



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

Carla de Mello da Silva

**Estudo do efeito magnetocalórico através do acoplamento entre as
redes cristalina e magnética: uma extensão do modelo
de Bean-Rodbell**

Rio de Janeiro

2008

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

S586 Silva, Carla Mello da.
Estudo do efeito magnetocalórico através do acoplamento entre as redes cristalina e magnética: uma extensão do modelo de Bean-Rodbell / Carla Mello da Silva. – 2008.
91f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Jorge Von Ranke Perlingeiro.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Matéria condensada 2. Magnetismo. 3. Magnetoelasticidade I. Perlingeiro, Pedro Jorge von Ranke. II. Univerisdade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

CDU 538.9

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

Carla de Mello da Silva

Data

Carla de Mello da Silva

Estudo do efeito magnetocalórico através do acoplamento entre as redes cristalina e magnética: uma extensão do modelo de Bean-Rodbell.

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

Aprovado em: 01 de julho de 2008.

Banca Examinadora:

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

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

Profa. Dra. Lílian Pantoja Sosman
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)

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

Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho
Instituto de Física Gleb Wataghin (Unicamp)

Rio de Janeiro

2008

DEDICATÓRIA

**A meus pais: Eliane de Mello da Silva e Geraldo Leonel da Silva,
As minhas irmãs: Bárbara Maria Mello da Silva
Elaine Gloria de Mello da Silva**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus principalmente por ter colocado em meu caminho pessoas iluminadas que sempre estiveram dispostas a me ajudar, agradeço a ele até mesmo as dificuldades que encontrei pela vida e a força que me deu para eu superá-las e alcançar meus objetivos.

Agradeço muito aos meus pais, sobretudo, por todo sacrifício que eu sei que eles passaram para me fazer esta pessoa que sou hoje. Com os seus sentimentos e ensinamentos foram edificando solidamente meu caráter e personalidade.

Às minhas irmãs, por estarem sempre presentes nos momentos de dificuldades. Vocês são as melhores irmãs do mundo, agradeço a Deus todos os dias por nossa família.

Ao meu orientador Pedro von Ranke, que me deu a grande oportunidade de crescer, sem ele não teria nunca chegado onde estou agora, tenho por ele uma enorme gratidão pelo tempo e paciência dispensados na minha formação acadêmica nesses últimos anos, por ter me mostrado que a nossa relação não precisava ser orientador e aluna e sim de amizade e confiança, principalmente por ter me dado uma segunda família, o nosso grupo de trabalho não é só um grupo de trabalho é sim uma família.

Aos professores Raul e Lilian pelo carinho e atenção que sempre tiveram comigo durante toda a minha vida acadêmica.

Ao Antonio, que tem sido meu companheiro, amigo meu amor. Gostaria de agradecer principalmente ao apoio que tem dedicado a mim neste último mês, por aturar o meu mau humor, minha falta de tempo com dedicação que poucos teriam.

A minha Tia Joana, por sua presença nos momentos mais importantes da minha vida.

Aos meus avós, obrigada por vocês existirem. Amo muito vocês.

Ao Vinicius, que além de ser meu amigo e colega de grupo mais querido, também considero um irmão, gostaria que soubesse que a sua ajuda foi fundamental para a minha formação.

A Daniele, que com seu carinho e amizade me ajudou nos momentos mais difíceis desde que eu a conheci, obrigada minha irmã por sempre acreditar em mim (mais do que eu mesma acreditava) você foi fundamental para eu seguir em frente.

A Thiago Muhlbeier, Érika e Raimundinho, a amizade de vocês foi fundamental, espero que vocês já saibam disto.

Ao Prof. Reny, que esta me ajudando com paciência e aulas de francês para eu enfrentar minha nova jornada.

Aos meus amigos que durante esta jornada contribuíram para o meu crescimento e aprendizado, tentarei citar alguns nomes que tiveram muita importância na minha formação, seja formação acadêmica ou pessoal: Alexandre Magnus, Tio Tedesco, Otavio, Leandro di Bartolo, Leandro e Camila Duque, Denise , Camila Salata, Dida , Tati (amiga , irmã e companheira de forró), Eder, Du, Guga , Juracy, prof. Jaime (para mim o senhor sempre será o prof. Jaime), Mauricio , prof. Maria de Fátima, Rafa, Dani (por ter me incentivar a prestar o vestibular),Thais, Bruninho....., se esqueci de alguém , por favor me desculpe.

Sou grata também aos amigos e familiares que não foram citados, mas que de algum modo colaboraram para que eu não enlouquecesse nesses últimos anos.

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

Aos professores da Uerj.

À pós-graduação em Física da Uerj.

À Capes pelo apoio financiamento.

RESUMO

SILVA, Carla de Mello. *Estudo do efeito magnetocalórico através do acoplamento entre as redes cristalina e magnética: uma extensão do modelo de Bean-Rodbell*. 2008. 92f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Neste trabalho, apresentamos um estudo do efeito magnetocalórico considerando os conceitos fundamentais envolvidos na formulação teórica e mostramos os procedimentos envolvidos nos cálculos das grandezas termodinâmicas e magnéticas que caracterizam o potencial magnetocalórico de um sistema. O modelo de Bean-Rodbell, que leva em consideração a interação magneto-elástica e prevê a possibilidade de uma transição de fase magnética de primeira ordem, é estudado e usado para descrever o efeito magnetocalórico nos sistemas $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ e $MnAs_{(1-x)}Sb_x$. Além disso, propomos uma extensão do modelo de Bean-Rodbell, incluindo na entropia de Debye a deformação da rede cristalina devido à interação magneto-elástica. Apresentamos também estudos envolvendo os gráficos de Arrott para descrever a ordem da transição de fase magnética, com aplicações nos sistemas Pr_3In e $Gd_5(Si_2Ge_2)$.

