notação de função de onda de Schrödinger ou mesmo a matricial de Heisenberg: o “bra” e o “ket” (*braket* é colchete em inglês). Nesta notação, um “ket” representa um estado quântico (aqui, no caso, um autoestado), de onde pode-se extrair todas as propriedades e grandezas de um sistema físico (os observáveis). Para isto, deve-se aplicar o operador apropriado, de forma que: $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$. Um “bra”, por sua vez, é o complexo-conjugado do “ket”, da tal forma que, para que se possa conhecer a função de onda de um sistema físico no espaço real, faz-se:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \psi(r, \theta, \phi)$$

E para se conhecer o valor de um observável a relativo à um determinado operador A :

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|a|\psi\rangle = a\langle\psi|\psi\rangle = a\psi(r, \theta, \phi)$$

Voltando às matrizes de Pauli, elas podem compor um vetor de matrizes:

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

A partir disso, por definição, o operador de momento angular de spin é dado por:

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$$

A partir dessas definições, suas componentes podem ser escritas como:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Fazendo a soma dos quadrados dos operadores, obtém-se:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

$$S^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Assim, tendo em mente a base linearmente independente formada por $|1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ citada anteriormente,

$$S^2|1/2\rangle = \frac{3\hbar^2}{4}|1/2\rangle = s(s+1)\hbar^2|1/2\rangle$$

Ou seja, a matriz S^2 é o operador, enquanto $|1/2\rangle$ é o autoestado quântico (ou autofunção), e o autovalor $s(s+1)\hbar^2$ relativo ao autoestado do momento angular de spin é o observável. Da mesma forma,

$$S_z|1/2\rangle = \frac{\hbar}{2}|1/2\rangle = s\hbar|1/2\rangle$$

$$S_z|-1/2\rangle = -\frac{\hbar}{2}|-1/2\rangle = -s\hbar|1/2\rangle$$

De maneira inversa, conhecendo os autovalores e operadores, é possível calcular cada elemento do autoestado do sistema. De tal forma que,

$$S_z = \begin{pmatrix} \langle 1/2 | S_z | 1/2 \rangle & \langle 1/2 | S_z | -1/2 \rangle \\ \langle -1/2 | S_z | 1/2 \rangle & \langle -1/2 | S_z | -1/2 \rangle \end{pmatrix}$$

$$\langle 1/2 | S_z | 1/2 \rangle = \langle 1/2 | \frac{\hbar}{2} | 1/2 \rangle = \frac{\hbar}{2} = s\hbar$$

$$\langle -1/2 | S_z | 1/2 \rangle = \langle -1/2 | \frac{\hbar}{2} | 1/2 \rangle = 0$$

$$\langle 1/2 | S_z | -1/2 \rangle = \langle 1/2 | \frac{\hbar}{2} | -1/2 \rangle = 0$$

$$\langle -1/2 | S_z | -1/2 \rangle = \langle -1/2 | \left(-\frac{\hbar}{2}\right) | -1/2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} = -s\hbar$$

$$S_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Visando deixar as representações mais gerais, os autoestados $|1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ podem ser escritos como $|s, m_s\rangle$, pois $s = 1/2$ e $m_s = 1/2$ ou $m_s = -1/2$. Assim,

$$|1/2\rangle = |1/2, 1/2\rangle$$

$$|-1/2\rangle = |1/2, -1/2\rangle$$

Ampliando este formalismo para o momento angular total, os elementos das componentes da matriz do operador \mathbf{J} e J_z podem ser escritos em termos de uma base linearmente independente, levando em conta o número quântico do momento angular total, j , e o número quântico relativo à componente J_z , m , onde $m = -j, -(j-1), \dots, (j-1), j$. As expressões que dão os elementos das matrizes \mathbf{J} são dadas pelas seguintes relações (SHANKAR, 2011):

$$\begin{aligned} J_x: \quad \langle j'm' | J_x | jm \rangle &= \frac{\hbar}{2} [\sqrt{(j-m)(j+m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m',m+1} \\ &\quad + \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m',m-1}] \\ J_y: \quad \langle j'm' | J_y | jm \rangle &= \frac{\hbar}{2i} [\sqrt{(j-m)(j+m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m',m+1} \\ &\quad - \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \delta_{j'j} \delta_{m',m-1}] \\ J_z: \quad \langle j'm' | J_z | jm \rangle &= m\hbar \delta_{j'j} \delta_{m',m} \end{aligned} \quad (5)$$

em que $\delta_{j'j}$ é a função delta de Kröenecker, definida como $\delta_{j'j} = 1$, quando $j' = j$ e $\delta_{j'j} = 0$, quando $j' \neq j$ (BYRON; FULLER, 1992). Para exemplificar as relações acima, tomemos como exemplo o caso em que $j = 1$. Nessa situação, temos $m = -1, 0, 1$, isso indica que a matriz será da ordem 3×3 . Assim, usando (5), temos:

$$\begin{array}{ccc}
 \langle 1| & \langle 0| & \langle -1| \\
 \left[\begin{array}{ccc}
 \langle 1| J_x | 1 \rangle & \langle 0| J_x | 1 \rangle & \langle -1| J_x | 1 \rangle \\
 \langle 1| J_x | 0 \rangle & \langle 0| J_x | 0 \rangle & \langle -1| J_x | 0 \rangle \\
 \langle 1| J_x | -1 \rangle & \langle 0| J_x | -1 \rangle & \langle -1| J_x | -1 \rangle
 \end{array} \right] & \begin{array}{l} |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \end{array} & J_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} \\ 0 & \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \langle 1| & \langle 0| & \langle -1| \\
 \left[\begin{array}{ccc}
 \langle 1| J_y | 1 \rangle & \langle 0| J_y | 1 \rangle & \langle -1| J_y | 1 \rangle \\
 \langle 1| J_y | 0 \rangle & \langle 0| J_y | 0 \rangle & \langle -1| J_y | 0 \rangle \\
 \langle 1| J_y | -1 \rangle & \langle 0| J_y | -1 \rangle & \langle -1| J_y | -1 \rangle
 \end{array} \right] & \begin{array}{l} |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \end{array} & J_y = \begin{bmatrix} 0 & \frac{-i\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{i\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 & \frac{-i\hbar\sqrt{2}}{2} \\ 0 & \frac{i\hbar\sqrt{2}}{2} & 0 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \langle 1| & \langle 0| & \langle -1| \\
 \left[\begin{array}{ccc}
 \langle 1| J_z | 1 \rangle & \langle 0| J_z | 1 \rangle & \langle -1| J_z | 1 \rangle \\
 \langle 1| J_z | 0 \rangle & \langle 0| J_z | 0 \rangle & \langle -1| J_z | 0 \rangle \\
 \langle 1| J_z | -1 \rangle & \langle 0| J_z | -1 \rangle & \langle -1| J_z | -1 \rangle
 \end{array} \right] & \begin{array}{l} |1\rangle \\ |0\rangle \\ |-1\rangle \end{array} & J_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Para evitar a poluição visual, foi suprimido o valor de j nos autoestados, ou seja, $|j, m\rangle = |m\rangle$.

Esse mesmo procedimento pode ser realizado para outros valores de j . Além disso, para encontrar a matriz do momento angular total \mathbf{J} , vale a relação $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$. Este procedimento foi usado para a elaboração das matrizes de momento angular total dos elementos estudados nesse trabalho, o Praseodímio ($j = 4$, ou seja, matrizes 9×9) e o Térbio ($j = 6$, ou seja, matrizes 13×13 , vide Tabela 1), necessárias para o desenvolvimento das simulações, como será discutido mais adiante. Agora que entendemos algumas ideias e características elementares das propriedades atômicas da matéria, podemos avançar na nossa compreensão das propriedades magnéticas dos materiais.

2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Como mencionado no início da última seção, os efeitos magnéticos estão associados às propriedades dos elétrons no átomo. Cada elétron em um átomo possui momento magnético que se origina de duas maneiras. O primeiro, de menor intensidade, está relacionado ao movimento orbital do elétron, ao redor do núcleo, que corresponde ao momento magnético orbital ao longo do seu eixo de rotação. Como este é um movimento de carga elétrica, podemos considerá-lo uma pequena corrente elétrica que gera um campo magnético pequeno. Além disso, como analogia para se entender o momento magnético de spin, o elétron pode ser considerado com movimento de rotação em torno de um eixo. Os momentos magnéticos de spin podem estar apenas em uma direção, comumente representados simplificadaamente como “para cima” ou “para baixo”. Dessa forma, cada elétron em um átomo pode ser considerado um pequeno ímã, caracterizado pelos momentos magnéticos orbital e, o de maior contribuição, o de spin. Cabe salientar que o spin do elétron é a principal característica responsável pelos altos valores de momento magnético presentes nos materiais. Ou seja, o magnetismo nos materiais como se observa no dia a dia é devido ao spin (EISBERG; RESNICK, 1988).

O momento angular orbital e o momento de spin possuem, cada um, um momento magnético associado, dado, respectivamente, por (FARIA; LIMA, 2005)

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \mathbf{L} \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = -2,00232 \frac{|e|\hbar}{2m_e} \mathbf{S} \quad (7)$$

onde a quantidade $(|e|\hbar/2m_e)$ corresponde a unidade de momento magnético, chamado de magnéton de Bohr μ_B . Aqui, m_e é a massa reduzida e e a carga do elétron. Como mencionado na última seção, os momentos \mathbf{L} e \mathbf{S} se acoplam dando origem ao momento angular total \mathbf{J} , de maneira análoga, os momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}_L$ e $\boldsymbol{\mu}_S$ se combinam fornecendo o momento magnético total $\boldsymbol{\mu}$. Assim, das expressões (6) e (7),

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (8)$$

Considerando um campo magnético externo aplicado, este pode sentir apenas a componente de $\boldsymbol{\mu}$ paralela a \mathbf{J} , chamada $\boldsymbol{\mu}_J$, dada por (SANTOS; REIS, 2010):

$$\boldsymbol{\mu}_J^2 = -g^2 \mu_B^2 \mathbf{J} \quad (9)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{J_z} = -g \mu_B \mathbf{J}_z \quad (10)$$

Onde g é o chamado fator de Landé que pode ser obtido através dos números quânticos associados através da expressão:

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (11)$$

Para se conhecer o momento angular ou o momento magnético total em cada átomo individual, tanto os momentos orbitais quanto os momentos de spin devem ser somados. Contudo, como são quantidades vetoriais, a direção dos momentos importa. Assim, o momento magnético total de um átomo pode ser entendido como a soma dos momentos magnéticos (orbital e de spin) de cada um dos elétrons constituintes. Para um átomo que possui camadas e subcamadas eletrônicas completamente preenchidas, existe um cancelamento total tanto do momento orbital como do momento de spin. Assim, esses materiais não apresentam um magnetismo natural ou mesmo são capazes de serem magnetizados permanentemente.

A relação entre o campo magnético \mathbf{B} induzido no material e o campo externo \mathbf{H} pelo qual o material está sendo submetido é definida por (FARIA; LIMA, 2005):

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (12)$$

Onde \mathbf{M} é chamada de magnetização do sólido e tem relação direta com o momento magnético total $\boldsymbol{\mu}$, pois é a soma de todos os momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}$ por unidade de volume. Além disto, o lado direito da equação acima mostra a contribuição do alinhamento dos campos magnéticos associados ao material, devido ao seu alinhamento quando exposto ao campo \mathbf{H} .

Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização do material é proporcional ao campo aplicado,

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (13)$$

Onde a grandeza adimensional χ é chamada de susceptibilidade magnética. Essa grandeza pode depender da temperatura e do valor do campo ao qual o material é exposto. Além disso, ela caracteriza os diferentes tipos de magnetismo. O magnetismo nos sólidos pode se apresentar de forma diversa. A seguir apresentaremos brevemente o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

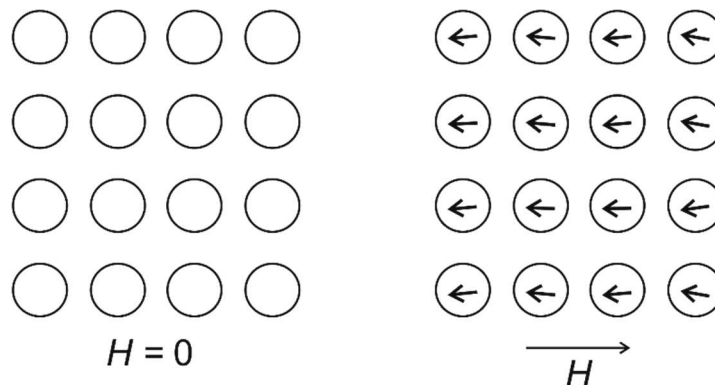
2.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é caracterizado como uma forma fraca de magnetismo e não permanente se manifestando apenas quando o material fica submetido a um campo externo e que apresenta susceptibilidade negativa e constante, mesmo com aumento da agitação térmica.

Sua origem deve-se a uma mudança no movimento orbital dos elétrons devido ao campo aplicado, em outras palavras, pautado na lei de Lenz: o momento de dipolo magnético proveniente das correntes induzidas por um campo aplicado se opõe a esse campo (FARIA; LIMA, 2005).

Para um material diamagnético, não superconductor, a magnitude do momento magnético que surge é muito baixa, e a sua direção é tal que se opõe ao campo que foi aplicado, a Figura 1 ilustra essa ideia. No caso de um material diamagnético perfeito, como um superconductor, todo campo aplicado é excluído de seu interior. Como a susceptibilidade magnética no diamagnetismo é negativa ($\chi < 0$) e levando em consideração a Eq. (13), se a intensidade do campo magnético aplicado aumenta, a magnetização diminui proporcionalmente, o que evidencia a tentativa de oposição ao campo externo aplicado.

Figura 1 – Esquema de um dipolo atômico sem e com a presença de um campo magnético para um material diamagnético



Fonte: RETHWISCH; CALLISTER, 2016.

Esse tipo de magnetismo é encontrado em todos os materiais, mas, como o efeito apresentado é muito discreto, pode ser observado apenas quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes.

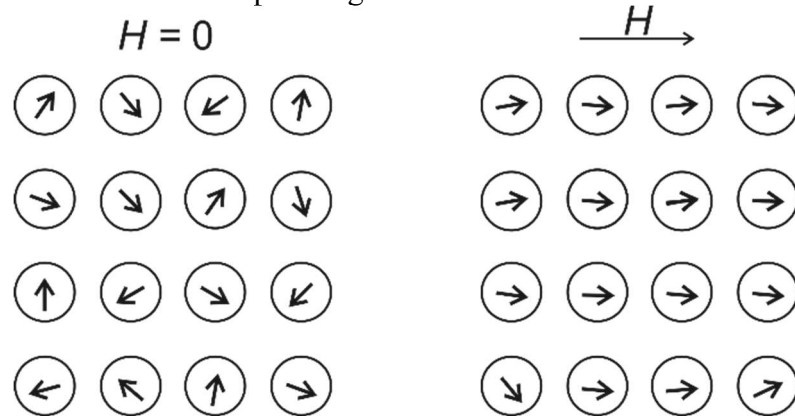
2.2 Paramagnetismo

Em alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento de dipolo devido a existência de “elétrons desemparelhados” no material. Isto ocorre quando os subníveis de energia de um sistema estão incompletos após as ligações químicas serem realizadas. Ou seja, se mesmo após os átomos compartilharem, cederem e receberem elétrons nas ligações químicas

que formam mais moléculas, seus subníveis de energia ainda estão incompletos o átomo apresentará um valor de momento magnético não nulo (FARIA e LIMA, 2005). Contudo, na ausência de campo externo, as orientações desses momentos magnéticos são aleatórias, de forma que o material não apresenta um valor não nulo de magnetização macroscópica. Esses dipolos atômicos estão livres para se orientar. Assim, quando exposto a um campo magnético externo, eles se alinham com o campo dando origem a um magnetismo. A esse comportamento dá-se o nome de paramagnetismo e acontece quando estes momentos magnéticos existentes se acoplam/interagem. A Figura 2 traz uma ilustração para esse comportamento.

Com a aplicação de um campo magnético externo, os dipolos se alinham com este campo externo e contribuem para o aumento da intensidade de sua magnetização, dando origem a uma susceptibilidade magnética positiva. Como a susceptibilidade é positiva ($\chi > 0$) e levando em consideração a Eq. (13), o aumento da intensidade do campo aplicado leva a um aumento da magnetização. Contudo, a tendência dos momentos magnéticos de se orientarem na direção do campo pode ser prejudicada pela agitação térmica que tende a desarranjar a organização, dessa forma, fica evidente que a susceptibilidade magnética depende da temperatura.

Figura 2 - Configuração do dipolo atômico sem e com a presença de um campo magnético para um material paramagnético



Fonte: RETHWISCH; CALLISTER, 2016.

A lei de Curie descreve a dependência da susceptibilidade magnética χ com a temperatura T (EISBERG; RESNICK, 1988)

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (14)$$

Onde C é uma constante positiva característica do material paramagnético. Pode-se demonstrar que, para átomos com momento angular orbital nulo e com momento angular de spin com duas orientações possíveis, a susceptibilidade magnética pode ser escrita como sendo (FARIA; LIMA, 2005):

$$\chi = \frac{\mu_0 \rho \mu_B^2}{T} \quad (15)$$

onde ρ representa a concentração total de elétrons.

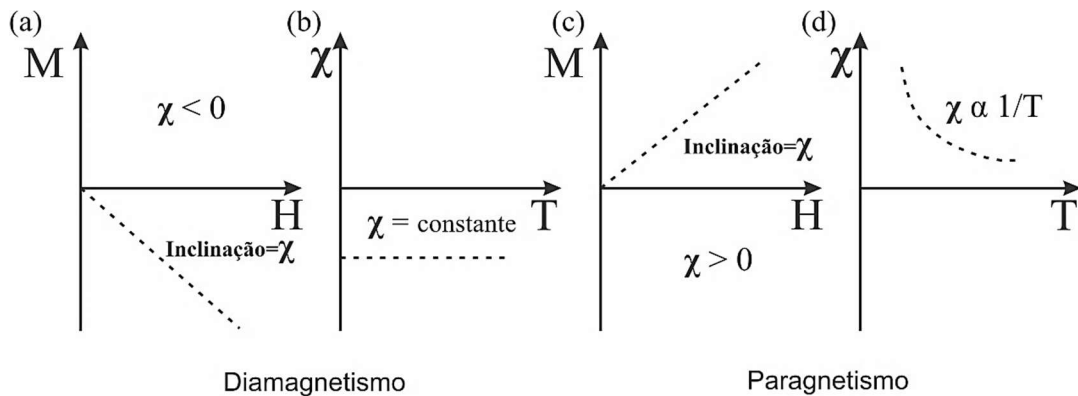
A lei de Curie mostra que, com o aumento da temperatura, o alinhamento dos momentos magnéticos com o campo aplicado se torna mais difícil de ocorrer, devido ao aumento da vibração dos átomos. Em contrapartida, para temperaturas baixas (onde a energia magnética é muito maior que a energia térmica), há a tendência de ocorrer um alinhamento de todos os momentos magnéticos, se acoplando com o campo magnético externo aplicado.

Conforme indicado, para átomos que possuem subcamadas cheias, os momentos de dipolo magnético (orbital e de spin) tendem a se anular. Dessa forma, o paramagnetismo só deve ser observado em materiais cujos átomos têm subcamadas parcialmente cheias. Elementos de transição e todos os elementos terras raras dão origem a sólidos magnéticos que possuem as características necessárias ao paramagnetismo. Nos terras-raras, as subcamadas incompletas são internas e ainda há uma blindagem destas camadas pelas camadas externas completas dos átomos. Dessa forma, ocorre um isolamento dos momentos individuais, sendo está uma exigência básica para que haja momentos magnéticos não nulos nos sólidos. No caso dos terras-raras esta blindagem é ainda maior (EISBERG; RESNICK, 1988).

A Figura 3 a seguir faz uma comparação entre o comportamento da magnetização e da susceptibilidade magnética com o campo magnético externo aplicado e a temperatura para estes dois tipos de materiais discutidos nas duas seções anteriores. A Figura 3 (a) mostra como a magnetização de um material diamagnético decresce em função do campo aplicado. Lembrando que a susceptibilidade magnética é a razão entre M e H . Na Figura 3 (b), ainda para uma substância diamagnética, é evidenciado que a susceptibilidade magnética em função da temperatura é constante. A Figura 3 (c) mostra como a magnetização cresce linearmente em função do campo aplicado para uma substância paramagnética, onde a inclinação da reta coincide com o valor da susceptibilidade magnética do material. Para materiais paramagnéticos, $\chi > 0$, a reta é crescente, tendo um comportamento oposto ao diamagnetismo. Por fim, a Figura 3 (d) representa o comportamento da susceptibilidade magnética do material em função da temperatura, representando a lei de Curie. Com o aumento da temperatura, a vibração atômica

aumentará, e isso levará a um desarranjo dos momentos magnéticos mesmo com a aplicação de um campo magnético fraco. Assim, a susceptibilidade decresce com o inverso da temperatura (FARIA; LIMA, 2005).

Figura 3 - Comportamento da susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos e paramagnéticos



Fonte: O autor, 2021.

2.3 Ferromagnetismo

Alguns materiais produzem um campo magnético, mesmo na ausência de campo externo. Este fenômeno é conhecido como magnetismo espontâneo. Se os momentos magnéticos destes materiais se alinham paralelamente de maneira espontânea, então esse tipo de comportamento magnético é chamado de ferromagnetismo. Esse comportamento magnético ocorre quando há um alinhamento de spins atômicos de alguns materiais abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie. A Figura 4 traz um esquema que ilustra a organização dos momentos magnéticos de um material ferromagnético na ausência de um campo externo. Apenas cinco elementos são ferromagnéticos: ferro, níquel, cobalto, gadolínio e disprósio. Existem alguns materiais e ligas metálicas que, mesmo não contendo elementos ferromagnéticos, são ferromagnéticos (FARIA; LIMA, 2005).

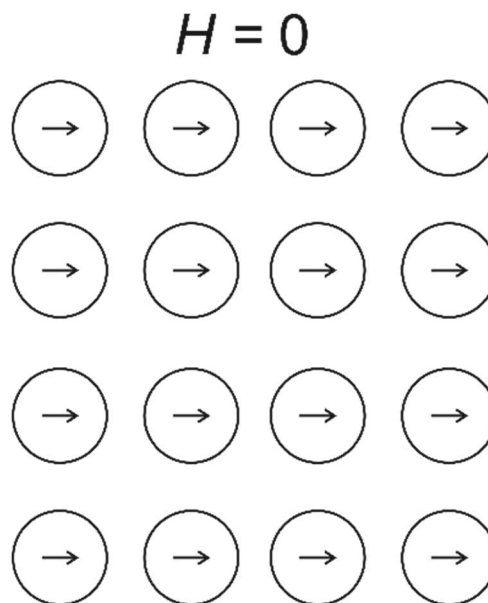
A magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura. A magnetização é máxima no zero absoluto (0 K) e pode diminuir com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque as vibrações térmicas influenciam no acoplamento entre os momentos magnéticos no material. Há uma temperatura na qual a energia térmica supera a energia de acoplamento magnético, chamada temperatura crítica T_C ou temperatura de Curie. A temperatura de Curie é característica para cada material e representa um valor limite de temperatura para a qual as substâncias ferromagnéticas apresentem magnetização espontânea.

Para temperaturas acima de T_C , ocorre o desalinhamento dos dipolos magnéticos, assim esses materiais se tornam paramagnéticos e apresentam uma susceptibilidade dada pela lei de Curie–Weiss, que nada mais é do que uma modificação da Lei de Curie para dar conta de T_C (EISBERG; RESNICK, 1988),

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (16)$$

onde, assim como no caso da Lei de Curie, C é a constante de Curie do material. Conforme comentado, esta relação é uma adequação da lei de Curie, na qual a susceptibilidade não é definida para valores abaixo da temperatura crítica, quando o material ferromagnético tem uma magnetização permanente.

Figura 4 - Esquema do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético

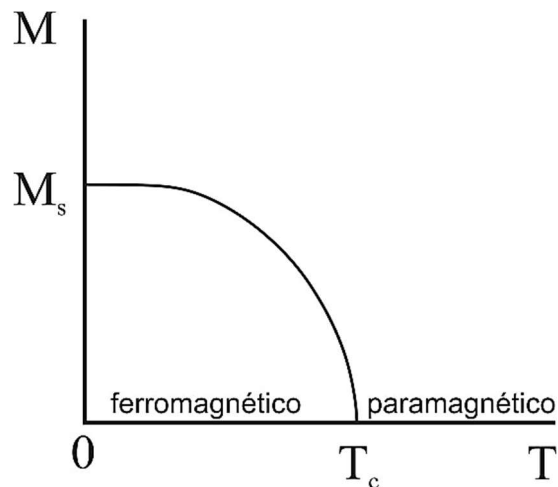


Fonte: RETHWISCH; CALLISTER, 2016.

A Figura 5 mostra a simulação de um comportamento magnético para uma substância ferromagnética de acordo com a temperatura. Como dito, a magnetização é máxima no zero absoluto – nesse ponto, temos a chamada magnetização de saturação (M_S) – e, conforme a temperatura aumenta, a magnitude das vibrações térmicas dos átomos também aumenta. Isto causa desordem nas direções dos momentos que possam estar alinhados, diminuindo a magnetização total do sistema, até que o material atinja uma temperatura crítica em que a

magnetização desaparece. As curvas experimentais podem não ter comportamento padronizado como apresentado na Figura 5. Nestes casos práticos, a determinação de T_C se dá encontrando o mínimo da derivada de M vs. T . Para os materiais ferromagnéticos, esse ponto corresponde a temperatura de Curie (T_C) do material, para valores acima dessa temperatura a substância passa para a fase paramagnética.

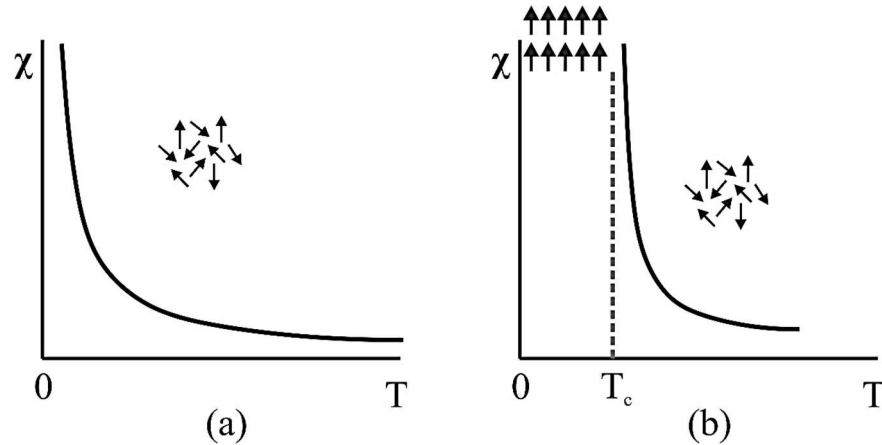
Figura 5 - Magnetização de uma substância ferromagnética em função da temperatura



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 6 traz uma comparação entre os comportamentos das susceptibilidades magnéticas em termos da temperatura: (a) um material paramagnético e (b) um material com transição entre as fases ferromagnética e paramagnética. Na Figura 6 (a) está representada uma ilustração dos momentos magnéticos (representados por setas) organizadas de forma aleatória, indicando uma magnetização total nula. Já na Figura 6 (b) o ordenamento de uma substância ferromagnética e de sua susceptibilidade em função da temperatura é representado. Para valores menores que a temperatura T_C do material, os momentos magnéticos apresentam um ordenamento (fase ferromagnética) e a susceptibilidade não está definida, de acordo com a relação (16).

Figura 6 - Ordenamento magnético e susceptibilidade em função da temperatura



Fonte: O autor, 2020.

Para valores maiores que a temperatura de Curie, o material passa a ser paramagnético (a energia térmica supera a energia de acoplamento entre os momentos magnéticos do material, que se desarranjam) e a susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss. É interessante notar que a desmagnetização está relacionada com o grau de desordem dos momentos magnéticos do sistema. Logo, uma grandeza de grande importância no estudo das propriedades magnéticas é a entropia.

