



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Pedro Henrique dos Santos da Silva

**Estudo do efeito barocalórico com transição spin-crossover no
composto $CrI_2(depe)_2$**

Rio de Janeiro

2021

Pedro Henrique dos Santos da Silva

Estudo do efeito barocalórico com transição spin-crossover no composto
CrI₂(depe)₂



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

Orientador: Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro

Rio de Janeiro
2021

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

S586e Silva, Pedro Henrique dos Santos da.
Estudo do efeito barocalórico com transição spin-crossover no composto $CrI_2(depe)_2$ / Pedro Henrique dos Santos da Silva. - 2021.

66 f. : il.

Orientador: Bruno de Pinho Alho.

Coorientador: Pedro Jorge von Ranke Perlingeiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Materiais magnéticos – Propriedades térmicas - Teses.
2. Spintrônica – Teses. 3. Campos elétricos cristalinos – Teses.
4. Transformações de fase (Física estatística) – Teses.
5. Refrigeração e máquinas de refrigeração – Teses. I. Alho, Bruno de Pinho. II. Perlingeiro, Pedro Jorge von Ranke. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 537.638

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Pedro Henrique dos Santos da Silva

Estudo do efeito barocalórico com transição spin-crossover no composto

CrI₂(depe)₂

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

Aprovada em 17 de Setembro de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho (Orientador)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

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

Prof. Dra. Paula de Oliveira Ribeiro Alho
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Vinicius da Silva Ramos de Souza
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Edison Jesus Ramirez Plaza
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho
Universidade Federal de São Paulo

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

SILVA, P. H. S. *Estudo do efeito barocalórico com transição spin-crossover no composto $CrI_2(depe)_2$* . 2021. 66 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Nesta dissertação, estudamos o efeito barocalórico com transição do tipo spin-crossover no composto $CrI_2(depe)_2$. Obtivemos uma variação isotérmica da entropia (ΔS_T) gigante e uma variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) sob uma variação de pressão moderada aplicada sobre o sistema. O composto foi investigado considerando três contribuições para a entropia: configuracional, magnética e da rede cristalina, que foram simuladas utilizando parâmetros microscópicos próprios. Os altos valores de $\Delta S_T = 40 J.kg^{-1}.K^{-1}$ e $\Delta T_{ad} = 10.6 K$ para um $\Delta P = 2.0 kbar$ foram obtidos em torno da temperatura ($T_{1/2}$) de transição de fase entre low \leftrightarrow high spin, e o qualificam como um material com efeito barocalórico gigante. Além disso, devido ao alto valor do parâmetro barocalórico ($\delta T_{1/2}/\delta P \approx 52 K/kbar$), uma gigante capacidade de refrigeração ($RC = 3583 J.kg^{-1}$) foi determinada para o composto $CrI_2(depe)_2$.

Palavras-chave: Efeito barocalórico. Spin-crossover. Transição de fase. Refrigeração Calórica.

ABSTRACT

SILVA, P. H. S. *Analysis of barocaloric effect with spin-crossover transition in compound $CrI_2(depe)_2$* . 2021. 66 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In this dissertation, we studied the barocaloric effect with spin-crossover transition in the compound $CrI_2(depe)_2$. We obtained an giant isothermal entropy change (ΔS_T) and an adiabatic temperature change (ΔT_{ad}) under a moderate pressure variation applied on the system. The compound was investigated considering three contributions to entropy: configurational, magnetic and phonons, which were simulated using specific microscopic parameters. The high values of $\Delta S_T = 40 J.kg^{-1}.K^{-1}$ and $\Delta T_{ad} = 10.6 K$ for a $\Delta P = 2.0 kbar$ were obtained around the ($T_{1/2}$) phase transition temperature between low \leftrightarrow high spin, and qualify it as a material with a giant barocaloric effect. In addition, due to the high value of the barocaloric parameter ($\delta T_{1/2}/\delta P \approx 52 K/kbar$), a giant cooling capacity ($RC = 3583 J.kg^{-1}$) was determined for the compound $CrI_2(depe)_2$.

Keywords: Barocaloric effect. Spin-crossover. Phase transition. Caloric Refrigeration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Efeitos multicalóricos	9
Figura 2 - Ciclo termodinâmico barocalórico.	10
Figura 3 - Célula unitária do $CrI_2(depe)_2$	17
Figura 4 - Estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$	18
Figura 5 - Potencial campo elétrico cristalino	19
Figura 6 - Vetores no sistema de coordenadas esféricas	20
Figura 7 - Distribuição dos átomos em uma simetria octaédrica.	23
Figura 8 - Campo elétrico cristalino nos orbitais da camada d.	26
Figura 9 - Orbitais atômicos d.	26
Figura 10 - Orbitais no HS e no LS	27
Figura 11 - Tipos de curvas γ_{HS} vs. T	28
Figura 12 - Caracterização das fases HS e LS	30
Figura 13 - Diagrama hipotético de influência da temperatura nos estados LS e HS	31
Figura 14 - Entropia vs. temperatura	32
Figura 15 - Variação de Entropia vs. Temperatura	35
Figura 16 - Espectroscopia infra-vermelho do $CrI_2(depe)_2$	48
Figura 17 - γ_{HS} vs. temperatura	51
Figura 18 - γ_{HS} vs. pressão	52
Figura 19 - Temperatura ($T_{1/2}$) vs. pressão	53
Figura 20 - S_{osc} vs. temperatura	54
Figura 21 - S_{conf} vs. temperatura	55
Figura 22 - S_{mag} vs. temperatura	56
Figura 23 - ΔS_T vs. Temperatura	57
Figura 24 - ΔT_{ad} vs. temperatura	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados na literatura do efeito eletrocalórico.	11
Tabela 2 - Resultados na literatura do efeito magnetocalórico.	11
Tabela 3 - Resultados na literatura do efeito barocalórico.	11
Tabela 4 - Classificação das redes cristalinas	16
Tabela 5 - Frequências de oscilação do $CrI_2(depe)_2$	47
Tabela 6 - Parâmetros da equação de estado.	50
Tabela 7 - Resultados efeito barocalórico com transição spin-crossover na literatura	60

SUMÁRIO

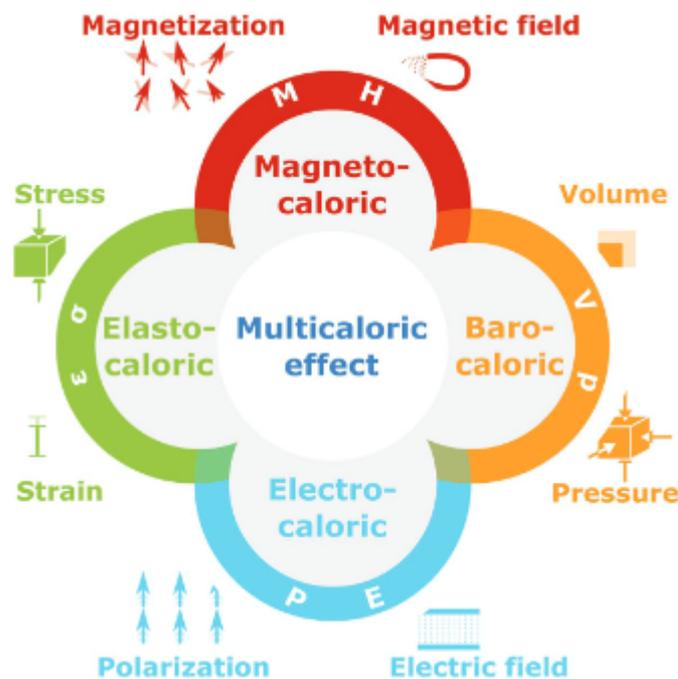
	INTRODUÇÃO	9
1	HISTÓRIA DO SPIN-CROSSOVER	13
2	ESTRUTURA CRISTALINA	15
2.1	Estrutura Cristalina do $CrI_2(depe)_2$	15
2.2	Campo Elétrico Cristalino	19
3	SPIN-CROSSOVER	27
3.1	Efeitos da temperatura e da pressão	29
4	A TERMODINÂMICA DO EFEITO BAROCALÓRICO	32
5	MODELO MICROSCÓPICO	38
5.1	Hamiltoniano do modelo	38
5.2	Função de Partição	41
5.3	Energia Livre de Helmholtz	44
5.4	Entropia	45
6	RESULTADOS	50
	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	62

INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentado de forma sucinta como ocorrem os efeitos calóricos e suas aplicações e motivações para utilização, assim como, alguns resultados publicados referentes ao assunto, e por fim, uma linha do tempo contando a história do spin-crossover desde a sua descoberta em 1931 (CAMBI; SZEGÖ, 1933).

Ao aplicarmos um parâmetro externo sobre um sistema físico, variamos algumas propriedades internas, como por exemplo, a aplicação de um campo magnético sobre um material, estaremos variando a magnetização do sistema, e essa variação gera uma resposta térmica interessante que pode ser aproveitada para alguns fins tecnológicos, e nesse caso chamamos de efeito magnetocalórico. Além de campo magnético, podemos aplicar outros parâmetros externos, tais como, campo elétrico (efeito eletrocalórico) ou pressão externa (efeito barocalórico), onde a polarização e o volume do sistema sofrerão, respectivamente, alterações. A coexistência de dois ou mais parâmetros externos, chamamos de efeito multicalórico. A figura 1 ilustra alguns desses possíveis casos (GOTTSCHALL et al., 2017).

Figura 1 - Efeitos multicalóricos



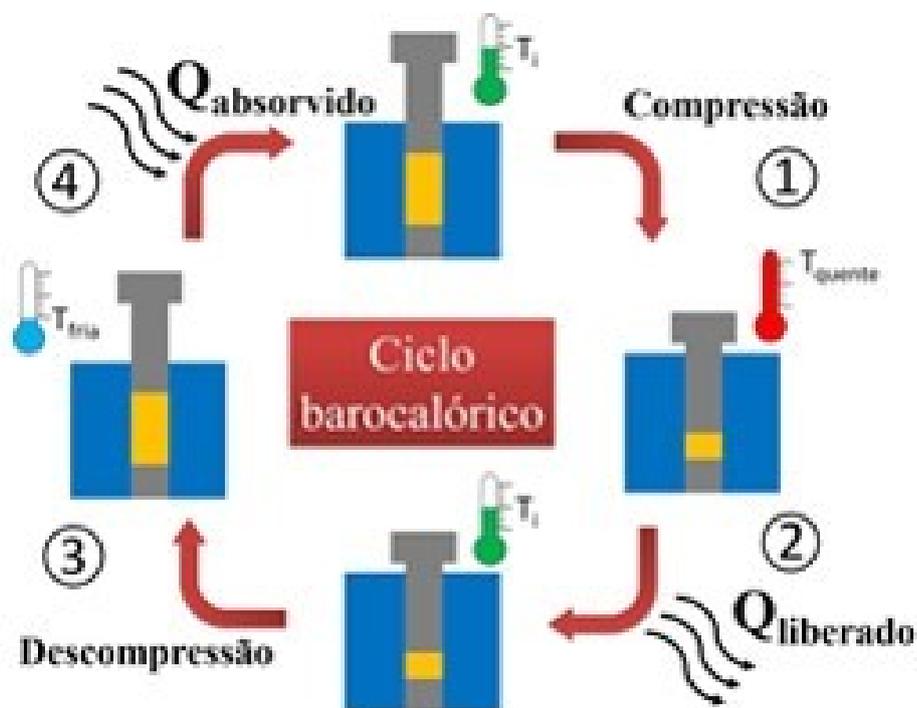
Legenda: Imagem representando os parâmetros internos e externos dos efeitos calóricos.

Fonte: GOTTSCHALL et. al, 2017, p.2.

A principal aplicação dos efeitos i-calóricos ($i = \text{magneto, eletro ou baro}$) é a refrigeração de estado sólido, cujo papel principal é propor alternativas menos poluentes

ao meio ambiente, tendo em vista o sistema convencional de refrigeradores. No atual sistema de refrigeração utilizado comercialmente, utiliza-se a compressão de um certo tipo de gás que pode variar de sistema para sistema, que dentre estes podemos citar o hidrofluorcarboneto (HFC), o qual é danoso ao meio ambiente, e este é um dos aspectos negativos da refrigeração por compressão de gases, assim como o tamanho, o peso, o ruído emitido pelos compressores utilizados e o consumo elevado de eletricidade. O presente trabalho dará ênfase no efeito barocalórico. Na figura 2, apresentamos um esboço de um ciclo termodinâmico, baseado no efeito barocalórico, que pode ser utilizado em um refrigerador.

Figura 2 - Ciclo termodinâmico barocalórico.



Legenda: Representação de um ciclo termodinâmico, destacando cada processo realizado.

Fonte: SAVIGNANO, 2020.

No processo 1, o material encontra-se inicialmente a uma temperatura T_1 e é comprimido por uma pressão externa, a sua temperatura aumenta adiabaticamente para um valor T_{quente} . No processo 2, a pressão é mantida constante, porém a temperatura diminui pois foi liberado calor para o ambiente externo. Isso ocorre porque dois corpos ou sistemas com temperaturas distintas tendem a buscar o equilíbrio térmico. Esse equilíbrio é alcançado devido transferência de calor do corpo mais quente para o mais frio. No processo 3, quando o material atinge sua temperatura inicial T_1 , retira-se a pressão, fazendo a sua temperatura diminuir adiabaticamente T_{fria} . No processo 4, o ambiente externo fornece calor para o material, novamente devido à busca do equilíbrio térmico. Repetindo todos

os processos resulta na refrigeração barocalórica, a qual não emite gases poluentes na atmosfera como a por compressão de gás, como, por exemplo, refrigeradores que utilizam o gás freon, que uma vez disperso na alta atmosfera, é um dos principais responsáveis pela destruição progressiva da camada de ozônio.

Como foi citado no início do presente capítulo, além do efeito barocalórico, temos outros efeitos calóricos, entre eles eletrocalórico e magnetocalórico. Analisando os resultados de publicações recentes, podemos observar que o efeito barocalórico apresenta uma variação isotérmica da entropia (ΔS_T) mais significativa que nos demais efeitos, essa é uma das motivações da escolha de retratar um sistema barocalórico nessa dissertação. Seguem a seguir tabelas contendo os valores de ΔS_T , ΔT_{ad} , parâmetro externo e as devidas referências.

Tabela 1 - Resultados na literatura do efeito eletrocalórico.

Composto	ΔS_T ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	ΔT_{ad} (K)	E ($kV.m^{-1}$)	Ref.
$[P(VDF - TrFE)]$	55	12	10^3	(NEESE et al., 2008)
$BaTiO_3$	1,9	1,6	10	(BAI et al., 2012)
$BaTiO_3$	2,2	1	12	(MOYA et al.,)

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 2 - Resultados na literatura do efeito magnetocalórico.

Composto	ΔS_T ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	ΔT_{ad} (K)	H (T)	Ref.
$Gd_5(Si_2Ge_2)$	18	15	0-5	(PECHARSKY et al., 1997)
$MnAs_{1-x}Sb_x$	30	13	0-5	(WADA; TANABE, 2001)
$ErRu_2Si$	19,3	15,9	0-7	(SAMANTA et al., 2007)

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 3 - Resultados na literatura do efeito barocalórico.

Composto	ΔS_T ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	ΔT_{ad} (K)	Ref.
Neopentylglycol	380	35	(LI et al., 2019)
$(C_{10}H_{21}NH_3)_2MnCl_4$	241	40	(LI et al.,)
$Li_2B_{12}H_{12}$	367	43	(SAU et al., 2020)

Fonte: O autor, 2021.

Outro motivo que justifica a escolha do efeito barocalórico com a transição de fase do tipo *spin-crossover*, é que, para alguns compostos, os resultados não apresentam uma histerese na aplicação cíclica de pressão externa, o que torna o processo reversível,

eliminando as perdas energéticas associadas a histerese. Essas perdas são uma variável importante, pois diminuem a capacidade de refrigeração do material.

1 HISTÓRIA DO SPIN-CROSSOVER

A pesquisa em compostos de coordenação, em complexos de metal do “tipo d”, estendeu-se por cerca de nove décadas e é uma área intrigante de pesquisa inorgânica que teve uma série de momentos de silêncio e renascimentos. O trabalho frequentemente citado de Cambi e Szegö (CAMBI; SZEGÖ, 1933), em 1931 deu início ao assunto, e mostrou cerca de 16 derivados de tris (ditiocarbamato N, N-dissubstituído) de ferro (III), $[Fe(R_2NCS_2)_3]$, como mostra a Tabela 3 de seu artigo, com susceptibilidades magnéticas anômalas em relação ao valor de HS de d^5 para o O-ligado $[Fe(acac)_3]$.

Entre os anos de 1931 e 1960, o assunto permaneceu em grande parte em segundo plano, com a Segunda Guerra Mundial, provavelmente sendo a principal causa na falta de atividade, pelo menos no que diz respeito às publicações. No entanto, coordenação química, e estudos magneto-químicos associados dos complexos do “tipo d”, continuaram durante as Décadas de 1940 e 1950 na Europa (FIGGIS; LEWIS, 1964), EUA (POKRAS, 1957), Japão (YAMASAKI, 1994) e Austrália - neste último país por nomes como Burrows (MELLOR, 1975), Nyholm (LIVINGSTONE, 1994) e Dwyer (MARTELL, 1965), mas o spin-crossover não esteve presente. O SCO foi reconhecido por Pauling em relação ao Fe^{II} em 1936. (PAULING; CORYELL, 1936)

O período 1960-80 pode ser rotulado de “o renascimento dos compostos mononucleares SCO” e houve grande atividade ocorrendo em muitos grupos de pesquisa em todo o mundo. Não só Martin, Ewald et al (EWALD et al., 1964), então Figgis (FIGGIS; TOOGOOD, 1972) na Austrália, investigou novamente a família $[Fe(R_2NCS_2)_3]$, incluindo o primeiro trabalho de pressão aplicada em materiais com transição SCO, do outro lado do mundo, na Rússia, Zelentsov, Gerbelev e colaboradores (IVANOV et al., 1970) desenvolveram complexos bis-tridentados de tiosemicarbazona Fe^{III} dos tipos $[Fe(5-X-thsa)_2]^-$ e $[Fe(5-X-thsa)(5-X-tshaH)]$ tendo esferas de coordenação $FeN_2S_2O_2$. Os complexos frequentemente produzem transições de spin mais acentuadas e apresentando histerese maior do que os compostos $[Fe(R_2NCS_2)_3]$. (YEMELI et al., 2010) Monômeros de ferro (III) contendo combinações de doadores ligantes N_4O_2 ou N_3O_3 , começaram a surgir nos EUA (PETTY et al., 1978), Japão (OSHIO; MAEDA; TAKASHIMA, 1983) e Austrália (KENNEDY et al., 1987), com um relatório de Hendrickson e colaboradores chamando a atenção no qual descobriram que a natureza da transição de spin (forma e $T_{1/2}$) depende do tamanho de grãos e quão finamente eles foram triturados. (HADDAD et al., 1981) Tal campo não ligante / não covalente e os efeitos físicos continuam a intrigar estudos de cooperatividade em amostras cristalinas com transição do tipo SCO.