Palavras-chave: Efeito Magnetocalórico, Modelo de Bean-Rodbell, Efeito Magneto-elástico.

ABSTRACT

In this work we present a study of the magnetocaloric effect considering the fundamental concepts about the theoretical formulation and the calculations procedures of the thermodynamics and magnetic quantities, which describe the magnetocaloric potential. The Bean-Rodbell magnetic model, which predicts the possibility of the first order magnetic phase transition, is present and used to describe the giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ and $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$. Also, an extension of the Bean-Rodbell model is considered including the influence of the lattice deformation on the Debye entropy. In addition, Arrott plots are performed in order to investigate the existence of the first order magnetic phase transition with application in Pr_3In and $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ compounds.

Keywords: Magnetocaloric Effect, Bean- Rodbell Model and Magnetic-Elastic Effect.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Comportamento característico da entropia total versus temperatura, para dois diferentes valores de campo magnético . O efeito magnetocalórico está associado à variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} (veja a seta AB) e à variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (veja a seta BC). O ciclo fechado A'-B-C'-D-A' é o Ciclo de Carnot.29
- Figura 2 - Curvas isotérmicas da magnetização versus campo magnético.....31
- Figura 3 -Comportamento da variação isotérmica da entropia versus a temperatura.32
- Figura 4 - EMC anisotrópico. As curvas representam a entropia total para o campo magnético h_0 aplicado em duas direções diferentes: direção fácil e direção difícil de magnetização.[4].....35
- Figura 5 - Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético h , da magnetização M e de sua componente ao longo do campo M_H . Na figura estão indicados os ângulos α , β e γ formados entre a direção em que h é aplicado e os eixos cartesianos x , y e z , e os ângulos α_e , β_e e γ_e formados entre M , quando apontando na direção fácil (aqui considerada arbitrária), e os eixos cartesianos.[4].....35
- Figura 6: Comportamento da magnetização em função da temperatura, a influência do parâmetro η na ordem da transição de fase magnética. Os gráficos inseridos, à esquerda e à direita, mostram a assinatura de uma transição de fase magnética de segunda e primeira ordens, respectivamente em termos da energia livre de Landau vs magnetização.....41
- Figura 7: Círculos vazios e cheios representam resultados experimentais para as concentrações de silício de $x = 0.43$ e $x = 0.5$, respectivamente.....43
- Figura 8: Dependência de ΔS_m para $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ para uma variação de campo magnético de 0-2 T e 0-5 T. A curva teórica é representada pela linha cheia e os círculos e quadrados representam os dados experimentais.....45
- Figura 9: Comportamento da variação adiabática da temperatura do $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ com variações de campo magnético de zero a 1, 1.5, 2 e 2.5 T (Ref. 12). Os dados experimentais (círculos abertos) foram medidos com a variação de campos de zero a 1.45 T (Ref. 27).46
- Figura 10: Dependência de ΔS_M versus T para o $MnAs_{(1-x)}Sb_x$ para campo variando de 0 a 5 T. As curvas sólidas e pontilhadas representam os resultados teóricos e os círculos e quadrados representam os resultados experimentais.(Refs. 18,19).....47
- Figura 11 - Dependência da entropia da rede com $\Theta_D = 200$ K (linha continua). A linha pontilhada representa a entropia da rede na aproximação da equação (4.15) com $\alpha=0$. ..54
- Figura 12 - Comportamento da magnetização para os diferentes parâmetros do modelo considerados no texto.56
- Figura 13 - Comportamento da deformação em função da temperatura para os parâmetros do modelo apresentados na figura.57
- Figura 14 - Variação da entropia versus a temperatura, para variação de campo magnético de 0 a 5 T, para os diferentes parâmetros do modelo considerado no texto para o EMCC ..58
- Figura 15 - Comportamento da variação da entropia total para variação do campo magnético de 0 a 10 T para os parâmetros do modelo EMCC. A Figura inserida mostra a deformação da rede versus a temperatura.....59

Figura 16 - Comportamento da variação adiabática da temperatura versus a temperatura para uma variação de campo magnética de 0 a 10 T com os mesmos parâmetros da Figura 15.	60
Figura 17: Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott para a equação de estado de Brillouin com $J = 1/2$ e $g = 2$, para $T < T_C$, $T = T_C$ e $T > T_C$	63
Figura 18: Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott usando o modelo de Bean-Rodbell em $T=T_0$	66
Figura 19: Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott no modelo de Bean-Rodbell em $T > T_0$	67
Figura 20: Comporta da magnetização em função da temperatura para diversos valores de β	68
Figura 21: Comportamento da magnetização em função do campo a $T=T_0=315$ K para diversos valores de β	69
Figura 22: Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado com $\beta = 5$ (transição de segunda ordem)	70
Figura 23: Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado com $\beta = 15$	71
Figura 24: Mostra o comportamento da magnetização em função temperatura com $\beta = 15$. .	72
Figura 25:Mostra o potencial magnetocalórico para $\beta=5$ e $\beta=15$	73
Figura 26: Comportamento da temperatura do ponto tri-crítico para diversos valores de β	73
Figura 27:Comportamento do campo magnético externo do ponto tri-crítico para diversos valores de β	74
Figura 28: Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott no modelo de Bean-Rodbell de $J = 1/2$ e $g = 2$	75
Figura 29: Gráfico de Arrott para Pr_3In a uma temperatura de 1.8 K	76
Figura 30: Gráfico de Arrott para $Gd_5(Si_2Ge_2)$ a uma temperatura de 308.7 K	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros dos Terras Raras.....	20
Tabela 2 - Primeira coluna dá a concentração de Sb no sistema $MnAs(1-x)Sbx$. As outras colunas nos dão: temperatura crítica, T_0 , η e simulação das frações molares para cada composto, respectivamente.....	48