No caso de ligas ferromagnéticas (materiais formados por vários íons magnéticos com comportamentos/propriedades físicas diferentes), a magnetização em função da temperatura possui um comportamento semelhante ao de materiais formados por somente um tipo de elemento magnético. Nesse caso, uma das abordagens teóricas é separar a magnetização do material em componentes, sendo cada componente referente à uma sub-rede formada por um grupo de elementos/íons magnéticos. Assim, a magnetização total dependerá da contribuição de cada sub-rede. Se o material é um ferromagneto, o acoplamento entre as sub-redes é ferromagnético (RIBEIRO, ALHO, *et al.*, 2020), (WEI, XIN, *et al.*, 2004), (KRONMÜLLER e PARKIN, 2007), (SOUSA, NÓBREGA, *et al.*, 2020).

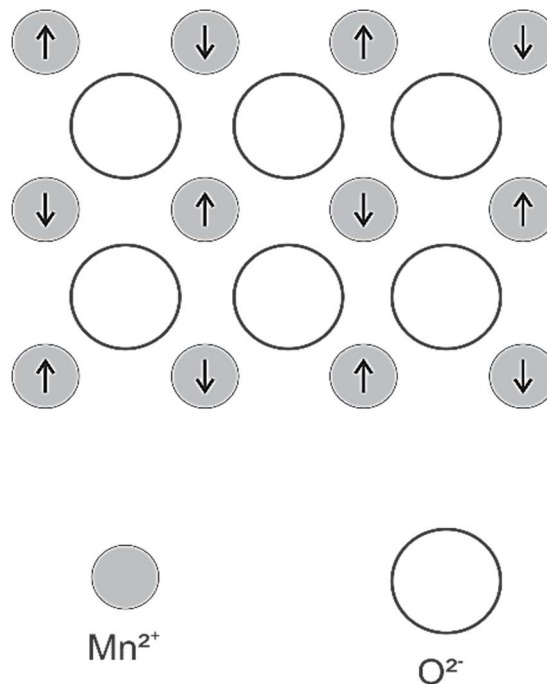
2.4 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Materiais chamados antiferromagnéticos, não apresentam magnetismo espontâneo porque os spins dos átomos vizinho se cancelam. Isso ocorre, pois os spins se alinham antiparalelamente abaixo de uma temperatura crítica, nesse caso, conhecida como temperatura de Néel. Quando isto acontece, diz-se que o acoplamento entre os íons magnéticos é

antiferromagnético. Assim como a temperatura de Curie para substâncias ferromagnéticas, a temperatura de Néel representa a temperatura limite para a qual a substância apresentará os efeitos antiferromagnéticos. Acima dessa temperatura, o material passará a se comportar como uma substância paramagnética. Esse efeito é observado em certos compostos, como o óxido de ferro (FeO) e o óxido de manganês (MnO) (RETHWISCH; CALLISTER, 2016). A Figura 7 ilustra o comportamento dos dipolos magnéticos para o óxido de manganês.

Outro tipo de material que também apresenta acoplamento antiferromagnético é o ferrimagneto. Diferente do anterior, os materiais chamados ferrimagnéticos apresentam magnetismo espontâneo. Os efeitos magnéticos macroscópicos são intermediários entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo. Esse tipo de magnetismo ocorre em materiais que apresentam duas ou mais sub-redes magnéticas.

Figura 7 - Esquema do alinhamento dos dipolos magnéticos no óxido de manganês, exemplo de composto Antiferromagnético

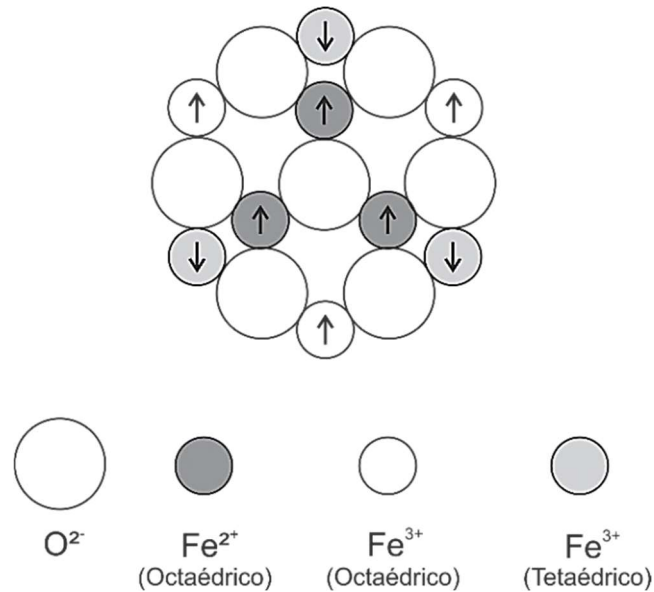


Fonte: RETHWISCH; CALLISTER, 2016.

Dentro de cada sub-rede, os momentos magnéticos estão alinhados ferromagneticamente, apesar de poderem apresentar variações na direção de alinhamento, ocasionando um momento magnético resultante diferente de zero. Contudo, o acoplamento entre as sub-redes é antiferromagnético. A magnetita (Fe_3O_4), material utilizado nas primeiras

bússolas, é um exemplo de composto ferrimagnético (RETHWISCH; CALLISTER, 2016). A Figura 8 faz uma representação do comportamento dos alinhamentos magnéticos para essa substância.

Figura 8 - Esquema do alinhamento dos dipolos magnéticos na magnetita mineral, exemplo de composto ferrimagnético

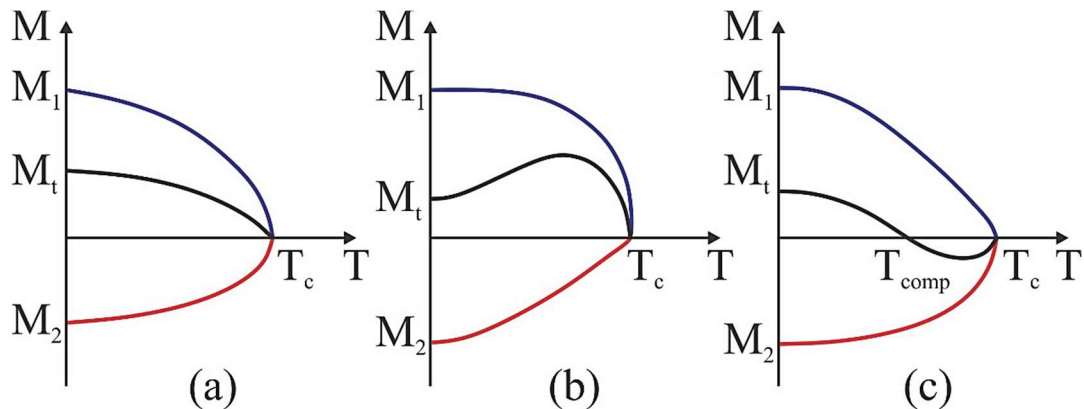


Fonte: RETHWISCH; CALLISTER, 2016.

A Figura 9 ilustra o comportamento magnético de uma liga ferrimagnética, com duas sub-redes acopladas antiferromagneticamente representadas por M_1 e M_2 , que apresenta magnetização total M_t descrita em função da temperatura T (TEDESCO, 2012). Para a obtenção do valor da magnetização total, a contribuição de cada sub-rede deve ser levada em consideração de acordo com a sua proporção na liga estudada. É relativamente comum que cada sub-rede possua um comportamento diferente em função da temperatura. Por conta disto, vemos comportamentos diferentes na Figura 9 abaixo da temperatura de transição T_C . A temperatura crítica, ou seja, a temperatura na qual a magnetização se anula e o material passa para a fase paramagnética, é representada por T_C . Pode-se notar na Figura 9 (c) que, com o aumento da temperatura do sistema, a magnetização total sofre uma mudança no seu sinal, isso indica uma mudança no sentido do alinhamento dos momentos magnéticos. A temperatura que ocorre essa transição é chamada de temperatura de compensação (T_{comp}) da substância. Por conta do tipo de acoplamento magnético, a magnetização das sub-redes M_1 e M_2 apresenta valores de sinais contrários. Isso indica uma orientação magnética oposta, mas, ainda assim, a magnetização total

não é nula, (exceto em T_{comp}). Esse efeito está relacionado com o ferrimagnetismo. É importante dizer que as orientações e transições magnéticas influenciam no calor específico da substância.

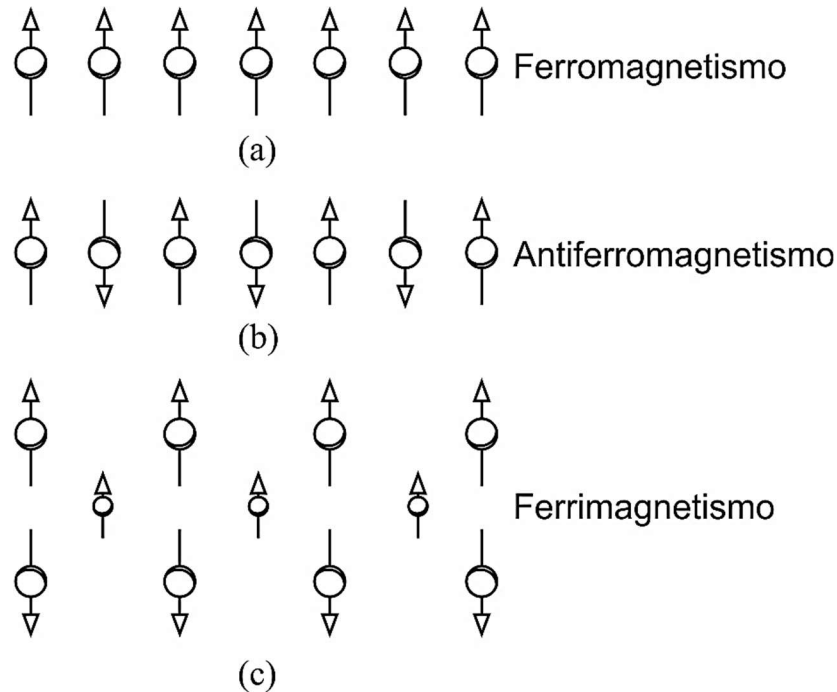
Figura 9 - Representação do comportamento magnético em função da temperatura para uma liga com duas sub-redes



Fonte: O autor, 2020.

Para todos os tipos de acoplamentos magnéticos abordados aqui, a interação entre os íons magnéticos nas ligas metálicas é chamada de interação de troca, que será abordada no capítulo 4. Matematicamente, a interação de troca (o acoplamento dos íons) depende de diversos fatores, incluindo os momentos magnéticos e a distância entre os íons. Ou seja, mesmo para um par de íons magnéticos idênticos, o acoplamento pode ser ferro ou antiferromagnético, dependendo da distância entre estes íons. Isto explica os tipos de acoplamento e como eles acontecem. A Figura 10 apresenta um resumo esquemático de como se dá os três principais tipos de acoplamento magnético presentes em materiais.

Figura 10 - Ilustração de como os momentos de dipolo magnético são orientados pela interação de troca



Legenda: interação de troca num (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo.

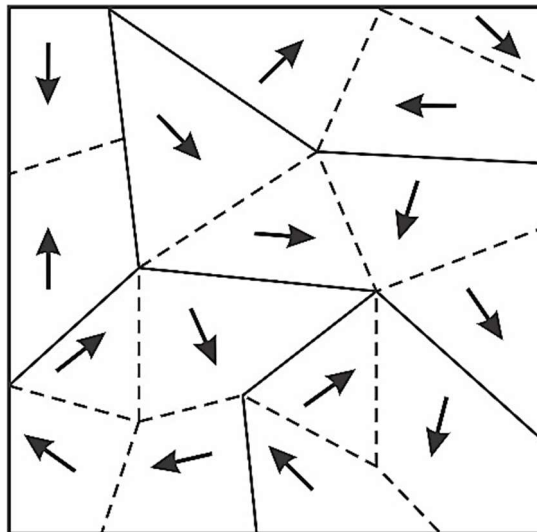
Fonte: EISBERG; RESNICK, 1988.

2.5 Domínios e Histereses

Além da influência que a temperatura exerce sobre os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, esses materiais apresentam mais uma característica importante: eles podem não possuir todo seu volume magnetizado na mesma direção, mas, sim, pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, chamadas de domínios, que podem estar orientados mutuamente (FARIA; LIMA, 2005). Os domínios aparecem para dar conta da minimização da energia magnética durante a magnetização, mesmo quando ele é magnetizado uniformemente. Há uma competição entre as interações dos domínios entre si e com o campo aplicado. Se o campo aplicado é fraco ou nulo, os domínios tenderão a se acoplar de maneira a anular o campo magnético resultante (magnetização quase nula). Caso contrário, se o material fosse composto por um único domínio, este domínio formaria um campo magnético intenso e, conseqüentemente, uma grande energia magnética associada. Dessa forma, os domínios surgem para reduzir o aparecimento deste campo, e conseqüentemente, a energia magnética. Em outras

palavras, estes domínios dividem a amostra em domínios cujas magnetizações tendem a se anular mutuamente. O tamanho e a forma do domínio são determinados por processos que minimizam energias. Os limites dos domínios, chamadas paredes, são sítios de campo magnético altamente localizados e não uniformes de notável intensidade (EISBERG; RESNICK, 1988). A espessura dessas paredes depende de um balanço energético entre as energias de troca e de anisotropia magnética. Em termos da interação de troca, o sistema tende a aumentar a espessura da parede para que o ângulo entre momentos vizinhos seja o mais próximo de zero possível. Em contrapartida, os fatores anisotrópicos tendem a estreitar esta espessura, já que a energia a qual estão associados atinge seu mínimo se todos os momentos estiverem alinhados na direção de um dos eixos de fácil magnetização (VÁZQUEZ, HERNÁNDEZ-VÉLEZ, *et al.*, 2004). A Figura 11 representa esquematicamente a ideia dos domínios nos materiais. Cada região adjacente está separada por contornos de domínios ou paredes, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente.

Figura 11 - Esquema para representação de domínios em um material ferromagnético e ferrimagnético

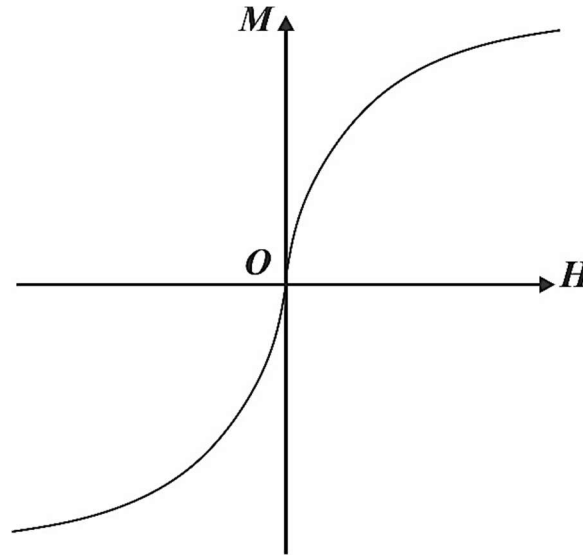


Fonte: FARIA; LIMA, 2005.

Para materiais ferromagnéticos a relação entre a magnetização e o campo aplicado não é linear. O comportamento da magnetização em função do campo aplicado pode ser descrito como representado no gráfico da Figura 12. O formato da curva depende do material e do tratamento realizado sobre o ele. A curva de magnetização evidência, através da sua inclinação,

o alto valor da susceptibilidade magnética que os materiais ferromagnéticos apresentam (FARIA; LIMA, 2005).

Figura 12 - Curva de magnetização de um material ferromagnético

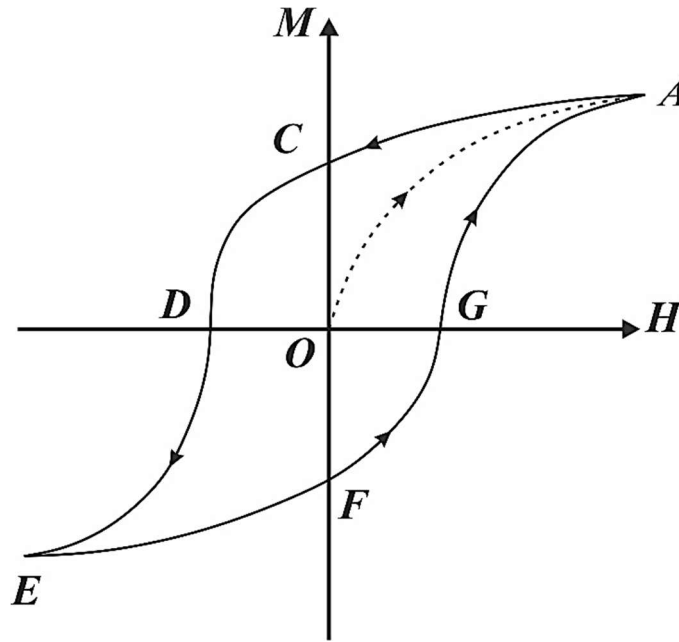


Fonte: FARIA; LIMA, 2005.

Na prática, para um material não magnetizado, com o aumento do campo aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento dos contornos do domínio e a sua magnetização aumenta até chegar a um valor limite, chamado de saturação (Figura 13 - caminho $O \rightarrow A$), quando a amostra macroscópica se torna um único domínio, o qual encontra-se praticamente alinhado com o campo, a magnetização alcança um valor chamado de magnetização de saturação. Agora, se a intensidade do campo externo for diminuída, a magnetização não retorna seguindo o caminho original; decresce mais lentamente (Figura 13 - caminho $A \rightarrow C$). A essa defasagem que surge entre a magnetização e o campo, dá-se o nome de histerese. No ponto C, o campo externo é nulo, mas a magnetização não. Nesse momento o material ainda se encontra imantado, essa é chamada de magnetização residual, fenômeno conhecido como remanência. Agora, com o campo externo invertido e aumentando a sua intensidade, a magnetização do material voltará a se anular (Figura 13 - caminho $C \rightarrow A$). A intensidade do campo externo suficiente para anular a magnetização recebe o nome de coercitividade do material. Ainda invertido e continuando a aumentar em módulo o valor do campo externo, a magnetização volta a saturar (Figura 13 - ponto E). Então, repetindo o ciclo em sentido inverso a partir do ponto E, a magnetização segue o caminho $E \rightarrow F \rightarrow G$, voltando

ao ponto inicial e fechando o ciclo. Esse ciclo, que descreve o comportamento da curva de magnetização do material, é chamado de ciclo de histerese e a área delimitada por ele é proporcional à energia magnética gasta para completar um ciclo. A explicação para o comportamento de histerese e a magnetização permanente está relacionada com o movimento das paredes dos domínios (RETHWISCH; CALLISTER, 2016).

Figura 13 - Representação de um ciclo de Histerese



Fonte: FARIA; LIMA, 2005.

Os materiais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos possuem ciclos de histerese diferentes do apresentado acima. Apesar destes ciclos poderem apresentar tanto a remanência quanto o campo coercivo, nestes casos, a magnetização de saturação só é alcançada em campos magnéticos extremamente elevados, ou seja, o campo magnético a ser aplicado para que o acoplamento antiferromagnético seja quebrado deve ser muito alto, por vezes inalcançáveis experimentalmente (ZVEZDIN, 1995).

3 OS ELEMENTOS TERRA-RARAS

A série dos terra-raras é constituída por 17 elementos, localizados no grupo 3 da tabela periódica que ocupam o sexto período. Nesse grupo estão os lantanídeos, que possuem números atômicos que variam de 57 a 71, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Nos lantanídeos, o primeiro elemento é o Lantânio (La) e o último o Lutécio (Lu). As propriedades químicas desses materiais são muito semelhantes, principalmente na série dos lantanídeos. Isto se dá por alguns motivos, dentre eles o fato de os raios atômicos destes elementos terem valores muito próximos (PURWINS e LESON, 1990). Outra característica importante é o fato da valência mais comum de todos estes elementos ser 3+. Estas semelhanças entre eles facilitam diversas análises e estudos na busca e compreensão de novos materiais.

Do ponto de vista do magnetismo, o estudo dos terra-raras se torna interessante por dois motivos: eles apresentam elevados valores de seus momentos magnéticos e apresentam magnetismo localizado. Assim, a descrição/modelagem de algumas de suas propriedades magnéticas se torna mais simplificada (KRONMÜLLER; PARKIN, 2007).

A distribuição eletrônica dos lantanídeos sempre termina no subnível f . Com exceção do Lutécio, os lantanídeos apresentam o subnível mais energético $4f$ (variando apenas a quantidade de elétrons), ou seja, não são as camadas mais externas as mais energéticas. Isto explica a valência 3+ citada acima. Suas distribuições eletrônicas são escritas como $[Ar]3d^{10}4s^24p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^n$. Em uma liga ou composto, os elétrons que participam das ligações químicas são os elétrons das subcamadas mais externas 5s, 5p e 6s, fazendo com que a subcamada $4f$ permaneça incompleta. Como são os elétrons desemparelhados desta camada que contribuem para o momento magnético do íon, conseqüentemente os elementos terras-raras apresentam maiores valores de momentos magnéticos (BÜNZLI; PECHARSKY, 2012). Usando as equações e informações apresentadas no Capítulo 1, é possível determinar algumas propriedades destes íons magnéticos. Elas estão listadas na Tabela 1.

Uma outra característica muito importante nos terras-raras também advém de uma particularidade em suas distribuições eletrônicas. A subcamada eletrônica $4f$, por ser mais interna, é “blindada” pelas camadas mais externas 5s, 5p e 6s. De fato, os elétrons $4f$ não participam das ligações químicas e sofrem um tipo de blindagem elétrica tal como se estivessem em uma gaiola de Faraday. É isto que faz com que os momentos magnéticos interajam fracamente com o campo cristalino e, com isto, o magnetismo pode ser considerado localizado.

Tabela 1 - Propriedades dos terras-raras

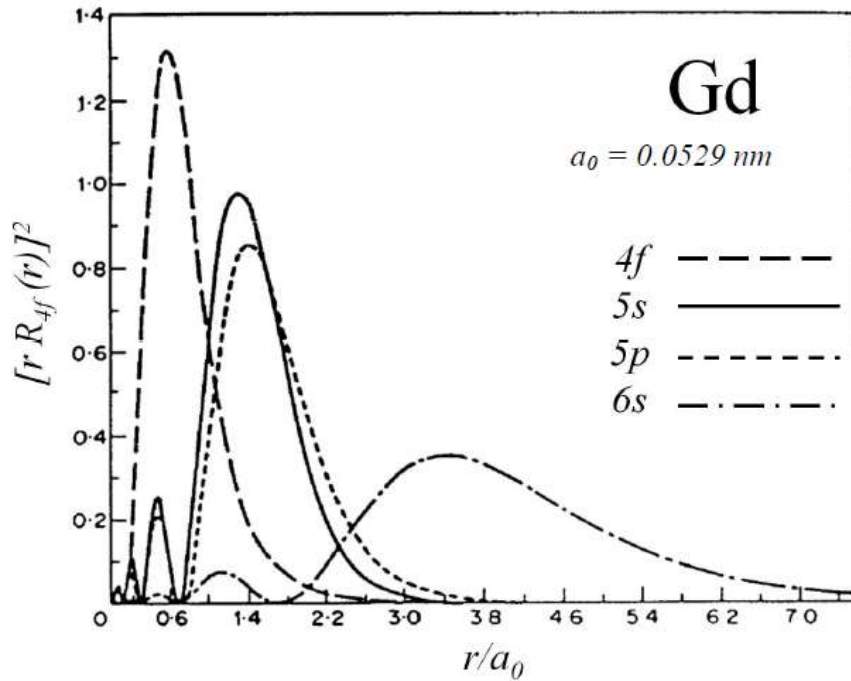
Z	Elemento	Símbolo	Configuração					g	$^{2S+1}L_J$
			eletrônica	L	S	J			
			Básica						
57	Lantânio	La	$4f^0$	0	0	0	-	1S	
58	Cério	Ce	$4f^1$	3	1/2	5/2	6/7	$^2F_{5/2}$	
59	Praseodímio	Pr	$4f^2$	5	1	4	4/5	3H_4	
60	Neodímio	Nd	$4f^3$	6	3/2	9/2	8/11	$^4I_{9/2}$	
61	Promécio	Pm	$4f^4$	6	2	4	3/5	5I_4	
62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

Legenda: g é o fator de Landè obtido a partir da Eq. (6).

Fonte: MARTIN, 1967.

A Figura 14 traz a distribuição radial das funções de onda do Gadolínio (Gd) obtidas por Freeman em 1972 usando cálculos de Hartree-Fock (PURWINS; LESON, 1990). Nessa figura podemos observar as densidades de probabilidades de cada camada, das funções de onda do elemento Gadolínio, em função da distância radial do elétron ao núcleo. Os elétrons do subnível $4f$ são responsáveis pelas propriedades magnéticas desses íons e estão blindados de influências externas pelo orbitais $5s$, $5p$ e $6s$. Por conta disso, as interações externas, como aquela com o campo elétrico gerado por íons vizinhos, são menores que às interações internas - interação entre os elétrons, entre os elétrons e o núcleo e a interação spin-órbita.

Figura 14 – Distribuição radial das soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para o Gadolínio (Gd)



Fonte: PURWINS; LESON, 1990.

A distribuição radial das funções de onda dos demais terras-raras são semelhantes às apresentadas na Figura 14, por isto a análise anterior é válida também para os elétrons $4f$ dos demais elementos terras-raras.

Por fim, é interessante notar que somente os elementos lantânio, La, e lutécio, Lu, não apresentam magnetismo. Isto se dá em função de suas camadas $4f$ estarem ou totalmente vazia (La) ou totalmente cheia (Lu). Contudo, as demais propriedades químicas são muito semelhantes (PURWINS; LESON, 1990). Este fato é importante por auxiliarem em algumas análises necessárias, inclusive neste trabalho.

4 MODELO TEÓRICO

A estrutura eletrônica dos elementos terra-raras certamente é importante para que se possa compreender várias das propriedades físicas de materiais que sejam compostos por estes átomos. E como indicado nas seções anteriores, deve-se lançar mão da mecânica quântica para que se possa descrever e prever estas propriedades. Além da estrutura eletrônica, também é essencial conhecer como se dá a interação dos terras-raras com o ambiente que os cerca, ou seja, é necessário saber como é a interação destes átomos com os demais ao seu redor.

Um modelo eficaz para descrever diversas propriedades macroscópicas de intermetálicos e outros tipos de materiais é o modelo de campo cristalino. Uma estrutura é dita cristalina quando os átomos se organizam periodicamente, formando estruturas ordenadas/organizadas (a rede cristalina) a partir de uma célula unitária, que é unidade básica desta estrutura, pois constituem o menor conjunto de átomos associados encontrados numa estrutura cristalina (HOOK; HALL, 1995). O modelo de campo cristalino, como o nome indica, só se aplica em materiais cristalinos, e implica em assumir que os átomos são considerados como cargas pontuais e fixas na rede cristalina. Assim, a interação entre os átomos pode ser reduzida por interações eletrostáticas. Há outra teoria mais interessante fisicamente: a teoria dos orbitais moleculares, que descreve as moléculas com base em orbitais moleculares. Apesar de mais interessante, esta teoria apresenta muita complexidade nos cálculos. Em contrapartida, o modelo de campo cristalino é mais simples, porém, fornece uma parametrização robusta para a descrição de propriedades dos materiais terras-raras, como as propriedades magnéticas (PURWINS; LESON, 1990). Para esse trabalho, consideraremos o modelo de campo cristalino.

A descrição do sistema aqui analisado requer a construção de uma hamiltoniana. A hamiltoniana de um sistema pode ser compreendida como uma expressão que contém as interações presentes neste sistema descrito, ou seja, expressam a energia total como função das coordenadas e momentos (LEMOS, 2007). A função que será apresentada neste capítulo levará em consideração as principais interações que o íon estará sujeito.