Os primeiros monômeros de ferro (II) do “tipo d^6 ” foram descobertos em meados da década de 1960 e isso levou a uma explosão no estudo dos tipos de combinações de ligantes doadores N que produziriam o comportamento da transição SCO, uma busca

que continua até hoje. Os primeiros exemplos, de Konig e Madeja (KOENIG; MADEJA, 1967), eram do tipo *cis*– $[Fe(NCS)_2(1,10-fen)_2]$ e o análogo 2,2-bipy, com um conjunto de doador heterocíclico misto $Fe^II N_6$ fornecendo o campo ligante apropriado. Existem muitos sistemas de ligantes contendo piridina relacionados que compõem o Cromóforo FeN_6 , incluindo os compostos de tripiridilmetilamina tetradentado, $[Fe(NCS)_2(TPA)]$ (MATOUZENKO et al., 1997), e os complexos de bis-dipiridilamina $[Fe(NCS)_2(DPA)_2]$ (GASPAR et al., 2005) ou seus congêneres, tais como o DPA-substituído triazinas a serem discutidas mais tarde. Complexos de hexakis-tetrazol, como $[Fe(1-propil-tetrazol)_6]^{2+}$, descobertos por Haasnoot et al. (FRANKE; HAASNOOT; ZUUR, 1982), forneceu um grande veículo para o estudo detalhado de sua transição de spin abrupta por Gutlich e colaboradores pelo uso de métodos magnéticos espectrais de Mossbauer, estruturais e termodinâmicos. (GÜTLICH, 1981) Também é fornecida uma demonstração muito boa de sua rápida mudança de cor, de incolor para violeta, e vice-versa, após resfriamento em nitrogênio líquido, em seguida, reaquecimento acima de seu $T_{1/2}$ de 130 K. A família da picolilamina tris-quelada, $[Fe(2-pic)_3](Cl)_2$, também foi muito estudada neste período inicial (JAKOBI; SPIERING; GÜTLICH, 1992), e recentemente foram obtidas informações estruturais detalhadas de raios-X síncrotron sobre fases intermediárias (IPs) existentes em temperaturas onde inflexões ocorrem ao longo da curva de transição de spin térmica do composto. (CHERNYSHOV et al., 2003)

No período 1980–2012. Após uma diminuição do interesse, o assunto recebeu atenção novamente, principalmente mas não apenas, por causa dos desafios na química do ferro polinuclear (II e III) e do cobalto (II). A razão principal era ver se a ponte covalente entre os centros de metal SCO, nos cristais, influenciaria o grau de cooperatividade e larguras de loop de histerese térmica em comparação com análogos monoméricos. (REAL et al., 1987), (MURRAY; KEPERT, 2004) As interações de ligação supramolecular foram de importância semelhante. Em outras palavras, a questão foi colocada quanto a se as transições de spin em centros de metal individuais ocorreriam sequencialmente ou simultaneamente. Vários saltos de transições poderiam muito bem ocorrer, como já tinha sido visto na forma de transições de 2 saltos em alguns compostos monoméricos. Uma segunda questão fundamental era investigar se qualquer sinergia ocorreu entre o cruzamento de spin e variação magnética spin-spin, este último originado entre centros paramagnéticos de íon único (por exemplo, HS-HS Fe^II ; $S = 2$: $S = 2$ acoplamento), por meio de interações de “supertroca” em grupos de ponte, em clusters discretos, cadeias 1D, folhas 2D e estruturas 3D. (REAL et al., 1987), (MURRAY; KEPERT, 2004) O outro principal ímpeto para renovado interesse em compostos SCO foi a possibilidade de produzir materiais de “nova era” para uso em visores, sensores e memórias. (LETARD; GUIONNEAU; GOUX-CAPES, 2004)

2 ESTRUTURA CRISTALINA

Neste capítulo será apresentada a estrutura cristalina do composto $CrI_2(depe)_2$ ¹, alguns dados característicos como, os valores dos vetores primitivos da célula unitária, os ângulos formados por eles, assim como o volume da célula unitária e a sua densidade. Também será abordado o formalismo matemático do campo elétrico cristalino para um íon de cromo, através de um potencial para um modelo de cargas pontuais.

2.1 Estrutura Cristalina do $CrI_2(depe)_2$

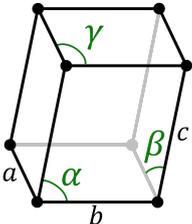
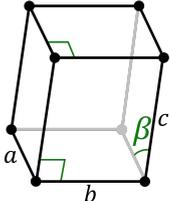
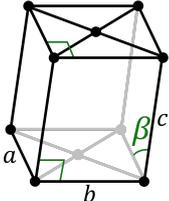
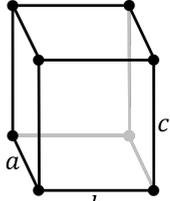
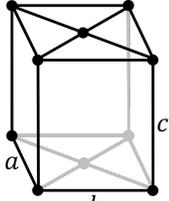
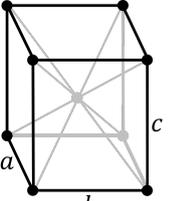
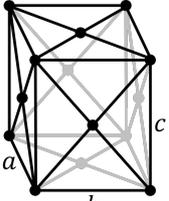
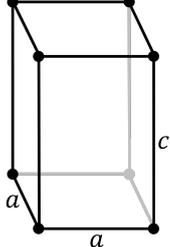
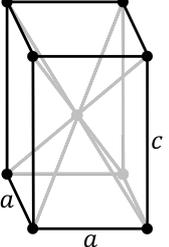
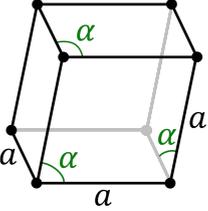
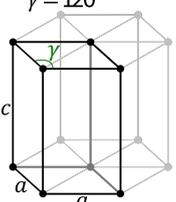
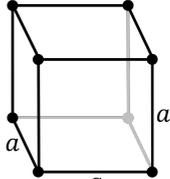
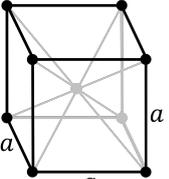
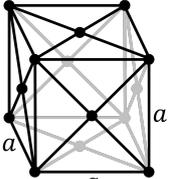
O estudo dos cristais é baseado em medições físicas de sua geometria usando algum método, o mais usual é que seja feita uma difração por raios X. Através desta técnica podemos obter os parâmetros de rede de um cristal, como, por exemplo, os vetores da célula unitária e os ângulos formados entre eles. E assim, conseguimos estabelecer a simetria do cristal.

A estrutura do cristal é descrita em termos da geometria do arranjo das partículas na célula unitária, que é definida como a menor unidade de repetição com a simetria total da estrutura cristalina. A geometria desta célula unitária é definida como um paralelepípedo, fornecendo seis parâmetros de rede, tomados como: comprimentos das bordas das células (a, b, c) e os ângulos entre elas (α, β, γ) . As posições das partículas dentro da célula unitária são descritas pelas coordenadas fracionárias (x_i, y_i, z_i) ao longo das bordas da célula, medidas a partir de um ponto de referência. Este grupo de partículas pode ser escolhido de forma que ocupe o menor espaço físico, o que significa que nem todas as partículas precisam estar fisicamente localizadas dentro dos limites dados pelos parâmetros de rede.

As estruturas cristalinas são separadas em 7 diferentes grupos de acordo com o sistema axial utilizado para descrever a sua rede. Através dos parâmetros (a, b, c) e (α, β, γ) classificamos cada uma de acordo com seu arranjo geométrico particular, que podem ser observadas na tabela 4 (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

¹ depe = 1,2- bis(diethylphosphino)ethane

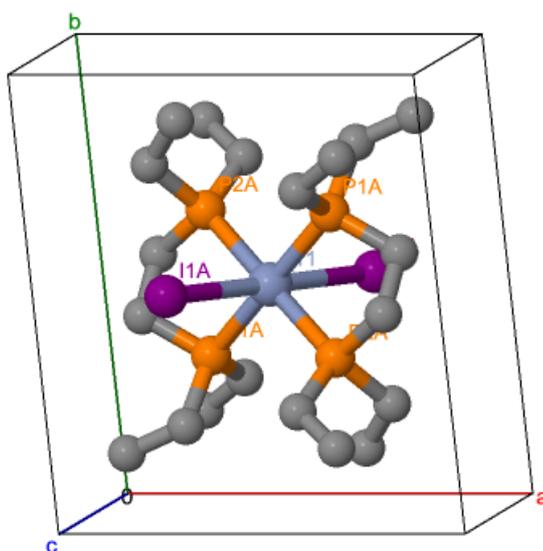
Tabela 4 - Classificação das redes cristalinas

Nomenclatura	Primitiva	Base Centrada	Corpo Centrado	Face Centrada
Triclínica				
Monoclínica				
Ortorrômbica				
Tetragonal				
Romboédrica				
Hexagonal				
Cúbica				

Fonte: ASHCROFT; MERMIN, 1976. p.122. Adaptado pelo autor.

A simetria que vai nos interessar é a triclínica, a qual é o formato da rede cristalina do $CrI_2(depe)_2$ como podemos observar na figura 3, as características são: os vetores primitivos são diferentes ($a \neq b \neq c$) e os ângulos entre si também ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$) e diferentes de 90° .

Figura 3 - Célula unitária do $CrI_2(depe)_2$



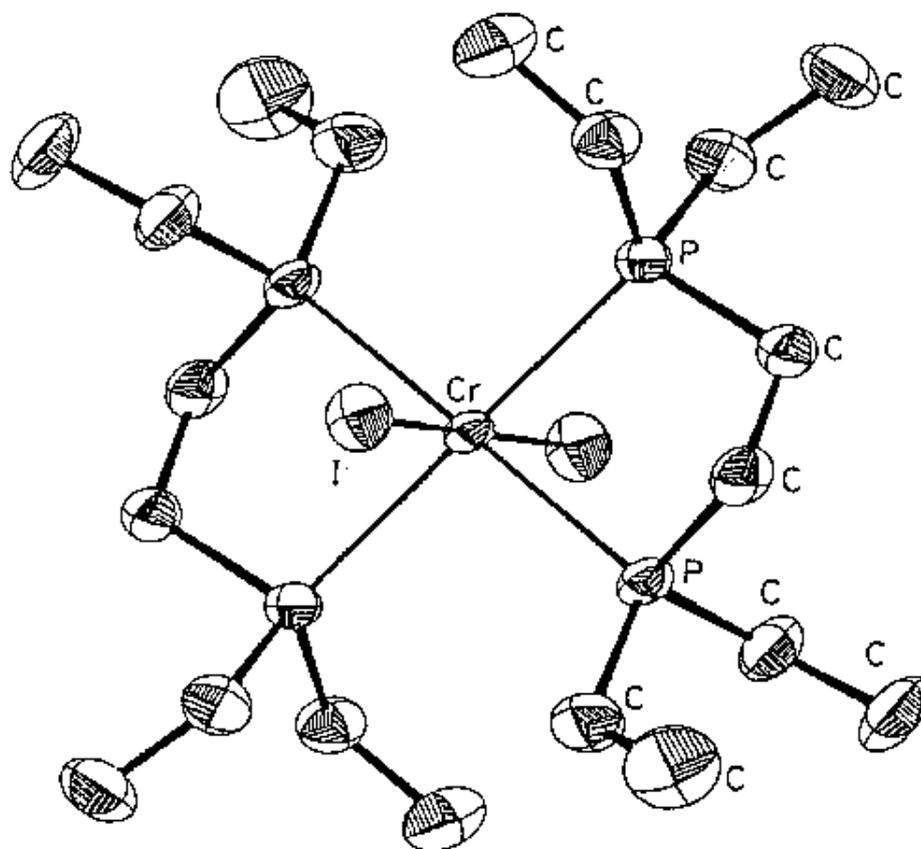
Legenda: Representação da estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$ em uma célula unitária. Onde em cinza temos os carbonos, em laranja os fósforos, em roxo os iodios e em azul o cromo. Os hidrogênios foram omitidos por razão de simplicidade.

Fonte: O autor, 2021.

Os parâmetros de rede do composto foram obtidos por Halepoto et al (HALEPOTO et al., 1989), utilizando difração de raios X e são: os vetores primitivos, $a = 8.960(3) \text{ \AA}$, $b = 10.275(3) \text{ \AA}$ e $c = 8.393(5) \text{ \AA}$, o ângulos $\alpha = 98.56(37)^\circ$, $\beta = 104.28(39)^\circ$ e $\gamma = 96.04(28)^\circ$. Um parâmetro importante obtido foi o $Z = 1$, esse valor nos diz que existe somente uma molécula de $CrI_2(depe)_2$ por célula unitária. Também foram obtidos o volume da célula unitária $U = 732.3(1.2) \text{ \AA}^3$, e a densidade $D = 1.629 \text{ g.cm}^{-3}$.

A estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$ foi determinada também por Halepoto (HALEPOTO et al., 1989), à temperatura ambiente. Como pode ser visto na figura 4 a molécula tem uma configuração trans com distâncias de ligação $Cr - I$ de $3,068(0) \text{ \AA}$ e $Cr - P$ distâncias de $2,503(1) \text{ \AA}$ e $2,533(1) \text{ \AA}$. E sua estrutura é composta por 75 átomos, onde 20 são carbonos, 48 hidrogênios, 2 iodios, 4 fósforos e 1 cromo.

Figura 4 - Estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$



Legenda: Estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$. Comprimento de ligações selecionadas e ângulos são respectivamente: $Cr - I$ 3.068(0), $Cr - P(1)$ 2.503(1), $Cr - P(2)$ 2.533(1) Å, e $I(1) - Cr - P(1)$ 85.50(3), $I(1) - Cr - P(2)$ 88.40(3), $P(1) - Cr - P(2)$ 80.33(4)°
 Fonte: HALEPOTO et al., 1989, p.422.

2.2 Campo Elétrico Cristalino

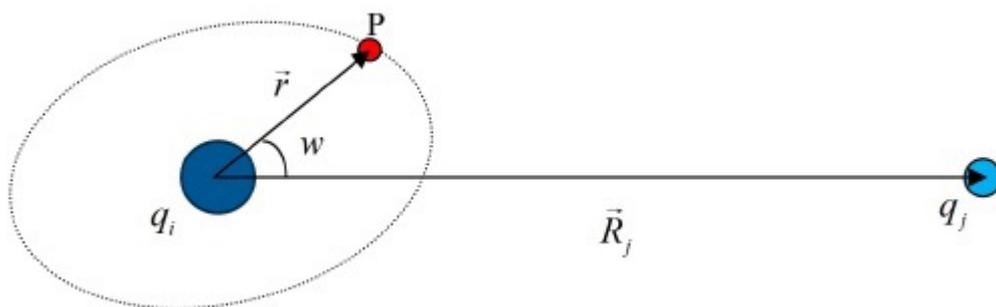
Em uma rede cristalina, um íon de um metal sofre perturbações em suas funções de onda e em seus níveis de energia mais externos, devido aos outros átomos ligantes da rede. No caso do cromo, que é o íon central da molécula de $CrI_2(depe)_2$, o nível de energia atingido é o da camada 3d. Essa alteração gerada na molécula é causada pelo campo elétrico cristalino. A aproximação que vamos utilizar para descrever este campo elétrico cristalino é o modelo de cargas pontuais. Porém, esta aproximação tem uma desvantagem que é a perda de informação da superposição das funções de onda dos íons magnéticos com seus vizinhos e o efeito de blindagem dos elétrons magnéticos pelas suas camadas eletrônicas mais externas. (HUTCHINGS, 1964)

O potencial no modelo de carga pontual corresponde a um potencial eletrostático originado de cargas pontuais ao redor do elétron 3d, que pode ser escrito dessa forma:

$$V(x, y, z) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (1)$$

onde q_j corresponde ao j-ésimo íon vizinho localizado em \vec{R}_j que irá gerar uma perturbação na posição \vec{r}_i que localiza o i-ésimo elétron 3d como podemos ver na figura 5 (RIBEIRO, 2013).

Figura 5 - Potencial campo elétrico cristalino



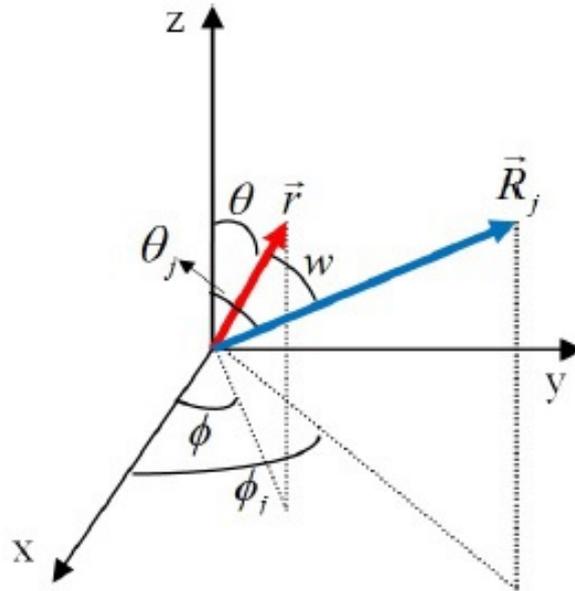
Legenda: Diagrama mostrando uma carga pontual q_j , na posição \vec{R}_j e um elétron 3d, localizado na posição \vec{r}

Fonte: RIBEIRO, 2013, p.42.

Há duas razões que facilitam a representação do potencial elétrico cristalino em coordenadas esféricas, além de ser capaz de produzir uma fórmula geral para a estimativa do seu valor, também pela facilidade no cálculo da matriz dos elementos da energia po-

tencial. Portanto, é mais vantajoso reescrevermos o potencial em função dos harmônicos esféricos. A figura 6 mostra os vetores \vec{R}_j e \vec{r} nas posições $(\vec{R}_j, \theta_j, \phi_j)$ e (\vec{r}, θ, ϕ) em termos das coordenadas esféricas cujo ângulo formado entre eles é w .

Figura 6 - Vetores no sistema de coordenadas esféricas



Legenda: Figura ilustrativa da localização das posições \vec{R}_j e \vec{r} em coordenadas esféricas

Fonte: RIBEIRO, 2013, p.46.