SUMÁRIO

IINTRODUÇÃO	15
REFERÊNCIAS	18
1 GRANDEZAS TÉRIMICAS E MAGNÉTICAS	19
1.1 Íons Terras Raras	19
1.2 Regras de Hund	20
1.3 Interação Zeeman e interação de troca na aproximação de campo molecular	21
1.4 Equação de estado magnético	24
1.5 Diagrama de blocos	25
REFERÊNCIAS	27
2 O EFEITO MAGNETICALÓRICO	28
2.1 Conceitos básicos	28
2.2 Cálculo das grandezas ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	29
2.3 Efeito Magnetocalórico Anisotrópico	33
REFERÊNCIAS	37
3 MODELO DE BEAN E RODBELL E AAPLICAÇÕES NOS COMPOSTOS: $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4, MnFeP_{0.45}As_{0.55}, MnAs_{(1-x)}Sb_x$	38
3.1 Modelo de Bean-Rodbell	38
3.2 Aplicações do modelo em materiais com Efeito Magnetocalórico Gigante: $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4, MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ e $MnAs_{(1-x)}Sb_x$	42
3.2.1__ $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$	42
3.2.2__ $MNFEP_{0.45}AS_{0.55}$	44
3.2.3__ $MNAS_{(1-x)}SB_x$	46
REFERÊNCIAS	49
4 MODELO ARA O ACOPLAMENTO MAGNÉTO-ELÁSTICO EO EFETIO MAGNETOCALÓRIOC COLOSSAL	50
4.1 M odelo analítico para o Efeito Magnetocalórico	50
REFERÊNCIAS	61
5 ANÁLISE DOS GRÁFICOS DE ARROTT	62

5.1 Gráficos de Arrott.....	62
5.2 Análise dos gráficos no Modelo de Bean-Rodbell.....	68
5.3 Análise usando dados experimentais.....	75
REFERÊNCIAS.....	78
6 CONCLUSÕES.....	79
Apêndice A.....	81
Apêndice B.....	84
Apêndice C.....	86
Apêndice D.....	88
Apêndice E.....	91

INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico foi descoberto por Warburg em 1881 [1]. Basicamente, esse efeito ocorre quando aplicamos um campo magnético num material magnético e observamos uma variação na temperatura do material. O efeito magnetocalórico é de grande interesse tanto do ponto de vista da física básica como da física aplicada. Problemas fundamentais da física do estado sólido, em especial o magnetismo e fenômenos críticos que envolvem processos complexos de transições de fases magnéticas e estruturais ainda não compreendidos de forma consolidada estão sendo investigados através do efeito magnetocalórico. O efeito magnetocalórico está fortemente correlacionado com as propriedades físicas tais como calor específico, entropia, condutividade térmica, estruturas e transformações estruturais magnéticas. Por exemplo, um material ferromagnético simples deve esquentar quando aplicamos um campo magnético, num processo adiabático (efeito magnetocalórico direto). De forma contrária, um material com uma configuração antiferromagnética simples, deve resfriar quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente (efeito magnetocalórico inverso).

Do ponto de vista da física aplicada, podemos citar o grande interesse na refrigeração magnética. Para realizarmos qualquer processo de refrigeração é necessário um sistema no qual a entropia depende da temperatura e de algum parâmetro de controle externo. No caso do refrigerador magnético o material de trabalho (refrigerante) é um material magnético com elevado efeito magnetocalórico que substitui o gás refrigerante encontrados nos refrigeradores convencionais. Assim num refrigerador magnético a magnetização/desmagnetização é usada no lugar da compressão/expansão nos refrigeradores convencionais. Langevin, em 1905, foi o primeiro pesquisador a demonstrar que o processo de variação de temperatura em sistemas paramagnéticos é geralmente reversível e Debye[2], em 1926 e Giauque[3], em 1927 propuseram o uso reversível da variação temperatura em sais paramagnéticos para a obtenção de baixas temperaturas por desmagnetização adiabática. Desde a descoberta do efeito magnetocalórico em 1881 até 1976, vários trabalhos científicos foram publicados, entretanto, em sua maioria, o interesse era na refrigeração abaixo da temperatura de 20 K. O primeiro trabalho mostrando a viabilidade de usar o efeito magnetocalórico na temperatura ambiente foi proposto por G. V. Brown [4] no artigo clássico “Magnetic heat pumping near room temperature” publicado em 1976.

A refrigeração convencional faz uso em geral de gases CFCs e HCFCs que são responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera, que protege os seres vivos da radiação ultravioleta produzida pelo sol. Além de dispensar o uso de gases

poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia. Refrigeradores convencionais, baseados na compressão-descompressão de um gás, podem atingir 40% de eficiência, enquanto a eficiência estimada para um refrigerador magnético deve atingir de 50% a 60%. A eficiência mede a razão entre o calor retirado do interior de um refrigerador e a energia gasta para isso. O percentual indica a relação entre o valor obtido para a eficiência de um refrigerador real e o valor máximo para a eficiência de um refrigerador ideal (eficiência de Carnot). A diferença percentual na economia de energia no processo de refrigeração é de enorme impacto tendo em conta que 15% da energia produzida no mundo é gasta envolvendo processos de refrigeração [5,6].