Do ponto de vista da mecânica quântica, conforme superficialmente citado em seções anteriores, as coordenadas e momentos são nada mais do que operadores. Assim, uma hamiltoniana é um conjunto de operadores que devem ser aplicados em autoestados, de modo a se buscar os respectivos autovalores. Ou seja, busca-se as autoenergias e os autoestados correspondentes. A partir destes autoestados e autovalores, obtém-se os valores das características e propriedades físicas de interesse.

Para um íon terra-rara livre, os principais termos de energia na hamiltoniana são: o termo de energia cinética dos elétrons, o termo de interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo, o termo de interação coulombiana entre os elétrons e a interação spin-órbita. As intensidades destes termos têm valores muito maiores que os demais termos que possam ser levados em conta em um sistema como o que está sendo estudado neste trabalho. É a partir destes termos que são determinados os estados quânticos, conforme a notação espectroscópica utilizada no capítulo 0. Os demais termos que possam atuar neste tipo de sistema têm o papel de desdobrar os níveis de energia destes estados. Sendo assim, é viável concentrar-se somente em uma análise desses termos de menor intensidade, por vezes podendo considerar seus efeitos como uma perturbação. A partir dessa ideia, nas próximas seções, serão mostradas essas interações com um pouco mais de detalhe.

No tipo de problema abordado aqui, além do termo de campo cristalino, considera-se a possibilidade de o sistema interagir com um campo magnético externo. Esta interação é chamada de efeito Zeeman. Além disto, há a interação magnética entre os íons magnéticos, chamada de interação de troca. Com isso, considerando as informações dos parágrafos anteriores, o seguinte hamiltoniano pode ser escrito:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{tr} \quad (17)$$

No segundo membro, o primeiro termo é referente ao efeito Zeeman, o segundo corresponde à interação dos elétrons com o campo cristalino que estão submetidos, e o último termo a interação de troca.

4.1 Efeito Zeeman

Quando um átomo é submetido a um campo magnético externo \mathbf{H} , o momento angular total \mathbf{J} precessiona em torno do vetor \mathbf{H} . O estado atômico deste sistema é caracterizado pelo número quântico de momento angular j , que é desdobrado em $2j + 1$ níveis de energia em função desta interação entre \mathbf{J} e \mathbf{H} . Estes $2j + 1$ valores possíveis caracterizam a componente J_z de \mathbf{J} . Este desdobramento dos níveis de energia dá origem a um desdobramento das linhas do espectro de emissão e absorção do átomo. Esse efeito é conhecido como efeito Zeeman (TIPLER; LLEWELLYN, 2014).

Por conta da camada $4f$ não estar completamente preenchida, o íon apresenta um momento magnético permanente, dado pela relação (9), que interage com o campo magnético

externo. Como a relação entre o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ e o momento angular \boldsymbol{J} é conhecida, é possível descrever essa interação pela seguinte hamiltoniana (TAYLOR; DARBY, 1972):

$$\mathcal{H}_{ze} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = \mu_B \boldsymbol{H} \cdot (\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \quad (18)$$

A partir disso, os níveis de energia Zeeman desdobrados são dados por (TAYLOR; DARBY, 1972):

$$\Delta E_{ze} = g_J \mu_B j H \quad (19)$$

Contudo, não há somente um íon magnético na rede cristalina. Com isto, torna-se necessário considerar a interação do campo aplicado com o i -ésimo íon. Assim, o termo hamiltoniano relativo ao efeito Zeeman pode ser reescrito em termos dos momentos angulares totais \boldsymbol{J} de cada íon magnético:

$$\mathcal{H}_{ze} = -\mu_B \mu_0 \sum_i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{J}_i \quad (20)$$

4.2 Campo Cristalino

Como dito, na abordagem de campo cristalino considera-se os átomos dispostos em posições fixas na rede, em estado definido de ionização (3+ para o caso dos terras-raras). Assim, é razoável considerar uma interação de potencial eletrostático clássico entre os seus vizinhos. Esta teoria foi desenvolvida pelos físicos Hans Bethe e John Hasbrouck van Vleck (BRIK; MA, 2020) e implica que o número de parâmetros necessários na aplicação do modelo de campo cristalino depende da simetria do sistema e do tipo dos elétrons que são afetados. Assim, quanto mais alta a simetria, menor será o número de parâmetros necessários para a descrição do sistema. Como ponto de partida, são consideradas as propriedades de íons livres.

Dependendo de algumas condições, a interação dos íons com o campo cristalino pode ser entendida como uma perturbação nos estados do íon livre. A magnitude do campo cristalino, em relação aos demais termos hamiltonianos que descrevem o íon livre, pode ser enquadrada em uma destas três situações: o campo forte, campo intermediário e campo fraco. Considera-se “campo forte” quando a energia de repulsão eletrônica e a energia do campo cristalino são da mesma ordem. No caso “intermediário”, sua energia é menor que a energia cinética e interação coulombiana juntas, mas maior que o acoplamento spin-órbita. No último caso, será considerado “fraco” quando sua intensidade é menor que o acoplamento spin-órbita, mas maior do que as interações spin-spin e hiperfina. O modelo utilizado aqui considera esta última

situação e uma das razões para isto está no fato dos elétrons $4f$ serem blindados, conforme discutido anteriormente.

A partir da expressão clássica do potencial elétrico de uma carga pontual, a hamiltoniana do campo cristalino pode ser obtida levando em conta a simetria onde o íon está imerso. A energia potencial sobre os elétrons desemparelhados em um ponto arbitrário definido pelo vetor \mathbf{r} à uma distância R devido ao campo cristalino pode ser expressa como

$$\mathcal{H}_{CC} = \sum_i \sum_j V_{ij}(x, y, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{q_j q_i}{\|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i\|} \quad (21)$$

onde i se refere ao i -ésimo elétron de valência do íon magnético e o índice j aos ligantes, ou seja, os átomos que formam o ambiente/sítio no qual o íon está imerso. Por conta disso, o resultado depende, além de outros fatores, das coordenadas espaciais dos elétrons.

Considerando a simetria na qual o íon está imerso e que $\mathbf{r}_i \ll \mathbf{R}_j$, é possível expandir \mathcal{H}_{CC} em série de potências (onde os termos de mais alta ordem são descartados). Assim, encontra-se uma expressão polinomial $\mathcal{H}_{CC} = f(x, y, z)$. No caso, é conveniente que se utilize o teorema de Wigner-Eckart que associa os elementos de matriz dos operadores posição (x, y, z) com os elementos de matriz dos operadores de momento angular (J_x, J_y, J_z) (HECHT, 2000), (SAKURAI; NAPOLITANO, 2020), ou seja,

$$\langle n | f(x, y, z) | k \rangle = G_{nk} \langle n | f(J_x, J_y, J_z) | k \rangle, \quad (22)$$

em que G_{nk} é uma constante que depende dos estados $|n\rangle$ e $|k\rangle$.

Para a aplicação deste teorema, deve-se levar em consideração as propriedades de comutação dos momentos angulares, já que a ordem dos produtos entre as componentes dos momentos angulares pode alterar o resultado (por exemplo, $J_x J_y \neq J_y J_x$). Tendo em mente tudo isto, é possível escrever \mathcal{H}_{CC} em termos das matrizes de momento angular \mathbf{J} . Como o número de simetrias para os sítios é finito e conhecido, já estão disponíveis na literatura tabelas de operadores/hamiltonianos relativos à estas simetrias nas quais os íons podem estar imersos. Estas tabelas reúnem os operadores em grupos por ordem da expansão citada acima e chamados operadores de Stevens (RUDOWICZ; CHUNG, 2004), (STEVENS, 1952), que mais tarde foram reescritos em outra notação por Lea-Leask-Wolf que é muito utilizada (LEA; LEASK; WOLF, 1962). Assim, especificando para o caso do composto estudado aqui, o hamiltoniano devido ao campo cristalino na notação de Lea-Leask-Wolf é (LEA; LEASK; WOLF, 1962):

$$\mathcal{H}_{CC} = W \left[\frac{X}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1 - |X|}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (23)$$

Este hamiltoniano é válido para os íons terra-raras com $2 \leq j \leq 8$ imersos em sítios cúbicos. Ainda nesta expressão, W dá a escala de energia ao hamiltoniano, representando a influência do campo cristalino, e X dá o peso relativo da contribuição dos termos de quarta e sexta ordem. Estes parâmetros determinam a força e a ordenação do desdobramento do estado fundamental. Além deles, F_4 e F_6 são constantes adimensionais que dependem da simetria do sistema. As matrizes O_4^0 , O_4^4 , O_6^0 e O_6^4 são combinações de operadores de Stevens, escritas e tabeladas por Lea-Leask-Wolf, conforme comentado, que são constituídas por matrizes de momento angular. A tabela abaixo mostra a relação entre os operadores de Stevens e a correspondência algébrica em termos do momento angular total (LEA; LEASK; WOLF, 1962).

Tabela 2 - Relação para os operadores de Steven.

Operadores de Steven	
O_4^0	$35J_z^4 - [30j(j+1) - 25]J_z^2 - [6j(j+1) + 3j^2(j+1)^2]I$
O_4^4	$\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$
O_6^0	$231J_z^6 - [315j(j+1) - 735]J_z^4 + [105j^2(j+1)^2 - 525j(j+1) + 294]J_z^2 + [-5j^3(j+1)^3 + 40j^2(j+1)^2 - 60j(j+1)]I$
O_6^4	$\frac{1}{4}\{(J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - [j(j+1) - 38]I) + (11J_z^2 - [j(j+1) + 38]I)(J_+^4 + J_-^4)\}$

Legenda: I é a matriz identidade. Além disto, $J_+ = J_x + iJ_y$ e $J_- = J_x - iJ_y$, são chamados operadores escada.
Fonte: LEA; LEASK; WOLF, 1962.

Além da interação com o campo cristalino e o efeito Zeeman, o íon terra-rara também está sujeito às interações de troca, ou seja, pela interação magnética entre o íon e seus vizinhos. Estas interações também interferem nos estados de energia, acarretando uma alteração na configuração energética do sistema.

4.3 Interação RKKY

Com dito anteriormente, para explicar um ordenamento magnético, é necessário assumir que haja uma interação de troca entre os íons magnéticos. As interações de troca estão no centro

do fenômeno da ordem magnética de longo alcance. Apesar dos fenômenos magnéticos estarem presentes em materiais simples do cotidiano, sua descrição é feita através de argumentos presentes na mecânica quântica, através de operadores de troca, sem que haja um análogo clássico (BLUNDELL, 2001). Para o caso estudado aqui, a interação entre os íons/elementos magnéticos nas ligas metálicas não se dá diretamente, ou seja, não há uma interação à distância diretamente entre dois íons magnéticos. Isto se dá devido à pequena extensão das funções de onda $4f$, que não produzem uma superposição direta dessas funções de onda entre átomos vizinhos. Para explicar, então, a interação de troca entre os íons terras raras, há um modelo conhecido como interação RKKY, em homenagem à Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RUDERMAN; KITTEL, 1954), (KASUYA, 1956), (YAFET, 1987). Segundo este modelo, o mecanismo de acoplamento entre os íons magnéticos se dá através dos elétrons de condução (POWER; FERREIRA, 2013). Em outras palavras, são os elétrons de condução que carregam a informação magnética de um íon para o outro: o spin de um íon terra-rara polariza o spin de um elétron de condução vizinho, que transporta a informação magnética para outros vizinho resultando em uma interação efetiva entre os íons de terra-raras. Essa interação de troca pode ser descrita pelo hamiltoniano (MARTIN, 1967):

$$\mathcal{H}_{tr} = -(g - 1)^2 \sum_{i,j} j_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (24)$$

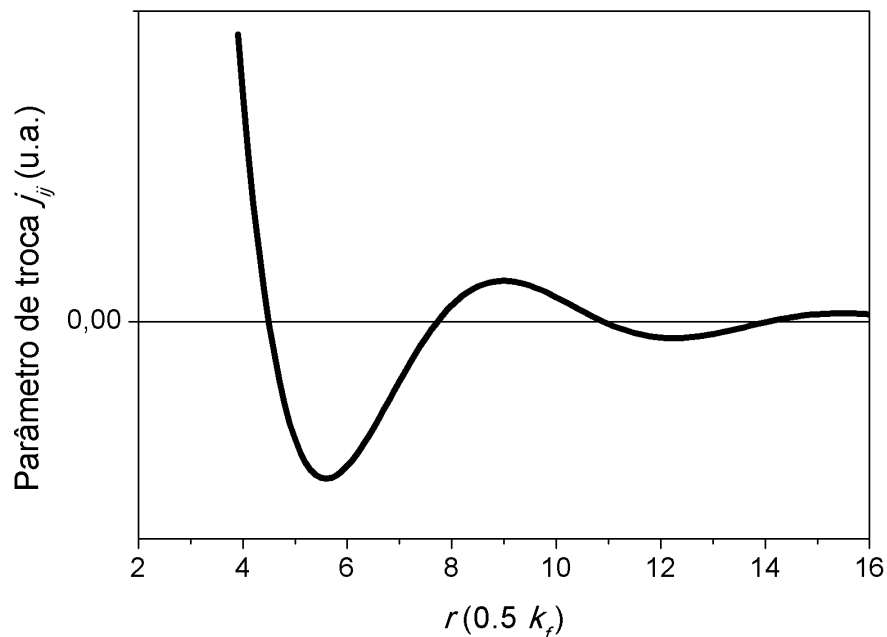
onde j_{ij} é o parâmetro de troca de interação, g é o fator de Landè já usado anteriormente, e \mathbf{J} os momentos angulares totais.

O tipo de interação/acoplamento magnético pode ser relacionado com o sinal do parâmetro de troca j_{ij} . Para íons que possuem um alinhamento paralelo, o parâmetro de troca será positivo. Esse é o caso de um acoplamento ferromagnético. Para o caso em que o alinhamento é antiparalelo, o parâmetro de troca será negativo. Nessa situação, o acoplamento é chamado de antiferromagnético. Matematicamente, j_{ij} depende de diversos fatores, sendo proporcional ao número de elétrons por unidade de volume, ao volume atômico, à energia do nível de Fermi e a um parâmetro que depende do raio da esfera de Fermi (k_f), além de uma constante de acoplamento em si. Entretanto, a importância de j_{ij} para este trabalho está no seu comportamento em termos da distância r entre os íons:

$$j_{ij} \propto \frac{\text{sen}(2k_f r) - (2k_f r) \cos(2k_f r)}{(2k_f r)^4}. \quad (25)$$

Ou seja, j_{ij} tem um comportamento oscilatório para baixos valores de r e tende a zero para valores muito grande de r (RUDERMAN; KITTEL, 1954), (KASUYA, 1956), (YOSIDA, 1957), como mostrado na Figura 15. Isto explica por que um mesmo par de íons pode ter acoplamento antiferro ou ferromagnético dependendo da rede cristalina no qual estão imersos, pois o acoplamento pode ser ferro ou antiferromagnético dependendo da distância entre os íons magnéticos.

Figura 15 - Parâmetro de troca j_{ij} em unidades arbitrárias e com escala r em $(1/2)k_f$ para dois íons localizados



Legenda: O caráter oscilatório da interação em metais leva ao ferromagnetismo (quando a troca é positiva), ao antiferromagnetismo (troca negativa) ou paramagnetismo (troca nula).

Fonte: O autor, 2021.

4.4 Aproximação de Campo Médio

Manipular a interação de troca da maneira como apresentada para se conseguir algum resultado substancial pode ser muito trabalhoso, onde geralmente lança-se mão de pesadas técnicas de modelagem computacional para que se possam encontrar resultados numéricos suficientes para mapear as propriedades e características físicas desejadas. Contudo, existe uma abordagem que simplifica bastante este problema: a aproximação de campo médio (ou aproximação de campo molecular). Nessa aproximação, considera-se que cada spin da rede esteja submetido a um campo médio formado pelos demais momentos magnéticos da amostra

(CHAIKIN; LUBENSKY, 1995). Partindo de uma hamiltoniana com os termos de efeito Zeeman e de interação de troca, como já citados, tem-se:

$$\mathcal{H}_{mag} = \mathcal{H}_{ze} + \mathcal{H}_{tr} = -\mu_B \mu_0 \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}_i - (g-1)^2 \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (26)$$

Tomando como base a aproximação de campo médio, a hamiltoniana \mathcal{H}_{mag} da equação anterior pode ser reescrita de maneira simplificada como (CHAIKIN; LUBENSKY, 1995):

$$\mathcal{H}_{mag} = -(g\mu_B \mu_0 \mathbf{H} + \lambda \langle \mathbf{J} \rangle) \cdot \mathbf{J} \quad (27)$$

Onde λ é o parâmetro de troca na aproximação de campo molecular (campo médio) e $\langle \mathbf{J} \rangle$ é a média dos vetores \mathbf{J} , que é definida estatisticamente como

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | \mathbf{J} | i \rangle \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T} \right]$$

Nesta expressão, Z é a chamada função partição que, em mecânica estatística, é uma grandeza que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. As variáveis termodinâmicas do sistema, tal como a entropia, são expressas em termos da função de partição do sistema, que é definida como (SALINAS, 2013):

$$Z = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T} \right]$$

Voltando à expressão de $\langle \mathbf{J} \rangle$, $|i\rangle$ é o autoestado relacionado à autoenergia E_i , k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Ou seja, a média $\langle \mathbf{J} \rangle$ é definida em termos de distribuição estatística de temperaturas de Boltzmann. Outro fato relevante é que a média $\langle \mathbf{J} \rangle$ depende dos autoestados e autovalores de \mathcal{H}_{mag} , que só pode ser diagonalizado conhecendo-se $\langle \mathbf{J} \rangle$. Isto leva uma relação de autoconsistência entre \mathcal{H}_{mag} e $\langle \mathbf{J} \rangle$. Por isto, a teoria do campo médio é por vezes chamada de teoria do campo consistente. Na prática, deve ser dado um valor de entrada para $\langle \mathbf{J} \rangle$, realizam-se os cálculos de diagonalização da matriz \mathcal{H}_{mag} , e com os valores de $|i\rangle$ e E_i , calcula-se $\langle \mathbf{J} \rangle$. Com este valor, retorna-se à \mathcal{H}_{mag} e repete-se o processo, até que os valores de entrada e calculado de $\langle \mathbf{J} \rangle$ convirjam.

De posse dos valores de $|i\rangle$ e E_i , outras grandezas além de $\langle \mathbf{J} \rangle$ podem ser obtidas, incluindo a magnetização, e a energia livre de Helmholtz F do sistema (SMART, 1966):

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= Ng\mu_B \langle \mathbf{J} \rangle \\ F &= -k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (28)$$

Conhecendo-se a energia livre de Helmholtz, é possível calcular a entropia magnética do sistema (MARTIN, 1967):

$$S_{mag} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H$$

$$S_{mag} = R \left[\ln(Z) + \frac{1}{k_B T} \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp \left[- \frac{E_i}{k_B T} \right] \right] \quad (29)$$

E a partir de S_{mag} , o calor específico magnético associado também pode ser calculado (MARTIN, 1967):

$$C_{mag} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (30)$$

Este modelo é limitado, pois despreza a interação entre elétrons muito próximos, ou seja, não leva em consideração regras de seleção para elétrons em mesmo orbitais. No entanto, ele é bastante útil para o entendimento das interações entre íons magnéticos que compõem a rede cristalina de famílias de materiais como $R_x R'_{(1-x)} Al_2$. No trabalho apresentado por Nóbrega e colaboradores (NÓBREGA, OLIVEIRA, *et al.*, 2005), o efeito magnetocalórico da série de compostos $Gd_5(Si_x Ge_{1-x})$ é avaliado seguindo dois métodos: o modelo de campo molecular e o método de Monte Carlo (que leva em conta a interação de troca com muitos íons em uma rede cristalina). Neste trabalho os dois modelos foram confrontados. Uma importante conclusão relatada é a de que a modelagem via campo molecular apresenta bons resultados, além de mostrar maior agilidade nas simulações, assim consumindo menor tempo para os cálculos, tornando-se uma boa primeira alternativa na análise dos efeitos magnetocalóricos de um dado composto.

4.5 A Teoria do Campo Médio em Compostos Intermetálicos

Como dito anteriormente, os compostos com terra-raras podem apresentar características em comum. No que diz respeito à compostos metálicos, quando há só um tipo de terra-rara, a descrição teórica se torna facilitada e as equações mostradas anteriormente dão conta de explicar vários comportamentos físicos destes materiais. Mesmo quando há mais de um íon metálico envolvido, se somente um dos elementos for magnético (o terra-rara), a descrição poderá ser feita seguindo os mesmos conceitos apresentados. Contudo, no caso de os compostos intermetálicos serem formados por mais de um tipo de íon magnético, a modelagem teórica exibida anteriormente deve ser levemente modificada.

Cabe lembrar que esta discussão visa somente compreender os casos em que os íons magnéticos sejam elementos terras-raras, pois estes íons geram um magnetismo localizado. Metais de transição, que também podem apresentar características magnéticas relevantes, possuem magnetismo itinerante. Nestes casos, a banda de condução está fortemente correlacionada com os spins dos elétrons de condução, podendo inclusive ser separada em contribuições como “spin up” e spin down”, tornando inválida a teoria de campo molecular. Os estudos de materiais que apresentam estes tipos de magnetismo têm sido abordados via DFT (*density functional theory*) (BIHLMAYER, 2020).

Em compostos onde o magnetismo é devido à mais de um tipo de íon terra rara, a abordagem de campo médio ainda pode ser útil. Nestes casos, é possível assumir que cada tipo de íon terra-rara pertença a um tipo de sub-rede magnética que forma um campo médio. Então, cada tipo de íon terra-rara estará sujeito à interação com uma sub-rede composta pelos íons de mesmo tipo, além da interação com a sub-rede formada pelos íons de tipo diferente. Portanto, o sistema pode ser dividido em duas hamiltonianas, cada uma podendo ter uma dimensão diferente (devido às matrizes de momento angular), e onde cada uma é diagonalizada fornecendo os parâmetros necessários para que se possa calcular as grandezas físicas de interesse. Tudo isto dentro da mesma lógica auto consistente citada anteriormente. Além disto, os sítios de ocupação destes íons terras raras também podem ser diferentes, o que pode implicar em mais de um tipo de hamiltoniana de campo cristalino para cada tipo de íon.

Um exemplo de aplicação desta abordagem tal como explicada no parágrafo anterior é o da série de compostos $Gd_xPr_{(1-x)}Al_2$, que apresenta muitas similaridades com os da família $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ estudada aqui. Levando-se em consideração duas sub-redes ferromagnéticas, Gd – Gd e Pr – Pr, acopladas antiferromagneticamente entre si, a aproximação de campo médio leva as seguintes hamiltonianas (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011):

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{Pr} &= \mathcal{H}_{mag}^{Pr-Pr} + \mathcal{H}_{mag}^{Pr-Gd} + \mathcal{H}_{CC}^{Pr} \\ \mathcal{H}^{Gd} &= \mathcal{H}_{mag}^{Gd-Gd} + \mathcal{H}_{mag}^{Gd-Pr}\end{aligned}\tag{31}$$

Na hamiltoniana \mathcal{H}^{Pr} , o primeiro termo representa a interação entre o íon Pr com a sub-rede formada pelos íons de Pr via campo molecular. O segundo termo representa a interação entre o íon Pr com a sub-rede formada pelos íons de Gd, também via campo molecular. E o último termo é o termo de campo cristalino que depende da simetria na qual o Pr está imerso. Da mesma forma, na hamiltoniana \mathcal{H}^{Gd} , o primeiro termo representa a interação entre o íon Gd com a sub-rede formada pelos íons de Gd, e o segundo termo representa a interação entre o íon Gd com a sub-rede formada pelos íons de Pr, ambas utilizando o modelo de campo molecular.

No caso do íon Gd, o fato deste íon terra-rara apresentar momento orbital nulo, número quântico $L = 0$, não há interação com o campo cristalino. Outra família de compostos que foi estudada lançando mão da mesma abordagem é a $Gd_xPr_{(1-x)}Ni_2$ (ALHO, LOPES, *et al.*, 2017).

Analogamente a este exemplo apresentado, os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ também podem ser estudados usando a mesma abordagem. Assim, considerando a aproximação de campo médio, temos as seguintes hamiltonianas para cada sub-rede (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015):

$$\mathcal{H}_{Tb} = -(g_{Tb}\mu_B\mu_0\mathbf{H} + \lambda_{Tb}\langle\mathbf{J}_{Tb}\rangle + \lambda_{Tb,Pr}\langle\mathbf{J}_{Pr}\rangle) \cdot \mathbf{J}_{Tb} + \mathcal{H}_{Tb}^{CC} \quad (32)$$

$$\mathcal{H}_{Pr} = -(g_{Pr}\mu_B\mu_0\mathbf{H} + \lambda_{Pr}\langle\mathbf{J}_{Pr}\rangle + \lambda_{Pr,Tb}\langle\mathbf{J}_{Tb}\rangle) \cdot \mathbf{J}_{Pr} + \mathcal{H}_{Pr}^{CC} \quad (33)$$

Nas hamiltonianas acima, μ_B é o magnéton de Bohr, μ_0 é a permeabilidade do vácuo e \mathbf{H} é o campo magnético aplicado. Além disso, g_{Tb} , g_{Pr} , $\langle\mathbf{J}_{Tb}\rangle$ e $\langle\mathbf{J}_{Pr}\rangle$ são, respectivamente, os fatores de Landè e os valores médios dos momentos magnéticos relativos as subredes formadas pelo íon Tb e Pr. Diferente do sistema mostrado anteriormente, que era formado pelos íons Gd, aqui ambos os íons estão sujeitos ao campo cristalino, que no caso tem mesma simetria pois ocupam o mesmo tipo de sítio (a concentração x determina a percentagem de substituição de Tb por Pr). Nessas expressões, além da explícita influência de um campo magnético externo aplicado nos momentos das sub-redes (que estava implícito no exemplo anterior), também estão claros os papéis dos parâmetros de troca λ_{Tb} , λ_{Pr} , λ_{Tb-Pr} e λ_{Pr-Tb} . Vale lembrar também que por simetria $\lambda_{Tb,Pr} = \lambda_{Pr,Tb}$ e que os vetores \mathbf{J}_{Tb} e \mathbf{J}_{Pr} são matrizes dos operadores de momento angular total de cada subrede. Estas matrizes são obtidas usando os conceitos apresentados no capítulo 1, relação (5), como auxílio dos dados da Tabela 1.

Além dos termos hamiltonianos das sub-redes magnéticas, o termo hamiltoniano relativo ao campo cristalino, considerando somente os termos de quarta e sexta ordem na notação de Lea-Leask-Wolf é definido conforme apresentado na Eq. (23) (LEA; LEASK; WOLF, 1962). Este modelo foi aplicado com sucesso na predição e simulação de alguns comportamentos magnéticos semelhantes (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011), (ALHO, LOPES, *et al.*, 2017), (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015) e será utilizado aqui neste trabalho.