Considerando que $\vec{R}_j \gg \vec{r}$, podemos realizar a seguinte expansão do potencial na equação (1)

$$V(\vec{r}) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{n+1}} P_n^0(\cos w), \quad (2)$$

onde $P_n^0(\cos w)$ são os polinômios de Legendre. Podemos reescrever os polinômios de Legendre em função dos harmônicos esféricos Y_n^m

$$P_n^0(\cos w) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\theta_i, \phi_i), \quad (3)$$

onde Y_n^m e Y_n^{-m} são os harmônicos esféricos referentes a posição do elétron 3d e do íon central da rede, respectivamente, e são definidos por:

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_n^m e^{im\phi}. \quad (4)$$

Substituindo a equação (3) na (2), obtemos o potencial do campo elétrico cristalino em coordenadas esféricas, que é dado por:

$$V_{CEC}(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n A_n^m r_n^m Y_n^m(\theta, \phi), \quad (5)$$

onde,

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j). \quad (6)$$

O hamiltoniano do campo elétrico cristalino, é dado por:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_i q_i V_{CEC}(r_i, \theta_i, \phi_i), \quad (7)$$

onde a soma em i é sobre todos os elétrons da subcamada 3d, e substituindo a equação (5) na (7), temos:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_i \sum_n \sum_{m=-n}^n q_i A_n^m r_n^m Y_n^m(\theta, \phi). \quad (8)$$

A interação nos níveis 3d do íon central com o campo elétrico cristalino é calculada através da teoria da perturbação degenerada. Os elementos da matriz perturbação são calculados através da relação:

$$\langle \Psi_i | \mathcal{H}_{CEC} | \Psi_i \rangle = \int \Psi_i^*(r_i, \theta_i, \phi_i) \mathcal{H}_{CEC} \Psi(r_i, \theta_i, \phi_i) d^3 \vec{r}_i, \quad (9)$$

onde Ψ_i são as funções de onda do subnível 3d, que são dadas por:

$$\Psi = R_{nl} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (10)$$

onde R_{nl} são os polinômios de Laguerre. Substituindo a função de onda da equação (10)

em (9), temos:

$$\langle \Psi_i | \mathcal{H}_{CEC} | \Psi_i \rangle = \iiint R_{nl'}^*(r) Y_{l'}^{-m'}(\theta, \phi) \mathcal{H}_{CEC} R_{nl''}(r) Y_{l''}^{m''}(\theta, \phi) dr d\theta d\phi. \quad (11)$$

Substituindo as equações (8) e (6) em (11), temos:

$$\mathcal{H}_{CEC}^{m'm''} = \int dr R_{nl'}^*(r) r_n^m R_{nl''}(r) \iint (-1)^{-m'} Y_{l'}^{-m'}(\theta, \phi) Y_n^m(\theta, \phi) Y_{l''}^{m''}(\theta, \phi) d\theta d\phi. \quad (12)$$

Na equação (12) foram omitidas as constantes multiplicativas e também as somas em n e m .

Levando em conta, características das funções de onda dos orbitais 3d e propriedades dos harmônicos esféricos, os elementos de matriz não nulos satisfazem as seguintes regras:

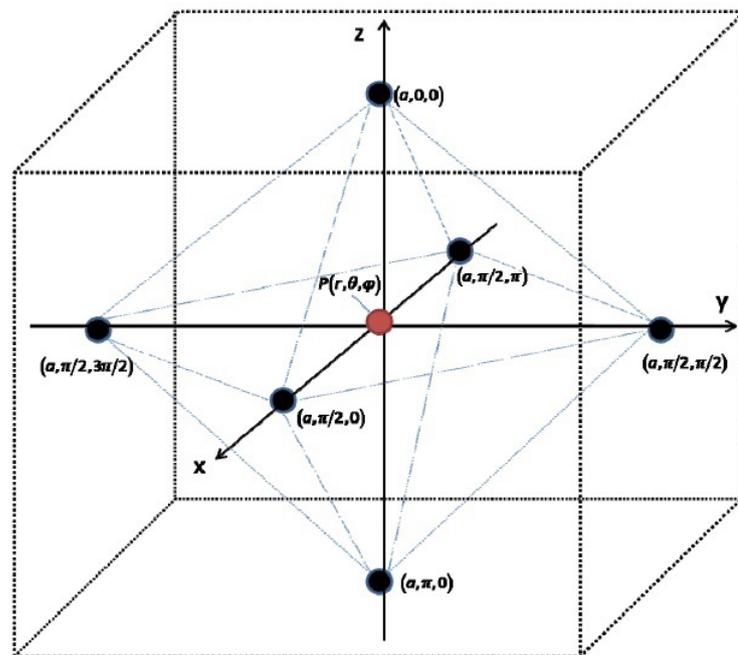
- Todos os termos no qual $n > 2l$ irão se anular, onde l representa o número quântico orbital. Para o caso dos íons do grupo 3d, $l = 2$, o que nos fornece um valor máximo para n igual a 4, e o termo de maior ordem no hamiltoniano será o de quarta ordem;
- Os operadores Y_n^m fornecerão elementos de matrizes, correspondentes a dois estados diferentes Ψ_l e $\Psi_{l'}$, não-nulos se $l + l' + n$ for um número par. Essa relação indica que, dentro de uma mesma configuração, ou seja, $l = l'$, o hamiltoniano não apresentará termos ímpares;
- Os operadores Y_n^m têm elementos de matriz nulos entre dois estados $\Psi_{l'}^{m'}$ e $\Psi_{l''}^{m''}$ a não ser que $m = |m' - m''|$

O operador hamiltoniano do campo elétrico cristalino, segundo as regras relacionadas anteriormente, é:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{n=0,2,4} \sum_{m=-n}^n A_n^m r^n Y_n^m(\theta, \phi). \quad (13)$$

Na simetria octaédrica os ligantes se posicionam nos vértices de um octaédrico com o íon metálico no centro do octaédro, como mostra a figura 7 (SOUZA, 2010)

Figura 7 - Distribuição dos átomos em uma simetria octaédrica.



Legenda: Átomos dos ligantes, em preto, nos vértices do octaedro e íon central, em vermelho, no centro do octaedro.

Fonte: SOUZA, 2010, p.24.

Em coordenadas esféricas as posições dos átomos serão: $(a, 0, 0)$; $(a, \pi, 0)$; $(a, \frac{\pi}{2}, 0)$; $(a, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$; $(a, \frac{\pi}{2}, \pi)$; $(a, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2})$. Sabendo as posições e utilizando a definição da equação (6) encontramos os coeficientes da expansão, A_n^m , não nulos que serão:

$$A_0^0 = \frac{12q\sqrt{\pi}}{a}, \quad (14)$$

$$A_4^0 = \frac{7q\sqrt{\pi}}{3a^5}, \quad (15)$$

$$A_4^4 = A_4^{-4} = \frac{q}{3a^5} \sqrt{\frac{35\pi}{2}}. \quad (16)$$

Então o operador hamiltoniano do campo elétrico cristalino para uma simetria octaédrica atuando em um elétron do subnível 3d será:

$$\mathcal{H}_{CEC} = D_4 r^4 \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right], \quad (17)$$

onde $D_4 = \frac{7q\sqrt{\pi}}{3a^5}$ e desprezamos o termo com $n = 0$, pois afeta apenas o nível zero de energia.

Os momentos angulares orbital e de spin, \vec{L} e \vec{S} , e suas respectivas componentes L_z e S_z , são constantes do movimento, então l , s , m_l e m_s são bons números quânticos para descrever o sistema. Devido origem eletrostática do campo elétrico cristalino, ele só afetará o movimento orbital. Dessa forma, para o cálculo da perturbação causada pelo campo elétrico cristalino, podemos desprezar o spin e usar as funções de onda $|l, m_l\rangle = Y_l^m$. No caso dos orbitais 3d, $l = 2$ teremos então cinco funções de onda: Y_2^{-2} , Y_2^{-1} , Y_2^0 , Y_2^1 , Y_2^2 . Com as funções de onda dos orbitais 3d o operador hamiltoniano (17) obtemos que a matriz perturbação será:

$$\mathcal{H}_{CEC}^{m'm''} = \begin{bmatrix} -D_q & 0 & 0 & 0 & 5D_q \\ 0 & -4D_q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6D_q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4D_q & 0 \\ 5D_q & 0 & 0 & 0 & -D_q \end{bmatrix}, \quad (18)$$

onde $D_q = \frac{q}{6a^5}r^4$. Diagonalizando a matriz $\mathcal{H}_{CEC}^{m'm''}$ encontramos que os níveis de energia se dividirão em dois grupos. Em um grupo quando o nível de energia tem sua energia aumentada em $6D_q$ e suas as funções de onda serão:

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \propto \frac{x^2 - y^2}{r^2} = d_{x^2-y^2}, \quad (19)$$

$$Y_2^0 \propto \frac{x^2 - r^2}{r^2} = d_{z^2}. \quad (20)$$

No segundo grupo, os níveis de energia são diminuídos em $4D_q$ e suas as funções de onda serão:

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \propto \frac{xy}{r} = d_{xy}, \quad (21)$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \propto \frac{yz}{r} = d_{yz}, \quad (22)$$

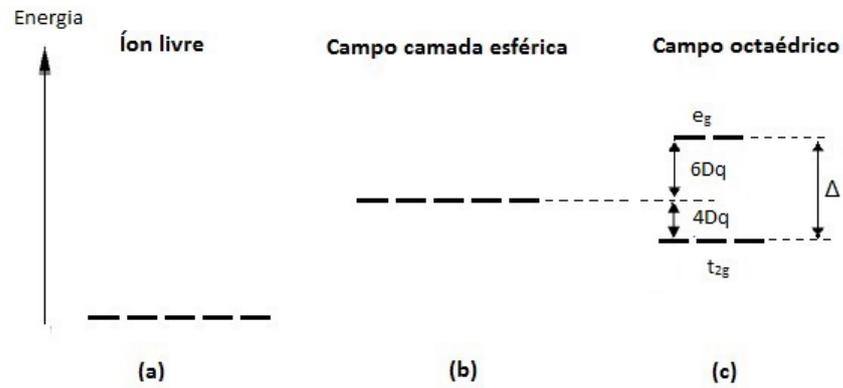
$$\frac{\sqrt{2}}{2}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \propto \frac{xz}{r} = d_{xz}. \quad (23)$$

O campo elétrico cristalino interage com os orbitais 3d e altera a degenerescência, fazendo com que a energia do duplete $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} em $6D_q$ aumente, e a energia de d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} em $4D_q$ diminua, como está representado na figura 8 (RIBAS, 2020)

O que ocorre fisicamente com os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ é: por eles possuem, respectivamente seus lóbulos no eixo z e nos eixos x e y, como na figura 9 (LEIGH, 1995), estarão mais próximos dos ligantes com uma interação mais forte e as suas energias terão um acréscimo, enquanto os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} que têm seus lóbulos fora dos eixos cartesianos, estarão mais distantes e terão um decréscimo em suas energias.

Utilizando símbolos de simetria da teoria de grupos, denominaremos os orbitais d_{z^2} e d_{xy} de e_g e os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} de t_{2g} . A diferença de energia entre e_g e t_{2g} é chamada de o desdobramento do campo elétrico cristalino, e é representada por Δ ou $10D_q$. O valor de Δ pode ser medido experimentalmente usando espectroscopia de absorção no ultra-violeta/luz visível. Fatores externos influenciam o valor de Δ , como, por exemplo, temperatura, pressão, número de coordenação, natureza dos átomos ligantes da rede e estado de oxidação do metal de transição.

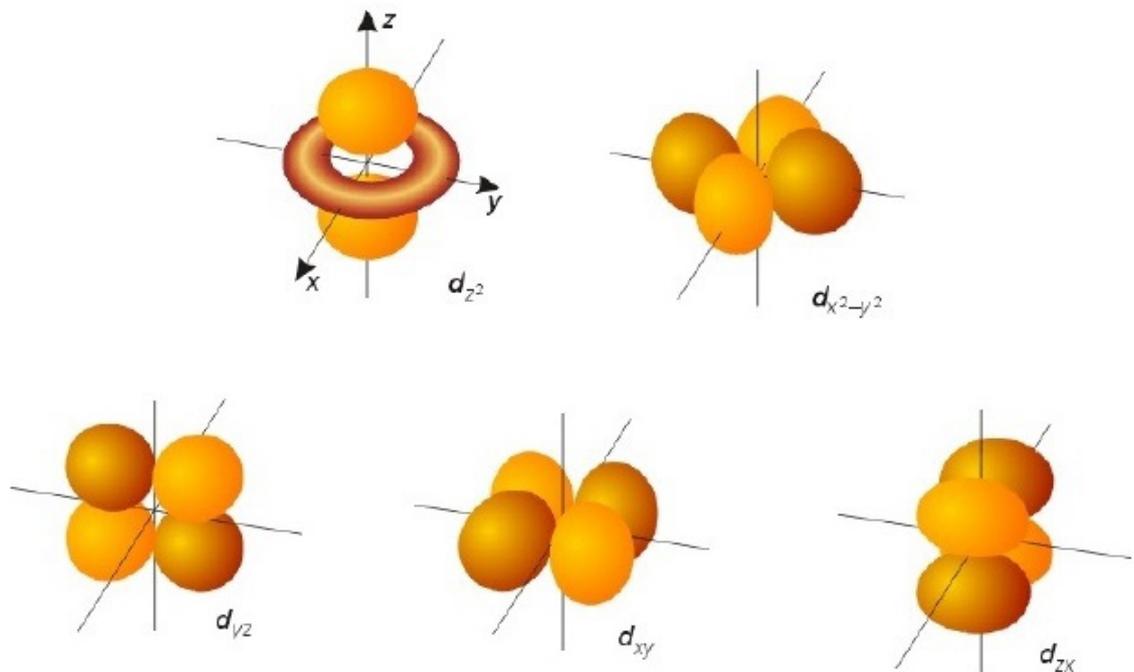
Figura 8 - Campo elétrico cristalino nos orbitais da camada d.



Legenda: (a) Íon livre; (b) Campo elétrico gerado por uma camada esférica de carga igual a dos átomos da simetria octaédrica; (c) Campo elétrico gerado na geometria octaédrica.

Fonte: RIBAS, 2020, p.25.

Figura 9 - Orbitais atômicos d.



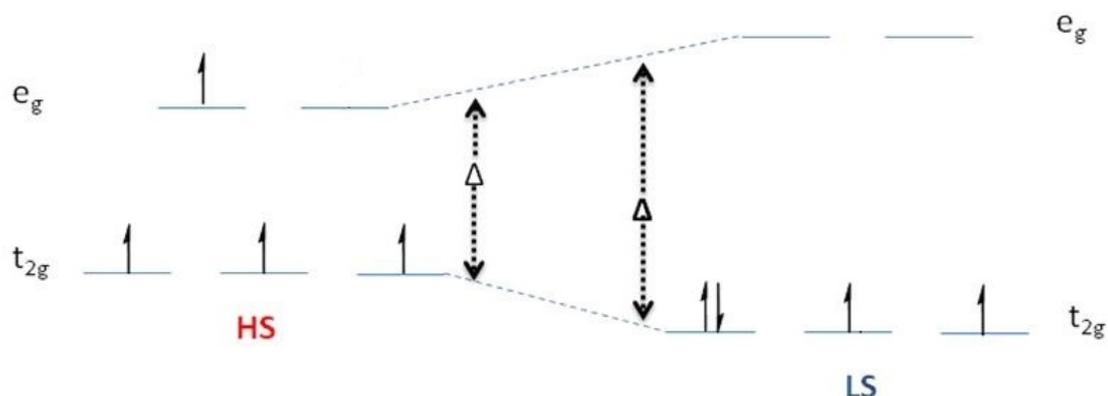
Legenda: Orbitais atômicos d.

Fonte: LEIGH, 1995, p.14.

3 SPIN-CROSSOVER

Spin Crossover é um fenômeno que ocorre em alguns complexos metálicos, geralmente metais de transição do tipo (d^n), $n = 4 - 7$, em que o estado de spin do sistema muda devido a um estímulo externo, que falaremos a seguir. A mudança no estado de spin normalmente envolve a transição da configuração entre as fases de baixo spin (LS) e alto spin (HS). E como vimos no capítulo anterior a degenerescência dos orbitais sofre uma mudança devido à presença de um campo elétrico cristalino.

Figura 10 - Orbitais no HS e no LS



Legenda: Orbitais d para os estados HS e LS, particularizado para um sistema com 4 elétrons.

Fonte: SANDERS, 2010. Adaptado pelo autor, 2021.

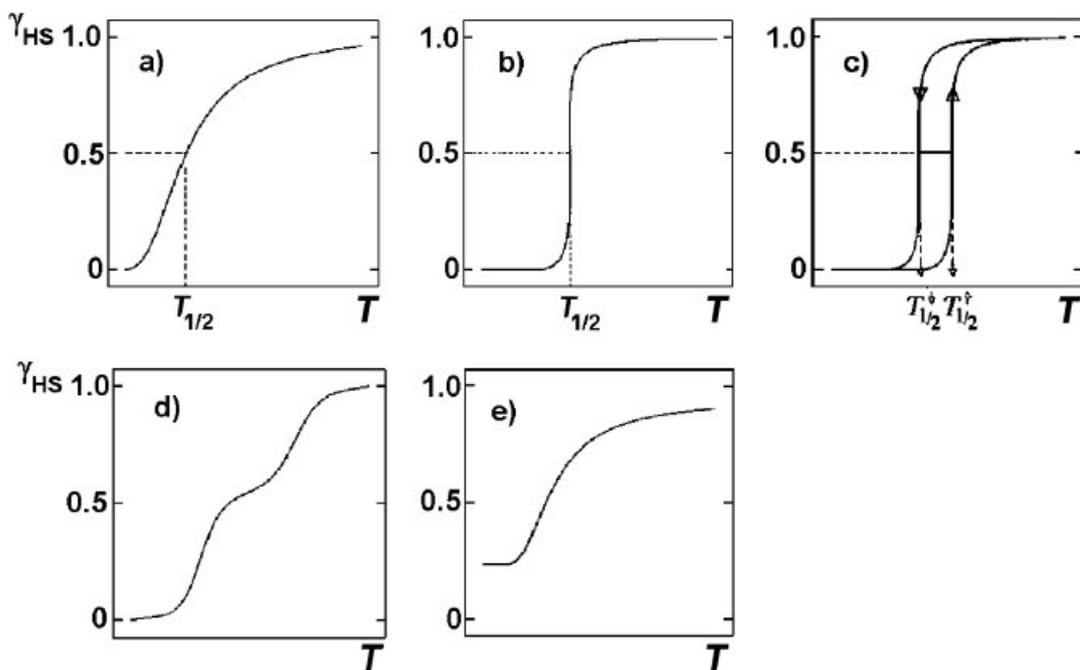
A figura 10 mostra um esboço de como os níveis ficam distribuídos tanto no estado HS quanto no estado LS para um sistema que possui 4 elétrons, que é o caso do íon Cr^{+2} , cuja distribuição eletrônica é dada pela equação (24). No HS 3 elétrons se encontram em t_{2g} , o 4º elétron se posiciona em e_g porque a sua energia de pareamento² (ϵ) é maior que o desdobramento do campo elétrico cristalino (Δ). Já no LS, o 4º elétron tem $\epsilon < \Delta$, então não tem energia para se posicionar em e_g e se posiciona no primeiro subnível de t_{2g} no sentido oposto do já presente.