Depois do trabalho de Brown, um outro grande marco para a refrigeração magnética aconteceu em 1997 com a descoberta do efeito magnetocalórico gigante por Pecharsky e Gschneidner [7] no sistema $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$. A origem do efeito magnetocalórico gigante nesse sistema foi vastamente investigada e associada a uma forte transição de fase ferro-paramagnética acoplada a uma transição estrutural num processo de primeira ordem, isto é, com uma descontinuidade na magnetização. Um aspecto de interesse tecnológico do sistema $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ é a possibilidade de sintonizar a temperatura crítica, onde ocorre o valor máximo do efeito magnetocalórico, em função da concentração de silício. Outros materiais com efeito magnetocalórico gigante foram descobertos depois e alguns desses serão apresentados e discutidos nessa dissertação. Mais recentemente foi divulgada a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (inverso) no sistema $Ni_{0.5}Mn_{0.5-x}Sn_x$ por T. Krenke e colaboradores [8]. O efeito magnetocalórico gigante no $Ni_{0.5}Mn_{0.5-x}Sn_x$ foi associado com uma transformação estrutural martensítica que modifica a interação de troca através da mudança nos parâmetros da rede cristalina.

Nesse trabalho de dissertação temos como objetivo estudar o modelo de Bean-Rodbell (que leva em consideração a interação magnetoelástica) e usá-lo para descrever o efeito magnetocalórico gigante. Uma extensão do modelo de Bean-Rodbell é também proposta para incorporar a influência da entropia da rede cristalina na variação isotérmica da entropia total do sistema em termos da variação do campo magnético.

No Capítulo 1, discutimos as propriedades básicas do magnetismo localizado em sistemas formado por íons de terras-raras e apresentamos as interações fundamentais (interações Zeeman e de troca na aproximação de campo molecular) assim como, as grandezas termodinâmicas de interesse. No Capítulo 2, discutimos os conceitos básicos do efeito magnetocalórico e apresentamos as grandezas termodinâmicas que caracterizam o efeito magnetocalórico usual e uma extensão dessas grandezas é discutida para levar em conta

a anisotropia de materiais magnéticos. No Capítulo 3, apresentamos o modelo de Bean-Rodbell e usamos esse modelo para descrever as propriedades magnetocalóricas dos sistemas $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ e $MnAs_{(1-x)}Sb_x$ que possuem efeito magnetocalórico gigante. No Capítulo 4, apresentamos uma extensão do modelo de Bean-Rodbell e gráficos do efeito magnetocalórico são analisados sistematicamente em termos dos parâmetros do modelo. No Capítulo 5, discutimos os gráficos de Arrott e sua utilização na análise da ordem da transição de fase magnética. Para isso, usamos a equação de estado magnético do modelo de Bean-Rodbell. Uma aplicação desse estudo é feita para os compostos Pr_3In e $Gd_5(Si_2Ge_2)$ onde foi verificado experimentalmente a existência de transições de fase de segunda e de primeira ordem, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
- [2] P. Debye, Ann. Physik. **81**, 1154 (1926).
- [3] W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1864 (1927).
- [4] G.V. Brown, J. Appl. Phys. **47**, 3673, (1976).
- [5] K.A Gschneidner, V.K. Jr. Pecharsky, “Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, International Journal of Refrigeration (2008), doi:10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004 (in Press).
- [6] P. J. von Ranke, Ciencia Hoje, **155**, 35 (1999).
- [7] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [8] K. Thorsten, A. Mehmet , F. W. Eberhard, M. Xavier, M. Luís and P. Antoni , Phys. Rev. B **72**, 014412 (2005).

1 GRANDEZAS TÉRMICAS E MAGNÉTICAS

Neste capítulo, faremos uma rápida apresentação dos íons de terras raras (TR), mostraremos as regras de Hund, descreveremos a Hamiltoniana que leva em consideração a interação Zeeman e a interação de troca na aproximação de campo médio. Grandezas térmicas e magnéticas de nosso interesse serão apresentadas, chegaremos à equação de estado magnético e por último mostraremos um método numérico auto-consistente para resolver a equação transcendental de Brillouin na fase ferromagnética.

1.1 Íons Terras Raras

Os íons terras raras pertencem a um grupo de elementos da tabela periódica que possuem propriedades químicas muito semelhantes, pois todos os íons terras raras possuem a última camada com a configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6$, onde o número n aumenta regularmente de 0 a 14 (número máximo de elétrons que comporta a última camada) para os diferentes elementos do grupo. As propriedades magnéticas dos íons de TR variam consideravelmente com o número atômico e o raio da camada eletrônica $4f$ decresce com o número atômico, este fenômeno é conhecido como “contração dos lantanídeos”. O que distingue as terras raras uns dos outros no comportamento magnético é o número de elétrons na camada interna $4f$. (veja Tab. 1.1). Mesmo nos metais, a camada $4f$ das TR conserva bastante sua integridade e suas propriedades. Não existe outro grupo de elementos da tabela periódica que apresenta este tipo de comportamento.

A seguir mostraremos uma tabela com os elementos terras raras e algumas características de cada elemento.