Como há duas hamiltonianas sendo resolvidas, uma para cada sub-rede, há também a necessidade de se definir o peso de cada grandeza física calculada. No caso, como a concentração x nos compostos define a parcela de cada sub-rede e várias propriedades físicas destas famílias tem comportamento linear com a concentração x , então é razoável que a

magnetização e a entropia totais do material também sejam calculadas levando em conta esta concentração x . Ou seja, a magnetização total é calculada levando em consideração a contribuição magnética de cada sub-rede obtida pela expressão (36), assim:

$$M_{total} = xM_{Tb} + (1 - x)M_{Pr} \quad (34)$$

onde M_{Tb} e M_{Pr} referem-se à contribuição da magnetização da sub-rede do Térbio e do Praseodímio, respectivamente. De maneira análoga, a contribuição da entropia também é calculada considerando uma contribuição linear das sub-redes. Dessa forma, a entropia magnética total para o composto $Tb_xPr_{1-x}Al_2$ é obtida por:

$$S_{mag} = xS_{Tb} + (1 - x)S_{Pr} \quad (35)$$

Lembrando que para se calcular M_{Tb} e M_{Pr} e S_{Tb} e S_{Pr} a partir das hamiltonianas (32) e (33), deve-se obter as autoenergias $E_{i,\delta}$ (autovalores) dos autoestados $|i, \delta\rangle$ de cada sub-rede ($\delta = Tb$ ou Pr) para cada temperatura T . Utilizando conceitos elementares de mecânica estatística, podemos obter propriedades termodinâmicas importantes para o desenvolvimento dos dados gerados pela simulação. Assim, a magnetização de cada sub-rede é calculada pela expressão (SMART, 1966):

$$M_{\delta} = g_{\delta}\mu_B\langle J_{\delta} \rangle \quad (36)$$

em que g_{δ} é o fator de Landé associado a sub-rede – listados na Tabela 1, e $\langle J_{\delta} \rangle$ é a média termodinâmica do momento angular para essas sub-redes. Dessa forma, a média termodinâmica, usada como dado de entrada no processo auto consistente descrito anteriormente, é calculada através da expressão (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015):

$$\langle J_{\delta} \rangle = \frac{\sum_i \langle i, \delta | J_{\delta} | i, \delta \rangle e^{-\frac{E_{i,\delta}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{i,\delta}}{k_B T}}} \quad (37)$$

que é análoga à exposta em outras subseções. Da mesma forma, a partir da relação (30), a entropia magnética de cada rede pode ser calculada através de (SMART, 1966):

$$S_{mag}^{\delta} = R \left[\ln \left(\sum_i e^{-\frac{E_{i,\delta}}{k_B T}} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i E_{i,\delta} e^{-\frac{E_{i,\delta}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{i,\delta}}{k_B T}}} \right] \quad (38)$$

onde R é a constante dos gases.

Por fim, assim como a entropia magnética pode ser decomposta em várias componentes relativas às diferentes sub-redes, a entropia total do composto pode também ser separada em componentes. Portanto, além da entropia magnética, deve-se levar em consideração também as

contribuições da entropia da rede e da entropia eletrônica (PECHARSKY; JR, 1999), (OLIVEIRA; RANKE, 2010):

$$S = S_{mag} + S_{rede} + S_{el} \quad (39)$$

Há modelos físicos conhecidos que podem descrever relativamente bem os comportamentos de S_{rede} e S_{el} . Contudo, no caso específico do composto estudado aqui, há uma alternativa para se obter a contribuição de $(S_{rede} + S_{el})$ para a entropia total. Isto pode ser feito a partir de aproximações assumidas com os dados experimentais. Através da análise dos dados de calor específico dos compostos que constituem os extremos da série RAI_2 , no caso $LaAl_2$ e $LuAl_2$, é possível determinar a contribuição $(S_{rede} + S_{el})$ (OLIVEIRA; RANKE, 2010). Isto será abordado no capítulo seguinte. Através da entropia total, é possível calcular o calor específico utilizando a relação termodinâmica (30) e comparar com dados experimentais disponíveis (TEDESCO, 2012).

5 O COMPOSTO $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$

Como já mencionado no início deste trabalho, os compostos terra-raras e suas ligas despertaram (e ainda despertam) grande interesse da comunidade científica por suas características magnéticas e consequentes aplicações. Uma característica bastante interessante dos compostos RAI_2 é que eles apresentam o efeito magnetocalórico, a base de importantes aplicações tecnológicas como apresentado anteriormente, em baixíssimas temperaturas. Para que esse efeito possa ser estudado mais a fundo, é necessário a melhor compreensão das características básicas do composto analisado, por exemplo, o comportamento magnético. Esse trabalho tem por objetivo desenvolver uma análise baseada em simulações das curvas de magnetização e calor específico em função da temperatura para a família dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, com $x = 0,10, 0,20, 0,25, 0,30, 0,50$ e $0,75$, e compará-las com dados experimentais. Para isso, como abordado e discutido no capítulo anterior, é necessário buscar valores adequados para os parâmetros de campo molecular (λ_{Tb} e λ_{Pr}) e inter-redes moleculares ($\lambda_{Tb,Pr} = \lambda_{Pr,Tb}$), bem como para os parâmetros de campo cristalino (W_{Pr} , W_{Tb} , X_{Pr} e X_{Tb}). Sendo assim, nessa seção busca-se compreender um pouco mais sobre as características gerais e tendências de diversos parâmetros dos compostos RAI_2 . Espera-se que isto possa auxiliar no entendimento sobre o comportamento dos parâmetros aqui apresentados.

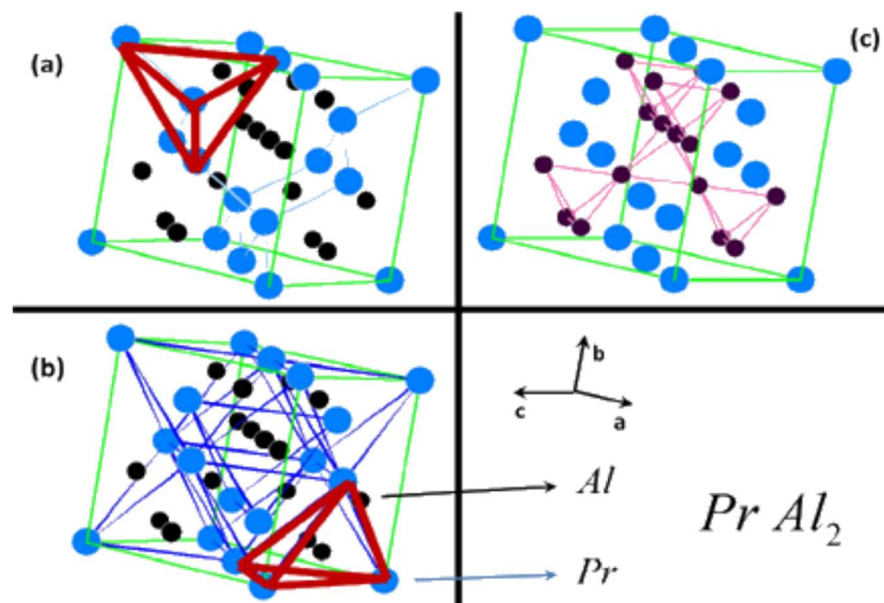
Inicialmente, a escolha é por uma análise da estrutura desses materiais. A formação de compostos RAI_2 é promovida devido à alguns fatores. O primeiro deles diz respeito à valência do alumínio, que também é trivalente, valência também predominante nos lantanídeos. Ainda, o fato do íon alumínio não ser magnético facilita a análise dos dados magnéticos dos compostos. Outro fato importante é sobre a estrutura cristalina desse conjunto. Por conta dos raios atômicos dos terras-raras terem valores muito próximos, além da valência citada acima, toda a série RAI_2 possui estrutura cúbica do tipo do composto Cu_2Mg (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). Isto é, estes fatos implicam que não haja mudanças significativas na célula unitária, exceto pelas esperadas variações nos valores dos parâmetros de rede, comportamento que será discutido mais à diante. Nessa disposição, o elemento terra-rara sempre ocupa os mesmos sítios atômicos. Por conta dessa configuração, são necessários apenas dois parâmetros para o campo cristalino (PURWINS; LESON, 1990). A Figura 16 ilustra a estrutura cristalina do $PrAl_2$ (TEDESCO, 2012).

Ainda na Figura 16, nota-se que os vizinhos mais próximos dos íons terras-raras são os íons Al, que não mudam na substituição de um terra-rara por outro. Isto, somado ao fato de as camadas mais externas estarem preenchidas, ratificam que mesmo em uma substituição do

elemento terra-rara, a estrutura se mantém. E, como dito acima, os valores de raios atômicos semelhantes dos terras-raras implica em uma não mudança na estrutura, isto é, espera-se somente mudanças nos valores dos parâmetros de rede.

Estas particularidades fazem com que várias propriedades físicas sejam semelhantes. De fato, diante disto, não se espera grandes mudanças em algumas propriedades desses materiais que dependam somente da ligação química, como o ponto de fusão por exemplo. Além disto, algumas outras características dos materiais dessa família se mantenham, como o fato de que quase toda a série RAI_2 é ferromagnética (exceto aqueles materiais que forem compostos por elementos não magnéticos) (PURWINS; LESON, 1990). No entanto, propriedades dominadas pela estrutura eletrônica mais interna podem sofrer mudanças notáveis caso a camada $4f$ sofra alterações. Pelo que foi exposto aqui, em termos dos elementos Pr e Tb, é de se esperar que todos os compostos da série $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ apresente a mesma estrutura (TEDESCO, 2012).

Figura 16 - Representação da estrutura cristalina do $PrAl_2$



Legenda: Os íons de Pr formam regiões tetraédricas de dois tipos: uma maior (a) e outra menor (b). (c) Todos os sítios formados pelos íons de Al também são tetraedros, porém somente de um tipo.

Fonte: TEDESCO, 2012.

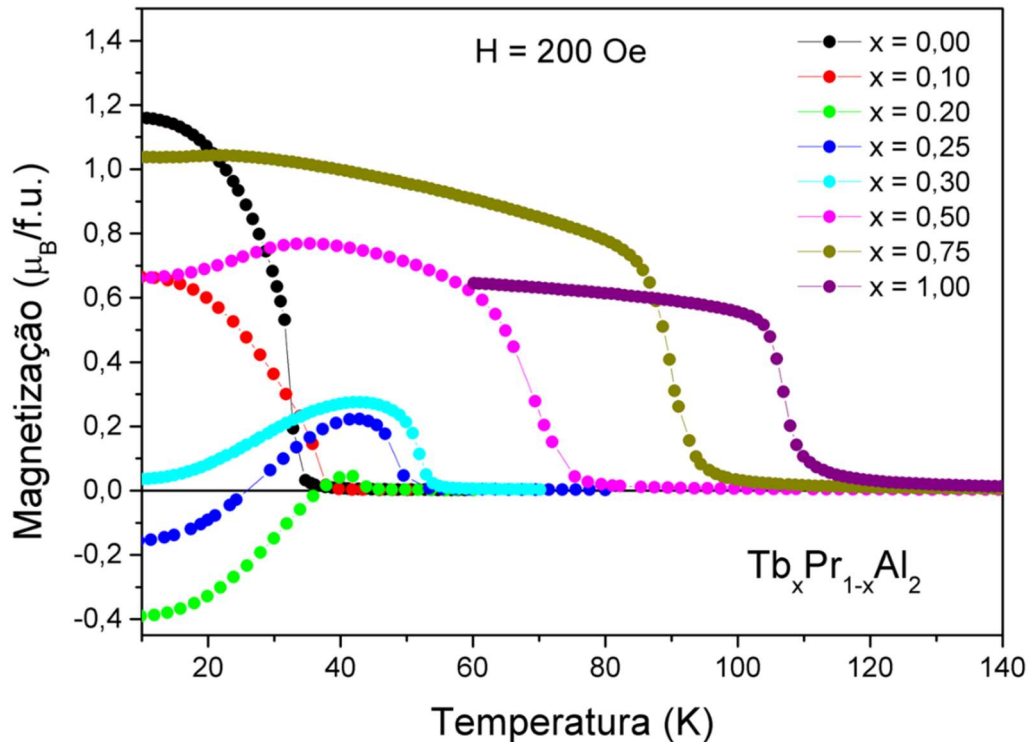
Há ainda um fato importante de se destacar. Quando há mistura de terras raras nestes compostos $R_xR'_{(1-x)}Al_2$, o ordenamento magnético vai depender de R e R' . Se ambos os íons terras raras forem os ditos leves (com números atômicos menores que $Z = 64$, o Gd), o composto será ferromagnético. O mesmo acontece se ambos os íons forem os ditos pesados (aqueles cujos números atômicos são maiores que $Z = 64$). Contudo, se um deles for leve e o

outro pesado, o acoplamento entre estes íons será antiferromagnético. E como os momentos magnéticos destes elementos são diferentes, estes compostos serão ferrimagnéticos neste caso (PURWINS; LESON, 1990).

Na Figura 17 estão dispostas as medidas do comportamento magnético em termos da temperatura da série $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, realizadas com um campo aplicado de $H = 200 Oe$. As concentrações estão indicadas na figura. Este campo é baixo o suficiente para que não interfira significativamente no comportamento magnéticos das amostras. Estas curvas M vs. T são chamadas de FC (*field cooling*), pois os dados foram obtidos a partir de uma temperatura mais alta indo para temperaturas mais baixas. Neste protocolo, o campo magnético é aplicado, a amostra é centrada e o sistema é ajustado para aquisição dos valores de magnetização. Só então a temperatura é reduzida em uma taxa de varredura previamente estabelecida ($2 K/min$, neste caso) enquanto os dados são obtidos.

Através do formato das curvas M vs. T é possível identificar o ordenamento ferrimagnético de compostos intermetálicos (as amostras dos compostos dos extremos da série, $TbAl_2$ e $PrAl_2$, são ferromagnéticos, conforme já comentado). No caso da família de materiais estudadas aqui, este fato é mais evidente em amostras com concentração menor de Tb (exceto para as amostras com $x = 0,10$ e $0,75$). As sub-redes que compõem o material competem entre si. Partindo de uma temperatura mais alta, a sub-rede formada pelos íons de Tb tendem a se ordenar mais rapidamente. A partir de uma certa temperatura, a sub-rede formada pelo Pr aumenta sua taxa de ordenamento. Como o acoplamento entre estas sub-redes é antiferromagnético, os valores de magnetização tendem a ter os valores reduzidos em temperaturas mais baixas. Outro fato que corrobora a afirmação sobre o ordenamento magnético destas amostras é a indicação de que não há tendência a saturação quando as curvas de M vs. H são analisadas (não mostradas aqui) (TEDESCO, 2012). Mesmo em medidas realizadas em $T = 2 K$, não se observa saturação em campos magnéticos de até $H = 50 kOe$ em todas as amostras ferrimagnéticas.

Figura 17 - Dados experimentais de magnetização em função da temperatura obtidos com $H = 200 \text{ Oe}$ (TEDESCO, 2012)



Legenda: as cores dos símbolos estão relacionadas com a concentração x conforme escala de cores representada na figura.

Fonte: O autor, 2021.

Outra característica importante nestas amostras fica evidente através da observação da Figura 17: as amostras com $x = 0,2$ e $0,25$ apresentam magnetização negativa em temperaturas menores que 37 K e 26 K , respectivamente, mesmo com um campo magnético aplicado. Além deste fato, algumas destas amostras apresentaram o efeito de Exchange Bias (que é o deslocamento em H da curva de histerese), indicando que há uma forte anisotropia magnética nestes compostos (TEDESCO, PIRES, *et al.*, 2013).

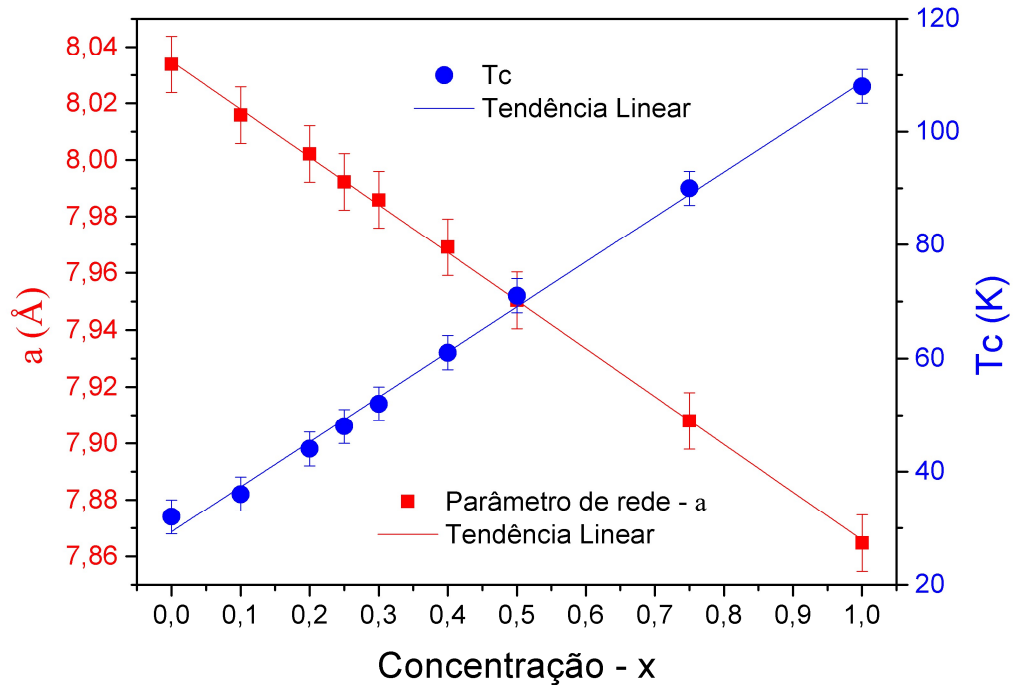
Como visto no capítulo 2, para temperaturas maiores que T_C , o material apresenta comportamento paramagnético, ou seja, não há ordem nos momentos magnéticos, portanto sua magnetização é nula na ausência de campo magnético externo. Conforme a temperatura diminui, os momentos magnéticos associados a sub-rede do Tértbio começam a se ordenar mais rapidamente do que os momentos magnéticos do Praseodímio. Como há um campo aplicado, a magnetização é paralela a este campo. Desconsiderando qualquer efeito da temperatura e levando em conta os valores dos momentos magnéticos dos íons Tb e Pr (acoplados antiferromagneticamente), a magnetização seria nula em uma concentração $x = 0,26$. Isto ajuda a explicar por que há uma temperatura em que $M = 0$ para alguns compostos com

concentrações próximas a esta. Na temperatura em que isto acontece é chamada de temperatura de compensação, T_{comp} . Conforme a temperatura é reduzida, a taxa com que os momentos magnéticos do Praseodímio se ordenam aumenta, aumentando também a competição entre as sub-redes. Assim, para alguns compostos, em temperaturas abaixo de T_{comp} , o campo magnético aplicado não é forte o suficiente para quebrar a anisotropia magnética e a magnetização é negativa.

A partir destes dados de magnetização foi possível determinar as temperaturas de transição ferri-paramagnética (T_C). Confrontando os valores encontrados com a concentração x nestas amostras, observou-se um comportamento linear de T_C , como mostrado na Figura 18 (TEDESCO, 2012). Ainda nesta figura é possível observar o comportamento de outra importante grandeza em estudos de materiais: o parâmetro de rede a .

Uma pequena fração de cada uma das amostras desta família foi moída e peneirada para se garantir pós com tamanhos de cerca de $20 \mu m$. Isto é necessário para que se possa obter difratogramas de raios X com qualidade suficiente para as análises indispensáveis no estudo e determinação da estrutura cristalina das amostras. Utilizando o método de Rietveld (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011) foi possível ajustar os difratogramas, comprovando a estrutura cúbica $Fd\bar{3}m$ dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, e ainda calcular o parâmetro de rede a . Assim como ocorre com os valores de T_C , é possível confrontar os valores encontrados para o parâmetro de rede a com a concentração x , e novamente observou-se um comportamento linear, como mostrado claramente na Figura 18 (TEDESCO, 2012).

Figura 18 – O comportamento linear do parâmetro de rede a e da temperatura de transição T_C em função da concentração para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

Outro comportamento linear envolvendo terras-raras e alumínio, como nos compostos estudados aqui, é verificado no cálculo da entropia atribuída a rede cristalina e eletrônica do sistema. Como já mencionado, há pouca alteração em algumas propriedades físicas dos compostos da série $RAAl_2$ – as que dependem só de ligações químicas – quando ocorre a substituição de elemento terra-rara. E como mostrado nos parágrafos anteriores, a mudança mais significativa na estrutura parece ser no valor da aresta da célula unitária. Essa característica leva a acreditar que exista um certo comportamento padrão nessa série. Como apresentado no capítulo 4, Eq. (39), a entropia total pode ser compreendida levando-se em conta três contribuições: a magnética, a rede e a eletrônica. Da mesma forma, devido a sua dependência direta com a entropia, Eq. (30), o calor específico também pode ser separado, ou seja, a contribuição magnética do calor específico pode ser separada da contribuição da rede mais a eletrônica. Portanto, a entropia da rede mais a eletrônica nos fornece a contribuição dessas mesmas componentes para o calor específico. Sendo assim, levando tudo isto em consideração, conhecendo como se dá o comportamento da entropia da rede S_{rede} somada à entropia devida aos elétrons S_{el} em duas amostras da série $RAAl_2$, parece ser razoável determinar a entropia S_{re+el} através de uma regressão linear. Esta ideia foi proposta por Oliveira e Von Ranke (OLIVEIRA; RANKE, 2010) e utilizada para encontrar a entropia relacionada à rede cristalina

e aos elétrons S_{re+el} para cada composto da série RAl_2 . Os valores de referência usados são os dos compostos $LaAl_2$ e $LuAl_2$ (extremos da série dos lantanídeos), pois estes materiais não apresentam ordenamento magnético (já que não há elétrons desemparelhados na subcamada $4f$). Assim, de posse dos valores de entropia de $LaAl_2$ e $LuAl_2$, para se conhecer S_{re+el} de um composto RAl_2 , basta saber a posição n do elemento R na série dos lantanídeos, colocados em ordem por número atômico. Como o número atômico e o raio atômico tem relação direta neste caso, espera-se que haja este padrão linear. Por tudo o que foi exposto, a entropia da rede cristalina somada à contribuição eletrônica de um composto RAl_2 pode ser obtida através da expressão (OLIVEIRA; RANKE, 2010):

$$S_{re+el}^R(T) = \frac{(14 - n)S_{re+el}^{La}(T) + nS_{re+el}^{Lu}(T)}{14} \quad (40)$$

onde a posição n pode ir de 0 à 14 seguindo a ordem dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Assim, para $PrAl_2$, $n = 2$, e para $TbAl_2$, $n = 8$. Usando este mesmo raciocínio, também é possível encontrar S_{re+e} para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ em função dos dados de $LaAl_2$ e $LuAl_2$ como função de n e x . A partir desse resultado, a contribuição da rede e eletrônica do calor específico também pode ser obtida.

Por conta desse comportamento linear, parece razoável considerar que possa haver linearidade nos parâmetros associados à magnetização e à entropia magnética do sistema, atrelados a cada sub-rede, em termos da concentração x , como acontece com M e S_{mag} (Eq. (34) e (35)).

Vários trabalhos sobre os compostos intermetálicos RAl_2 foram e vem sendo publicados com foco nas estruturas cristalina e magnética (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011), (ALHO, LOPES, *et al.*, 2017), (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015), (BOHIGAS, TEJADA, *et al.*, 2002), (KHAN; JR; PECHARSKY., 2010). Um importante trabalho que trata sobre vários estudos das propriedades magnéticas destes compostos foi realizado por Purwins e Leson (PURWINS; LESON, 1990). Nesse trabalho, é feita uma revisão sobre as propriedades magnéticas dos compostos: $CeAl_2$, $PrAl_2$, $NdAl_2$, $SmAl_2$, $TbAl_2$, $DyAl_2$, $HoAl_2$, $ErAl_2$, $TmAl_2$. Além disso, também é feito um levantamento sobre as descrições teóricas utilizando como base o modelo de campo cristalino e o modelo de campo molecular. Esse embasamento teórico, levando em consideração as contribuições magnéticas dos íons, possibilitou a descrição das propriedades magnéticas desses compostos a baixas temperaturas, consequentemente, a descrição de outras propriedades importantes desses compostos (PURWINS; LESON, 1990). Dos dados apresentados e revisados, destacamos alguns valores descritos para os compostos

PrAl₂ e TbAl₂, de interesse para o trabalho apresentado nesta dissertação. A Tabela 3 mostra os valores documentados para os parâmetros de campo molecular e de campo cristalino para esses compostos (PURWINS; LESON, 1990).

Tabela 3 - Parâmetro de campo molecular e de campo cristalino para os compostos PrAl₂ e TbAl₂

	PrAl ₂	TbAl ₂
λ (meV)	0,603	0,615
X	0,700	0,900
W (meV)	0,375	0,020
T_C (K)	30 - 32	100 - 121

Fonte: PURWINS; LESON, 1990.

Esses valores servem como ponto de partida para a obtenção dos parâmetros necessários para a descrição dos compostos Tb_xPr_(1-x)Al₂ utilizando o modelo de campo médio.

Outro trabalho sobre compostos RAl₂, no caso os pseudo-binários (Gd,Pr)Al₂, foi realizado por De Sousa e colaboradores (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011) e já citado anteriormente. Nesse estudo é feita uma descrição das propriedades magnéticas desse material, inclusive o efeito magnetocalórico, utilizando o modelo de duas hamiltonianas de sub-redes que leva em consideração as interações Zeeman, de troca e do campo cristalino, usando a aproximação de campo médio. Para aplicar o modelo de forma satisfatória à essa série de compostos, foram considerados o conjunto de parâmetros de campo molecular listados na Tabela 4. Por escolha, De Sousa usou os parâmetros W e X de campo cristalino obtidos para o composto PrAl₂ em toda a família e teve bons resultados. Esses parâmetros foram escolhidos para ajustar a temperatura crítica (T_C) dos vários compostos (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011), e todos eles apresentam comportamento linear com a proporção entre Gd e Pr.

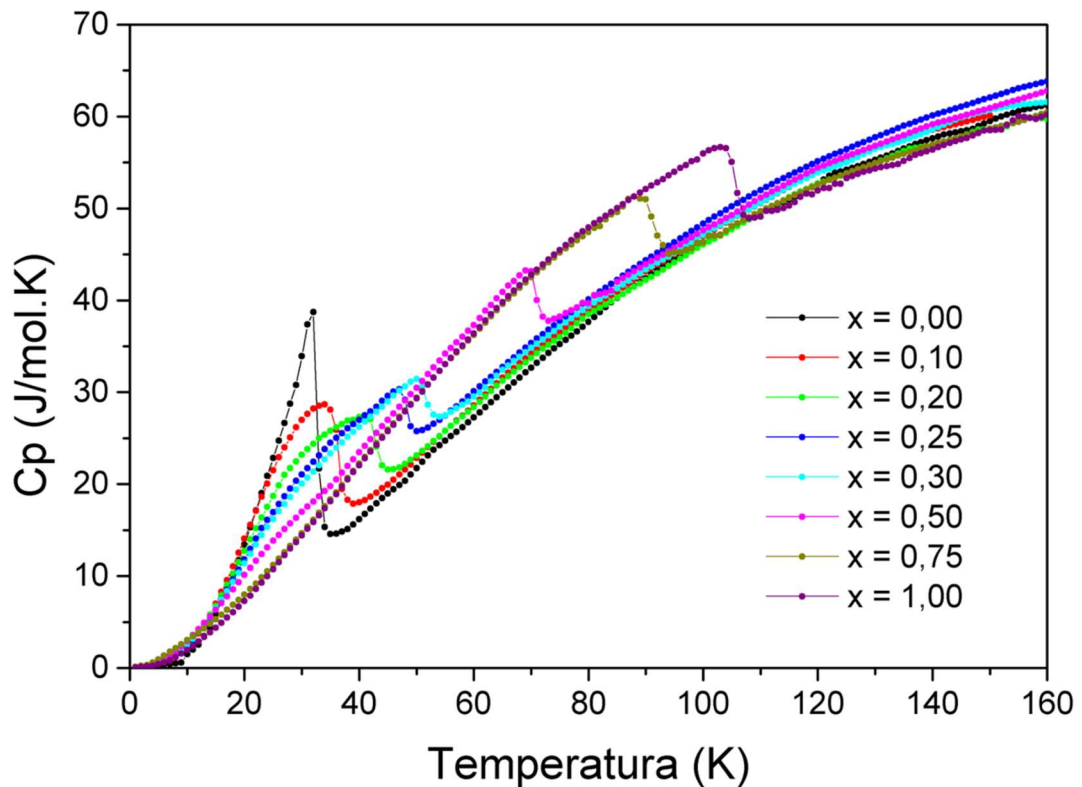
Tabela 4 - Parâmetros de campo molecular assumidos na investigação dos compostos Gd_(1-x)Pr_xAl₂

Composto	λ_{Gd} (meV)	λ_{GdPr} (meV)	λ_{Pr} (meV)
GdAl ₂	2,74	-	-
Gd _{0,75} Pr _{0,25} Al ₂	2,25	-0,555	0,104
Gd _{0,5} Pr _{0,5} Al ₂	1,60	-0,490	0,260
Gd _{0,25} Pr _{0,75} Al ₂	1,00	-0,309	0,372
PrAl ₂	-	-	0,540

Fonte: adaptado de SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011.