² é a energia que o elétron precisa para ficar no mesmo orbital que outro elétron



Essa transição entre os estados HS e LS ocorre devido a estímulos externos, tais como, pressão, temperatura, campos magnéticos, elétricos e grau de cooperatividade (GÜTLICH, 2004) (PURCELL; EDWARDS, 1984). No caso do composto $CrI_2(depe)_2$ o valor de spin do sistema na fase LS corresponde a $S = 1$ (sistema paramagnético) e quando transiciona para a fase HS, $S = 2$, o sistema continua paramagnético³.

Figura 11 - Tipos de curvas γ_{HS} vs. T



Legenda: Representações de γ_{HS} vs. T para transições do tipo: a) gradual, b) abrupta sem histerese, c) com histerese térmica, d) com degrau, e) incompleta.

Fonte: GÜTLICH, 2004, p.7.

O grau de cooperatividade determina como as mudanças estruturais e do spin do íon metálico, causadas pela transição se propagam pelo sólido. Podemos observar na figura 11, curvas de γ_{HS} vs. T , onde γ_{HS} é a fração molar de moléculas no HS. No caso da primeira curva (a), onde temos um transição gradual, o composto tem uma cooperatividade fraca. Já no caso (b), com uma transição abrupta o composto tem uma

³ paramagnetismo consiste na tendência que os dipolos magnéticos atômicos têm de se alinharem paralelamente com um campo magnético externo.

cooperatividade alta. Na curva do tipo (c), ocorre o fenômeno da histerese, que é comum para compostos que apresentam uma cooperatividade muito elevada, assim, o composto pode assumir um estado HS ou LS dependendo apenas do aumento ou diminuição gradual da temperatura. No caso de (d) temos 2 transições de fase, e para (e) temos uma transição "incompleta" pois o valor de γ_{HS} não atinge os valores extremos 0 e 1. A transição de fase entre LS e HS ocorre quando o sistema atinge a temperatura crítica $T_{1/2}$, que possui essa nomenclatura porque nela o valor de $\gamma_{HS} = 0.5$, ou seja, 50% das moléculas estão no HS e 50% estão no LS.

Como foi citado anteriormente, o spin do sistema muda na transição LS→HS com o aumento da temperatura, de 1 para 2, aumentando o paramagnetismo. Através dessa mudança podemos medir experimentalmente γ_{HS} por meio da susceptibilidade magnética⁴ em função da temperatura. A equação que relaciona os parâmetros citados é dada por:

$$\chi(T) = (1 - \gamma_{HS})\chi_{LS} + (\gamma_{HS})\chi_{HS}. \quad (25)$$

Utilizando a equação (25), medindo a susceptibilidade magnética nas fases HS e LS e em seguida para qualquer temperatura, $\chi(T)$, podemos para cada valor de T encontrar um valor para γ_{HS} . Na literatura (RANKE, 2017) (RANKE; ALHO; RIBEIRO, 2018) (RANKE et al., 2018) foi discutido um modelo microscópico do tipo Ising onde é possível determinar teoricamente valores para γ_{HS} , com aproximação de campo médio, tal modelo que também será utilizado nesta dissertação e o veremos com mais detalhes no capítulo 5.

3.1 Efeitos da temperatura e da pressão

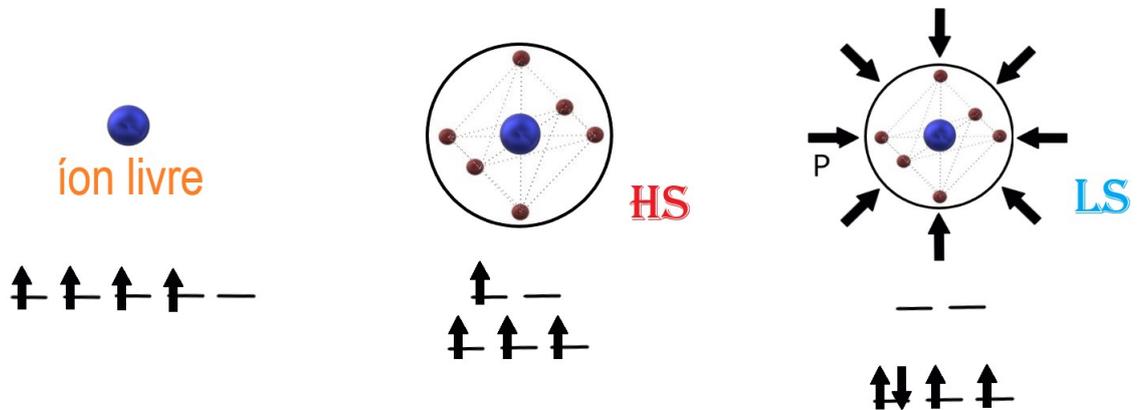
Para iniciarmos essa discussão sobre os efeitos da temperatura e da pressão sobre o sistema, vamos falar sobre a molécula do $CrI_2(depe)_2$, representada na figura 3, cuja estequiometria é $C_{20}H_{48}CrI_2P_4$. À grosso modo vamos ignorar os carbonos e hidrogênios, e vamos considerar o que denominaremos de núcleo, que é a parte central da molécula, compreendida pelos átomos de cromo, iodo e fósforo, CrI_2P_4 .

Como podemos observar na figura 12, se considerarmos somente um íon livre de

⁴ mensura a capacidade que um material tem em se magnetizar sob a ação de um campo magnético, ao qual é submetido.

Cr^{+2} , que tem a camada mais externa "d" com 4 elétrons degenerados, equação (24), e por definição essa camada tem 5 orbitais, e todos eles com mesmo nível de energia. Agora, se considerarmos o cromo e os seus vizinhos do core, a interação entre eles gera um campo elétrico cristalino octaédrico, que como foi visto no capítulo 2, vai causar uma mudança na degenerescência dos orbitais e que também foi comentada no início do presente capítulo. Essa configuração caracteriza a fase de HS, entretanto se considerarmos um parâmetro externo aplicado sobre o core, no caso do efeito barocalórico, a pressão, o campo elétrico cristalino ficará mais intenso e conseqüentemente a separação energética entre o duplete e o tripleto mais elevada.

Figura 12 - Caracterização das fases HS e LS

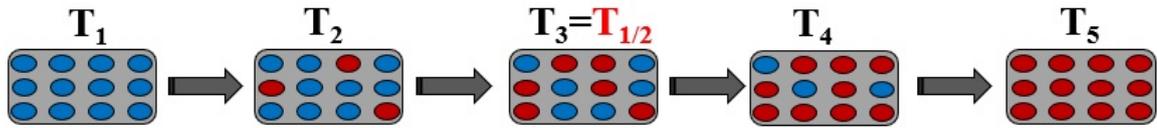


Legenda: Primeira imagem representa um íon livre de Cr^{+2} , segunda imagem representa a configuração da fase HS, terceira imagem representa a configuração de LS com um parâmetro externo aplicado.

Fonte: O autor, 2021.

A temperatura é um parâmetro de influência no sistema com transição spin-crossover, na figura 13 podemos observar um diagrama hipotético de como as moléculas se comportam devido ao aumento da temperatura. Basicamente, devido a esse aumento, as vibrações do "core" ficam mais intensas, e conseqüentemente as distâncias entre os ligantes ficam maiores, enfraquecendo assim a intensidade do campo elétrico cristalino, como foi comentado anteriormente, se o Δ é menor, o quarto elétron tem energia de pareamento suficiente para entrar no duplete, caracterizando assim a fase de HS.

Figura 13 - Diagrama hipotético de influência da temperatura nos estados LS e HS



Legenda: A figura mostra como ocorre a transição entre as fases LS e HS, supondo que T_1 é uma temperatura baixa, T_5 uma temperatura alta, e $T_{1/2}$ a temperatura crítica.

Fonte: O autor, 2021

A pressão também é um parâmetro de influência no sistema. No caminho contrário da temperatura, ao aplicarmos a pressão, diminuimos a distância entre os ligantes, aumentando assim a interação eles e a intensidade do campo elétrico cristalino. Como o Δ é maior, o quarto elétron tem energia de pareamento insuficiente para ocupar o primeiro orbital do duplete, assim o elétron ocupará o primeiro orbital do tripleto na posição "down", já que as posições "up" estão ocupadas pelos demais elétrons, caracterizando então a fase de LS.

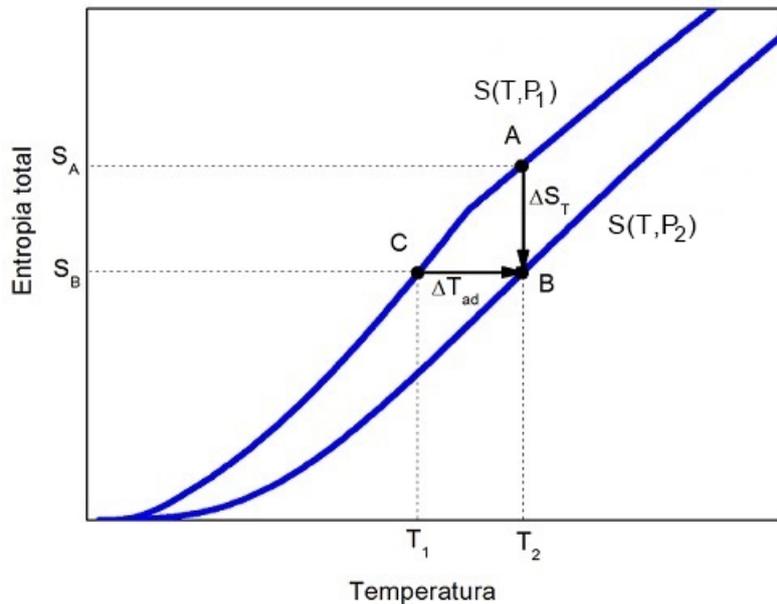
4 A TERMODINÂMICA DO EFEITO BAROCALÓRICO

Neste capítulo, será apresentada uma discussão termodinâmica do efeito barocalórico em materiais com transição de fase spin-crossover apresentando o cálculo dos potenciais termodinâmicos que caracterizam o efeito (variação isotérmica da entropia e variação adiabática da temperatura) através das relações de Maxwell.

A entropia total de um material com transição de fase spin-crossover é composta por contribuições magnéticas S_{mag} , de fonons S_{osc} e de uma parte configuracional S_{conf} , ou seja:

$$S(T, P, H) = S_{conf} + S_{osc} + S_{mag}. \quad (26)$$

Figura 14 - Entropia vs. temperatura



Legenda: Diagrama hipotético de Entropia vs. temperatura, para duas curvas com pressões externas aplicadas diferentes, onde $P_2 > P_1$

Fonte: RIBEIRO, 2013, p.59.

A variação da temperatura num processo adiabático ΔT_{ad} pode ser obtida através de medidas diretas ou indiretas. Para determinar uma expressão para a variação da

entropia total (ΔS_T) à temperatura (T) constante diretamente, basta conhecermos duas curvas de entropia com pressões externas aplicadas diferentes, como, por exemplo na figura 14 e subtrairmos uma pela outra:

$$\Delta S_T(T, \Delta P) = S(T, P_2) - S(T, P_1), \quad (27)$$

e para calcular a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}) que pode ser obtida através de um par de curvas de entropia que estejam sob as pressões P_1 e P_2 , e que a condição adiabática $S(T, P_1) = S(T, P_2)$ seja respeitada é dada por:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta P) = T_2(T) - T_1(T). \quad (28)$$

Para calcular indiretamente precisamos utilizar o potencial termodinâmico de Gibbs (G). Essa energia mede o trabalho útil que pode ser medido mediante transformações isotérmicas e isobáricas. Da termodinâmica sabemos que:

$$G(T, P, H) = U(S, V, M) - TS + PV - MH, \quad (29)$$

onde $U(S, V, M)$ é a energia interna do sistema, S a entropia, V o volume, T a temperatura e P a pressão aplicada. Através da primeira e segunda leis da termodinâmica e somente considerando contribuições magnéticas e mecânicas no trabalho realizado sobre o sistema, e tomando a diferencial exata de U , temos:

$$dU(S, V, M) = \delta Q + \delta W_{mec} + \delta W_{mag}, \quad (30)$$

$$dU(S, V, M) = TdS - PdV - HdM. \quad (31)$$

A derivada total da energia de Gibbs (G) é:

$$dG(T, P, H) = dU(S, V, M) - d(TS) + d(PV), \quad (32)$$

$$dG(T, P, H) = -SdT + VdP - MdH. \quad (33)$$

Diferenciando em relação às suas três variáveis:

$$dG(T, P, H) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} dH. \quad (34)$$

Comparando as equações (33) e (34), temos:

$$S(T, P, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H}, \quad (35)$$

$$V(T, P, H) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H}, \quad (36)$$

$$M(T, P, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P}. \quad (37)$$

A grandeza G é uma diferencial exata, então, podemos derivar a equação (35) em relação a P e a equação (36) em relação a T , e assim temos:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right), \quad (38)$$

onde V é dado por:

$$V(T) = \gamma_{HS} V_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) V_{LS}, \quad (39)$$

onde γ_{HS} é a fração molar de moléculas no HS, e (39) pode ser reescrito como:

$$V(T) = \gamma_{HS}(V_{HS} - V_{LS}) + V_{LS},$$

$$V(T) = \gamma_{HS} \delta V_{LH} + V_{LS}. \quad (40)$$

Derivando em relação a T :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T} \right) \delta V_{LH}, \quad (41)$$

e substituindo em (38):

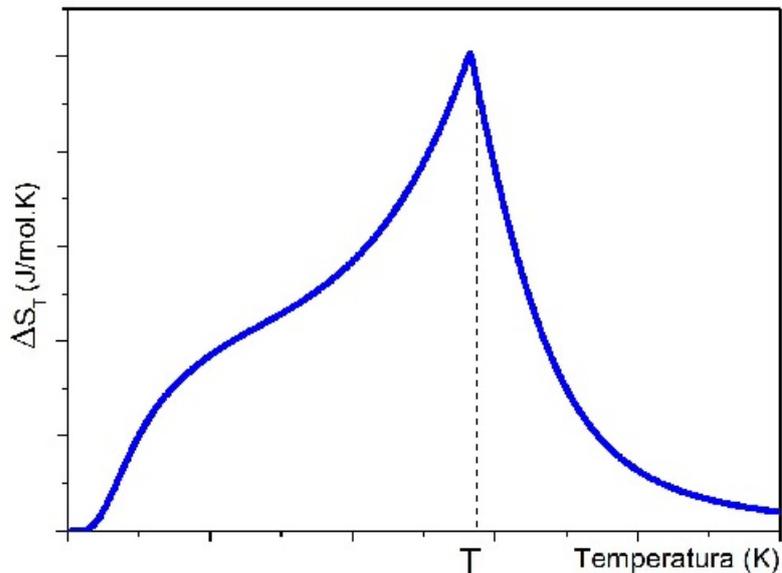
$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -\delta V_{LH} \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T}\right). \quad (42)$$

A equação (42), é uma das *relações de Maxwell* para compostos com transição spin-crossover, integrando ambos os lados em (42), temos⁵:

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dT = \int_{P_1}^{P_2} -\delta V_{LH} \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T}\right) dP, \quad (43)$$

$$\Delta S_T(T) = \int_{P_1}^{P_2} -\delta V_{LH} \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T}\right) dP. \quad (44)$$

Figura 15 - Variação de Entropia *vs.* Temperatura



Legenda: Curva hipotética da Variação da Entropia *vs.* Temperatura, para uma dada variação de Pressão.

Fonte: RIBEIRO, 2013, p.64

Voltando a equação (44) e considerando a definição de limite no lugar da derivada,

⁵ A equação (43) só é válida para compostos com transição de segunda ordem, pois a derivada de (γ_{HS}) não é definida quando a transição é de primeira ordem.

temos:

$$\Delta S_T(T, \Delta P) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \int_{P_1}^{P_2} -\delta V_{LH} \left(\frac{\gamma_{HS}(T + \Delta T, \Delta P) - \gamma_{HS}(T, \Delta P)}{\Delta T} \right) dP,$$

$$\Delta S_T(T, \Delta P) \cong \frac{-\delta V_{LH}}{\Delta T} \left[\int_{P_1}^{P_2} \gamma_{HS}(T + \Delta T, \Delta P) dP - \int_{P_1}^{P_2} \gamma_{HS}(T, \Delta P) dP \right]. \quad (45)$$

Conhecendo o comportamento de γ_{HS} em função da pressão para dois valores distintos da temperatura (T e $T + \Delta T$), podemos calcular a variação da entropia em um processo isotérmico. Outra maneira de obter as variações da entropia e da temperatura adiabática é através de medidas de calor específico, que mede a razão entre o calor injetado num sistema fechado e a variação da temperatura. A derivada total da entropia pode ser escrita em termos do calor específico:

$$dS(T, \Delta P) = \frac{C_p(T, \Delta P)}{T} dT. \quad (46)$$

Integrando os dois lados da equação (46), temos:

$$S(T, \Delta P) = \int_0^T \frac{C_p(T, \Delta P)}{T} dT. \quad (47)$$

Para calcular a variação adiabática da temperatura de forma indireta, partimos da expressão da entropia total $S = S(T, \Delta P)$, que é uma função da temperatura e da variação da pressão, e tomando sua derivada total:

$$dS(T, \Delta P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \quad (48)$$

Como é um processo adiabático, a entropia é constante:

$$dS = \frac{dQ}{dT} \Rightarrow 0. \quad (49)$$

Substituindo (49) na equação (48):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT_{ad} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \quad (50)$$

O segundo termo na equação (50) pode ser substituído pela relação de Maxwell (42), então a expressão para a variação da temperatura adiabática pode ser escrita como:

$$dT_{ad} = \frac{T\delta V_{LH}}{C_p(T, \Delta P)} \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T} \right)_P dP. \quad (51)$$

Integrando os dois lados da equação (51), temos:

$$\Delta T_{ad} = \delta V_{LH} \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_p(T, \Delta P)} \left(\frac{\partial \gamma_{HS}}{\partial T} \right)_P dP. \quad (52)$$

Novamente considerando a definição de limite no lugar da derivada na equação anterior, temos:

$$\Delta T_{ad} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \delta V_{LH} \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_p(T, \Delta P)} \left(\frac{\gamma_{HS}(T + \Delta T, \Delta P) - \gamma_{HS}(T, \Delta P)}{\Delta T} \right) dP,$$

$$\Delta T_{ad} \cong \frac{\delta V_{LH}}{\Delta T} \left[\int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_p} \gamma_{HS}(T + \Delta T, \Delta P) dP - \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_p} \gamma_{HS}(T, \Delta P) dP \right]. \quad (53)$$