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

Tabela 1- Parâmetros dos Terras Raras

1.2 Regras de Hund

De acordo com as regras de Hund [1], os elétrons ocupam os orbitais atômicos de tal forma que as seguintes condições devem ser satisfeitas:

1. O valor do spin total S é o maior valor permitido pelo princípio de exclusão de Pauli;
2. O valor do momento angular orbital total L é o maior valor compatível com o valor de S obtido no item anterior;
3. O valor do momento angular total J será calculado pela seguinte regra:
 - $|L-S|$, se menos da metade da camada estiver ocupada.
 - $|L+S|$, se mais da metade da camada estiver ocupada.
 - $L=0$ e, portanto $J=S$, se a metade da camada estiver ocupada.

A Tabela 1[2] mostra para cada elemento das terras raras sua configuração eletrônica e a representação do íon triplamente ionizado obtida através das regras de Hund.

1.3 Interação Zeeman e Interação de Troca na Aproximação de Campo Molecular

Podemos dizer que é apropriado usar a aproximação de campo molecular quando trabalhamos com um modelo com muitos corpos e a solução de forma analítica seria de difícil solução, por isso consideramos que os íons magnéticos interagem através de um campo efetivo.

Consideramos inicialmente um sistema magnético onde as interações relevantes são: 1] interação do momento magnético dos íons com o campo magnético externo (h_0) (Efeito Zeeman) e 2] Interação de troca entre os íons magnéticos.

A Hamiltoniana Zeeman: descreve a interação entre os momentos de dipolo magnéticos e o campo magnético externo, h_0 .

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{h}_0 \quad (1.1)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético dado por $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J}$ sendo \vec{J} o operador momento angular total, μ_B é o magnéton de Bohr e g é o fator de Landé, que pode ser calculado através da relação:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.2)$$

Considerando o campo aplicado na direção z, obtemos:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -g\mu_B h_0 J_z \quad (1.3)$$

visto que $J_z |m\rangle = m|m\rangle$ onde: $m = -J, -J+1, \dots, J$ são os autovalores do operador J_z e tomando a base $|m\rangle$ para representar a Hamiltoniana Zeeman, obtemos:

$$\hat{H} = -g\mu_B h_0 \begin{bmatrix} -J & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -J+1 & \dots & 0 \\ \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & J \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Visto que, na base $|m\rangle$ a Hamiltoniana aparece na forma diagonal, obtemos diretamente os autovalores de energia:

$$E_m = -g\mu_B h_0 m \quad (1.5)$$

Hamiltoniana de troca: Num sistema ferromagnético, mesmo com o campo $h_0=0$, temos ordem magnética, isto é, $M \neq 0$. Existe uma temperatura (T_C – Temperatura de Curie) na qual a ordem magnética espontânea desaparece.

Na aproximação de campo médio as interações entre os elementos magnéticos são substituídas por um campo efetivo h . Esse campo efetivo leva em consideração o campo magnético externo aplicado h_0 mais um campo molecular [3] proporcional à magnetização do sistema, como mostraremos abaixo.

A Hamiltoniana que descreve esta interação de troca é dada por [4]:

$$\hat{H}_{troca} = -\sum_{ij} \lambda \vec{J}_i \vec{J}_j \quad (1.6)$$

Onde λ representa o parâmetro de troca entre dois íons localizados nos sítios i e j , \vec{J}_i é o momento angular do íon localizado no sítio i e \vec{J}_j é o momento angular do íon localizado no sítio j .

Para simplificar os cálculos que envolvem a interação de troca, da relação (1.6), consideraremos a aproximação de campo molecular. Para isso, consideramos o seguinte operador:

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \quad (1.7)$$

onde \hat{A} é um operador e $\langle \dots \rangle$ representa o valor médio do operador. O operador $\Delta\hat{A}$ é usado freqüentemente no cálculo da dispersão, definida como $\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$, de uma grandeza física associada ao operador \hat{A} [5]. Considerando o operador \hat{A} na relação (1.7), como sendo o operador momento angular total, isto é, $\hat{A} = \vec{J}$, a equação (1.6) pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{troca} = -\sum_{ij} \lambda' \left[\left(\Delta(\vec{J}_i) + \langle \vec{J}_i \rangle \right) \cdot \left(\Delta(\vec{J}_j) + \langle \vec{J}_j \rangle \right) \right] \quad (1.8)$$

Consideraremos, $\langle \vec{J}_i \rangle = \langle \vec{J}_j \rangle$ (sítios magnéticos equivalentes) e para pequenas dispersões em torno do valor médio do momento angular podemos desprezar o termo de segunda ordem, isto é, o produto $\Delta(\vec{J}_i) \cdot \Delta(\vec{J}_j)$. Assim podemos reescrever a equação (1.8) como :

$$\hat{H}_{troca} = -\sum_{ij} \lambda' \left(2 \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j - \langle \vec{J}_i \rangle^2 \right) \quad (1.9)$$