Voltando aos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, as curvas de calor específico também foram obtidas e delas também é possível obter os valores T_C , que são condizentes com as curvas de T_C vs. x obtida via dados de magnetização em função da temperatura. As curvas de C_p vs. T podem ser observadas na Figura 19 a seguir (TEDESCO, 2012).

Figura 19 - Curvas de calor específico para algumas amostras da família Tb-Pr-Al



Fonte: TEDESCO, 2012.

Estes dados estão dispostos no trabalho sobre os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$ realizado por Tedesco (TEDESCO, 2012), que trouxe uma análise sobre o comportamento magnético e calorimétrico desses materiais. Estas análises e dados dão base para o trabalho apresentado neste texto.

Em um outro trabalho sobre os compostos pseudo-binários $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, com $x = 0,10$ e $0,25$, realizado por Tedesco e colaboradores, foram feitas simulações de curva de magnetização e calor específico em função da temperatura utilizando dados de difração e espalhamento de nêutrons (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015). Assim como no trabalho mencionado anteriormente, foi usado um modelo teórico baseado em duas hamiltonianas das sub-redes considerando a aproximação de campo médio, onde os parâmetros de campo molecular e campo cristalino, nesse caso, foram ajustados. Neste trabalho, foi necessária a

inclusão de um termo relacionado à interação quadrupolar dos íons magnéticos. Mas isto só foi justificado porque os dados analisados permitiam assumir que esta interação era necessária, e seu parâmetro de intensidade podia ser ajustado. O conjunto de parâmetros usados nas simulações apresentadas foram obtidos iniciando a análise pelos compostos puros, PrAl_2 e TbAl_2 , considerando inicialmente uma dependência linear, em seguida refinando os parâmetros obtidos pela linearização através de comparações realizadas com os dados experimentais, aprimorando as curvas simuladas (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015). Resultados satisfatórios foram obtidos. Alguns dos parâmetros utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros usados nas simulações de magnetização e calor específico para os compostos de PrAl_2 e TbAl_2 , assim como para $\text{Tb}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Al}_2$ e $\text{Tb}_{0,10}\text{Pr}_{0,90}\text{Al}_2$

Composto	λ_{Tb} (meV)	$\lambda_{Tb,Pr}$ (meV)	λ_{Pr} (meV)	W_{Pr} (meV)	X_{Pr}	W_{Tb} (meV)	X_{Tb}
TbAl_2	0,660	-	-	-	-	0,0200	0,91
$\text{Tb}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Al}_2$	0,255	-0,120	0,420	-0,465	0,740	0,0225	0,95
$\text{Tb}_{0,10}\text{Pr}_{0,90}\text{Al}_2$	0,120	-0,090	0,550	-0,455	0,740	0,0100	0,90
PrAl_2	-	-	0,540	-0,329	0,739	-	-

Fonte: adaptado de TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015.

Da mesma forma como verificado no trabalho sobre os compostos $(\text{Gd}, \text{Pr})\text{Al}_2$, para os compostos $\text{Tb}_x\text{Pr}_{(1-x)}\text{Al}_2$ o parâmetro de campo molecular das sub-redes também apresenta um comportamento que depende da concentração desses íons na amostra avaliada. Nota-se, mais uma vez, uma aparente tendência linear nos valores referentes em alguns parâmetros de campo molecular utilizados.

Aqui neste trabalho serão usados os dados não analisados numericamente do trabalho de Tedesco (TEDESCO, 2012). Neste caso, buscou-se verificar variações dos valores para os parâmetros W_{Pr} e W_{Tb} de acordo com a concentração, tendo em mente a possibilidade de tendência linear. O mesmo ocorreu para os valores de X_{Pr} e X_{Tb} . Ainda de posse das evidências na tendência linear das propriedades e no comportamento dos compostos terra-raras, o algoritmo escrito para as simulações foi produzido a fim de encontrar o conjunto de parâmetros que melhor simulou as curvas de C_p vs. T , de forma que fosse obedecida a tendência linear nos parâmetros de campo molecular (λ_{Tb} e λ_{Pr}) e inter-redes moleculares ($\lambda_{Tb,Pr} = \lambda_{Pr,Tb}$), bem como nos parâmetros de campo cristalino (W e X para cada sub-rede). Por fim, duas considerações foram assumidas. Na primeira delas, \mathbf{H} foi considerado nulo em todas as

simulações. Como a ideia foi buscar os parâmetros descritos anteriormente, sem buscar nenhuma outra propriedade, não foi necessário considerar um campo magnético aplicado. A outra consideração tem relação à alta simetria da estrutura cristalina e mesmo magnética. Esta característica permitiu assumir uma direção preferencial no cálculo da diagonalização das hamiltonianas. Isto significa que o vetor \mathbf{J} se resume à componente J_z no produto escalar entre \mathbf{J} e as sub-redes.

Com isto, foi possível validar o modelo teórico com a análise das propriedades simuladas confrontadas com os dados experimentais.

6 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

De posse do modelo teórico e demais informações, agora nos atentamos a implementar essas ideias computacionalmente. Para a elaboração e execução das simulações, foi utilizado o software Wolfram Mathematica, na sua versão 11.2. Este software implementa um sistema de álgebra computacional que contém diversas bibliotecas e recursos prontos a serem usados para diversas finalidades, o que o torna versátil e aplicável em diversas áreas do conhecimento. Além disso, é um software de linguagem simples e de desempenho relativamente rápido, o que o torna bastante útil em simulações numéricas, como as tratadas nesse trabalho. Para melhor compreensão do algoritmo utilizado nas simulações, vamos separá-lo em três partes que serão descritas a seguir.

Na primeira parte, como é tradicionalmente realizado, todas as constantes necessárias para o restante da programação são enunciadas, como a constante de Boltzmann (k_B), o magnéton de Bohr (μ_B), a constante dos gases ideais (R) e os dados referentes as propriedades dos íons Pr e Tb, apresentados na Tabela 1. Além disto, também são construídas as matrizes que compõem as hamiltonianas que modela o sistema (Eq. (32) e (33)), necessárias para o restante da rotina. Por fim, nesta etapa, a “leitura” dos dados experimentais é realizada. Alguns processos são realizados em arquivos separados, com a finalidade de melhorar a organização e o entendimento do algoritmo, bem como minimizar erros relativos à programação em geral.

Na segunda parte é executada a iteração principal. Nesse momento, com as declarações realizadas previamente, a partir de um primeiro laço de repetição (“mais interno”, no caso) o algoritmo constrói as hamiltonianas que descrevem cada sub-rede (Eq. (32) e (33)). Na sequência, após a obtenção dos autovalores (autoenergias) e autovetores (autoestados) associados a essas hamiltonianas utiliza-se a expressão (37) para a obtenção da média termodinâmica. Feito isso, o processo se repete e é realizado uma nova estimativa para o valor da média termodinâmica do momento angular total, lembrando que este é um processo auto consistente relacionado ao valor dessa grandeza, como discutido no capítulo 4. Essa iteração é realizada um número pequeno de vezes, tendo em vista que o processo auto consistente converge rapidamente. Após esse laço, tem-se um valor para a média termodinâmica possibilitando a obtenção de algumas grandezas físicas importantes. Assim, inicia-se a terceira etapa do algoritmo.

Após esse processo, o segundo laço é iniciado. Neste momento, são realizados os cálculos dos valores para a magnetização (Eq. (34) e (36)) e a entropia magnética (Eq. (35) e (38)) associadas a temperatura. Feito isso, o valor da temperatura sofre um incremento e o

Pensando em aprimorar e agilizar esse processo, neste trabalho foi desenvolvido um método iterativo de busca para a obtenção dos parâmetros otimizados seguindo um protocolo criado para padronização do procedimento.

De forma sucinta, o método iterativo consiste na realização de um looping que executa os seguintes passos: a estimativa dos parâmetros; a simulação das grandezas a partir dessa estimativa; a avaliação dos resultados obtidos; o retorno e o lançamento de um novo conjunto para análise. Todo esse processo segue um protocolo de padronização para a busca (apresentado na próxima seção), por conta do número de possibilidades para o conjunto dos parâmetros.

Para a estimativa dos parâmetros, a rotina realiza o seguinte procedimento: na primeira iteração o programa utiliza um conjunto definido a priori. A partir da segunda iteração, a rotina lança de forma aleatória um valor para o(s) parâmetro(s). Esse novo valor para o parâmetro (p) será escolhido de forma aleatória em torno do valor inicial, utilizado na primeira iteração. Nesse caso, para que a busca não seja “infinita”, existe dois limitadores: o primeiro consiste em uma margem de busca (Δ) em torno do valor inicial, dessa forma, os valores escolhidos para o parâmetro não podem “fugir” do seu entorno, em outras palavras, o valor aleatório estará entre os valores $p \pm \Delta$; o segundo consiste em um limitador de precisão, ou seja, limite de casas decimais. Nesse ponto, para cada parâmetro foi verificado a sua “sensibilidade”, para que esse limitador pudesse ser ajustado da forma mais coerente possível, pois, em alguns casos, uma variação brusca poderia tornar a busca ineficiente por conta do forte desvio do valor simulado comparado ao experimental.

Outros fatores utilizados para controle das iterações foram: contador de iterações, a fim de evitar um looping perpétuo por consequência de um eventual erro que pudesse ocorrer, além de evitar que os testes fossem extensos desnecessariamente; além disso, todo conjunto avaliado pela rotina, ao final do processo, é armazenado em uma lista. Essa lista é usada para verificar se o novo conjunto gerado já foi verificado. Em caso afirmativo, o programa irá selecionar um novo conjunto. Esse processo se repete até que seja encontrado um conjunto que não tenha sido verificado ou, caso não encontre, ele encerrará sua execução após um valor fixado inicialmente para essa verificação.

Após a estimativa para o novo valor do parâmetro, a rotina executa todo o processo iterativo referente a simulação: diagonalização das hamiltonianas, obtenção dos dados referentes a magnetização e entropia para cada temperatura avaliada. Após isso, são adquiridos os valores dos erros, necessários para a avaliação dos resultados obtidos para que então, seguindo as condições do protocolo de ajuste (apresentado na próxima seção), a rotina possa ir selecionando o conjunto de parâmetros mais coerente para a simulação, sempre em comparação

com os dados experimentais. Uma observação a ser feita é a de que, quando a rotina encontra um conjunto aprimorado a busca passa a ser no entorno desses novos valores, assim, a convergência do método é mais rápida. Dessa forma, o método prossegue buscando novos valores mínimos seguindo o protocolo de ajuste para isso.

6.2 Protocolo de ajuste

A fim de padronizar a forma de otimização dos parâmetros utilizados na simulação, foi estipulada uma regra para a busca desses valores, com a finalidade de encontrar os mais adequados para a reprodução das propriedades físicas simuladas. Para isso, estabelecemos três etapas básicas para todas as amostras.

Na primeira etapa, o algoritmo faz a busca dos parâmetros de campo molecular, λ_{Tb} e λ_{Pr} , e o parâmetro inter-redes, $\lambda_{Tb,Pr}$, mantendo todos os demais fixos. Na segunda etapa, busca-se os parâmetros de campo cristalino, W_{Tb} , W_{Pr} , X_{Tb} e X_{Pr} , utilizando os valores encontrados na primeira etapa, para os parâmetros de campo molecular e inter-redes, mantidos fixos agora. Por fim, na terceira etapa, com os resultados encontrados nas duas primeiras, deixa-se todos os parâmetros variáveis, assim, o algoritmo faz o mesmo processo que na etapa anterior, mas agora partindo dos valores otimizados, tentando buscar outras possibilidades ainda mais aprimoradas.

Para a busca dos valores ótimos, o algoritmo utiliza três critérios de escolha: o menor erro absoluto médio entre a curva simulada e experimental para o calor específico (Cp vs. T); o menor erro absoluto médio para a curva da magnetização (M vs. T) ou dentro de uma margem aceitável de precisão; para o valor da temperatura de compensação (T_C), foi usado o critério de valor mais próximo do experimental ou dentro de uma margem de erro aceitável, estipulada previamente. Para melhor compreensão do erro absoluto médio, deve-se relembrar da definição do erro absoluto (E_{abs}). Este é obtido pelo módulo da diferença entre o valor simulado (V_{sim}) e o valor experimental (V_{exp}), matematicamente:

$$E_{abs} = |V_{sim} - V_{exp}| \quad (41)$$

Assim, pode-se interpretar o erro absoluto como um valor que nos dá o “grau de proximidade” entre o que é simulado e o valor real. No caso, como foi simulado um conjunto de valores, adaptamos o erro absoluto para um valor médio. Dessa forma, o erro absoluto médio ($E_{abs}^{médio}$),

utilizado como critério para a verificação da otimização dos parâmetros, pode ser entendido como sendo:

$$E_{abs}^{médio} = \frac{\sum_i^N |V_{sim_i} - V_{exp_i}|}{N} \quad (42)$$

onde N corresponde ao total de elementos comparados. Assim, essa expressão foi utilizada para calcular o $E_{abs}^{médio}$ em cada iteração, avaliando se o conjunto analisado era ou não um conjunto melhor do que o último otimizado. Além disso, para o critério de avaliação da temperatura crítica, em cada iteração era calculada o T_C gerado pelos parâmetros trabalhados. O valor de T_C simulado é obtido através do mínimo da derivada da curva da magnetização, nesse caso, dos valores simulados. Com esses três critérios, foi possível eliminar parâmetros que, apesar de minimizar, não eram coerentes fisicamente, assim garantindo que os parâmetros selecionados fossem válidos perante as propriedades físicas esperadas para as curvas simuladas. No apêndice B encontra-se o código, derivado do anterior, utilizado na terceira etapa de busca dos parâmetros para o composto $x = 0,20$. O mesmo código é usado nas outras etapas, com as ressalvas dos protocolos como discutido.

Com o algoritmo e os ajustes de buscas para os parâmetros, foi possível obter resultados satisfatórios como será apresentado e discutido na próxima seção.

7 ANÁLISE DE RESULTADOS

Como já discutido nos capítulos anteriores, para a realização das simulações usando o modelo de campo médio, é necessário encontrar valores adequados para alguns parâmetros. Isto é feito a partir de algumas considerações e dados de entrada pertinentes ao sistema estudado. No caso da família de compostos $(Tb, Pr)Al_2$, estes parâmetros são os de campo molecular (incluindo o de inter-redes) λ_{Tb} , λ_{Pr} e $\lambda_{Tb,Pr}$ ($= \lambda_{Pr,Tb}$) e de campo cristalino (W_{Tb} , W_{Pr} , X_{Tb} e X_{Pr}). Para essa busca, seguimos alguns critérios. Inicialmente, em busca de uma tendência linear que descrevesse o comportamento dos parâmetros, partimos dos valores encontrados na literatura para os compostos puros $PrAl_2$ e $TbAl_2$ (Tabela 3) (PURWINS; LESON, 1990) e do refinamento (realizado através de comparação visual entre os dados simulados vs. experimental) dos parâmetros para a amostra $x = 0,5$, confrontando as curvas simuladas com os dados experimentais, onde além do formato em si o valor da temperatura de transição T_C da curva simulada também era assumido como “alvo”. De posse dos valores dos parâmetros para os compostos dos extremos da série e da amostra com $x = 0,5$, foi possível traçar uma função linear para a obtenção dos parâmetros de entrada para as demais amostras. Assim, a partir destes valores encontrados através da linearização, e utilizando o algoritmo apresentado na seção 6.2, foi possível otimizar os resultados confrontando com os dados experimentais. Após a realização de sucessivas iterações seguindo os métodos apresentados e discutidos no capítulo 7, foi possível obter valores satisfatórios para os parâmetros citados. Eles estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros da hamiltoniana do sistema magnético encontrados e utilizados nas simulações

x	λ_{Pr} (meV)	λ_{Tb} (meV)	λ_{Pr-Tb} (meV)	W_{Pr} (meV)	W_{Tb} (meV)	X_{Pr}	X_{Tb}
0,00	0,540	-	-	-0,329	-	0,739	-
0,10	0,520	0,201	-0,014	-0,154	-0,095	0,635	0,130
0,20	0,392	0,236	-0,099	-0,258	-0,037	0,646	0,240
0,25	0,307	0,261	-0,146	-0,244	-0,033	0,653	0,060
0,30	0,294	0,290	-0,137	-0,302	-0,030	0,665	0,320
0,50	0,245	0,426	-0,085	-0,416	-0,017	0,718	0,620
0,75	0,100	0,558	-0,015	-0,644	-0,008	0,757	0,850
1,00	-	0,660	-	-	-0,020	-	0,910

Fonte: O autor, 2021.

Aqui cabe ressaltar que inicialmente as simulações foram realizadas mantendo os parâmetros de campo cristalino (W e X para cada uma das subredes) constantes e iguais aos encontrado para os compostos dos extremos da série, como De Souza em seu trabalho sobre os compostos da família $(Gd, Pr)Al_2$ (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011). Contudo, as curvas geradas não apresentavam resultado satisfatório.

Conforme comentado no capítulo anterior, o algoritmo construído para otimizar as simulações usou uma expressão que dependia da soma das diferenças quadráticas entre o ponto simulado e experimental. Contudo, ao final das simulações, e a fim de verificar a qualidade dos resultados obtidos, foi feita uma análise utilizando a distribuição estatística χ^2 . Este conhecido teste serve para verificação quantitativa da relação entre o resultado do experimento e a distribuição esperada para o fenômeno. Em outras palavras, nos diz com quanta certeza os valores observados podem ser aceitos como regidos pela teoria em questão. Para isso, utilizamos a expressão (VUOLO, 1992):

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=10}^N \left[\frac{Cp_i(sim) - Cp_i(exp)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (43)$$

Em que $N = 150$ é o número de dados analisados, $Cp_i(exp)$ é o ponto experimental e $Cp_i(teo)$ é o ponto simulado. Ainda assumimos um desvio no valor experimental de 10%, ou seja, $\sigma_i(10\%) = 0,1 Cp_i(exp)$. É importante ressaltar que o intervalo de temperatura considerado corresponde aos valores de $T \in [10 K, 150 K]$, pois as medidas foram realizadas para valores de temperatura a partir de 10 K. Por isto, como o passo dos pontos simulados e experimentais são de 1 K, o intervalo do contador foi $i \in [10, 150]$. Contudo, tanto na simulação quanto nas figuras mostradas aqui, os dados foram tratados e foi realizada uma extrapolação para valores abaixo desse valor de $T = 10 K$.

Outra grandeza estatística considerada para análise foi o coeficiente de determinação, R^2 . O coeficiente de determinação é uma medida de ajuste de um modelo estatístico generalizado. Este parâmetro expressa a quantidade da variância dos dados comparada com um modelo linear. Para o cálculo de R^2 , foi utilizada a relação (VUOLO, 1992):

$$R^2 = \frac{\sum_{i=10}^{N=150} [Cp_i(exp) - Cp_i(teo)]^2}{\sum_{i=10}^{N=150} [Cp_i(exp) - \langle Cp(exp) \rangle]^2} \quad (44)$$

Onde $\langle Cp(exp) \rangle$ é o valor médio de $Cp(exp)$, ou seja, $\langle Cp(exp) \rangle = (1/140) \sum_i Cp_i(exp)$. Os resultados obtidos para χ^2 e R^2 estão organizados na tabela Tabela 7.

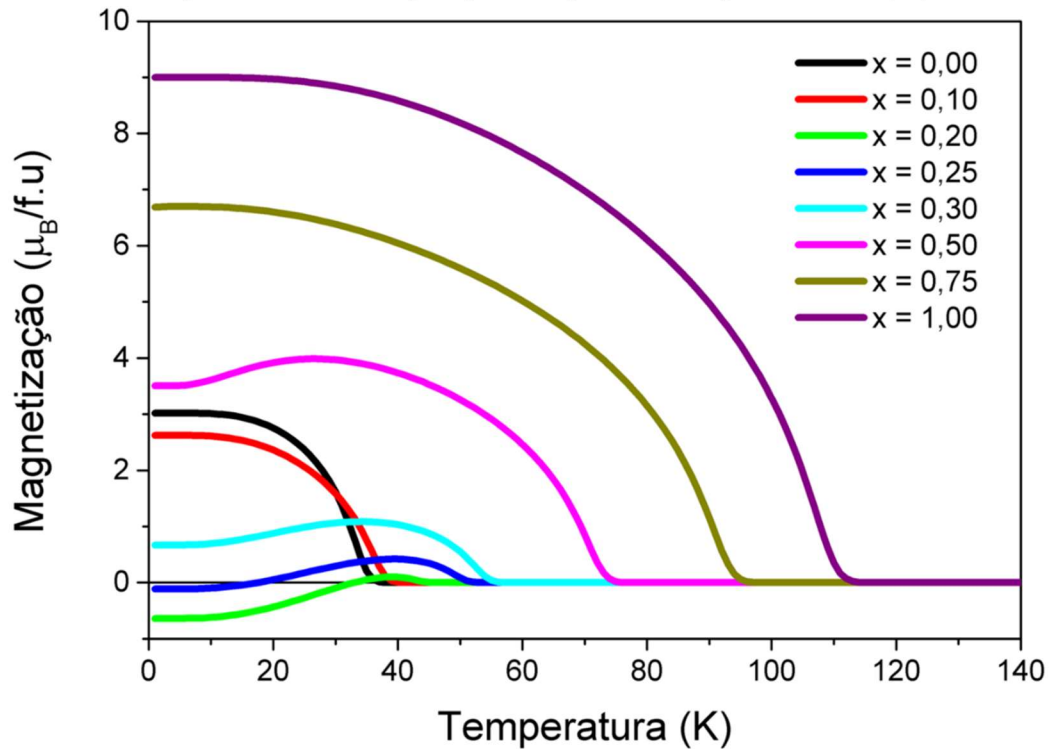
Tabela 7 - χ^2 e R^2 para os dados experimentais

Concentração	χ^2	R^2 (%)
0,00	0,294	99,992
0,10	0,033	99,999
0,20	0,066	99,998
0,25	0,052	99,999
0,30	0,043	99,999
0,50	0,038	99,997
0,75	0,464	99,987
1,00	3,301	99,897

Fonte: O autor, 2021.

Compreendido o processo usado na obtenção dos parâmetros e o tratamento dos dados experimentais, é possível verificar os comportamentos destes parâmetros em termos da concentração e as propriedades físicas associadas. Utilizando estes parâmetros (Tabela 6) foi possível simular as curvas M vs. T das amostras (Figura 21). Percebe-se que o comportamento das curvas simuladas é o mesmo dos dados experimentais (Figura 17), com uma discrepância em suas amplitudes, justificado, dentre outros fatores, pela simulação não considerar um sistema multi-domínio como do material.

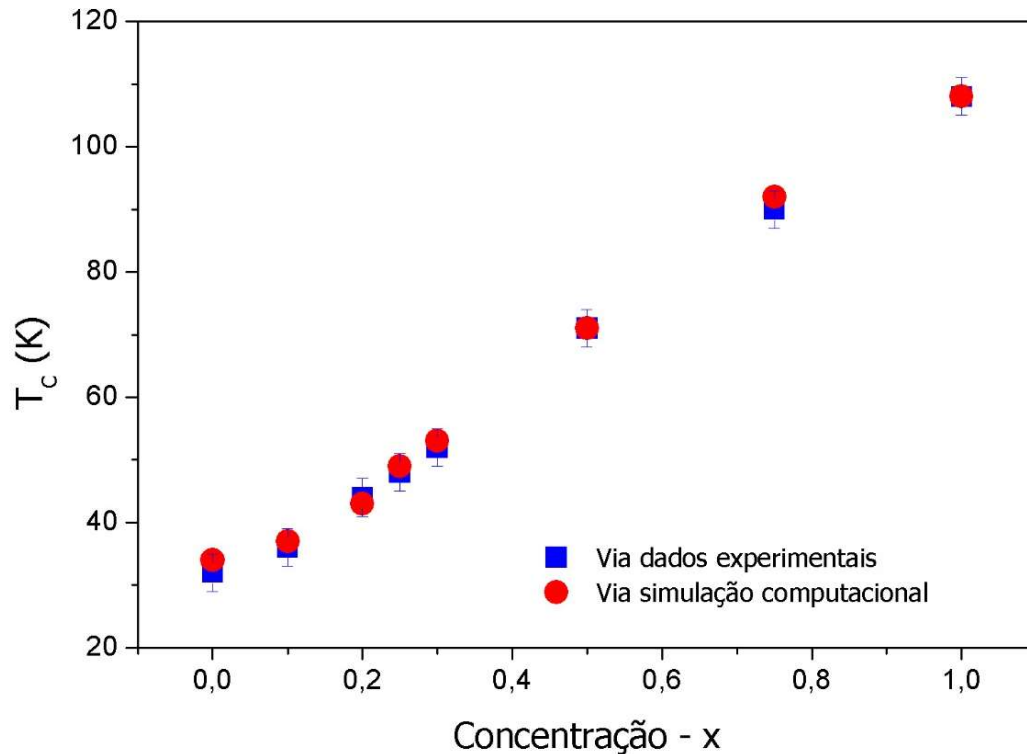
Figura 21 - Simulação computacional dos valores de magnetização em função da temperatura sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

A partir destes dados simulados de magnetização foi possível determinar as temperaturas de transição ferri-paramagnética (T_C) através da derivada destas curvas (como discutido no capítulo 2, T_C é definida como o mínimo da derivada de M vs. T). Na Figura 22 é possível verificar os valores encontrados para a temperatura de Curie obtidas via simulação comparadas com os valores obtidos através de análise dos dados experimentais, todos em termos da concentração x . É possível notar que os valores de T_C obtidos via simulação estão em boa concordância com os valores calculados usando os dados experimentais. Além disso, como discutido no capítulo 5 sobre a linearidade entre T_C e a concentração x para os compostos, esse comportamento se mantém na simulação, como se espera.

Figura 22 - Comparação dos valores encontrados para T_C via simulação e dados experimentais



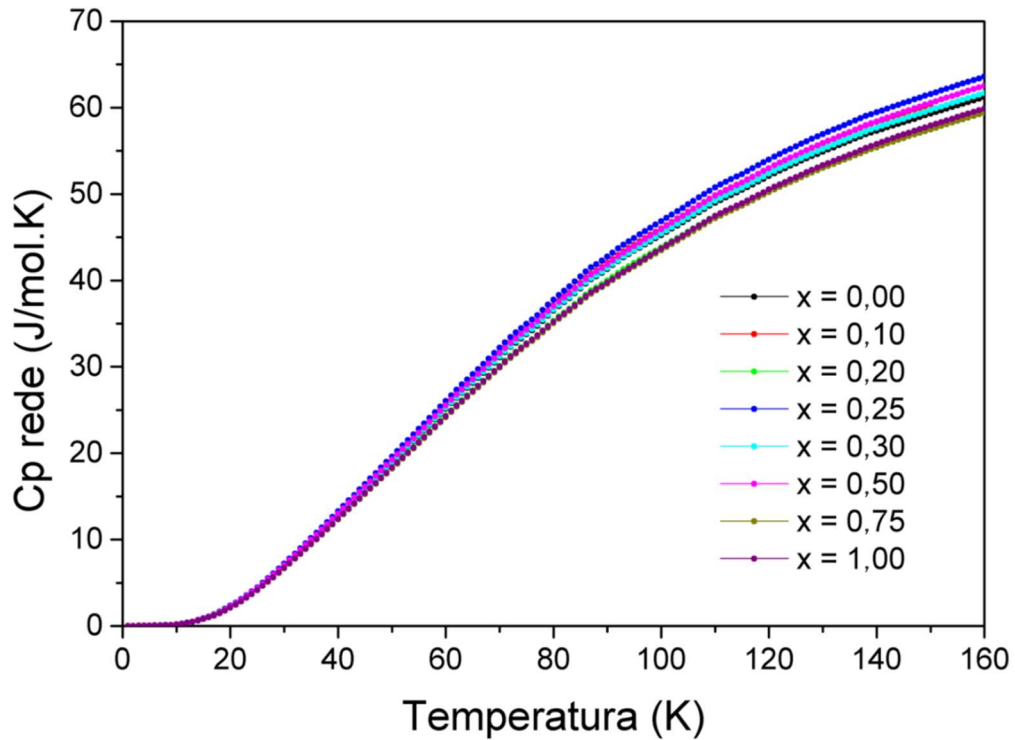
Fonte: O autor, 2021.