5 MODELO MICROSCÓPICO

Neste capítulo, será apresentado o hamiltoniano do modelo em detalhes, assim como a obtenção das funções de partição magnética e de fônons. Também vamos obter a energia livre de Helmholtz, e as entropias da rede cristalina, magnética e configuracional

5.1 Hamiltoniano do modelo

Nesse modelo utilizamos um hamiltoniano que leva em consideração a energia do campo elétrico cristalino, uma interação de troca entre primeiros vizinhos (aproximação de campo médio) e também contribuições magnéticas, vibracionais e configuracionais.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \left(\Delta + \frac{P\delta V_{LH}}{2} \right) \sum_i \sigma_i - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2} k V_{LS} w^2 + \sum_i [\mathcal{H}_{LS}^{osc} - g'_{LS} \mu_B S_{LS} B] \frac{(1 - \sigma_i)}{2} \\ & + \sum_i [\mathcal{H}_{HS}^{osc} - g'_{HS} \mu_B S_{HS} B] \frac{(1 + \sigma_i)}{2}, \end{aligned} \quad (54)$$

onde Δ é a energia de separação do campo elétrico cristalino, estando o material submetido a uma pressão P , sendo $\delta V_{LH} = V_{LS} - V_{HS}$ a mudança de volume da molécula ao longo da transição $LS \rightarrow HS$. σ é o operador de spin fictício. O segundo termo de (54) da a interação elástica intermolecular apresenta um somatório sobre todas as moléculas da rede cristalina, que é da ordem do número de Avogadro (10^{23} moléculas), devido a este fato, recorreremos à uma aproximação de campo médio, onde consideraremos que as moléculas interagem apenas com seus primeiros Z vizinhos. J_{ij} é o parâmetro elástico de acoplamento entre as moléculas i e j , e reescreveremos esse segundo termo da seguinte forma:

Primeiramente, vamos considerar uma flutuação do operador fictício de spin σ :

$$\Delta\sigma = \sigma - \langle \sigma \rangle, \quad (55)$$

onde $\langle \sigma \rangle$ é o valor médio termodinâmico do operador σ . E substituindo (55) no segundo termo de (54), temos:

$$- \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} [\Delta\sigma_i + \langle\sigma_i\rangle] [\Delta\sigma_j + \langle\sigma_j\rangle]. \quad (56)$$

Assumindo que o valor médio será idêntico para todas as moléculas $\langle\sigma_i\rangle = \langle\sigma_j\rangle$, obtemos:

$$- \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} [\Delta\sigma_i\Delta\sigma_j + 2\sigma_i\langle\sigma_j\rangle - \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle]. \quad (57)$$

Podemos desprezar o primeiro termo na equação (57), considerando que as flutuações são muito pequenas, e fazendo a soma somente em j para os Z primeiros vizinhos, em que os parâmetros elásticos serão iguais $J_{ij} = J$, temos:

$$-2JZ \sum_i \langle\sigma_i\rangle + JZ \sum_i \langle\sigma_i\rangle^2. \quad (58)$$

O terceiro termo de (54) leva em consideração a energia potencial elástica sendo k a compressibilidade, w a deformação volumétrica e V_{LS} o volume da molécula no LS. Os dois últimos termos representam as contribuições magnéticas e de fônons, onde g' é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, $S_{LS,HS}$ os spins de cada fase, e B o campo magnético.

Reescrevendo os termos de (54):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & (h - 2ZJ)\sigma + \frac{1}{2}kV_{LS}w^2 + ZJ\langle\sigma\rangle^2 + \mathcal{H}_{LS}^{osc} \frac{(1-\sigma)}{2} + \mathcal{H}_{HS}^{osc} \frac{(1+\sigma)}{2} + \dots \\ & \dots - g'_{HS}\mu_B S_{HS}B \frac{(1+\sigma)}{2} - g'_{LS}\mu_B S_{LS}B \frac{(1-\sigma)}{2}, \end{aligned} \quad (59)$$

onde $h_{ef} = h - 2ZJ$ e $f = \frac{1}{2}kV_{LS}w^2 + ZJ\langle\sigma\rangle^2$ o hamiltoniano (54) pode ser reescrito:

$$\mathcal{H} = h_{ef}\sigma + f + \mathcal{H}_{LS}^{osc} \frac{(1-\sigma)}{2} + \mathcal{H}_{HS}^{osc} \frac{(1+\sigma)}{2} - g'_{HS}\mu_B S_{HS}B \frac{(1+\sigma)}{2} - g'_{LS}\mu_B S_{LS}B \frac{(1-\sigma)}{2}, \quad (60)$$

onde \mathcal{H}_{LS}^{osc} e \mathcal{H}_{HS}^{osc} correspondem a:

$$\mathcal{H}_{LS,HS}^{osc} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{m_i w_i Q_i^2}{2} \right)_{LS,HS}, \quad (61)$$

e \mathcal{H}_{LS}^{mag} e \mathcal{H}_{HS}^{mag} correspondem a:

$$\mathcal{H}_{LS,HS}^{mag} = -g'_k \mu_B S_k B, \quad (62)$$

tal que N é o número de átomos na molécula na equação (61) e $k = LS, HS$ na equação (62). Definindo os autoestados do hamiltoniano como $\Psi_k = |\sigma_k, n_k, m_k\rangle$, σ é um número quântico associado ao spin (*high* ou *low*), n associado ao estado de vibração da rede, m associado a projeção do spin no eixo axial. Aplicando os operadores (61) e (62) e o operador fictício de spin σ nos estados Ψ_k , temos

$$\sigma_k |\sigma_k, n_k, m_k\rangle = \pm |\sigma_k, n_k, m_k\rangle, \quad (63)$$

$$\mathcal{H}_k^{osc} |\sigma_k, n_k, m_k\rangle = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n_k^i + \frac{1}{2} \right) \hbar w^i |\sigma_k, n_k, m_k\rangle, \quad (64)$$

e

$$\mathcal{H}_k^{mag} |\sigma_k, n_k, m_k\rangle = -g'_k \mu_B m_k B |\sigma_k, n_k, m_k\rangle. \quad (65)$$

O autovalor do operador hamiltoniano total para $\sigma = 1$, no caso onde $k = HS$, é:

$$\mathcal{H}_{HS} = h_{ef} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n_{HS}^i + \frac{1}{2} \right) \hbar w_{HS}^i + f - g'_{HS} \mu_B m_{HS} B, \quad (66)$$

e para $\sigma = -1$, no caso onde $k = LS$, temos:

$$\mathcal{H}_{LS} = -h_{ef} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n_{LS}^i + \frac{1}{2} \right) \hbar w_{LS}^i + f - g'_{LS} \mu_B m_{LS} B. \quad (67)$$

5.2 Função de Partição

A função de partição é definida pela seguinte expressão:

$$\mathcal{Z} = \sum_j e^{-\beta \mathcal{H}_j}, \quad (68)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_b T}$ e a soma em j é sobre todos os estados de energia dados pelas equações (66) e (67), substituídas em (68)

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta f} \left(e^{-\beta h_{ef}} \mathcal{Z}_{HS}^{osc} \mathcal{Z}_{HS}^{mag} + e^{\beta h_{ef}} \mathcal{Z}_{LS}^{osc} \mathcal{Z}_{LS}^{mag} \right), \quad (69)$$

onde, \mathcal{Z}_k^{osc} e \mathcal{Z}_k^{mag} são, respectivamente, as funções de partição da rede cristalina e magnética, onde $k = HS, LS$, e que são dadas pelas seguintes expressões:

$$\mathcal{Z}_k^{osc} = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N-6} (n_k^i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_k^i}, \quad (70)$$

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \sum_{m_k} e^{\beta g'_k \mu_B m'_k B}. \quad (71)$$

Podemos reescrever a equação (71) da seguinte forma:

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \sum_{m=-S}^S e^{\beta g'_k \mu_B m'_k B} = \sum_{m=-S}^S e^{am} = (e^a)^{-S} + (e^a)^{-S+1} + \dots + (e^a)^S, \quad (72)$$

onde $a = \beta g'_k \mu_B B$, e multiplicando ambos os lados na equação (72) por e^a , temos:

$$e^a \mathcal{Z}_k^{mag} = (e^a)^{-S+1} + (e^a)^{-S+2} + \dots + (e^a)^{S+1}. \quad (73)$$

Subtraindo a equação (73) da (72), temos:

$$(e^a - 1) \mathcal{Z}_k^{mag} = (e^a)^{S+1} - (e^a)^{-S}. \quad (74)$$

Manipulando a equação (74),

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \frac{(e^a)^{S+1} - (e^a)^{-S}}{(e^a - 1)}. \quad (75)$$

Multiplicando e dividindo a equação (75) por $e^{-a/2}$, obtemos:

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \frac{e^{a(\frac{2S+1}{2})} - e^{-a(\frac{2S+1}{2})}}{e^{\frac{a}{2}} - e^{-\frac{a}{2}}}. \quad (76)$$

Lembrando que $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, então a função de partição magnética da equação (76) pode ser reescrita como:

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \frac{\sinh \left[a \left(\frac{2S+1}{2} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{a}{2} \right)}, \quad (77)$$

onde definindo $y = aS = \beta g'_k \mu_B B S$, temos:

$$\mathcal{Z}_k^{mag} = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2S+1}{2S} \right) y_k \right]}{\sinh \left(\frac{y_k}{2S} \right)}. \quad (78)$$

No limite de B tendendo a zero, a função de partição magnética é escrita como:

$$\lim_{B \rightarrow 0} \mathcal{Z}_k^{mag} = \frac{[1 + y \left(\frac{2S+1}{2S} \right)] - [1 - y \left(\frac{2S+1}{2S} \right)]}{\left(1 + \frac{y}{2S}\right) - \left(1 - \frac{y}{2S}\right)} = 2S + 1. \quad (79)$$

Podemos observar então que sem a presença de um campo magnético, as funções de partição magnéticas \mathcal{Z}_k^{mag} correspondem à degenerescência eletrônica.

Na equação (70) temos a contribuição da oscilação da rede cristalina para a função de partição. E considerando que todos os $3N - 6$ modos de vibração oscilam com a mesma frequência w_i , podemos reescrever a equação (70) dessa forma:

$$\mathcal{Z}_k^{osc} = \left(\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k^i \hbar w_k^i} \right)^{3N-6} \left(e^{-\frac{\beta \hbar w}{2}} \right)^{3N-6}. \quad (80)$$

Utilizando a expansão de Taylor de uma série geométrica $\sum_{n=m}^{\infty} x^n = x^m (1-x)^{-1}$, para $|x| < 1$, podemos reescrever a equação (80) como:

$$\mathcal{Z}_k^{osc} = \left(\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \right)^{3N-6}. \quad (81)$$

Substituindo as funções de partição magnética (78) e de oscilação (81) na equação (69), temos a função de partição total:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = e^{-\beta f} & \left\{ e^{-\beta h_{ef}} \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_{HS}}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{HS}}} \right]^{3N-6} \left[\frac{\sinh \left[\left(\frac{2S+1}{2S} y_{HS} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{y_{HS}}{2S} \right)} \right] \right\} + \dots \\ \dots + e^{-\beta f} & \left\{ e^{\beta h_{ef}} \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_{LS}}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{LS}}} \right]^{3N-6} \left[\frac{\sinh \left[\left(\frac{2S+1}{2S} y_{LS} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{y_{LS}}{2S} \right)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (82)$$

Definindo a degenerescência dos estados HS e LS como $g_k = \mathcal{Z}_k^{osc} \times \mathcal{Z}_k^{mag}$, temos:

$$g_{HS} = \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_{HS}}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{HS}}} \right]^{3N-6} \times \left[\frac{\sinh \left[\left(\frac{2S+1}{2S} y_{HS} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{y_{HS}}{2S} \right)} \right], \quad (83)$$

e

$$g_{LS} = \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_{LS}}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{LS}}} \right]^{3N-6} \times \left[\frac{\sinh \left[\left(\frac{2S+1}{2S} y_{LS} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{y_{LS}}{2S} \right)} \right]. \quad (84)$$

Então podemos reescrever a equação (82) como:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta f} (g_{HS} e^{-\beta h_{ef}} + g_{LS} e^{\beta h_{ef}}), \quad (85)$$

sendo $g = \frac{g_{HS}}{g_{LS}}$. Reescrevendo a equação (85) após uma simples álgebra, temos:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta f} \left[e^{\beta(-h_{ef} + \frac{k_B T}{2} \ln g)} + e^{-\beta(-h_{ef} + \frac{k_B T}{2} \ln g)} \right] \sqrt{g_{HS} g_{LS}}, \quad (86)$$

onde $x = -h_{ef} + \frac{k_B T}{2} \ln g$. Então a equação (86) fica:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta f} [e^x + e^{-x}] \sqrt{g_{HS} g_{LS}}. \quad (87)$$

Lembrando que $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$, então:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta f} (2 \cosh x) \sqrt{g_{HS} g_{LS}}. \quad (88)$$

5.3 Energia Livre de Helmholtz

Para obtermos alguns parâmetros de interesse do sistema, como, por exemplo, a magnetização (M), a deformação volumétrica (w) e o operador fictício de spin ($\langle \sigma \rangle$) necessitamos da energia livre de helmholtz, que pode ser obtida da função de partição (eq. 88) através da expressão:

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (89)$$

Substituindo a expressão da função de partição, equação (88), temos:

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln [e^{-\beta f} (2 \cosh x) \sqrt{g_{HS} g_{LS}}]. \quad (90)$$

Manipulando algebricamente a equação (90), temos:

$$\mathcal{F} = f - k_B T \ln (2 \cosh x) - \frac{k_B T}{2} \ln(g_{HS} g_{LS}). \quad (91)$$

Tendo a energia livre de helmholtz, precisamos minimizá-la em relação ao parâmetro desejado. Para $\langle \sigma \rangle$, temos:

$$\langle \sigma \rangle \rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle \sigma \rangle} \right)_{w, M} = 0, \quad (92)$$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh x. \quad (93)$$

Para w , temos:

$$w \rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial w} \right)_{\langle \sigma \rangle, M} = 0. \quad (94)$$

Considerando que a deformação volumétrica w se acopla ao parâmetro elástico J da seguinte maneira, utilizando o modelo de Bean-Rodbell (BEAN; RODBELL, 1962):

$$J = J_0 + wJ_1, \quad (95)$$

onde J_0 e J_1 são constantes a serem ajustadas, e

$$\frac{\partial J}{\partial w} = J_1. \quad (96)$$

Então, fazendo a operação da equação (94), temos para a deformação volumétrica:

$$w = \frac{ZJ_1\langle\sigma\rangle^2}{kV_{LS}}. \quad (97)$$

Para M, temos:

$$M = \left(-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial B} \right)_{\langle\sigma\rangle, w}. \quad (98)$$

Realizando a operação da equação (98), obtemos:

$$M = S_{HS}\mu_B g'_{HS} B_J(y_{HS})\gamma_{HS} + S_{LS}\mu_B g'_{LS} B_J(y_{LS})(1 - \gamma_{HS}), \quad (99)$$

onde γ_{HS} é a fração molar de moléculas no HS, e $B_J(y_k)$ é a função de Brillouin, definida por:

$$B_J(y_k) = \left[\left(\frac{2S_k + 1}{2S_k} \right) \coth \left[\left(\frac{2S_k + 1}{2S_k} \right) y_k \right] - \frac{1}{2S_k} \coth \left(\frac{y_k}{2S_k} \right) \right] \quad (100)$$

5.4 Entropia

A entropia do sistema pode ser calculada através da energia livre de helmholtz, equação (91), basta derivarmos em relação à temperatura:

$$S = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left[f - k_B T \ln(2 \cosh x) - \frac{k_B T}{2} \ln(g_{HS} g_{LS}) \right]. \quad (101)$$

Realizando operações algébricas, obtemos a seguinte expressão para entropia:

$$S = S_0 + \gamma_{HS} (S_{HS}^{osc} + S_{HS}^{mag}) + (1 - \gamma_{HS}) (S_{LS}^{osc} + S_{LS}^{mag}), \quad (102)$$

onde S_0 é a entropia configuracional S_{conf} , S_k^{osc} é a entropia da rede cristalina e S_k^{mag} é a entropia magnética. Que são expressas respectivamente, por:

$$S_{conf} = k_B \ln(2 \cosh x) - k_B x \langle \sigma \rangle, \quad (103)$$

$$S_k^{osc} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln \mathcal{Z}_k^{osc}), \quad (104)$$

$$S_k^{mag} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln \mathcal{Z}_k^{mag}). \quad (105)$$

Manipulando algebricamente, podemos reescrever as equações (103) (104) (105), como:

$$S_{conf} = -k_B [\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})], \quad (106)$$

$$S_k^{osc} = -k_B (3N - 6) \left\{ \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_k}{2} \right) \right] - \frac{\beta \hbar \omega_k}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega_k}{2} \right) \right\}, \quad (107)$$

$$S_k^{mag} = k_B [\ln \mathcal{Z}_k^{mag} - y_k B_J(y_k)]. \quad (108)$$

A entropia configuracional dada pela equação (106), onde k_B é a constante de Boltzmann. A contribuição dessa expressão se refere a como as moléculas no *core* (CrI_2P_4) estão arranjadas na rede para um estado macroscópico caracterizado pelo parâmetro de ordem γ_{HS} . Dessa forma, o valor mínimo $S_{conf} = 0$ ocorre para duas possíveis configurações $\gamma_{HS} = 0$ (todas as moléculas estão no estado LS) e $\gamma_{HS} = 1$ (todas as moléculas estão no HS). O valor máximo de S_{conf} , ocorre para $\gamma_{HS} = 1/2$, neste estado macroscópico temos o número máximo possível de arranjos para os microestados. Para $\gamma_{HS} = 1/2$, temos que $\Delta S_{conf}^{max} = N_A k_B \ln(2) \approx 5.76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (N_A é o número de avogadro, 6.02×10^{23})

A entropia de oscilação da rede cristalina é dada por:

$$S_{osc} = [(1 - \gamma_{HS}) \times S_{LS}^{osc} + \gamma_{HS} \times S_{HS}^{osc}], \quad (109)$$

onde S_{LS}^{osc} e S_{HS}^{osc} são dadas pela equação (107) e correspondem às vibrações molecular do *core* para os estados LS e HS respectivamente. No *core* do metal-ligante (CrI_2P_4), temos 15 graus de liberdade, então precisamos de 15 valores para as frequências de oscilação. No nosso modelo vamos levar em consideração a teoria de Einstein, onde considera que todas as moléculas vibrem com a mesma frequência. O parâmetro w_k na equação (107) corresponde a w_{LS} e w_{HS} que são respectivamente as frequências médias de oscilação dos estados LS e HS. Esses valores foram obtidos por Sorai et al (SORAI et al., 1993) por meio de uma espectroscopia infravermelho em ambas as fases LS e HS, figura 16. E os valores das frequências estão na tabela 5