O segundo termo da equação acima pode ser desconsiderado (equivale a uma re-normalização nos níveis de energia). Consideraremos por simplicidade que o nosso sistema magnético seja formado por íons magnéticos iguais, desta forma $\langle \vec{J}_i \rangle = \langle \vec{J} \rangle$. Assim, a Hamiltoniana de troca pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{troca} = -2z\lambda' \sum_j \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J}_j$$

onde z é o número de primeiros vizinhos do sítio j . Reescrevendo para um único íon e chamando $\lambda = \frac{2z\lambda'}{Ng^2\mu_B^2}$, obtém-se:

$$\hat{H}_{troca} = -Ng^2\mu_B^2\lambda \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} \quad (1.9)$$

onde N é o número de íons magnéticos por unidade de volume. Podemos relacionar a magnetização \vec{M} com a média do momento angular pela relação $\vec{M} = Ng\mu_B \langle \vec{J} \rangle$. Desta forma chegamos na seguinte Hamiltoniana de troca:

$$\hat{H}_{troca} = -g\mu_B\lambda \vec{M} \cdot \vec{J} \quad (1.10)$$

Usando as equações (1.3) e (1.10) podemos escrever a Hamiltoniana de troca e de Zeeman na aproximação de campo médio.

$$\hat{H} = -g\mu_B \left(\vec{h}_0 + \lambda \vec{M} \right) \cdot \vec{J} \quad (1.11)$$

chamando $\vec{h} = \vec{h}_0 + \lambda \vec{M}$, onde \vec{h} é o campo efetivo, obtém-se:

$$\hat{H} = -g\mu_B \vec{h} \cdot \vec{J} \quad (1.12)$$

1.4 Equação de Estado Magnético.

A partir da Hamiltoniana (1.12) podemos obter os autovalores de energia, e construir a função de partição que é dada por:

$$Z = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)} \quad (1.13)$$

onde :

$$x = g\mu_B h\beta \quad (1.14)$$

$\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta do sistema.

De posse da função partição, podemos obter várias propriedades termodinâmicas de interesse:

a energia média

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) \quad (1.15)$$

a energia livre:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (1.16)$$

a entropia magnética:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (1.17)$$

A capacidade térmica:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (1.18)$$

A magnetização:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} \quad (1.19)$$

Desenvolvendo a relação (1.19), podemos chegar à *equação de estado magnético* que é dada por :

$$M = Ng\mu_B JB_J(x) \quad (1.20)$$

onde:

$$B_J(x) = \frac{(2J+1)}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)}{2J}x\right] - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.21)$$

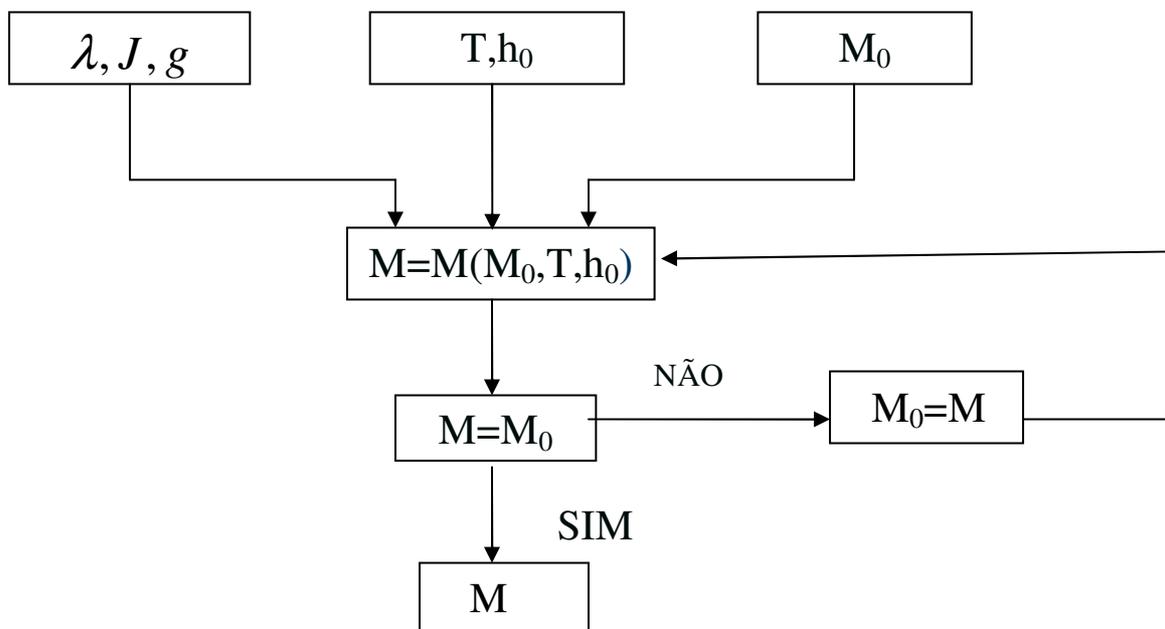
é a função de Brillouin.

Podemos observar que a equação de estado magnético nos dá o comportamento da magnetização quando variamos a temperatura e/ou o campo magnético no sistema.

A equação (1.20) depende dos valores de $x = g\mu_B h\beta$ com $h = h_0 + \lambda M$, e portanto a magnetização depende da temperatura, do campo magnético e da própria magnetização, isto é, uma equação transcendental e não possui solução analítica. Apresentaremos abaixo um diagrama de blocos que nos permite a construção de um programa numérico para gerar a solução de forma auto-consistente da equação transcendental (1.20).

1.5 Diagrama de Blocos

Método para Resolver a Equação de Estado Magnético:



onde podemos explicar este diagrama de blocos da seguinte forma:

A primeira linha refere-se aos dados de entrada:

- Parâmetros do sistema magnético que estamos trabalhando (g, J, λ) ;
- Parâmetros de controle (h_0, T) ;
- Valor inicial (M_0) para a magnetização.