Outro ponto importante sobre os valores de T_C obtidos via simulação com relação a concentração, Figura 22, é a de que estão em concordância com os valores destas transições observadas nas curvas de calor específico geradas através dos dados experimentais, dispostas na Figura 19, Capítulo 5. Algumas curvas de calor específico à pressão constante (C_p), com campo magnético aplicado (não mostradas aqui), em função da temperatura apresentam um pico na região ferrimagnética que podem estar relacionados com o reordenamento das duas sub-redes. Como o material é composto por duas sub-redes magnéticas com acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnético, espera-se que as transições ferro-paramagnéticas dessas subredes influenciem o comportamento magnético do material (TEDESCO, 2012).

Como discutido na seção 4.5, a entropia magnética do material pode ser separada das contribuições devido a rede e a eletrônica. Conseqüentemente, por ser uma grandeza derivada, a contribuição magnética do calor específico também pode ser separada das demais contribuições. No trabalho apresentado aqui, as curvas referentes a contribuição magnética do calor específico foram simuladas. No entanto, para se construir as curvas de calor específico total, são necessárias também as demais contribuições. Para isso, como apresentado no capítulo 4, lança-se mão da relação (40) para o cálculo da entropia da rede e eletrônica e a partir disso (usando a Eq. (30)) chega-se aos valores correspondentes a contribuição dessas componentes

para o calor específico. O resultado está na Figura 23 onde é possível observar curvas do calor específico devido as contribuições da rede e eletrônica.

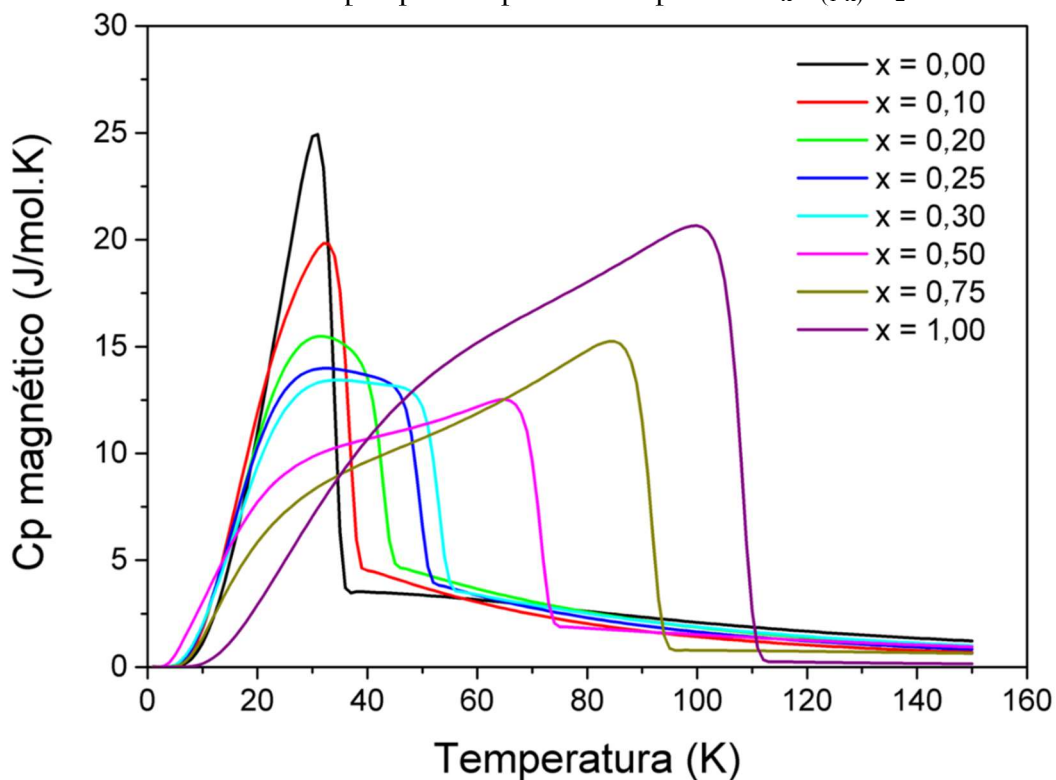
Figura 23 - Calor específico relativo à rede cristalina e aos elétrons de condução para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

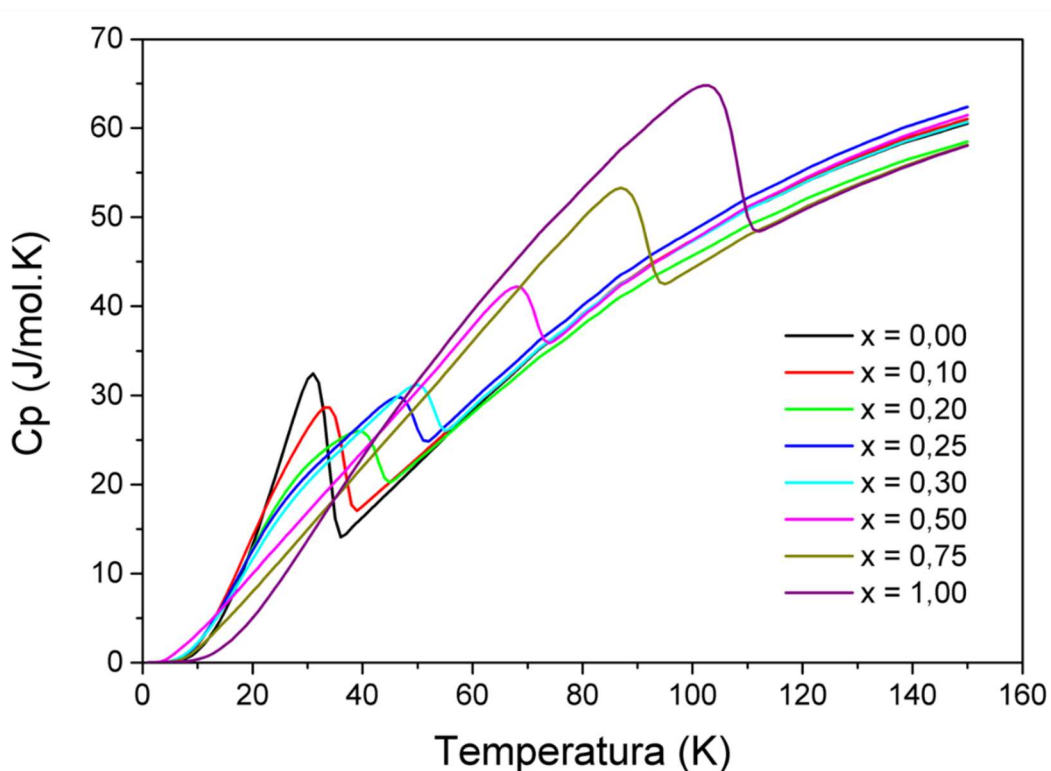
De posse dos resultados para entropia magnética obtidas pelas simulações e com os dados expostos na Figura 23, é possível construir as curvas simuladas para C_p total. Mas para isto, calcula-se antes as componentes magnéticas do calor específico, que podem ser observadas na Figura 24. Assim, realizando a soma entre o calor específico magnético e o calor específico devido à rede e aos elétrons, é possível obter as curvas simuladas de C_p vs. T , mostradas na Figura 25. Apesar da ordem de apresentação dos resultados encontrados, aqui cabe lembrar que a obtenção destas curvas é feita quando o código é executado, ou seja, são estas as curvas usadas para se ajustar os parâmetros.

Figura 24 – Simulação computacional da componente magnética do calor específico obtido sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

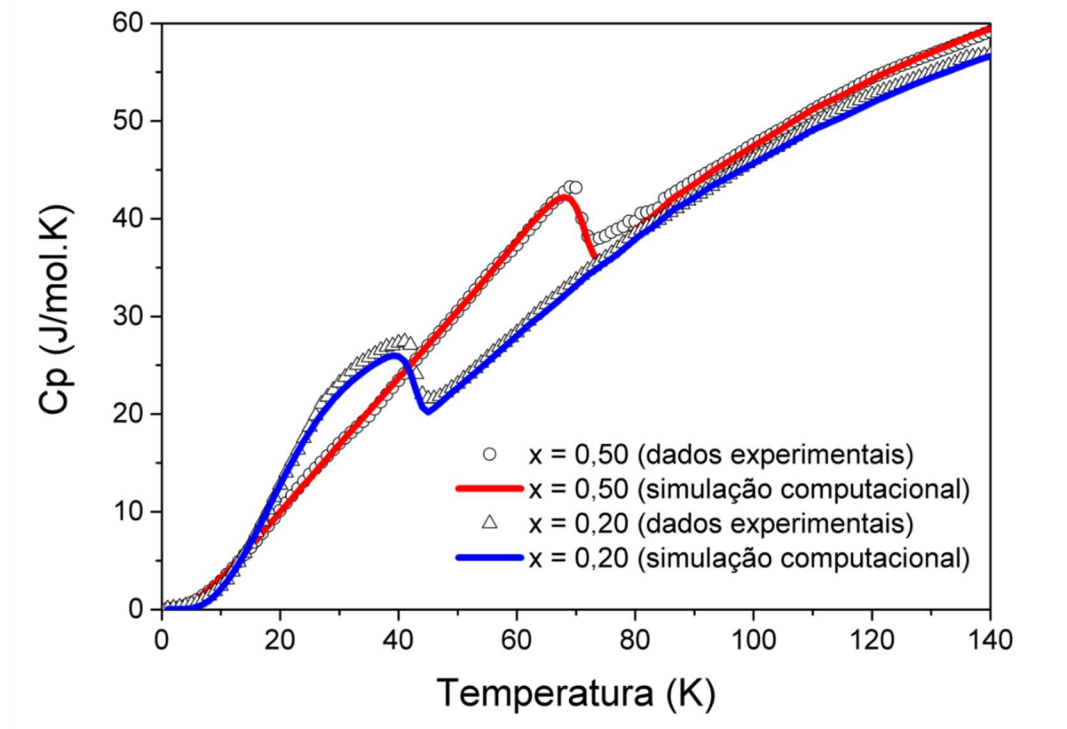
Figura 25 – Simulação computacional dos valores de calor específico obtidos sem campo aplicado para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

Quando se compara as curvas simuladas (Figura 25) com as curvas dos dados experimentais (Figura 19), nota-se que os comportamentos são bem semelhantes. De fato, isto é comprovado pelos dados de χ^2 mostrado na Tabela 7. Comparando simulação e dados experimentais, observa-se que há ótima concordância entre as curvas nas concentrações de $x = 0,10, 0,20, 0,25, 0,30$ e $0,50$. Já para os valores de concentração $x = 0,00, 0,75$ e, principalmente, $1,00$, o comportamento é bem parecido, mas, como os valores de χ^2 indicam, as curvas se distanciam um pouco. Na Figura 26 pode-se observar dois exemplos dessa boa concordância.

Figura 26 – Comparação entre simulação computacional e dados experimentais dos valores de calor específico obtidos sem campo aplicado para os compostos onde $x = 0,20$ e $0,50$



Fonte: O autor, 2021.

Há alguns fatores que podem ajudar a entender algumas discrepâncias entre simulações e dados experimentais. O primeiro, e possivelmente o mais importante, pode ser erros experimentais na pesagem das amostras antes de se realizar as medidas de calor específico. Além destas dificuldades apontadas, outro fator que pode justificar as discrepâncias é a aproximação de campo médio, que não leva em consideração as flutuações de spin (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015). Também deve ser destacado que o modelo considera apenas um

domínio magnético, enquanto o material é um sistema multi-domínio. A direção de fácil magnetização do material também pode estar influenciando nestes resultados. Por conta da alta simetria do sistema cristalino, as simulações foram realizadas levando-se em conta apenas a direção z . No entanto, alguns materiais podem apresentar outras direções de fácil magnetização (PURWINS; LESON, 1990). Neste trabalho não foram realizadas simulações em outras direções. Além disto, sabe-se que estes compostos apresentam forte anisotropia (TEDESCO, PIRES, *et al.*, 2013), que pode estar associada à algum termo que não foi previsto pelo modelo usado, sendo necessário mais investigações em torno desse comportamento. Por fim, a interação quadrupolar, que aparece em alguns modelos teóricos para a descrição de materiais RAl_2 , não foi levada em consideração neste trabalho, pois os dados experimentais apresentados não oferecem informações suficientes que justifiquem a utilização desse termo. Outros trabalhos sobre materiais RAl_2 também apresentaram desvios nos valores simulados em comparação com os dados experimentais (SOUSA, CARVALHO, *et al.*, 2011). Contudo, o formato das curvas obtidas via simulação para o C_p é bastante coerente com os dados experimentais e são características de sistemas magnéticos do tipo ferro/ferrimagnéticos.

Como discutido no capítulo 4, a entropia e o calor específico possuem contribuições magnética, da rede cristalina e eletrônica. Separadas as contribuições, o momento angular efetivo do composto pode ser calculado usando a relação (OLIVEIRA; RANKE, 2010):

$$S_M^{sat} = R \ln(2J_{ef} + 1)$$

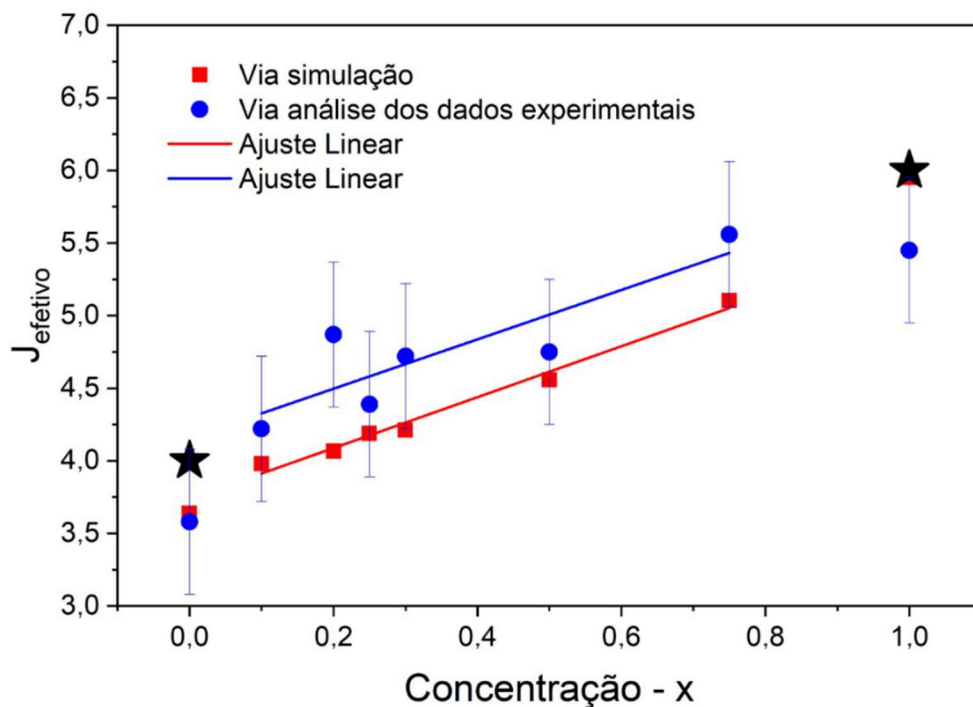
$$J_{ef} = \exp\left[\frac{S_M^{sat}}{R}\right] - 1 \quad (45)$$

Em que R é a constante dos gases ideais, S_M^{sat} a entropia magnética de saturação e J_{ef} é o momento efetivo por fórmula unitária. Da mesma maneira que foi considerado um comportamento linear dos parâmetros e grandezas físicas dos membros dos extremos da família (TbAl_2 e PrAl_2), cada sub-rede contribui com um momento efetivo para o valor total J_{ef} da amostra. Assim, é razoável considerar uma linearidade de J_{ef} em função da proporção x da sub-rede (TEDESCO, CARVALHO, *et al.*, 2015). Sendo assim, a partir dos valores encontrados para as saturações das entropias magnéticas pode-se calcular os valores efetivos para os momentos magnéticos. O resultado obtido está representado na Figura 27. Os valores de J_{ef} obtidos via simulação apresentam a tendência linear esperada e uma relativa boa concordância com os dados experimentais. A discrepância observada pode estar nas razões citadas anteriormente, em especial em possíveis desvios na medição das massas das amostras na

montagem do sistema para obter C_p vs. T . Cabe citar também que a tendência linear apresentada nos dados expostos nesta figura ratifica a consideração de assumir que o acoplamento entre os íons Tb e Pr é antiferromagnético.

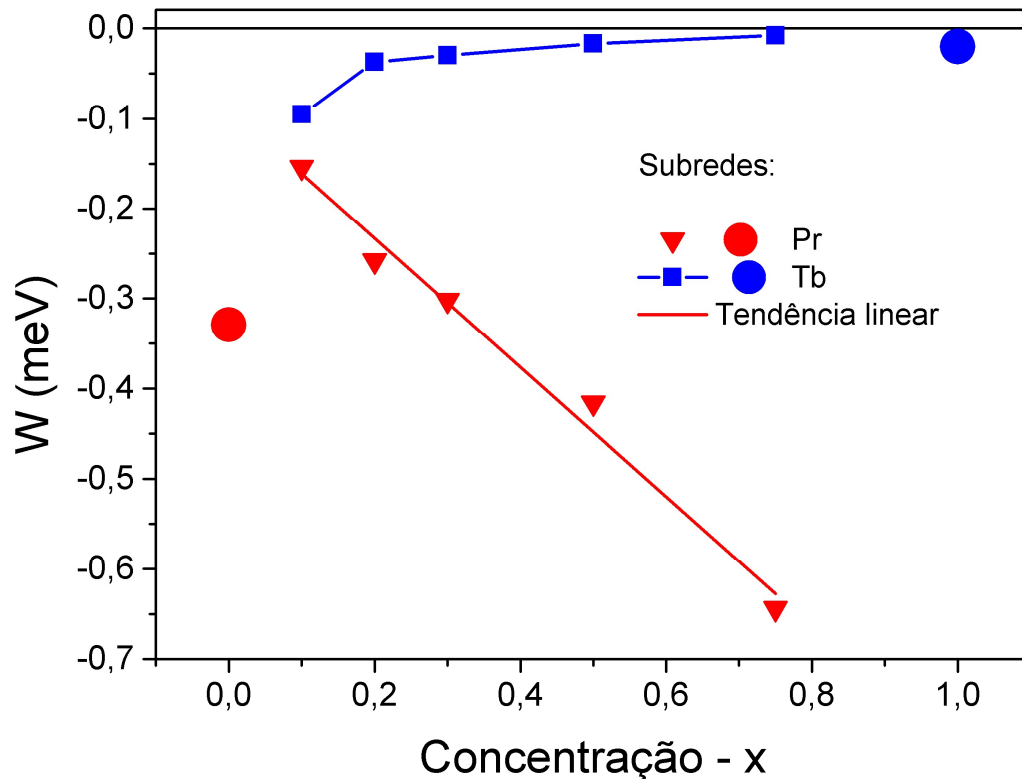
Após a discussão e exposição de algumas propriedades e características das amostras, geradas pela simulação, a atenção será voltada a analisar os comportamentos dos parâmetros utilizados. Antes de mais nada, vale lembrar que se buscou um conjunto de parâmetros verificando alguma tendência somente nas concentrações intermediárias. Os valores relativos aos parâmetros W , responsável por caracterizar a influência do campo cristalino de cada sub-rede, estão dispostos em função da concentração x conforme representados na Figura 28.

Figura 27 – Comparação entre os valores de momento magnético efetivo J_{ef} obtidos através de análises dos dados experimentais e de simulações computacionais para os compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$



Fonte: O autor, 2021.

Figura 28 – Parâmetros que dão a escala de energia ao hamiltoniano do campo cristalino das sub-redes W_{Pr} e W_{Tb} da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas.

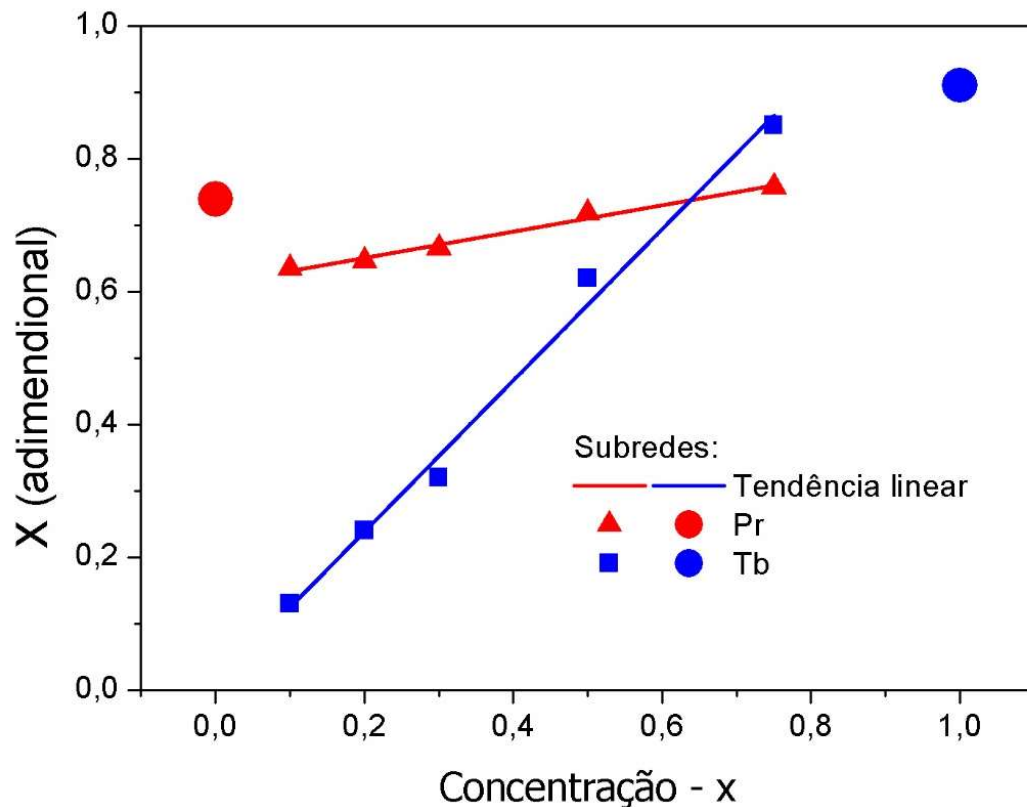


Fonte: O autor, 2021.

Nota-se, para a sub-rede de Tório, um aumento para o valor de W_{Tb} conforme a concentração aumenta, no entanto, em um ritmo suave tendendo a um limiar. Já para W_{Pr} , o comportamento linear é bastante marcante. O valor do parâmetro W_{Pr} diminui conforme a sua concentração na amostra também diminui. Um destaque importante está na influência de cada sub-rede em termos da concentração. O campo cristalino da sub-rede do Tório parece possuir menor influência que da sub-rede do Praseodímio, pois $|W_{Tb}| < |W_{Pr}|$ em todo intervalo de x . Estas diferenças nas amplitudes de $|W_{Tb}|$ e $|W_{Pr}|$ provavelmente tem ligação com o fato de que o número quântico orbital do Tb ($L = 3$) ser menor do que para o Pr ($L = 5$), afinal a interação com o campo cristalino se dá pelo momento angular orbital, que tem origem no movimento dos elétrons em torno do núcleo. Além disto, para valores de $x < 0,5$ (onde prevalece o número de íons Pr) $|W_{Tb}|$ tem seus valores máximos, enquanto $|W_{Pr}|$ aumenta mesmo quando a quantidade de íons Pr diminui. Isto provavelmente tem relação com o parâmetro de rede, que diminui com a concentração, fazendo com que os íons se aproximem.

Por outro lado, o parâmetro X , associado ao campo cristalino que dá o peso relativo da contribuição dos termos de quarta e sexta ordem atrelados ao momento angular, apresenta um comportamento diferente do verificado anteriormente, como pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Parâmetros de campo cristalino que determinam o peso relativo da contribuição dos termos de quarta e sexta ordem para as subredes X_{Pr} e X_{Tb} da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas

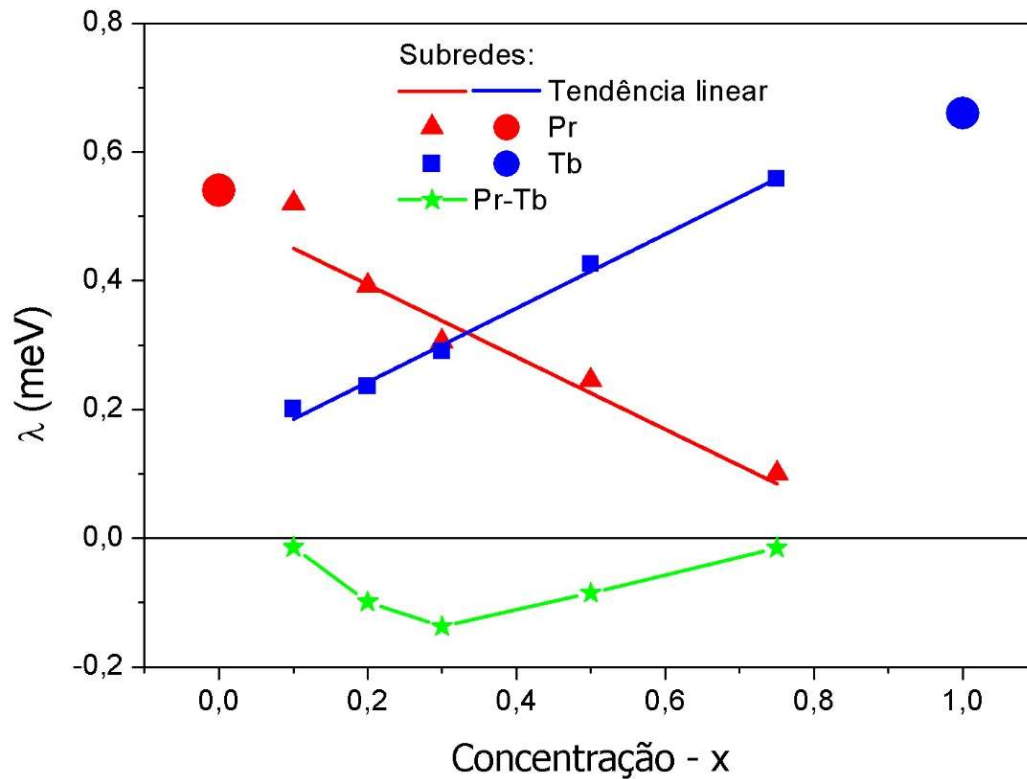


Fonte: O autor, 2021.

O parâmetro X_{Tb} apresenta uma tendência linear bastante ascendente, evidenciando um aumento mais expressivo na contribuição desses termos conforme a concentração de íons Tb aumenta na amostra. Em contrapartida, para a sub-rede do praseodímio o parâmetro X_{Pr} tem seus valores aumentados discretamente conforme a sua concentração diminui, um comportamento oposto ao esperado. Ainda assim apresenta uma tendência linear suave, com valores próximos ao valor inicial. Indicando algo entorno de uma estabilidade na contribuição desses termos. Assim como visto no comportamento dos parâmetros W_{Pr} , aqui X_{Tb} parece ser mais sensível ao parâmetro de rede, ou seja, à distância entre os íons.

Dando continuidade à análise dos comportamentos dos parâmetros, volta-se a atenção agora à análise dos parâmetros de campo molecular, apresentados na Figura 30.