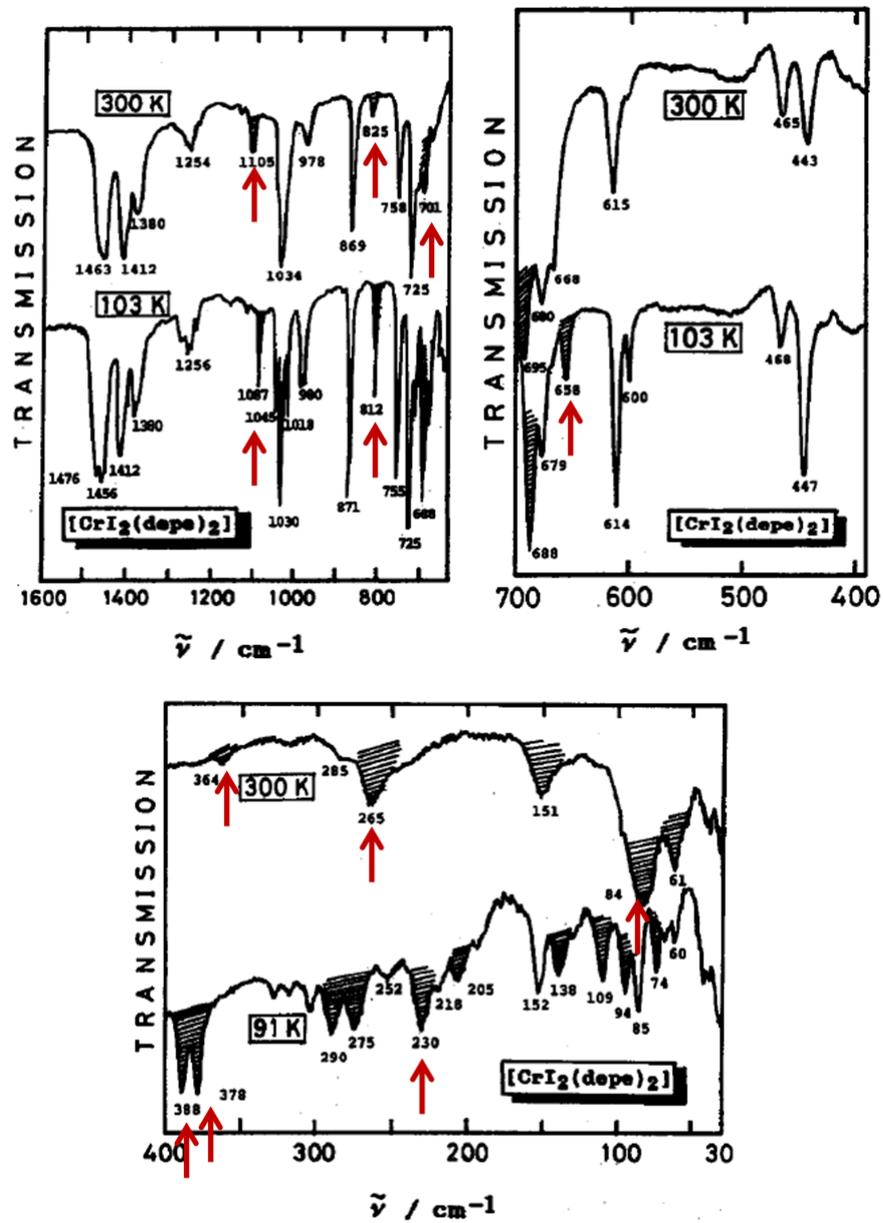
Tabela 5 - Frequências de oscilação do $CrI_2(depe)_2$

	$w_{LS}(cm^{-1})$	$w_{HS}(cm^{-1})$
1	230	84
2	230	84
3	230	84
4	378	265
5	378	265
6	378	265
7	388	364
8	388	364
9	388	364
10	658	701
11	658	701
12	812	825
13	1087	1105
14	1087	1105
15	1087	1105

Fonte: SORAI, 1993, p. 424.

O valor médio das 15 frequências \bar{w}_{LS} e \bar{w}_{HS} serão respectivamente, 558.5 cm^{-1} e 364.7 cm^{-1} . O valor máximo da contribuição da entropia da rede na transição LS→HS é $\Delta S_{osc}^{max} = [S_{HS}^{osc} - S_{LS}^{osc}]$, que aumenta à medida que $(w_{LS} - w_{HS})$ cresce. É importante notar que diferentemente das outras contribuições da variação máxima das entropias configuracional e magnética, a da rede cristalina continua dependente da temperatura. No entanto, considerando uma aproximação de baixas frequências ($\hbar w \ll k_B T$) e a suposição

Figura 16 - Espectroscopia infra-vermelho do $CrI_2(depe)_2$



Legenda: Espectro infra-vermelho do $CrI_2(depe)_2$ à 103 K e 300 K, no intervalo $1600 - 30 cm^{-1}$

Fonte: SORAI, 1993, p. 425.

de Einstein $\left(S_{osc} \approx k_B \left[1 - \ln\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]\right)$ nos leva a $\Delta S_{osc}^{max} = k_B \ln\left(\frac{\omega_{LS}}{\omega_{HS}}\right)$. Portanto, para um *core* octaédrico com 15 modos vibracionais moleculares e considerando que a razão entre as frequências médias é $\frac{\bar{\omega}_{LS}}{\bar{\omega}_{HS}} \approx 1.5$, logo $\Delta S_{osc}^{max} = k_B \ln(1.5) \approx 50.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

A entropia total magnética é dada por:

$$S_{mag} = k_B [(1 - \gamma_{HS}) \times \ln(2S_{LS} + 1) + \gamma_{HS} \times \ln(2S_{HS} + 1)]. \quad (110)$$

A equação (110) nos dá contribuição da entropia magnética para um sistema paramagnético que consiste em duas moléculas magnéticas distintas, com frações moleculares γ_{HS} e $(1 - \gamma_{HS})$ com spin total S_{HS} e S_{LS} respectivamente, sem a presença de um campo magnético externo. Desta forma, a máxima variação na entropia magnética que ocorre durante a transição LS \rightarrow HS e é dada por $\Delta S_{mag}^{max} = k_B \ln[(2S_{HS} + 1)/(2S_{LS} + 1)]$. Para um mol do nosso sistema spin-crossover, temos $S_{mag}^{max} \approx 4.25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

A partir da relação (102) podemos obter ΔS_T e ΔT_{ad} , que são parâmetros fundamentais na obtenção de resultados do efeito barocalórico, esses resultados serão demonstrados no próximo capítulo. Para o cálculo da variação adiabática da temperatura precisamos conhecer o calor específico à pressão constante, que necessita conhecermos a entropia total do sistema, tal que, $c_P = T \frac{\partial S}{\partial T}$. Além das entropias citadas acima neste capítulo, que são oriundas apenas do *core*, temos que adicionar uma contribuição adicional do restante da molécula, para isso utilizamos a entropia de Debye que leva em consideração N osciladores acoplados que oscilam com frequências diferentes, o que retrata a real condição do sistema físico. A entropia de Debye é dada por:

$$S_{Debye}(T) = -3R \ln(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}) + 12R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (111)$$

onde θ_D é temperatura de Debye. Como a entropia de Debye só depende da temperatura, então não tem influência sobre uma variação isotérmica da entropia.

6 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o composto $CrI_2(depe)_2$. Serão analisados os comportamentos da fração molar de moléculas no HS (γ_{HS}) em função da temperatura e pressão, assim como o comportamento das contribuições das entropias configuracional, da rede cristalina e magnética e também as variações isotérmica da entropia e adiabática da temperatura.

Conforme citado no capítulo 3, conhecendo a susceptibilidade magnética total dada pela expressão (25), e também as das fases de HS e LS, podemos conhecer o comportamento do parâmetro γ_{HS} em função da temperatura. Como podemos observar na figura 17, plotamos a curva para 6 valores diferentes de pressões aplicadas: $P = 0,001; 2,7; 3,7; 4,4; 5,4$ e $8,0$ *kbar*. Nela constam, dados experimentais, curvas com símbolos, publicados por Ksenfontov (KSENOFONTOV et al., 2004). As curvas contínuas são oriundas de nosso modelo, onde utilizamos a equação de estado a seguir⁶:

$$T = \frac{(A - 2\gamma_{HS}\Gamma)}{k_B \ln \left[\frac{(1-\gamma_{HS})}{\gamma_{HS}} \right] + \Delta S_{HL}}, \quad (112)$$

que descreve a dependência da temperatura de γ_{HS} . Os parâmetros A e Γ foram ajustados para cada valor de pressão, tabela 6 a seguir:

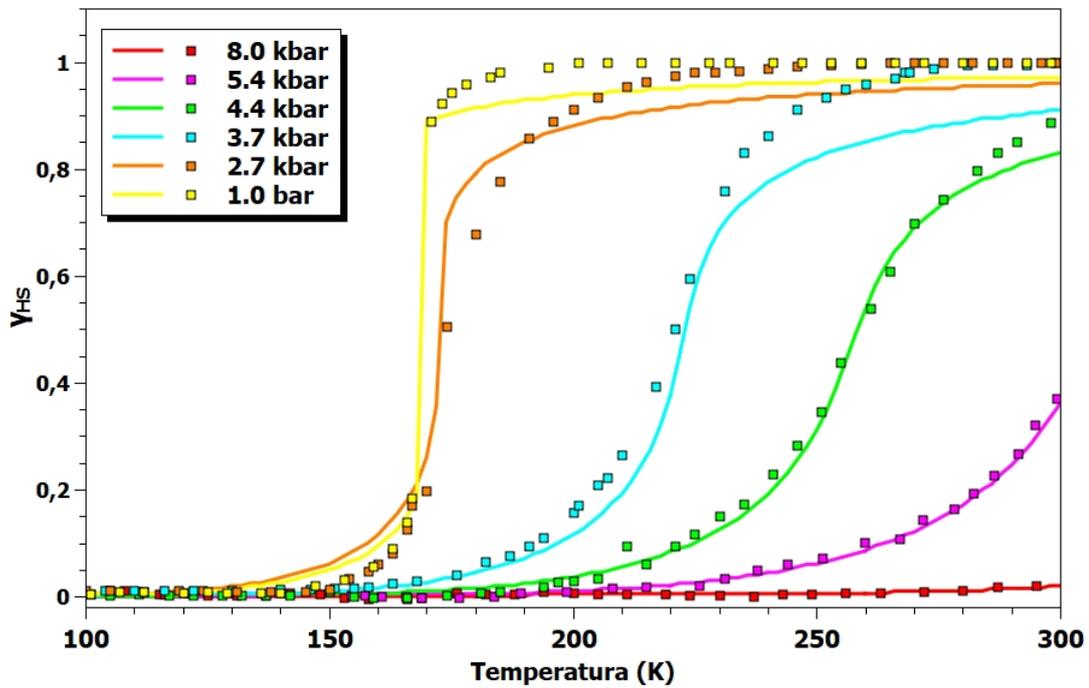
Tabela 6 - Parâmetros da equação de estado.

Pressão (<i>kbar</i>)	A ($kJ.mol^{-1}$)	Γ ($kJ.mol^{-1}$)	$T_{1/2}$ (<i>K</i>)
0.001	10	3.5	168.5
2.7	9.7	2.9	175.6
3.7	12.1	3.3	221.6
4.4	13.7	3.5	261.7
5.4	14.8	3.6	286.5
8.0	20.7	2.6	-

Legenda: Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de γ_{HS} vs. T para diferentes pressões aplicadas no composto $CrI_2(depe)_2$. A última coluna corresponde à temperatura de transição LS→HS

Fonte: O autor, 2021.

⁶ Para mais detalhes da equação (112), consultar a referência (JEFTIĆ; HAUSER, 1997)

Figura 17 - γ_{HS} vs. temperatura

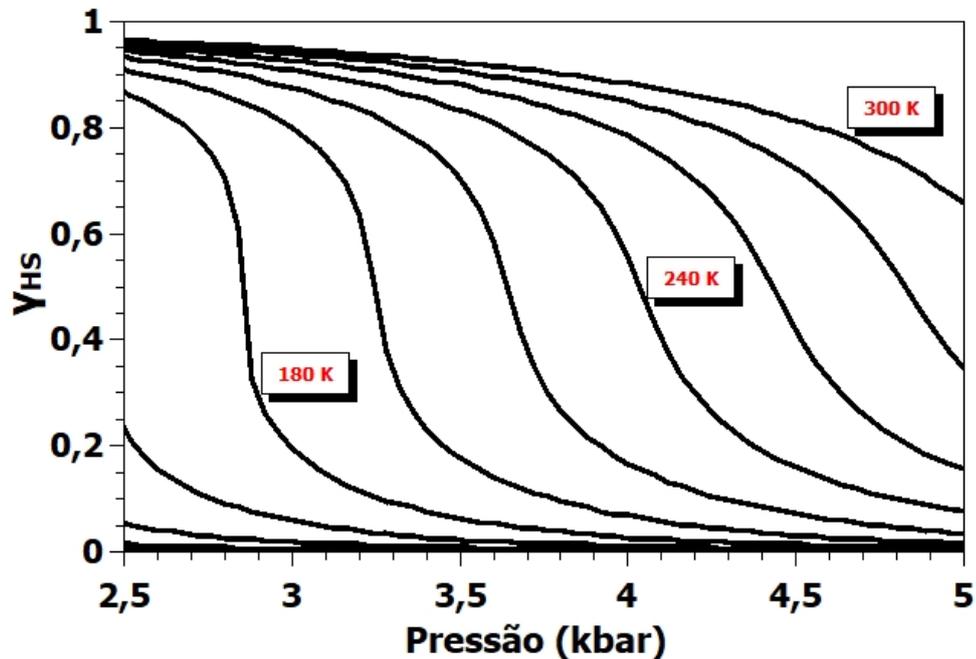
Legenda: Fração molar de moléculas no HS em função da temperatura para pressões indicadas na legenda que variam entre 1,0 bar e 8,0 kbar. As curvas sólidas são oriundas do cálculo utilizando a equação de estado (112), enquanto que os símbolos são dados experimentais retirados da literatura (KSENOFONTOV et al., 2004)

Fonte: O autor, 2021.

Conforme citado anteriormente, a transição da fase LS para a fase HS ocorre quando o valor de $\gamma_{HS} = 0,5$, então para a pressão de 0,001 kbar a transição ocorre aproximadamente na temperatura de 168 K. Também pode ser observada uma transição abrupta, semelhante ao que temos para transições de primeira ordem para pressões mais baixas. Ao aumentarmos a pressão aplicada sobre o sistema percebemos que a transição de fase ocorre de forma mais gradual, o que se assemelha a uma transição de fase de segunda ordem. Não há uma justificativa clara e precisa que explique o porque desta mudança no comportamento da transição, porém alguns fatores podem ser levados em consideração, como, por exemplo, o grau de cooperatividade do sistema, ou o próprio arranjo das moléculas do sistema já que devido a uma maior influência do campo elétrico cristalino o qual fica mais intenso com o aumento da pressão externa. Outro detalhe que podemos citar é que com o acréscimo no valor da pressão aplicada a transição da fase LS para HS ocorre com uma temperatura mais elevada e se compararmos os dados experimentais com os nossos, as curvas apresentam uma semelhança considerável e coincidência

de alguns pontos.

Figura 18 - γ_{HS} vs. pressão



Legenda: Fração molar de moléculas no HS em função da pressão para temperaturas diferentes, duas curvas consecutivas são separadas por 20K.

Fonte: O autor, 2021.

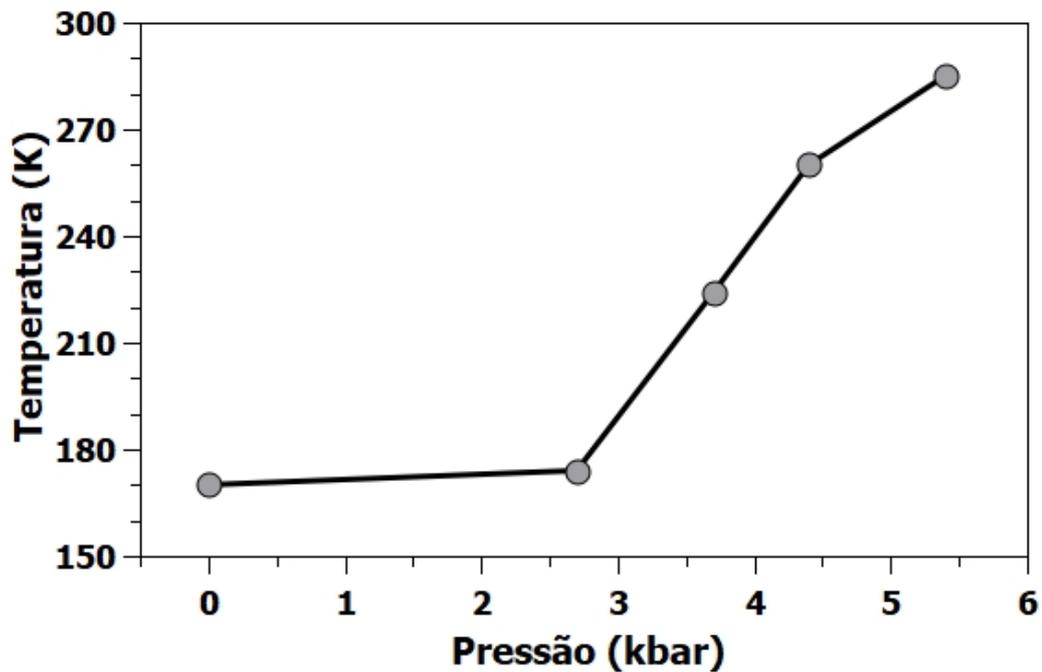
Também é interessante conhecer o comportamento do parâmetro γ_{HS} em função da pressão, figura 18. E para isso foram plotadas curvas isotérmicas, no intervalo de temperatura entre 160 e 300 K, onde cada curva consecutiva tem uma diferença de 20K. Como era esperado a pressão favorece o estado de LS. Se observarmos a curva isotérmica à 180 K, percebemos que à uma pressão de 2,5 kbar a concentração de moléculas no HS é próxima de 90%. Ao aplicarmos uma pressão mais elevada esse valor decresce, e ao atingir uma concentração menor que 50% o sistema transiciona de HS para LS. E também como citamos anteriormente, que a temperatura favorece o estado de HS, ao repararmos as curvas isotérmicas com temperaturas mais elevadas observamos que a pressão necessária para reduzir a concentração de moléculas no HS fica cada vez mais elevada.

A partir da figura 17, obtivemos para cada valor de pressão um valor de temperatura crítica associado, e plotamos um diagrama de fases (figura 19). Através dessa curva conseguimos determinar um parâmetro importante que é a variação do volume na transição (ΔV_{LH}), utilizando a equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V_{LH}}{\Delta S_{LH}}. \quad (113)$$

O valor da variação da entropia na transição (ΔS_{LH}) foi utilizado o encontrado por Sorai (SORAI et al., 1993), que é de $39,45 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Resultando então em um $\Delta V_{LH} = 30\text{\AA}^3$.