Processo numérico auto-consistente :

- Para uma dada temperatura T e campo magnético h_0 , entramos com um valor M_0 na equação de estado magnético (segunda linha do diagrama de blocos) e o programa calcula a magnetização M (terceira linha do diagrama de blocos). Se $M = M_0$ dentro de uma precisão satisfatória (em geral consideramos $|M - M_0| < 0.0001$) temos a solução. Caso contrário, se $|M - M_0| \geq 0.0001$ substituímos $M_0 \rightarrow M$ e realimentamos a equação de estado magnético. Esse processo é continuado várias vezes até obtermos a solução dentro da precisão desejada.

REFERÊNCIAS

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, p.654. Saunders college, 1976
- [2] L. Palermo, Magnetismo de íons Singleto – Singleto em Interação com um Gás de Elétrons , Aplicação PrAl₂, Tese Doutorado – CBPF, Rio de Janeiro (1986)
- [3] F. Reif, Fundamental of statistical and thermal physics, Auckland: E. McGraw-Hill, 1984, 651 p.
- [4] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, □S. LTC, oitava edição, 2006, pág.276.
- [5] J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Reading: Addison Wesley publishing company, 1994. Pág. 34

2 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

2.1 Conceitos Básicos

Os materiais magnéticos possuem a propriedade de alterar sua temperatura quando submetidos a um campo magnético externo (efeito magnetocalórico- EMC). Podemos entender o princípio básico do EMC considerando um sistema magnético onde temos duas principais contribuições para a entropia total: 1] a entropia da rede cristalina, associada às oscilações dos átomos da rede e 2] a entropia magnética, associada ao grau de alinhamento dos momentos magnéticos (magnetização) da rede magnética. Assim, ao aplicarmos um campo magnético num processo adiabático (a entropia total deve ser mantida constante) o efeito do campo magnético será de alinhar os momentos magnéticos dos átomos diminuindo a entropia magnética, como a entropia total deve ser mantida constante no processo adiabático, a entropia da rede deverá aumentar na mesma proporção da diminuição da entropia magnética, gerando assim um aumento na temperatura do sistema magnético.

Podemos descrever mais quantitativamente o EMC analisando o gráfico da Fig. 1, onde aparece à curva da entropia total do nosso sistema magnético versus temperatura para campo magnético externo nulo e campo magnético aplicado. O aumento da temperatura do sistema faz com que a entropia do sistema também aumente e a aplicação do campo magnético faz com que a entropia do sistema diminua. No ponto A, o sistema magnético encontra-se na temperatura T_H sem campo aplicado, quando aplicarmos um campo magnético (em um processo isotérmico) o sistema evolui para o estado B, diminuindo a entropia total do sistema. Em seguida, remove-se o campo magnético (em um processo adiabático) o sistema evolui para o estado C, atingindo uma temperatura menor T_F . A variação isotérmica da entropia- ΔS_{iso} (representada pela seta AB) e variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (representada pela seta BC) caracterizam o potencial magnetocalórico do sistema magnético. Na Fig.1 apresentamos também um possível ciclo de Carnot, formado pelas duas curvas isotérmicas A'B e C'D e pelas duas curvas adiabáticas DA' e BC'. Estudos envolvendo cálculos de eficiência em ciclos magneto-termodinâmicos já foram bastante divulgados na literatura [1,2].

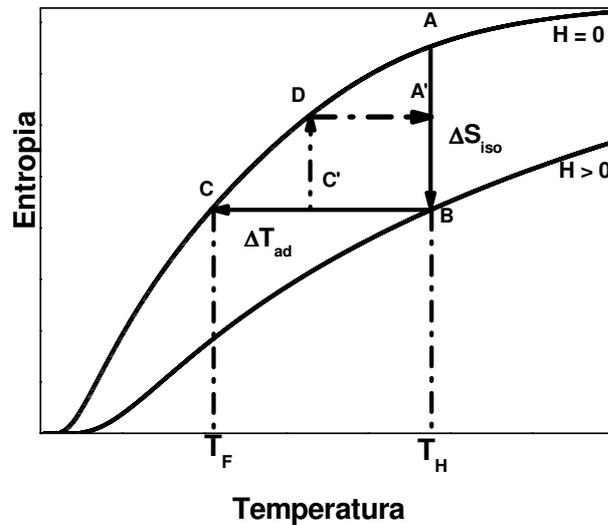


Figura 1 - Comportamento característico da entropia total versus temperatura, para dois diferentes valores de campo magnético. O efeito magnetocalórico está associado à variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} (veja a seta AB) e à variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (veja a seta BC). O ciclo fechado A'-B-C'-D-A' é o Ciclo de Carnot.

2.2 Cálculo das Grandezas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .

Do ponto de vista experimental, a grandeza ΔS_{iso} , em geral, é *calculada* a partir de medidas das curvas isotérmicas de magnetização versus campo magnético (método magnético) ou, mais diretamente, a partir das curvas de calor específico versus temperatura com e sem campo aplicado. Do ponto de vista teórico, em geral, partimos de uma Hamiltoniana modelo e calculamos a entropia total do sistema em função da temperatura e do campo magnético externo, curvas semelhantes às apresentadas na Fig.1. A partir das curvas de entropia versus temperatura com e sem campo magnético, e com o uso de uma simples rotina numérica podemos calcular as grandezas de interesse ΔS_{iso} e ΔT_{ad} . Alternativamente, podemos também calcular ΔS_{iso} teoricamente a partir de um conjunto de curvas isotérmicas de magnetização versus campo magnético através do uso da relação de Maxwell, como discutiremos a seguir.