Figura 30- Parâmetros de campo molecular das sub-redes λ_{Pr} e λ_{Tb} e inter-redes $\lambda_{Pr,Tb}$ da hamiltoniana do sistema magnético encontrados através das simulações numéricas



Fonte: O autor, 2021.

De imediato é possível verificar a tendência linear dos parâmetros das sub-redes, responsáveis por caracterizar a intensidade da energia de interação entre os íons da própria sub-rede, Pr – Pr (λ_{Pr}) e Tb – Tb (λ_{Tb}). Enquanto λ_{Pr} diminui com a concentração x , λ_{Tb} aumenta, como uma compensação. Como em outros compostos onde há substituição iônica como aqui neste trabalho, isto era esperado. Também é importante destacar que esses parâmetros têm influência direta no valor de T_C . Percebe-se que as retas λ_{Pr} vs. x e λ_{Tb} vs. x se cruzam em torno de $x = 0,25$, que é a concentração onde as sub-redes teriam a completa compensação ($M = 0$). Os valores obtidos para λ_{Pr} e λ_{Tb} são positivos por conta do ordenamento ferromagnéticos entre os íons das sub-redes. Já os parâmetros inter-redes $\lambda_{Pr,Tb}$ são sempre negativos, o que caracteriza um acoplamento antiferromagnético entre Tb e Pr. Este parâmetro dá a intensidade da interação entre os íons e as redes formadas pelos íons de diferentes tipos. Novamente, há um fato interessantes em torno de $x = 0,25$. Próximo deste valor de concentração, $|\lambda_{Pr,Tb}|$ é máximo, indicando que a interação entre as sub-redes é maior em concentrações em torno de $x = 0,25$ e conforme x se afasta de $0,25$, $\lambda_{Pr,Tb}$ tende a zero.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado e aplicado um modelo teórico, pré-existente na literatura, para o desenvolvimento de simulações dos compostos $(R, R')Al_2$: a aproximação de campo médio. A partir disso e assumindo a configuração de duas sub-redes magnéticas acopladas através de duas hamiltonianas, conforme descritos, foi possível simular e reproduzir o comportamento magnético da série de compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$.

Como discutido, foi necessário buscar otimizar os parâmetros presentes no modelo teórico para a descrição da simulação. Nesse quesito, partindo de uma relação inicial, desenvolveu-se um algoritmo que auxiliou nessa busca, trazendo valores que produziram simulações de grandezas físicas condizentes com dados experimentais. Para esse processo, as curvas de calor específico foram usadas como dados a serem ajustados. Esse algoritmo de busca pode ser bastante útil, tendo em vista que é possível ser estendido a outras simulações que exijam tal processo. Após isso, de posse dos parâmetros encontrados, mesmo com as limitações físicas existentes no modelo teórico, foi possível analisar resultados bastante satisfatórios para as simulações, mostrando que, apesar de sua simplicidade, este modelo pode trazer inúmeras vantagens na análise das grandezas exploradas nesses compostos. Além disso, foi possível simular, com boa concordância, propriedades importantes dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$, como as curvas M vs. T e C_p vs. T . Essas curvas são de interesse, pois podem auxiliar na compreensão do efeito magnetocalórico presente nesses materiais.

Outro resultado importante apresentado diz respeito a tendência linear de alguns parâmetros do modelo utilizado. Em relação aos parâmetros de campo médio, essa tendência já era esperada, já que há outras propriedades dos compostos RAI_2 , como a entropia, seguem esta tendência. Com o auxílio das simulações conseguiu-se evidenciar que outros parâmetros também seguem uma tendência de comportamento linear. De posse do material produzido nessa dissertação, trabalhos futuros incluem a análise das grandezas físicas pertinentes ao efeito magnetocalórico dos compostos $Tb_xPr_{(1-x)}Al_2$.

A simulação é uma boa alternativa e complementar à experimentação tendo em vista que, mesmo quando possível, tem um custo elevado, especialmente, quando o material estudado é raro e de alto valor. Como pode ser visto neste trabalho, ainda que a simulação não substitua a experimentação, ela pode ser uma importante ferramenta na busca pelo entendimento do material avaliado, permitindo prever problemas de primeira ordem e a partir dos mesmos gerar perguntas que não eram formuladas antes. Dessa forma, técnicas de modelagem e de simulação computacional representam uma linha de pesquisa fundamental que auxiliam, aceleram,

viabilizam financeiramente o desenvolvimento de pesquisas de materiais específicos, em áreas estritamente teóricas quanto para o apoio nas análises de resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

- A.M. TISHIN, Y. I. S. Recent progress in magnetocaloric effect: Mechanisms and potential applications. *International Journal of Refrigeration*, v. 37, p. 223-229, 2014.
- ALHO, B. P. et al. Magnetic and magnetocaloric properties in $Gd_{1-y}Pr_yNi_2$ compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 449, p. 308-312, 2017.
- BIHLMAYER, G. *Density Functional Theory for Magnetism and Magnetic Anisotropy*. [S.l.]: Springer, 2020.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1ª. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2001.
- BOHIGAS, X. et al. Magnetocaloric effect in random magnetic anisotropy materials. *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 2427-2429, 2002.
- BRIK, M. G.; MA, C.-G. *Theoretical Spectroscopy of Transition Metal and Rare Earth Ions*. 1ª. ed. [S.l.]: Jenny Stanford Publishing, 2020.
- BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1ª. ed. [S.l.]: North Holland, v. 43, 2012.
- BYRON, F. W.; FULLER, R. W. *Mathematics of Classical and Quantum Physics*. New York: Dover Publications inc, 1992.
- CARUSO, F.; OGURI, V. *Física Moderna: Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos*. 2ª. ed. [S.l.]: LTC, 2016.
- CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. *Principle of condensed matter physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- DAUGHTON, J. et al. Magnetic field sensors using GMR multilayer. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n. 6, p. 4608-4610, 1994.
- DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Annalen der Physik*, v. 386, p. 1154-1160, 1926.
- DIRECT, S. *Magnetocaloric Effect*. Science Direct, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/magnetocaloric-effect>>. Acesso em: 16 Dezembro 2020.
- EDELSTEIN, J. L. A. S. Magnetic sensors and their applications. *IEEE Sensors Journal*, v. 6, n. 3, p. 631-649, 2006.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. 4ª. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1988.
- ENERGÉTICA, E. D. P. *Plano decenal de expansão de energia 2026: demanda de Energia*. Empresa De Pesquisa Energética, 2017. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-40/topico-66/Cap2_Texto.pdf>. Acesso em: 13 Dezembro 2020.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. 1ª. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2005.

- GIAUQUE, W. F. A thermodynamic Treatment of Certain Magnetic effects. A proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute. *Journal of the American Chemical Society*, v. 49, p. 1864-1870, 1927.
- GIGNOUX, D.; LACHEISSERIE, E. D. T. D. *Magnetism: Fundamentals*. 2005^a. ed. [S.l.]: Springer, 2004.
- GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. 2^a. ed. São Paulo: Pearson Universidades, 2011.
- HECHT, K. T. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Springer, 2000.
- HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2006.
- HOOK, J. R.; HALL, H. E. *Solid State Physics*. 2^a. ed. [S.l.]: Wiley, 1995.
- IMAMURA, W. et al. *i-Caloric Effects: a proposal for normalization*, 2018.
- KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics*, v. 16, p. 45-57, Julho 1956.
- KHAN, M.; JR, K. A. G.; PECHARSKY., V. K. Magnetocaloric effects in Er_{1-x}Tb_xAl₂ alloys. *Journal of Applied Physics*, 2010.
- KITANOVSKI, A. et al. *Magnetocaloric Energy Conversion: From Theory to Applications*. 1^a. ed. [S.l.]: Springer, 2015.
- KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. [S.l.]: WILEY, v. 5, 2007.
- LACOUR, D. et al. Field sensing using the magnetoresistance of IrMn exchange-biased tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 7, p. 4655-4658, 2002.
- LEA, K. R.; LEASK, M. J. M.; WOLF, W. P. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, p. 1381-1405, 1962.
- LEMOES, N. A. *Mecânica Analítica*. 2^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- LOPES, J. L. *Estrutura Quântica Da Matéria*. 1^a. ed. [S.l.]: UFRJ, 2005.
- MARTIN, D. H. *Magnetism in Solids*. Cambridge: M.I.T. Press, 1967.
- MOON, F. C.; CHANG, P.-Z. *Superconducting Levitation: Applications to Bearings and Magnetic Transportation*. [S.l.]: Wiley-vch, 2008.
- NÓBREGA, E. P. et al. Monte Carlo calculations of the magnetocaloric effect in Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ compounds. *Physical Review B*, v. 72, 2005.
- OLIVEIRA, N. A. D.; RANKE, P. J. V. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, v. 489, p. 89-159, 2010.
- PECHARSKY, V. K.; JR, K. A. G. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, p. 44-56, 1999.

- POWER, S. R.; FERREIRA, M. S. Indirect Exchange and Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) Interactions in Magnetically-Doped Graphene. *Crystals*, v. 3, n. 1, p. 49-78, 2013.
- PURWINS, H.-G.; LESON, A. Magnetic properties of (rare earth)Al₂ intermetallic compounds. *Advances in Physics*, v. 39, n. 4, p. 309-403, 1990.
- RETHWISCH, D. G.; CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- RIBEIRO, P. O. et al. Magnetothermal properties of Tm_xDy_{1-x}Al₂ (x= 0.25, 0.50 and 0.75). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 858, 2020.
- RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, v. 96, p. 99-102, 1954.
- RUDOWICZ, C.; CHUNG, C. Y. The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 32, p. 5825–5847, 2004.
- SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern Quantum Mechanics*. 3^a. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020.
- SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. 2^a. ed. São Paulo: EDUSP, 2013.
- SANTOS, A. M. D.; REIS, M. *Magnetismo Molecular*. 1^a. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2010.
- SHANKAR, R. *Principles of Quantum Mechanics*. 2^a. ed. [S.l.]: Springer, 2011.
- SMART, J. S. *Effective Field Theories Of Magnetism*. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1966.
- SOUSA, V. S. R. D. et al. Investigation on the magnetocaloric effect in (Gd,Pr)Al₂ solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, v. 323, n. 6, p. 794-798, 2011.
- SOUSA, V. S. R. D. et al. Anisotropic exchange in GdGa. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 827, p. 154119, 2020.
- STEVENS, K. W. H. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. *Proceedings of the Physical Society*, v. 65, n. 3, p. 209-215, 1952.
- TAYLOR, K. N. R.; DARBY, M. I. *Physics Of Rare Earth Solids*. 1^a. ed. [S.l.]: Chapman and Hall Ltd, 1972.
- TEDESCO, J. C. G. *Dissertação de Doutorado: Estudo Magnético e Calorimétrico Sobre a Série Tb_xPr_{1-x}Al₂*. Campinas, SP: [s.n.], 2012.
- TEDESCO, J. C. G. et al. Exchange-bias-like effect in Pr_{0.75}Tb_{0.25}Al₂ and Pr_{0.7}Tb_{0.3}Al₂ samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 339, p. 6-10, 2013.
- TEDESCO, J. C. G. et al. Analysis of the crystallographic and magnetic structures of the Tb_{0.1}Pr_{0.9}Al₂ and Tb_{0.25}Pr_{0.75}Al₂ magnetocaloric compounds by means of neutron scattering. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 2885 - 2892, 2015.

THOMPSON, D. A. Magnetoresistive transducers in high-density magnetic recording. *AIP Conference Proceedings*, v. 24, n. 1, 1975.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. *Física Moderna*. 6^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

TSANG, C. Magnetics of small magnetoresistive sensors. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 6, 1984.

TSANG, C. et al. Design, fabrication and testing of spin-valve read heads for high density recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n. 6, p. 3801-3806, 1994.

UNIES, U. N. *United Nations Unies*, 2007. Disponível em:
<https://unfccc.int/files/press/news_room/press_releases_and_advisories/application/pdf/2007_0831_vienna_closing_press_release.pdf>. Acesso em: 02 Dezembro 2020.

V.K. PECHARSKY, K. A. G. J. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Physical Review Letters*, v. 23, n. 78, p. 4494-4497, 1997.

VÁZQUEZ, M. et al. Arrays of Ni Nanowires in Alumina Membranes: Magnetic Properties and Spatial Ordering. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 40, n. 4, p. 489-497, 2004.

VUOLO, J. H. *Fundamentos da teoria de erros*. 2^a. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 978-3-642-44255-1.

WEI, G.-Z. et al. Mean-field theory on mixed ferro-ferrimagnetic compounds with $(AaBbCc)_yD$. *Physics Letters A*, v. 321, n. 1, p. 56-61, 2004.

YAFET, Y. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional free-electron gas. *Physical Review B*, v. 36, n. 7, p. 3948-3949, 1987.

YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Physical Review*, v. 106, n. 5, p. 893-898, 1957.

ZVEZDIN, A. K. Chapter 4 Field induced phase transitions in ferrimagnets. *Handbook of Magnetic Materials*, v. 9, p. 405-543, 1995.

APÊNDICE A – Código do algoritmo principal

```
Clear[k, mib, h, R, Spr, Lpr, Jpr, gpr, Stb, Ltb, Jtb, gtb];
```

```
(*---CONSTANTES---*)
```

```
k = 8.6173324*10-5 * 103; (*constante de Boltzmann - meV/K *)
```

```
mib = 5.78838180*10-5 * 103; (*magneton de Bohr - meV/T *)
```

```
mi0 = 4* $\pi$ *10-7; (*T*m/A *)
```

```
h=1; (*h cortado - eV.s -*)
```

```
R= 8.314472 ;(*constante dos gases ideais - J/molK *)
```

```
Rx[x_]:= (8.314472/(x*158.92534+(1-x)*140.90765+2*26.981538))*1000; (* mJ/gK *)
```

```
(*---ESTADOS QUÂNTICOS---*)
```

```
(*----- Praseodímio Pr*)
```

```
Spr = 1.0;
```

```
Lpr = 5.0;
```

```
Jpr = 4.0; (*J = L-S*)
```

```
gpr = 4/5; (*fator de Landé*)
```

```
xpr = Jpr*(Jpr+1); (*autovalor da matrix Jpr.Jpr*)
```

```
(*----- Térbio Tb *)
```

```
Stb = 3.0;
```

```
Ltb = 3.0;
```

```
Jtb = 6.0; (*J = L+S*)
```

```
gtb = 3/2; (*fator de Landé*)
```

```
xtb = Jtb*(Jtb+1); (*autovalor da matrix Jtb.Jtb*)
```

```
(*-----MATRIZES-----*)
```

```
Clear[jxpr, jypr, jzpr, jpr, jpluspr, jminunpr, jxtb, jytb, jztb, jtb, jplustb, jminuntb, o02pr, o02tb, o04pr, o04tb, o06pr, o06tb, o44pr, o44tb, o46pr, o46tb];"
```

```
(* Praseodímio J = 4 *)
```

```
jxpr = {{0, h*Sqrt[2], 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {h*Sqrt[2], 0, (h*Sqrt[14])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, (h*Sqrt[14])/2, 0, (h*3*Sqrt[2])/2, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, (h*3*Sqrt[2])/2, 0, h*Sqrt[5], 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, h*Sqrt[5], 0, h*Sqrt[5], 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, h*Sqrt[5], 0, (h*3*Sqrt[2])/2, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, (h*3*Sqrt[2])/2, 0, (h*Sqrt[14])/2, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (h*Sqrt[14])/2, 0, h*Sqrt[2]}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, h*Sqrt[2], 0}};
```

```
jypr = {{0, I*h*Sqrt[2], 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {(-I)*h*Sqrt[2], 0, (I*h*Sqrt[14])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, ((-I)*h*Sqrt[14])/2, 0, (I*h*3*Sqrt[2])/2, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, (I*h*3*Sqrt[2])/2, 0, I*h*Sqrt[5], 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5], 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5], 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5], 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5]}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5]}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I)*h*Sqrt[5], 0, I*h*Sqrt[5]}};
```

$I*h*\text{Sqrt}[5], 0, (I*h^3*\text{Sqrt}[2])/2, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, ((-I)*h^3*\text{Sqrt}[2])/2, 0, (I*h*\text{Sqrt}[14])/2, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, ((-I)*h*\text{Sqrt}[14])/2, 0, I*h*\text{Sqrt}[2]\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I)*h*\text{Sqrt}[2], 0\}\};$

$jzpr = \{\{-4*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, -3*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, -2*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, -h, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0*h, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 1*h, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 2*h, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3*h, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 4*h\}\};$

$jpr = \text{Sqrt}[jxpr.jxpr + jypr.jypr + jzpr.jzpr];$

$jpluspr = (jxpr + I*jypr);$ (*rising operator*)

$jminunpr = (jxpr - I*jypr);$ (*lower operator*)

(* Térbio J = 6 *)

$jxtb = (\{\{0, h*\text{Sqrt}[3], 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{h*\text{Sqrt}[3], 0, (h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, (h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, (h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, (h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, 3*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 3*h, 0, h*\text{Sqrt}[10], 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, h*\text{Sqrt}[10], 0, (h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, (h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, (h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, (h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, h*\text{Sqrt}[10], 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, h*\text{Sqrt}[10], 0, 3*h, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3*h, 0, (h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, (h*\text{Sqrt}[22])/2, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, h*\text{Sqrt}[3]\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, h*\text{Sqrt}[3], 0\}\});$

$jytb = (\{\{0, I*h*\text{Sqrt}[3], 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{-I*h*\text{Sqrt}[3], 0, (I*h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, (-I*h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, (I*h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, (-I*h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, I*3*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, -I*3*h, 0, I*h*\text{Sqrt}[10], 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, -I*h*\text{Sqrt}[10], 0, (I*h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, (-I*h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, (I*h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I*h*\text{Sqrt}[42])/2, 0, I*h*\text{Sqrt}[10], 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -I*h*\text{Sqrt}[10], 0, I*3*h, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -I*3*h, 0, (I*h*\text{Sqrt}[30])/2, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I*h*\text{Sqrt}[30])/2, 0, (I*h*\text{Sqrt}[22])/2, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (-I*h*\text{Sqrt}[22])/2, 0, I*h*\text{Sqrt}[3]\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -I*h*\text{Sqrt}[3], 0\}\});$

$jztb = (\{\{-6*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, -5*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, -4*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, -3*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, -2*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, -1*h, 0, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0*h, 0, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1*h, 0, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 2*h, 0, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 3*h, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 4*h, 0, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 5*h, 0\}, \{0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 6*h\}\});$

$Jtb = \text{Sqrt}[jxtb.jxtb + jytb.jytb + jztb.jztb];$

jplustb = (jxtb + I*jytb); (*rising operator*)

jminuntb = (jxtb - I*jytb); (*lower operator*)

(*-----Steven Operators-----*)

(*---Praseodímio---*)

o02pr = 3*(jzpr.jzpr) - xxp*IdentityMatrix[9];

o04pr = 35*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) - (30*xxp - 25)*(jzpr.jzpr) - 6*xxp*IdentityMatrix[9] + 3*xxp*xxp*IdentityMatrix[9];

o44pr = 0.5*((jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr) + (jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr));

o06pr = 231*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) - (315*xxp - 735)*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) + (105*xxp*xxp - 525*xxp + 294)*(jzpr.jzpr) - 5*xxp*xxp*xxp*IdentityMatrix[9] + 40*xxp*xxp*IdentityMatrix[9] - 60*xxp*IdentityMatrix[9];

o46pr = 0.25*((jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr + jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr).(11*jzpr.jzpr - xxp*IdentityMatrix[9] - 38*IdentityMatrix[9]) + (11*jzpr.jzpr - xxp*IdentityMatrix[9] - 38*IdentityMatrix[9]).(jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr + jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr));

(*--- Térbio ---*)

o02tb = 3*(jztb.jztb) - xxt*IdentityMatrix[13];

o04tb = 35*(jztb.jztb.jztb.jztb) - (30*xxt - 25)*(jztb.jztb) - 6*xxt*IdentityMatrix[13] + 3*xxt*xxt*IdentityMatrix[13];

o44tb = 0.5*((jplustb.jplustb.jplustb.jplustb) + (jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb));

o06tb = 231*(jztb.jztb.jztb.jztb.jztb.jztb) - (315*xxt - 735)*(jztb.jztb.jztb.jztb) + (105*xxt*xxt - 525*xxt + 294)*(jztb.jztb) - 5*xxt*xxt*xxt*IdentityMatrix[13] + 40*xxt*xxt*IdentityMatrix[13] - 60*xxt*IdentityMatrix[13];

o46tb = 0.25*((jplustb.jplustb.jplustb.jplustb + jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb).(11*jztb.jztb - xxt*IdentityMatrix[13] - 38*IdentityMatrix[13]) + (11*jztb.jztb - xxt*IdentityMatrix[13] - 38*IdentityMatrix[13]).(jplustb.jplustb.jplustb.jplustb + jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb));

Clear[x000, x010, x020, x025, x030, x050, x075, x100, x000mag, x010mag, x020mag, x025mag, x030mag, x050mag, x075mag, x100mag, x000tot, x010tot, x020tot, x025tot, x030tot, x050tot, x075tot, x100tot, x000Smag, x010Smag, x020Smag, x025Smag, x030Smag, x050Smag, x075Smag, x100Smag];

(*----- Dados Experimentais -----*)

(* x000 = PrAl2; x100 = TbAl2 *)

(*--- CP's ---*)

x000 = Import["C:/Users/Cp_mag/x000-Cp_PrAl2_mag.dat", "Table"];

x010 = Import["C:/Users/Cp_mag/x010-Cp_JC47_mag.dat", "Table"];

x020 = Import["C:/Users/Cp_mag/x020-Cp_JC48_mag.dat", "Table"];

x025 = Import["C:/Users/Cp_mag/x025-Cp_AMPD47_mag.dat", "Table"];

x030 = Import["C:/Users/Vagner/Cp_mag/x030-Cp_JC49_mag.dat", "Table"];

x050 = Import["C:/Users/Cp_mag/x050-Cp_AMPD41_mag.dat", "Table"];

x075 = Import["C:/Users/Cp_mag/x075-Cp_AMPD48_mag.dat", "Table"];

x100 = Import["C:/Users/Cp_mag/x100-Cp_JC34_mag.dat", "Table"];

(*-----Cp_mag-----*)

x000mag = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x010mag = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x020mag = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x025mag = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x030mag = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x050mag = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x075mag = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x100mag = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[4]]}, {i, 150}];

(*-----Cp_total-----*)

x000tot = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x010tot = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x020tot = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x025tot = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x030tot = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x050tot = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x075tot = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x100tot = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[2]]}, {i, 150}];

(*---- Entropia magnética experimental ----*)

x000Smag = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x010Smag = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x020Smag = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x025Smag = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x030Smag = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x050Smag = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x075Smag = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[5]]}, {i, 150}];

x100Smag = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[5]]}, {i, 150}];

Clear[r, bx, by, bz, acop, lpr, ltb, ltbpr, wpr, xpr, f4pr, f6pr, xxp, wtb, xtb, f4tb, f6tb, xxt, Hpr, Htb, Hp, Ht, apr, atb, vpr, vtb, entpr, enttb, enttbpr, magpr, magtb, magtbpr, magnetizacaopr0, magnetizacaotb0, magnetizacaotbpr0, entropiapr0, entropiatb0, entropiatbpr0, T, ip, it, jz1, jz2];

(*---VALORES INICIAIS PARA AS ITERAÇÕES---*)

T = 1.0; (*temperatura inicial*)

R = 8.314472 ;(*constante dos gases ideais - J/molK *)

(*--- CONSTANTES MUTÁVEIS---*)

r = 0.25;(*"proporção" dos átomos*) (* TbxPr(1-x)Al2 r = 0 -> PrAl2; r = 1 -> TbAl2 *)

bx = 0;

by = 0;

bz = 0; (*campo magnético T*)

acop = -1; (*positivo para substâncias ferromagnéticas e negativo para antiferro*)

tc = 150;

(*--- intensidade de acoplamento - parâmetros de campo molecular - T^2 / meV ---*)

ltb = 0.261;(*meV*)

lpr = 0.307; (*meV*)

ltbpr = acop*0.146; (*meV*)

(*--- ESTADOS QUÂNTICOS ---*)

(*----- Praseodímio Pr*)

(*Parâmetros de campo cristalino*)

wpr = -0.244; (* meV *)

xpr = 0.653;

f4pr = 60; (*fonte: Lea - Leask - Wolf*)

f6pr = 1260;

xxp = Jpr*(Jpr + 1); (*autovalor da matrix Jpr.Jpr*)

(*----- Têrbio Tb *)

(* Parâmetros de campo cristalino *)

wtb = -0.033; (* meV *)

xtb = 0.06;

f4tb = 60;

f6tb = 7560;

xxt = Jtb*(Jtb + 1); (*autovalor da matrix Jtb.Jtb*)

(*--- MOMENTO ANGULAR MÉDIO ---*)

(* 1 = Pr *)

ip = acop*gpr*Jpr;

jx1 = 0;

jy1 = 0;

jz1 = ip;

(* 2 = Tb *)

it = gtb*Jtb;

jx2 = 0;

```
jy2 = 0;
```

```
jz2 = it;
```

```
(*--- LISTAS ---*)
```

```
magnetizacaopr0 = {};
```

```
magnetizacaotb0 = {};
```

```
magnetizacaotbpr0 = {};
```

```
entropiapr0 = {};
```

```
entropiatb0 = {};
```

```
entropiatbpr0 = {};
```

```
(*--- FUNÇÕES ---*)
```

```
(*--- magnetização ---*)
```

```
M[mpr_, mtb_] := mpr*(1.0 - r) + mtb*r;
```

```
(*--- Entropia ---*)
```

```
Smag[spr_, stb_] := spr*(1.0 - r) + stb*r; (*J/mol*K*)
```

```
(*--- ÍNICIO DO LAÇO ---*)
```

```
Do[
```

```
Do [
```

```
(*---Hamiltonianas---*)
```

```
Clear[Hpr, Htb, Hp, Ht];
```

```
Hpr = -gpr*mib*(bx*jxpr + by*jypr + bz*jzpr) - lpr*(jx1*jxpr + jy1*jypr + jz1*jzpr) -  
ltbpr*(jx2*jxpr + jy2*jypr + jz2*jzpr);
```

```
Htb = -gtb*mib*(bx*jxtb + by*jytb + bz*jztb) - ltb*(jx2*jxtb + jy2*jytb + jz2*jztb) -  
ltbpr*(jx1*jxtb + jy1*jytb + jz1*jztb);
```

```
hccpr = ((wpr*xpr)/f4pr)*(o04pr + 5*o44pr) + ((wpr*(1 - Abs[xpr]))/f6pr)*(o06pr -
21*o46pr);
```

```
hcctb = ((wtb*xtb)/f4tb)*(o04tb + 5*o44tb) + ((wtb*(1 - Abs[xtb]))/f6tb)*(o06tb - 21*o46tb)
;
```

```
Hp = Hpr + hccpr;
```

```
Ht = Htb + hcctb;
```

```
Clear [apr, atb, vpr, vtb , ip, it];
```

```
(*---autoenergias---*)
```

```
apr = Eigenvalues [Hp];
```

```
atb = Eigenvalues[Ht];
```

```
(*---autoestados---*)
```

```
vpr = Eigenvectors[Hp];
```

```
vtb = Eigenvectors[Ht];
```

```
(*--- momento angular médio ---*)
```

```
ip = Sum[vpr[[j]]. jzpr. vpr[[j]] / E^(apr[[j]] / (k*T)), {j, 1, Length[apr]}] / Sum[E^(-apr[[j]]
/(k*T)), {j, 1, Length[apr]}];
```

```
it = Sum[vtb[[1]]. jztb. vtb[[1]] / E^(atb[[1]] / (k*T)), {1, 1, Length[atb]}] / Sum[E^(-atb[[1]]
/(k*T)), {1, 1, Length[atb]}];
```

```
Clear[jz1, jz2];
```

```
jz1 = ip;
```

```
jz2 = it
```

```
, {y, 1, 20}];
```

```
Clear [entpr, enttb, enttbpr, magpr, magtb, magtbpr];
```

```
(*---magnetização---*)
```

```

magpr = gpr*jz1;
magtb = gtb*jz2;
magtbpr = M[magpr, magtb]; (*magnetização total*)