Figura 19 - Temperatura ($T_{1/2}$) vs. pressão



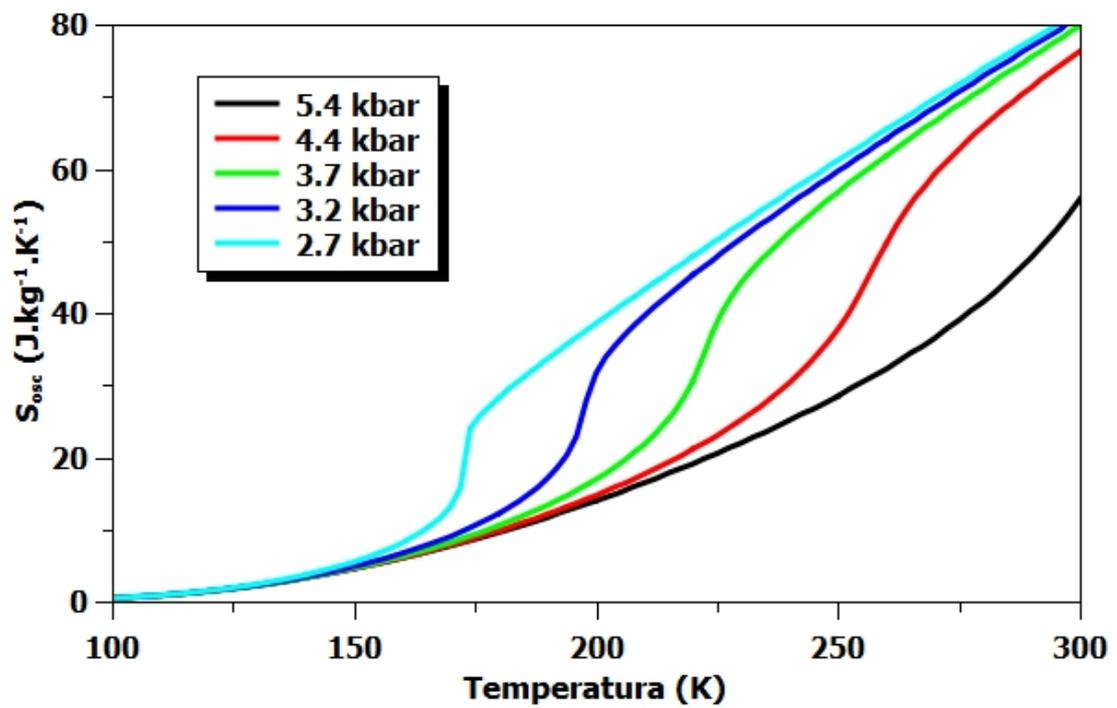
Legenda: Curva da temperatura $T_{1/2}$ em função da pressão.

Fonte: O autor, 2021.

Já conhecido o comportamento do parâmetro γ_{HS} em função da temperatura e da pressão, necessitamos agora conhecer os valores das contribuições das entropias de oscilação da rede cristalina, configuracional e magnética.

A primeira, é dada pela equação (109), e precisamos conhecer as frequências de vibração da rede tanto na fase de LS quanto de HS. Como foi citado anteriormente no capítulo 5, através de uma medição de espectroscopia infra-vermelho expostas na figura 16 e os 15 valores obtidos para as frequências estão na tabela 5, cujos valores médios de cada fase correspondem a $\bar{\omega}_{LS} = 558,5 \text{ cm}^{-1}$ e $\bar{\omega}_{HS} = 364,7 \text{ cm}^{-1}$.

A curva da figura 20 nos mostra o comportamento da entropia de vibração da rede cristalina para diferentes pressões aplicadas, tais valores são $P = 2,7, 3,7, 4,4$ e $5,4 \text{ kbar}$. A transição de fase ocorre no salto que a curva apresenta, por exemplo à pressão de

Figura 20 - S_{osc} vs. temperatura

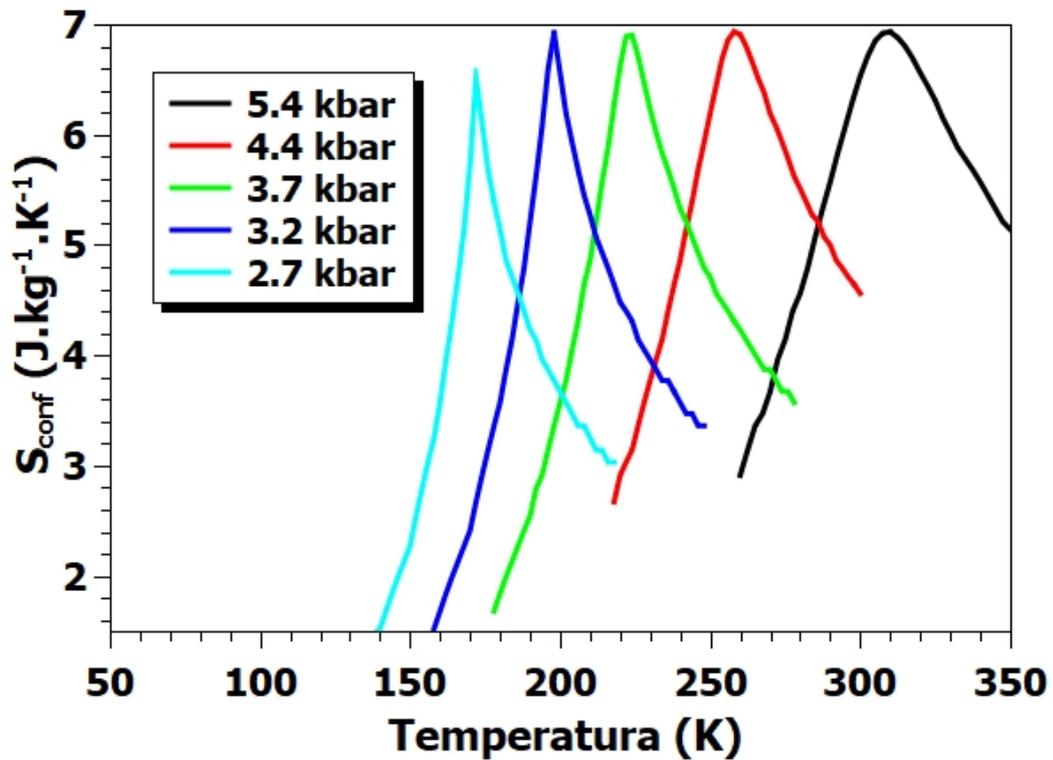
Legenda: Entropia de oscilação da rede cristalina em função da temperatura para diferentes valores de pressões aplicadas variando entre 2,7 – 5,4 kbar.

Fonte: O autor, 2021.

2,7 *kbar* na temperatura aproximadamente de 170 K, e a medida que a pressão externa aplicada aumenta, a transição de fase ocorre à uma temperatura mais elevada e também fica menos abrupta.

A segunda contribuição da entropia é a configuracional, dada pela expressão (106), onde precisamos apenas conhecer a fração molar de moléculas no HS (γ_{HS}). A transição LS→HS ocorre no pico das curvas da figura 21, onde temos o maior número de microestados possíveis para as moléculas e nesse caso o valor de $\gamma_{HS} = 0,5$. Foram calculadas 5 curvas para 5 valores diferentes de pressão aplicada, tais valores são: $P = 2,7, 3,7, 4,4$ e $5,4$ *kbar*. Conforme a pressão aplicada é mais intensa, podemos reparar que o pico das curvas ficam mais suaves e mais largos e também ocorrem em temperaturas mais elevadas.

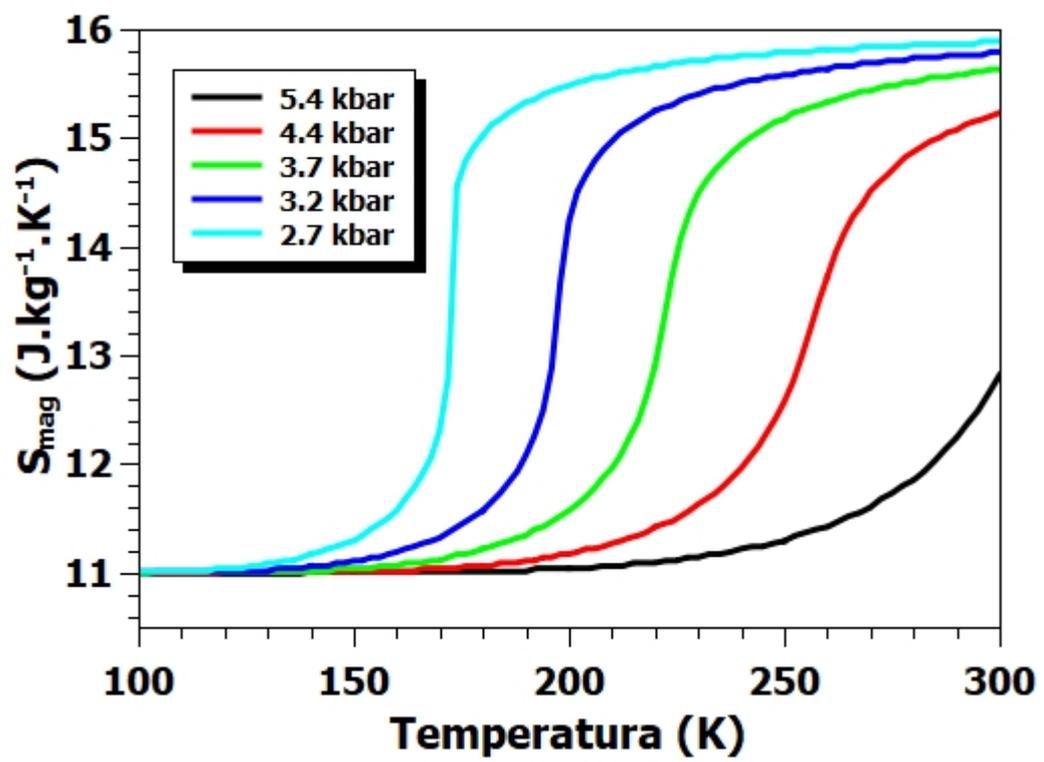
Figura 21 - S_{conf} vs. temperatura



Legenda: Entropia configuracional em função da temperatura para diferentes valores de pressões aplicadas variando entre 2,7 – 5,4 *kbar*.

Fonte: O autor, 2021.

A terceira contribuição da entropia é a magnética, dada pela equação (110) e representada na figura 22, onde o valor de spin de cada fase é de, $S_{HS} = 2$ e $S_{LS} = 1$. Obtivemos 5 curvas para valores distintos de pressão, que são: $P = 2,7, 3,7, 4,4$ e $5,4$ *kbar*. A transição LS→HS ocorre no salto de cada curva, e conforme a pressão aplicada é mais intensa, o pico fica mais suave e acontece em uma temperatura mais elevada.

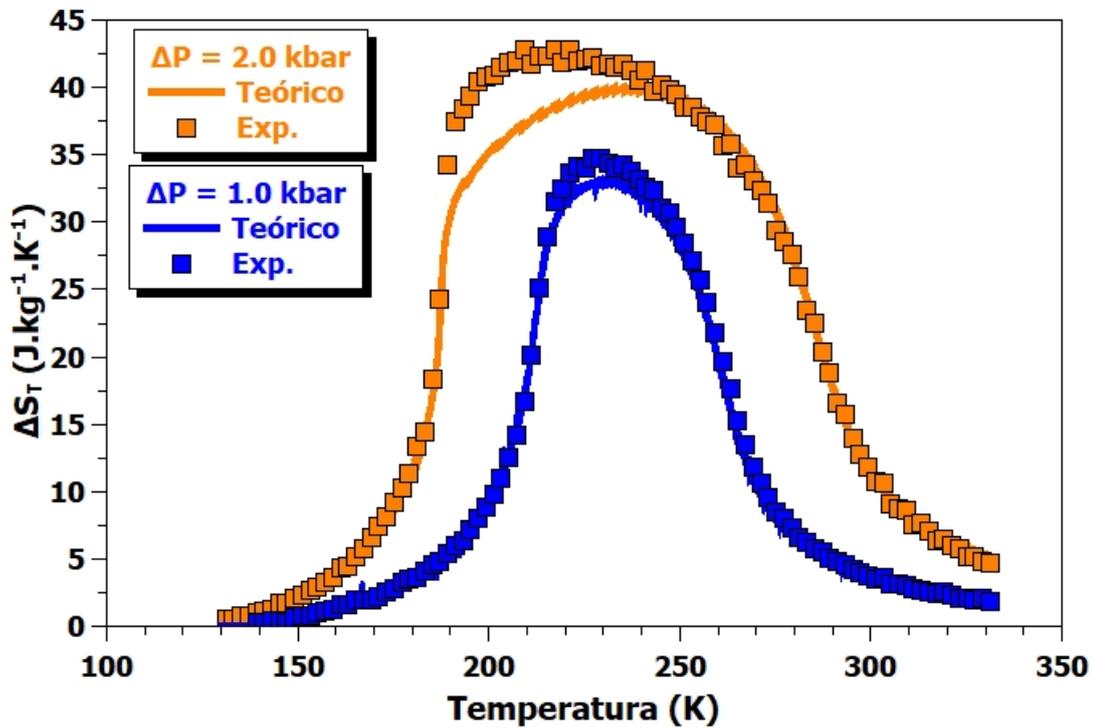
Figura 22 - S_{mag} vs. temperatura

Legenda: Entropia magnética em função da temperatura para diferentes valores de pressões aplicadas variando entre 2.7 – 5.4 kbar.

Fonte: O autor, 2021.

Se analisarmos os valores obtidos para cada contribuição da entropia, vamos perceber que a entropia da rede cristalina é dominante, pois corresponde à cerca de 80% do valor total se compararmos os valores das entropias nas figuras 20, 21 e 22.

Figura 23 - ΔS_T vs. Temperatura



Legenda: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob uma variação de pressão de 1kbar e 2kbar. Os pontos quadrados representam dados experimentais, enquanto que as curvas contínuas representam dados calculados teoricamente.

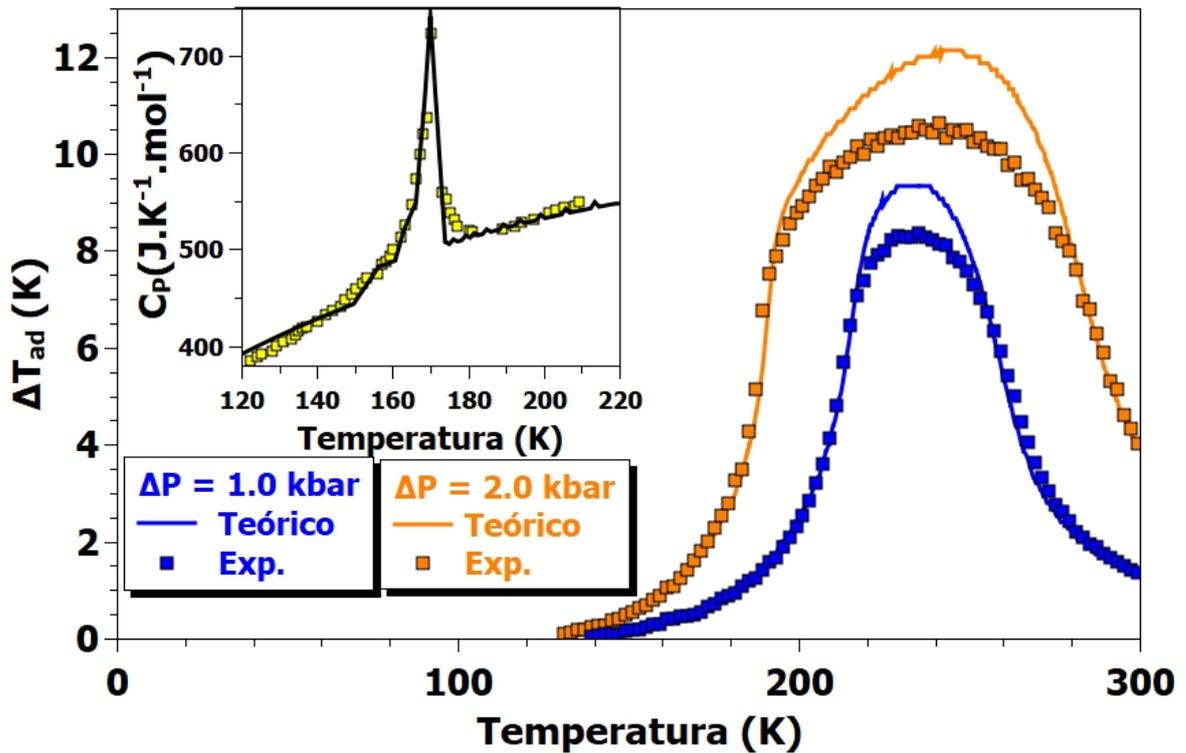
Fonte: O autor, 2021.

Um parâmetro fundamental no estudo do efeito barocalórico é a variação isotérmica da entropia (ΔS_T), que pode ser vista na figura 23 para duas variações de pressão distintas, $\Delta P = 1,0$ e $\Delta P = 2,0$ kbar. Na figura, temos os resultados teóricos (curvas sólidas) obtidas do modelo, e os resultados experimentais (símbolos). No primeiro, simplesmente utilizamos a equação (27) onde subtraímos a soma das entropias, da rede, configuracional e magnética para dois valores diferentes de pressão aplicada. Já para o segundo caso, o experimental foi utilizado a equação (45), onde precisamos conhecer a variação do volume na transição (δV_{LH}), que obtivemos usando a equação (113), e também o comportamento da fração molar (γ_{HS}) para uma temperatura T e uma $T + \Delta T$. Analisando os resultados obtidos, percebemos que ambos mostraram-se coincidentes, exceto por uma leve discrepância próximo ao pico da curva em laranja, mas isso pode ser atribuído a uma aproximação algébrica que foi feita na equação (45). Os valores de ΔS_T obtidos na

transição LS→HS foram de aproximadamente $41 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $35 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para uma variação de pressão, respectivamente de 2,0 e 1,0 kbar.

Além de ΔS_T , também encontramos a variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}), também para duas variações diferentes de pressão, $\Delta P = 1,0$ e $\Delta P = 2,0 \text{ kbar}$, na figura 24.

Figura 24 - ΔT_{ad} vs. temperatura



Legenda: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob uma variação de pressão de 1 kbar e 2 kbar. Os pontos quadrados representam dados experimentais, enquanto que as curvas contínuas representam dados calculados teoricamente. O gráfico interno representa o calor específico à pressão constante em função da temperatura.

Fonte: O autor, 2021.

Novamente utilizamos dois resultados, um teórico e um experimental, o primeiro pela expressão (28), onde diminuímos duas temperaturas, onde a entropia é constante e variamos a pressão. Já para o segundo, utilizamos a equação (53), onde precisamos conhecer a variação do volume na transição (δV_{LH}), oriundo da equação (113), o comportamento da fração molar (γ_{HS}) para uma temperatura T e uma $T + \Delta T$, e também o calor específico à pressão constante (C_P), inset na figura 24, onde a curva contínua utilizamos

a equação (114), e os quadrados amarelos representam dados experimentais (SORAI et al., 1993). Para calcularmos o C_P utilizamos:

$$C_P = T \frac{\partial S_{total}}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} (S_{conf} + S_{mag} + S_{osc} + S_{Debye}), \quad (114)$$

onde, $S_{total} = S_{conf} + S_{mag} + S_{osc} + S_{Debye}$, não consideramos S_{Debye} anteriormente pois ela é função unicamente da temperatura, conseqüentemente invariante em um processo isotérmico. Como agora se trata de um processo adiabático, temos que levá-la em consideração. Além disso, a entropia de Debye que é definida pela equação (111) retrata uma situação mais real do sistema físico, já que o modelo considera que os átomos seriam osciladores harmônicos acoplados que oscilam com frequências distintas. Analisando os resultados obtidos, os dois modelos utilizados se apresentaram consistentes, praticamente coincidentes em todos os pontos, exceto pelos picos das curvas que é onde ocorre a transição de fase, e isso pode ser atribuído à aproximações algébricas que foram feitas na equação (53). Os valores de ΔT_{ad} obtidos na transição LS→HS foram de aproximadamente 8,5 K e 10,6 K para uma variação de pressão, respectivamente de 1,0 e 2,0 kbar.

CONCLUSÃO

Nessa dissertação, foi investigado o efeito barocalórico com transição spin-crossover no composto $CrI_2(depe)_2$. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios no ponto de vista para inserção deste material na lista dos que apresentam um efeito barocalórico "gigante". Primeiramente, introduzimos o que é o efeito barocalórico, e o porque de se escolher a transição do tipo spin-crossover. Na sequência comparamos os demais efeitos calóricos, como por exemplo, magnetocalórico, eletrocalórico e etc, com o barocalórico, e também com a refrigeração convencional citando os principais aspectos que tornam a aplicação da refrigeração calórica menos danosa ao meio ambiente. No capítulo seguinte foi introduzida uma breve apresentação da estrutura cristalina do composto, onde foram apresentados os dados cristalográficos, e a estrutura molecular do $CrI_2(depe)_2$. No mesmo capítulo foi feita uma discussão matemática sobre o campo elétrico cristalino e as suas consequências sobre o sistema. No terceiro capítulo, foi abordada a física da transição spin-crossover, explicando as mudanças que ocorrem entre as fases LS e HS e também como os efeitos da temperatura e da pressão influenciam o sistema. No quarto capítulo, foi demonstrada termodinamicamente a obtenção de expressões para o cálculo da variação isotérmica da entropia (ΔS_T) e da variação adiabática da temperatura (ΔT_{ad}). No quinto capítulo, foi apresentado o modelo microscópico utilizado, onde partimos de um hamiltoniano, e a partir daí chegamos a uma função de partição, depois a energia livre de Helmholtz, até chegarmos na entropia, a qual é dividida em 3 contribuições: configuracional, magnética e da rede cristalina, esta última corresponde a cerca de 80% da entropia total. Se compararmos os resultados obtidos nesse trabalho com outros presentes na literatura, nos permite tomar ciência da grandeza do efeito barocalórico, segue a tabela 7 abaixo com os resultados:

Tabela 7 - Resultados efeito barocalórico com transição spin-crossover na literatura

Composto	ΔS_T ($J.kg^{-1}K^{-1}$)	ΔT_{ad} (K)	Referência
$CrI_2(depe)_2$	41	10,6	-
$MnCoGeBe_{0,03}$	30	10	(AZNAR et al., 2019)
AgI	60	18	(AZNAR et al., 2017)
$(MNS)_{0,61}(FCG)_{0,39}$	44	6	(LLOVERAS et al., 2019)

Fonte: O autor, 2021.

Então, comparando o nosso resultado com os demais, confirmamos o que foi dito no início deste capítulo, que o $CrI_2(depe)_2$ pode ser considerado um material que apresenta um efeito barocalórico gigante. Obtivemos valores bem próximos a outros materiais já publicados na literatura, e a grande vantagem de utilizarmos esse material que possui transição spin-crossover é que o sistema não apresenta histerese, fazendo com que não haja perda de energia associada a histerese no processo de refrigeração. Outra grandeza importante que nos permite mensurar visando a refrigeração é a capacidade de refrigeração (RC), que é da ordem de 3583 J.kg^{-1} , e obtemos esse resultado a partir da área sob a curva de $\Delta S_T \text{ vs. } T$ (figura 23), integrada no intervalo δT_{FWHM} , que corresponde à diferença entre as temperaturas T_2 e T_1 (GSCHNEIDNER; PECHARSKY, 2000), no caso deste trabalho esse valor é de $101,2 \text{ K}$ para uma variação na pressão de $2,0 \text{ kbar}$.

Como expectativa futura, poderemos procurar a existência do efeito barocalórico gigante com transição spin-crossover em outros compostos. Se estamos em busca de um bom candidato para isso, devemos levar alguns aspectos em consideração, que são: apresentar uma variação alta do volume na transição (δV_{LH}), como ele é diretamente proporcional às variações adiabática da temperatura e isotérmica da entropia, isso nos fornece resultados mais expressivos. Precisamos também conhecer o comportamento da fração molar de moléculas no HS (γ_{HS}) em função da temperatura e da pressão. É interessante também obter um alto parâmetro barocalórico, citado anteriormente ($\delta T_{1/2}/\delta P$), isso nos dá uma maior capacidade de refrigeração. Também é ideal que o material apresente uma baixa histerese térmica e de pressão, afim de que a perda de energia seja mínima. Precisamos também conhecer o calor específico à pressão constante, para que possamos obter a variação adiabática da temperatura. E necessitamos também conhecer as frequências de vibração da rede cristalina, para isso utilizamos uma técnica de espectroscopia raman ou IR das fases LS e HS.

REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- AZNAR, A. et al. Giant and reversible inverse barocaloric effects near room temperature in ferromagnetic $MnCoGeB_{0.03}$. *Advanced materials*, p. 1903577, 2019.
- AZNAR, L. A. et al. Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI . *Nature Communications*, [s.1.], v. 8, 11 2017.
- BAI, Y. et al. Entropy-change measurement of electrocaloric effect of $BaTiO_3$ single crystal. *Physica Status Solidi Applied Research*, [s.1.], v. 209, p. 941–944, 05 2012.
- BEAN, C. P.; RODBELL, D. S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Phys. Rev.*, American Physical Society, [s.1.], v. 126, p. 104–115, Apr 1962.
- CAMBI, L.; SZEGÖ, L. Über die magnetische susceptibilität der komplexen verbindungen (ii. mitteil.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, [s.1.], v. 66, n. 5, p. 656–661, 1933. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cber.19330660508>. Acesso em 22 nov. 2020.
- CHERNYSHOV, D. et al. Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound—uncovering the nature of the intermediate phase of $[Fe(2-pic)_3]Cl_2EtOH$. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, [s.1.], v. 42, p. 3825–30, 08 2003.
- EWALD, A. H. et al. Anomalous behaviour at the ${}^6A_1^{-2}T_2$ crossover in iron (III) complexes. *Proc. R. Soc. Lond.*, [s.1.], v. 280, p. 235–257, 1964.
- FIGGIS, B. N.; LEWIS, J. The magnetic properties of transition metal complexes. In: _____. *Progress in Inorganic Chemistry*. [S.l.]: [New York]: Wiley, 1964. p. 37–239. ISBN 9780470166079. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470166079.ch2>. Acesso em 23 nov 2020.
- FIGGIS, B. N.; TOOGOOD, G. E. Magnetic properties of some dithiocarbamate compounds of chromium (III), manganese(III) and iron (III) at very low temperatures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, [s.1.], p. 2177–2182, 1972.
- FRANKE, P. L.; HAASNOOT, J. G.; ZUUR, A. P. Tetrazoles as ligands. partiv. iron(II) complexes of monofunctional tetrazole ligands, showing high-spin (${}^5T_{2g}$) \rightleftharpoons low-spin transitions. *Inorg. Chim. Acta*, [s.1.], v. 59, p. 5–9, 1982.
- GASPAR, A. et al. Spin crossover behaviour in the *iron(II) – 2,2 – dipyridilamine* system: Synthesis, X-ray structure and magnetic. *Inorganica Chimica Acta - INORG CHIM ACTA*, [s.1.], v. 358, p. 4089–4094, 09 2005.
- GOTTSCHALL, T. et al. A matter of size and stress: Understanding the first-order transition in materials for solid-state refrigeration. *Advanced Functional Materials*, [s.1.], v. 27, n. 32, p. 1606735, 2017. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201606735>. Acesso em 12 jan 2020.

GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. *Annual Review of Materials Science*, [s.1.], v. 30, n. 1, p. 387–429, 2000.

GÜTLICH, P. Spin crossover in iron(II)-complexes. In: *Metal Complexes*. [S.1.]: Berlin: Springer, 1981. p. 83–195. ISBN 978-3-540-38499-1.

GÜTLICH, P. Spin crossover an overall perspective. In: *Spin Crossover in Transition Compounds I*. [S.1.]: Berlin: Springer, 2004. ISBN 978-3-540-38499-1.

HADDAD, M. S. et al. Spin-crossover ferric complexes: unusual effects of grinding and doping solids. *Inorganic Chemistry*, [s.1.], v. 20, n. 1, p. 131–139, 1981.

HALEPOTO, D. M. et al. Spin crossover in chromium(II) complexes and the crystal and molecular structure of the high spin form of *bis*[1,2 – *bis*(diethylphosphino)ethane]di – iodochromium(II). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, [s.1.], p. 1322–1323, 1989.

HUTCHINGS, M. T. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*, [s.1.], v. 16, p. 227–273, 1964. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708605172>. Acesso em 14 fev 2021.

IVANOV, E. V. et al. Anomalous magnetic behavior of iron (III) chelates with thiosemicarbazones of salicylaldehyde and pyrrolic acid. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, [s.1.], v. 191, p. 827–830, 1970.

JAKOBI, R.; SPIERING, H.; GÜTLICH, P. Thermodynamics of the spin transition in $[Fe_xZn_{1-x}(2 - pic)_3]Cl_2EtOH$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [s.1.], v. 53, p. 267–275, 02 1992.

JEFTIĆ, J.; HAUSER, A. Pressure study of the thermal spin transition and the high-spin \rightarrow low-spin relaxation in the $R3^-1$ and $P1^-$ crystallographic phases of $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$ single crystals ($x = 0.1, 0.32$, and 1; $ptz = 1 - n - propyltetrazole$). *The Journal of Physical Chemistry B*, [s.1.], v. 101, n. 49, p. 10262–10270, 1997.

KENNEDY, B. J. et al. Variable temperature magnetic, spectral and X-ray crystallographic studies of ‘spin-crossover’ iron (III) Schiff-base-Lewis-base adducts. influence of non coordinated anions on spin-state interconversion dynamics in $[Fe(salen)(imd)_2]$ Y species ($Y = ClO_4^-, PF_6^-, BPh_4^-$; $imd = imidazole$). *Inorg. Chem.*, [s.1.], v. 26, p. 483–495, 1987.

KOENIG, E.; MADEJA, K. $^5T_2 - ^1A_1$ equilibria in some iron(II) – *bis*(1,10 – phenanthroline) complexes. *Inorganic Chemistry*, [s.1.], v. 6, n. 1, p. 48–55, 1967.

KSENOFONTOV, V. et al. Pressure effect on spin crossover in $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[CrI_2(depe)_2]$. *The Journal of Physical Chemistry B*, [s.1.], v. 108, n. 23, p. 7723–7727, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp049512g>. Acesso em 22 nov. 2020.

LEIGH, G. J. *Inorganic Chemistry: 2nd edition*, Oxford University Press, Oxford. *Journal of Organometallic Chemistry*, [s.1.], v. 492, 1995.

- LETARD, J. F.; GUIONNEAU, P.; GOUX-CAPES, L. Towards spin crossover applications, In: GÜTLICH, P., GOODWIN, H. A. (Eds) Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. *Top. Curr. Chem. Berlin: Springer*, [s.1.], v. 235, p. 221–249, 2004.
- LI, B. et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, [s.1.], v. 567, p. 506–510, 03 2019.
- LI, J. et al. Colossal reversible barocaloric effects in layered hybrid perovskite $(C_{10}H_{21}NH_3)_2MnCl_4$ under low pressure near room temperature. *Advanced Functional Materials*, [s.1.], v. 31, n. 46, p. 2105154.
- LIVINGSTONE, S. The contributions of David P. Mellor, Frank P. Dwyer, and Ronald S. Nyholm to Coordination Chemistry. 1994.
- LLOVERAS, P. et al. Giant reversible barocaloric response of $(MnNiSi)_{1-x}(FeCoGe)_x$ ($x = 0.39, 0.40, 0.41$). *APL Materials*, [s.1.], v. 7, n. 6, p. 061106, 2019.
- MARTELL, A. E. Chelating agents and metal chelates. *Journal of the American Chemical Society*, [s.1.], v. 87, n. 11, p. 2527–2528, 1965.
- MATOUZENKO, G. S. et al. Spin transition in $[Fe(DPEA)(NCS)_2]$, a compound with the new tetradentate ligand (2 – Aminoethyl)bis(2 – pyridylmethyl)amine(DPEA): Crystal structure, magnetic properties, and mössbauer spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, [s.1.], v. 36, n. 14, p. 2975–2981, 1997. PMID: 11669946.
- MELLOR, D. The development of coordination compounds in Australia. *Historical Records of Australian Science*, [s.1.], v. 3, p. 29–40, 1975.
- MOYA, X. et al. Giant electrocaloric strength in single-crystal $BaTiO_3$. *Advanced Materials*, [s.1.], v. 25, n. 9, p. 1360–1365.
- MURRAY, K. S.; KEPERT, C. J. Cooperativity in spin crossover systems: Memory, magnetism and microporosity. In: GÜTLICH, P.; GOODWIN, H. (Eds). *Spin crossover in transition metal compounds I: topics in current chemistry*. Berlin: Spinger, p. 195–228, 2004.
- NEESE, B. et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, [s.1.], v. 321, n. 5890, p. 821–823, 2008.
- OSHIO, H.; MAEDA, Y.; TAKASHIMA, Y. Rapid electronic relaxation phenomenon in a ${}^2T_2 \rightleftharpoons {}^6A_1$ spin equilibrium system. *Inorg. Chem.*, [s.1.], v. 22, p. 2684–2689, 1983.
- PAULING, L.; CORYELL, C. D. The magnetic properties and structure of hemoglobin, oxyhemoglobin and carbonmonoxyhemoglobin. *National Academy of Sciences*, [s.1.], v. 22, n. 4, p. 210–216, 1936. ISSN 0027-8424.
- PECHARSKY, V. K. et al. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, [s.1.], v. 78, p. 4494–4497, Jun 1997.
- PETTY, R. H. et al. Bis(n-methylethylenediaminesalicylaldiminato) iron (III) complexes. magnetic, mossbauerand intersystem crossing rate studies in the solid and solutionstates for a new $(S = 1/2) \rightleftharpoons (S = 5/2)$ spin-equilibrium case. *Inorg. Chem.*, [s.1.], v. 17, p. 1064–1071, 1978.

- POKRAS, L. The chemistry of the coordination compounds. a.c.s. monograph no. 131 (bailar, john c., jr., ed.). *Journal of Chemical Education*, [s.1.], v. 34, n. 5, p. 260, 1957. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed034p260.1>. Acesso em 4 dez 2020.
- PURCELL, K. F.; EDWARDS, M. P. Cooperativity in thermally induced intersystem crossing in solids: $Fe(phen)_2(NCR)_2$, $R = BH_3, BPH_3, S, Se$. *Inorganic Chemistry*, [s.1.], v. 23, n. 17, p. 2620–2625, 1984.
- RANKE, P. J.; ALHO, B.; RIBEIRO, P. First indirect experimental evidence and theoretical discussion of giant refrigeration capacity through the reversible pressure induced spin-crossover phase transition. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.1.], v. 749, p. 556–560, 03 2018.
- RANKE, P. J. von. A microscopic refrigeration process triggered through spin-crossover mechanism. *Applied Physics Letters*, [s.1.], v. 110, n. 18, p. 181909, 2017.
- RANKE, P. J. von et al. Colossal refrigerant capacity in $[Fe(hyptrz)_3]_2A_2H_2O$ around the freezing temperature of water. *Phys. Rev. B*, [s.1.], v. 98, p. 224408, Dec 2018.
- REAL, A. et al. Magnetic interaction and spin transition in iron(ii) dinuclear compounds. crystal structure of $(-2, 2 - bipyrimidine)bis[(2, 2' - bipyrimidine)bis(thiocyanato)iron(II)]$. *Inorganic Chemistry*, [s.1.], v. 26, n. 18, p. 2939–2943, 1987.
- RIBAS, R. M. *Estudo dos efeitos barocalórico magnetocalórico em compostos com transição spin-crossover*. 2020. 103 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- RIBEIRO, P. O. *Estudo do efeito magnetocalórico nos compostos da série $Gd_{(1-x)}Dy_xAl_2$* . 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- SAMANTA, T. et al. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic $ErRu_2Si_2$ compound. *Applied Physics Letters*, [s.1.], v. 91, n. 15, p. 152506, 2007.
- SAU, K. et al. *Colossal barocaloric effects in the complex hydride $Li_2B_{12}H_{12}$* . 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-91123-4.pdf?proof=t>. Acesso em 13 nov 2020.
- SORAI, M. et al. Calorimetric study on the spin-crossover phenomenon between 3T_1 and 5E in *trans*–*bis*[1, 2–*bis*(diethylphosphino)ethane]diodochromium(II), $[CrI_2(depe)_2]$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [s.1.], v. 54, n. 4, p. 421–430, 1993. ISSN 0022-3697.
- SOUZA, V. S. R. de. *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras*. 2010. 163 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{(1-x)}Sb_x$. *Applied Physics Letters*, [s.1.], v. 79, n. 20, p. 3302–3304, 2001.

YAMASAKI, K. History of coordination chemistry in japan during the period 1910 to the 1960s. In: _____. *Coordination Chemistry*. [S.l.: s.n.], 1994. cap. 11, p. 136–145. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1994-0565.ch011>. Acesso em 4 dez 2020.

YEMELI, E. et al. Light-induced bistability in iron (III) spin-transition compounds of 5 x-salicylaldehyde thiosemicarbazone ($X = H, Cl, Br$). *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, [s.1.], v. 25, 10 2010.