```

```
(*---Entropias---*)
```

```
(*entropia magnética*)
```

```

entpr = R*(Log[Sum[E^(-(apr[[e]]/(k*T))), {e, 1, Length[apr]}] +
Sum[apr[[j]]/(k*T)/E^(apr[[j]/(k*T)), {j, 1, Length[apr]}] / Sum[E^(-(apr[[e]]/(k*T))),
{e, 1, Length[apr]}]);

```

```

enttb = R*(Log[Sum[E^(-(atb[[e]]/(k*T))), {e, 1, Length[atb]}] +
Sum[atb[[j]]/(k*T)/E^(atb[[j]/(k*T)), {j, 1, Length[atb]}] / Sum[E^(-(atb[[e]]/(k*T))),
{e, 1, Length[atb]}]);

```

```
enttbpr = Smag[entpr, enttb]; (*entropia magnética total*)
```

```
(*--- armazenamento de informações ---*)
```

```
AppendTo[entropiapr0, {T, (1 - r)*entpr}];
```

```
AppendTo[entropiatb0, {T, r*enttb}];
```

```
AppendTo[entropiatbpr0, {T, Abs[(1 - r)*entpr + r*enttb]}];
```

```
AppendTo[magnetizacaopr0, {T, (1 - r)*magpr}];
```

```
AppendTo[magnetizacaotb0, {T, r*magtb}];
```

```
AppendTo[magnetizacaotbpr0, {T, (1 - r)*magpr + r*magtb}];
```

```
T = T + 1, {y, 1, 150}];
```

```
(*--- ENCONTRANDO TC DA SIMULAÇÃO ---*)
```

```
Clear[ttc];
```

```
z = Interpolation[magnetizacaotbpr0];
```

```
ttc = y /. Last[FindMinimum[z'[y], {y, tc + 5}]];
```

```
Print["temperatura de transição: ", ttc]
```

```
(*--- SIMULANDO CPMAG ---*)
```

```
funcaoentropia = Interpolation[entropiatbpr0];
```

```
Cpmag = {};
```

```
Do[
```

```
AppendTo[
```

```
Cpmag, {entropiatbpr0[[i, 1]],
```

```
entropiatbpr0[[i, 1]]*funcaoentropia'[entropiatbpr0[[i, 1]]}],
```

```
{i, 1, Length[entropiatbpr0]}];
```

```
(*--- CP TOTAL - Simulação + Experimental ---*)
```

```
Clear[cp]
```

```
cp = {};
```

```
Do[
```

```
AppendTo[cp, {Cpmag[[i, 1]], Cpmag[[i, 2]] + x025[[i, 3]]}, {i,
```

```
1, Length[Cpmag]}];
```

```
(*--- GRÁFICOS & RESULTADOS ---*)
```

```
(*---Magnetização---*)
```

```
ListPlot[{magnetizacaopr0,magnetizacaotb0,magnetizacaotbpr0},PlotStyle->{Red,Blue,Black},PlotRange->All, Frame-> True, FrameLabel->{"Temperatura (K)", "Magnetização(Subscript[μ, B])" },PlotLabel->"Magnetizações Bz=0 (Subscript[Tb, 0.25]Subscript[Pr, 0.75]Subscript[Al, 2])", PlotTheme->"Scientific", LabelStyle->Directive[Black,Bold],PlotStyle->{Red}]
```

```
(*--- entropia ---*)
```

```
ListPlot[{entropiapr0,entropiatb0,entropiatbpr0},PlotStyle->{Red,Blue,Black},PlotRange->All, Frame-> True, FrameLabel->{"Temperatura(K)", "Subscript[S, mag](J.mol^-1.K^-1)" },PlotLabel->"Entropias Bz=0 (Subscript[Tb, 0.25]Subscript[Pr, 0.75]Subscript[Al, 2])", PlotTheme->"Scientific", LabelStyle->Directive[Black,Bold],PlotStyle->{Red}]
```

```
ListPlot[{entropiatbpr0, x025Smag}, PlotRange->All, PlotStyle->{Red, Green}, Frame->
True, FrameLabel->{"Temperatura(K)", "Subscript[S, mag](J.mol^-1.K^-1)" },PlotLabel-
>"Entropia Magnética(Subscript[Tb, 0.25]Subscript[Pr, 0.75]Subscript[Al, 2])", PlotTheme-
>"Scientific", LabelStyle->Directive[Black,Bold],PlotStyle->{Red}]
```

(*--- cpmag ---*)

```
ListPlot[{Cpmag, x025mag}, PlotRange->All,PlotStyle->{Red, Green}, Frame-> True,
FrameLabel->{"Temperatura (K)", "Subscript[Cp, mag](J.mol^-1.K^-1)" },PlotLabel-
>"Subscript[Cp, mag](Subscript[Tb, 0.25]Subscript[Pr, 0.75]Subscript[Al, 2])", PlotTheme-
>"Scientific", LabelStyle->Directive[Black,Bold],PlotStyle->{Red}]
```

(*--- cp ---*)

```
ListPlot[{cp, x025tot}, PlotRange->All,PlotStyle->{Red, Green}, Frame-> True, FrameLabel-
>{"Temperatura (K)", "Cp (J.mol^-1.K^-1)" },PlotLabel->"Cp(Subscript[Tb,
0.25]Subscript[Pr, 0.75]Subscript[Al, 2])", PlotTheme->"Scientific", LabelStyle-
>Directive[Black,Bold],PlotStyle->{Red}]
```

(*--- FIM DO ALGORITMO ---*)

APÊNDICE B – Código do algoritmo de busca e ajuste de parâmetros

```
Clear[k, mib, h, R, Spr, Lpr, Jpr, gpr, Stb, Ltb, Jtb, gtb];
```

```
(*---CONSTANTES---*)
```

```
k = 8.6173324*10-5 *103;(*constante de Boltzmann - meV/K *)
```

```
mib = 5.78838180*10-5 *103;(*magneton de Bohr - meV/T *)
```

```
mi0 = 4*π*10-7; (*T*m/A*)
```

```
h=1; (*h cortado - eV.s -*)
```

```
R= 8.314472 ;(*constante dos gases ideais - J/molK *)
```

```
Rx[x_]:= (8.314472/(x*158.92534+(1-x)*140.90765+2*26.981538))*1000; (* mJ/gK *)
```

```
(*---ESTADOS QUÂNTICOS---*)
```

```
(*----- Praseodímio Pr*)
```

```
Spr =1.0;
```

```
Lpr =5.0;
```

```
Jpr = 4.0; (*J = L-S*)
```

```
gpr = 4/5; (*fator de Landé*)
```

```
xxp = Jpr*(Jpr+1); (*autovalor da matriz Jpr.Jpr*)
```

```
(*----- Térbio Tb *)
```

```
Stb = 3.0;
```

```
Ltb= 3.0;
```

```
Jtb = 6.0; (*J = L+S*)
```

```
gtb = 3/2; (*fator de Landé*)
```

```
xxt = Jtb*(Jtb+1); (*autovalor da matriz Jtb.Jtb*)
```

```
(*-----MATRIZES-----*)
```

```
Clear[jxpr, jypr, jzpr, jpr, jpluspr, jminunpr, jxtb, jytb, jztb, jtb, jplustb, jminuntb, o02pr, o02tb, o04pr, o04tb, o06pr, o06tb, o44pr, o44tb, o46pr, o46tb];"
```

```
(* Praseodímio J = 4 *)
```

```
jxpr = {{0, h*sqrt[2], 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {h*sqrt[2], 0, (h*sqrt[14])/2, 0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, (h*sqrt[14])/2, 0, (h*3*sqrt[2])/2, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, (h*3*sqrt[2])/2, 0, h*sqrt[5], 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, h*sqrt[5], 0, h*sqrt[5], 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, h*sqrt[5], 0, (h*3*sqrt[2])/2, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, (h*3*sqrt[2])/2, 0, (h*sqrt[14])/2, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, (h*sqrt[14])/2, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, h*sqrt[2], 0}};
```


tb = Sqrt[jxtb.jxtb + jytb.jytb + jztb.jztb];

jplustb = (jxtb + I*jytb); (*rising operator*)

jminuntb = (jxtb - I*jytb); (*lower operator*)

(*-----Steven Operators-----*)

(*---Praseodímio---*)

o02pr = 3*(jzpr.jzpr) - xxp*IdentityMatrix[9];

o04pr = 35*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) - (30*xxp - 25)*(jzpr.jzpr) - 6*xxp*IdentityMatrix[9] + 3*xxp*xxp*IdentityMatrix[9];

o44pr = 0.5*((jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr) + (jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr));

o06pr = 231*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) - (315*xxp - 735)*(jzpr.jzpr.jzpr.jzpr) + (105*xxp*xxp - 525*xxp + 294)*(jzpr.jzpr) - 5*xxp*xxp*xxp*IdentityMatrix[9] + 40*xxp*xxp*IdentityMatrix[9] - 60*xxp*IdentityMatrix[9];

o46pr = 0.25*((jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr + jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr).(11*jzpr.jzpr - xxp*IdentityMatrix[9] - 38*IdentityMatrix[9]) + (11*jzpr.jzpr - xxp*IdentityMatrix[9] - 38*IdentityMatrix[9]).(jpluspr.jpluspr.jpluspr.jpluspr + jminunpr.jminunpr.jminunpr.jminunpr));

(*--- Térbio ---*)

o02tb = 3*(jztb.jztb) - xxt*IdentityMatrix[13];

o04tb = 35*(jztb.jztb.jztb.jztb) - (30*xxt - 25)*(jztb.jztb) - 6*xxt*IdentityMatrix[13] + 3*xxt*xxt*IdentityMatrix[13];

o44tb = 0.5*((jplustb.jplustb.jplustb.jplustb) + (jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb));

o06tb = 231*(jztb.jztb.jztb.jztb.jztb.jztb) - (315*xxt - 735)*(jztb.jztb.jztb.jztb) + (105*xxt*xxt - 525*xxt + 294)*(jztb.jztb) - 5*xxt*xxt*xxt*IdentityMatrix[13] + 40*xxt*xxt*IdentityMatrix[13] - 60*xxt*IdentityMatrix[13];

o46tb = 0.25*((jplustb.jplustb.jplustb.jplustb + jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb).(11*jztb.jztb - xxt*IdentityMatrix[13] - 38*IdentityMatrix[13]) + (11*jztb.jztb - xxt*IdentityMatrix[13] - 38*IdentityMatrix[13]).(jplustb.jplustb.jplustb.jplustb + jminuntb.jminuntb.jminuntb.jminuntb));

Clear[x000, x010, x020, x025, x030, x050, x075, x100, x000mag, x010mag, x020mag, x025mag, x030mag, x050mag, x075mag, x100mag, x000tot, x010tot, x020tot, x025tot,

x030tot, x050tot, x075tot, x100tot, x000Smag, x010Smag, x020Smag, x025Smag,
x030Smag, x050Smag, x075Smag, x100Smag];

(*----- Dados Experimentais -----*)

(* x000 = PrA12; x100 = TbA12 *)

(*--- CP's ---*)

x000 = Import["C:/Users/Cp_mag/x000-Cp_PrA12_mag.dat", "Table"];

x010 = Import["C:/Users/Cp_mag/x010-Cp_JC47_mag.dat", "Table"];

x020 = Import["C:/Users/Cp_mag/x020-Cp_JC48_mag.dat", "Table"];

x025 = Import["C:/Users/Cp_mag/x025-Cp_AMPD47_mag.dat", "Table"];

x030 = Import["C:/Users/Cp_mag/x030-Cp_JC49_mag.dat", "Table"];

x050 = Import["C:/Users/Cp_mag/x050-Cp_AMPD41_mag.dat", "Table"];

x075 = Import["C:/Users/Cp_mag/x075-Cp_AMPD48_mag.dat", "Table"];

x100 = Import["C:/Users/Cp_mag/x100-Cp_JC34_mag.dat", "Table"];

(*-----Cp_mag-----*)

x000mag = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x010mag = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x020mag = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x025mag = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x030mag = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x050mag = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x075mag = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[4]]}, {i, 150}];

x100mag = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[4]]}, {i, 150}];

(*-----Cp_total-----*)

x000tot = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x010tot = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x020tot = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[2]]}, {i, 150}];

x025tot = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[2]]}, {i, 150}];

```
x030tot = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[2]]}, {i, 150}];
```

```
x050tot = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[2]]}, {i, 150}];
```

```
x075tot = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[2]]}, {i, 150}];
```

```
x100tot = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[2]]}, {i, 150}];
```

```
(*---- Entropia magnética experimental ----*)
```

```
x000Smag = Table[{x000[[i]][[1]], x000[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x010Smag = Table[{x010[[i]][[1]], x010[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x020Smag = Table[{x020[[i]][[1]], x020[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x025Smag = Table[{x025[[i]][[1]], x025[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x030Smag = Table[{x030[[i]][[1]], x030[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x050Smag = Table[{x050[[i]][[1]], x050[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x075Smag = Table[{x075[[i]][[1]], x075[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
x100Smag = Table[{x100[[i]][[1]], x100[[i]][[5]]}, {i, 150}];
```

```
(*----- BUSCA -----*)
```

```
Clear[er,ermin, antiguos, erros, itera, MAX, ertc, erruu, ermagmin, errumag, deltac, ltbm, lprm,
lpt, ltbprm, ltbr, lpr, ltbpr, deXl, deXll, Npr, Ntb, Nxpr, Nxtb, wprm, wtbm, xprm, xtbm,
deXpr, deXtb, deXxpr, deXxtb];
```

```
antigos={};
```

```
erros={};
```

```
er=1;
```

```
ermag=100;
```

```
ermin =10;
```

```
ertcmin=10;
```

```
ermagmin=10;
```

```
itera=0;
```

```
MAX=2000;
```

```
ertc=1000;
```

```
erruu=1000;
```

errumag=1000;
 simtcmmin=1;
 deltac=0.500;
 deltamag=0.03;

(*--- Valores iniciais ---*)

ltbm=0.220;
 lprm=0.383;
 lpt=-0.126>(*ltbpr*)
 ltbprm=1;
 ltbr=1;
 lpr=1;
 ltbpr=1;

Npr = -0.304; (*Wpr*)
 Ntb = -0.0511; (*Wtb*)
 Nxpr=0.670>(*Xpr*)
 Nxtb=0.40>(*Xtb*)
 wprm=1;
 wtbm=1;
 xprm=1;
 xtbm=1;

(*--- Margem de busca ---*)

deXl=0.020; (*lambda pr e tb*)
 deXll=0.020; (*ltbpr*)
 deXpr=0.010; (*Wpr*)
 deXtb=0.0010; (*Wtb*)
 deXxpr=0.002; (*Xpr*)
 deXxtb=0.02; (*Xtb*)

(*--- Calculando Tc experimental ---*)

tc=45;

Clear[exptc, zz, TC];

zz=Interpolation[x020M];

TC=zz';

Clear[y];

exptc=Round[FindMinimum[TC[y], {y, tc}][[2,1,2]]];

(*--- iterador ---*)

While[itera < MAX ,

Clear[r, bx, by, bz, acop, xpr, f4pr, f6pr, xpx, xtb, f4tb, f6tb, xxt, Hpr, Htb, Hp, Ht, apr, atb, vpr, vtb, entpr, enttb, enttbpr, magpr, magtb, magtbpr, magnetizacaopr0, magnetizacaotb0, magnetizacaotbpr0, entropiapr0, entropiatb0, entropiatbpr0, T, ip, it, jz1, jz2];

(*---VALORES INICIAIS PARA AS ITERAÇÕES---*)

T = 1.0; (*temperatura inicial*)

(*--- CONSTANTES MUTÁVEIS---*)

fatorx=0.70;

r = 0.20; (*"proporção" dos átomos*) (* TbxPr(1-x)Al2 r = 0 -> PrAl2; r = 1 -> TbAl2 *)

bx = 0;

by = 0;

bz = 0; (*campo magnético T*)

acop = -1; (*positivo para substâncias ferromagnéticas e negativo para antiferro*)

(*--- intensidade de acoplamento - parâmetros de campo molecular - T² / meV ---*)

If[itera==0,

```
Clear[lpr, ltb, ltbpr, wpr, wtb, xpr, xtb];
```

```
ltb=ltbm;
```

```
lpr=lprm;
```

```
ltbpr=lpt;
```

```
wpr=Npr;
```

```
xpr=Nxpr;
```

```
wtb=Ntb;
```

```
xtb=Nxtb
```

```
,
```

```
Clear[lpr, ltb, ltbpr, wpr, wtb, xpr, xtb];
```

```
SeedRandom[];
```

```
ltb =RandomReal[{ltbm-deXl,ltbm+deXl},WorkingPrecision->3];(*meV*)
```

```
lpr =RandomReal[{lprm-deXl,lprm+deXl},WorkingPrecision->3]; (*meV*)
```

```
ltbpr =RandomReal[{ltbprm-deXll,ltbprm+deXll},WorkingPrecision->3]; (*meV*)
```

```
wpr=RandomReal[{Npr-deXpr,Npr+deXpr},WorkingPrecision->3];
```

```
wtb=RandomReal[{Ntb-deXtb,Ntb+deXtb},WorkingPrecision->3];
```

```
xpr =RandomReal[{Nxpr-deXxpr,Nxpr+deXxpr},WorkingPrecision->3];
```

```
xtb = RandomReal[{Nxtb-deXxtb,Nxtb+deXxtb},WorkingPrecision->2]
```

```
];
```

```
If[
```

```
MemberQ[antigos, {ltb, lpr, ltbpr,wpr, wtb, xpr, xtb}],
```

```
While[MemberQ[antigos, {ltb, lpr, ltbpr,wpr, wtb, xpr, xtb}],
```

```
(*--- SE SIM ---*)
```

```
Clear[ltb, lpr,ltbpr, wpr, wtb, xpr, xtb];
```

```
SeedRandom[];
```

```
ltb =RandomReal[{ltbm-deXl,ltbm+deXl},WorkingPrecision->3];(*meV*)
```

```

lpr =RandomReal[{lprm-deXl,lprm+deXl},WorkingPrecision->3]; (*meV*)
ltbpr =RandomReal[{ltbprm-deXll,ltbprm+deXll},WorkingPrecision->3]; (*meV*)
wpr=RandomReal[{Npr-deXpr,Npr+deXpr},WorkingPrecision->3];
wtb=RandomReal[{Ntb-deXtb,Ntb+deXtb},WorkingPrecision->3];
xpr =RandomReal[{Nxpr-deXxpr,Nxpr+deXxpr},WorkingPrecision->3];
xtb = RandomReal[{Nxtb-deXxtb,Nxtb+deXxtb},WorkingPrecision->2]
]

```

```

,
Continue];

```

```

(*--- ESTADOS QUÂNTICOS ---*)

```

```

(*----- Praseodímio Pr*)

```

```

f4pr=60;

```

```

f6pr=1260;

```

```

xxp = Jpr*(Jpr+1); (*autovalor da matrix Jpr.Jpr*)

```

```

(*----- Tércbio Tb *)

```

```

f4tb=60;

```

```

f6tb=7560;

```

```

xxt = Jtb*(Jtb+1); (*autovalor da matrix Jtb.Jtb*)

```

```

(*--- MOMENTO ANGULAR MÉDIO ---*)

```

```

(* 1 = Pr *)

```

```

ip=acop*gpr*Jpr;

```

```

jx1 =0;

```

```

jy1 = 0;

```

```

jz1= ip;

```

```

(* 2 = Tb *)

```

```

it = gtb*Jtb;

```



```
jx2 = 0;
```

```
jy2 = 0;
```

```
jz2 = it;
```

```
(*--- LISTAS ---*)
```

```
magnetizacaopr0= {};
```

```
magnetizacaotb0= {};
```

```
magnetizacaotbpr0= {};
```

```
entropiapr0={};
```

```
entropiatb0 = {};
```

```
entropiatbpr0 = {};
```

```
(*--- FUNÇÕES ---*)
```

```
(*--- magnetização ---*)
```

```
M[mpr_,mtb_] := mpr*(1.0-r) + mtb*r;
```

```
(*--- Entropia ---*)
```

```
Smag[spr_,stb_] := spr*(1.0-r) + stb*r; (*J/mol*K*)
```

```
(*--- ÍNICIO DO LAÇO ---*)
```

```
Do[
```

```
Do [
```

```
(*---Hamiltonianas---*)
```

```
Clear[Hpr, Htb, Hp, Ht];
```

```
Hpr=-gpr*mib(bx*jxpr+by*jypr+bz*jzpr)-lpr*(jx1*jxpr+jy1*jypr+jz1*jzpr)-  
ltbpr*(jx2*jxpr+jy2*jypr+jz2*jzpr);
```

```
Htb=-gtb*mib(bx*jxtb+by*jytb+bz*jztb)-ltb*(jx2*jxtb+jy2*jytb+jz2*jztb)-
ltbpr*(jx1*jxtb+jy1*jytb+jz1*jztb);
```

```
hccpr =((wpr*xpr)/f4pr)*(o04pr+5*o44pr)+((wpr*(1-Abs[xpr]))/f6pr)*(o06pr-21*o46pr);
```

```
hcctb = ((wtb*xtb)/f4tb)*(o04tb+5*o44tb)+((wtb*(1-Abs[xtb]))/f6tb)*(o06tb-21*o46tb) ;
```

```
Hp = Hpr+hccpr;
```

```
Ht = Htb + hcctb;
```

```
Clear [apr, atb, vpr, vtb , ip, it];
```

```
(*---autoenergias---*)
```

```
apr = Eigenvalues [Hp];
```

```
atb = Eigenvalues[Ht];
```

```
(*---autoestados---*)
```

```
vpr = Eigenvectors[Hp];
```

```
vtb = Eigenvectors[Ht];
```

```
(*--- momento angular médio ---*)
```

```
ip = Sum[vpr[[j]]. jzpr. vpr[[j]] / E^(apr[[j]] / (k*T)), {j, 1, Length[apr]}] / Sum[E^(-apr[[j]] / (k*T)), {j, 1, Length[apr]}];
```

```
it = Sum[vtb[[1]]. jztb. vtb[[1]] / E^(atb[[1]] / (k*T)), {1, 1, Length[atb]}] / Sum[E^(-atb[[1]] / (k*T)), {1, 1, Length[atb]}];
```

```
Clear[jz1, jz2];
```

```
jz1 = ip;
```

```
jz2 = it
```

```
,{y,1,20}];
```

```
Clear [entpr, enttb, enttbpr, magpr, magtb, magtbpr];
```

(*---magnetização---*)

magpr = gpr*jz1;

magtb = gtb*jz2;

magtbpr = M[magpr,magtb]; (*magnetização total*)

(*---Entropias---*)

(*entropia magnética*)

entpr = R*(Log[Sum[E^(-(apr[[e]]/(k*T))), {e, 1, Length[apr]}] +
Sum[apr[[j]]/(k*T)/E^(apr[[j]]/(k*T)), {j, 1, Length[apr]}] / Sum[E^(-(apr[[e]]/(k*T))),
{e, 1, Length[apr]}]);

enttb = R*(Log[Sum[E^(-(atb[[e]]/(k*T))), {e, 1, Length[atb]}] +
Sum[atb[[j]]/(k*T)/E^(atb[[j]]/(k*T)), {j, 1, Length[atb]}] / Sum[E^(-(atb[[e]]/(k*T))),
{e, 1, Length[atb]}]);

enttbpr = Smag[entpr,enttb]; (*entropia magnética total*)

(*--- armazenamento de informações ---*)

AppendTo[entropiapr0, {T, (1-r)*entpr}];

AppendTo[entropiatb0, {T, r*enttb}];

AppendTo[entropiatbpr0, {T, (1-r)*entpr+r*enttb}];

AppendTo[magnetizacaopr0, {T, (1-r)*magpr}];

AppendTo[magnetizacaotb0, {T, r*magtb}];

AppendTo[magnetizacaotbpr0, {T, fatorx*((1-r)*magpr+r*magtb)}];

T = T+1, {y, 1, 150};

(*--- ENCONTRANDO os TC's ---*)

Clear[simtc, z, TCsim];

```
z=Interpolation[magnetizacaotbpr0];
```

```
TCsim=z';
```

```
Clear[y];
```

```
simtc=FindMinimum[TCsim[y], {y, tc}][[2,1,2]];
```

```
(*--- SIMULANDO CPMAG ---*)
```

```
Clear[Cpmag, funcaoentropia];
```

```
funcaoentropia=Interpolation[entropiatbpr0];
```

```
Cpmag={};
```

```
Do[
```

```
AppendTo[Cpmag, {entropiatbpr0[[i,1]], entropiatbpr0[[i,1]]*funcaoentropia'[entropiatbpr0[[i,1]]}],
```

```
{i,1,Length[entropiatbpr0}}];
```

```
(*--- CP TOTAL - Simulação + Experimental ---*)
```

```
Clear[cp];
```

```
cp={};
```

```
Do[
```

```
AppendTo[cp, {Cpmag[[i,1]],
```

```
Cpmag[[i,2]]+x020[[i,3]]}], {i, 1, Length[Cpmag}}];
```

```
(*--- CONTROLE DE REPETIÇÃO ---*)
```

```
Clear[er];
```

```
er = Sum[Abs[cp[[i, 2]] - x020tot[[i, 2]]], {i, 1, Length[cp]}/Length[cp];
```

```
Clear[j, v, ermag];
```

```

v = Interpolation[magnetizacaotbpr0];
ermag = Sum[Abs[v[x020M[[i, 1]]] - x020M[[i, 2]]], {i, 1, Length[x020M]}] /
Length[x020M];

AppendTo[antigos, {ltb, lpr, ltbpr,wpr, wtb, xpr, xtb}];
AppendTo[erros, {er, ltb, lpr, ltbpr, wpr, wtb, xpr, xtb}];

If[ er < ermin, Clear[ ermin,ermagmin,ltbm, lprm, ltbprm,Npr, Ntb, Nxpr, Nxtb];
ermin=er;ermagmin=ermag; ltbm = ltb; lprm = lpr; ltbprm = ltbpr;Npr = wpr; Ntb=wtb;
Nxpr=xpr; Nxtb=xtb,
Continue];

If[ er<erruu && (ermag<= errumag || ermag <= deltamag) && (Abs[simtc-exptc]<=ertc ||
Abs[simtc-exptc]<= deltatec) ,
Clear[erruu,errumag, ltbr, lpr, ltbpr,wprm,wtbm,xprm,xtbm, ertc,simtcmin];
erruu= er; errumag=ermag; ltbr = ltb; lpr = lpr; ltbpr = ltbpr;simtcmin=simtc; wprm=wpr;
wtbm=wtb; xprm=xpr; xtbm=xtb;ertc=Abs[simtc-exptc],
Continue];

Print[Length[antigos],". ErroCp: ", er," ErroMag: ", ermag];
Print["lpr =", lpr, " ltb =", ltb, " ltbpr = ", ltbpr];
Print["wpr = ",wpr, " wtb = ",wtb, " xpr = ", xpr, " xtb = ", xtb];
Print["ErroMinCp: ", erruu, " ErroMinMag: ", errumag," erTc: ", ertc];
Print["Tc experimental: ",exptc, " Tc simulado: ", simtc];
Print["Menor erro Cp: ", ermin, " Menor erro Tc: ", ertc," Menor erro Mag: ", ermagmin];
Print[" "];
itera++
];

listadeerros = Sort[erros, #1[[1]]<#2[[1]]&];

(*--- DADOS E RESULTADOS ---*)

```

```
Print["Total de iterações: ", Length[antigos]];
Print["Menor erro Cp: ", erruu];
Print["Menor erro Mag: ", errumag];
Print["Menor erro Tc: ", ertc];
Print["Tc: ", simtccmin];
Print["ltb= ", ltbr, " lpr= ", lpr, " ltbpr= ", ltbpr];
Print["Wpr=", wpr, " Wtb=", wtb, " xpr= ", xpr, " xtb=", xtb];

(*--- FIM DO ALGORITMO ---*)
```