A energia livre do sistema magnético de nosso interesse pode ser considerada como função da temperatura T e do campo magnético h , isto é, $F = F(T,h)=E-TS$. A diferencial total dessa energia livre é dada por:

$$dF(T, h) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_h dT + \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_T dh \quad (2.1)$$

Ou usando as relações (1.17) e (1.19) do capítulo 1 podemos reescrever (2.1) como:

$$dF(T, h) = -SdT - Mdh \quad (2.2)$$

Visto que F é uma função de estado, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h \quad (2.3)$$

que é a relação de Maxwell usada no cálculo de ΔS_{iso} . Integrando a equação (2.3), teremos:

$$\Delta S_{iso} = \int \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h dh \quad (2.4)$$

onde a equação (2.4) é uma das grandezas que mede o potencial magnetocalórico. Podemos observar que a variação isotérmica da entropia é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura a campo constante. Se a derivada na relação (2.4) for negativa (como ocorre em sistemas ferromagnéticos simples) teremos o EMC normal e a amostra cede calor ao meio num processo de magnetização isotérmica. Se a derivada na relação (2.4) for positiva (como ocorre em sistemas antiferromagnéticos simples) teremos o EMC inverso e a amostra recebe calor do meio num processo de magnetização isotérmica. Recentemente foi reportado a descoberta de um efeito magnetocalórico inverso gigante em ligas ferromagnéticas de Heusler formadas com Ni-Mn-Sn [3].

Como exemplo, mostramos abaixo algumas curvas isotérmicas da magnetização versus campo magnético.

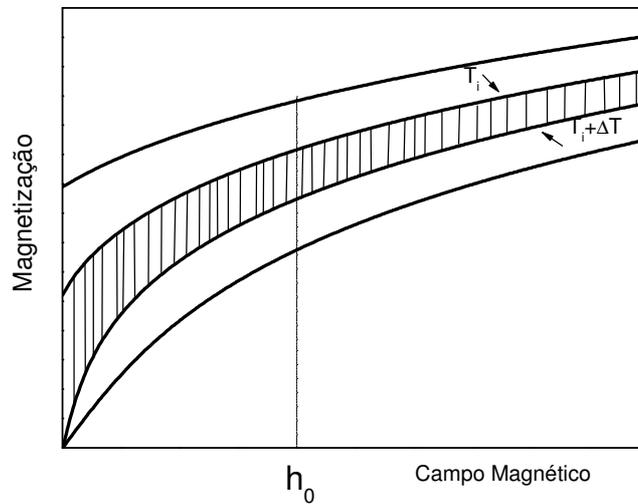


Figura 2 - Curvas isotérmicas da magnetização versus campo magnético.

A relação (2.4) pode ser aproximada numericamente para a seguinte expressão:

$$-\Delta S_{iso}(T_k) = \frac{1}{\Delta T} \left[\int_0^{h_0} M(T_i) dh - \int_0^{h_0} M(T_i + \Delta T) dh \right] = \frac{\text{área}}{\Delta T} \quad (2.5)$$

Área entre as curvas isotérmicas T_i e $T_i + \Delta T$

onde: $T_k = \frac{2T_i + \Delta T}{2}$ é a temperatura média entre as isotérmicas T_i e $T_i + \Delta T$.

Na Fig. 3, mostramos o perfil típico de uma curva de $\Delta S \times T$ onde aparece o ponto referente ao valor de ΔS em T_k calculado usando a relação (2.5).

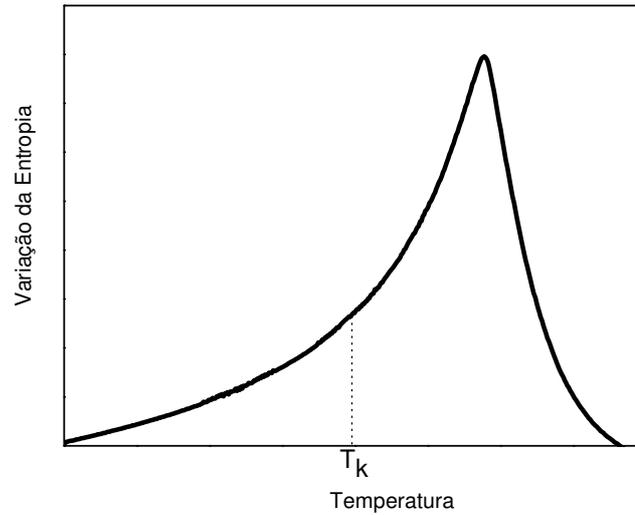


Figura 3 -Comportamento da variação isotérmica da entropia versus a temperatura.

Para o cálculo de ΔS_{iso} pelo método do calor específico, usamos a segunda lei da termodinâmica:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.6)$$

Podemos escrever dQ em termos do calor específico total $dQ = C(h, T)dT$ do sistema magnético, obtendo-se:

$$dS = \frac{C}{T} dT \quad (2.7)$$

Integrando a relação (2.7) com campo magnético aplicado e subtraindo a mesma integral sem campo aplicado, obtém-se:

$$\Delta S_{iso}(T) = \int \frac{C^{h_0 \neq 0}}{T} dT - \int \frac{C^{h_0 = 0}}{T} dT \quad (2.8)$$

Para o cálculo de ΔT_{ad} podemos considerar a entropia sendo função de T e h, isto é $S(T, h)$:

$$dS(T, h) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_h dT + \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T dh \quad (2.9)$$

Num processo adiabático, isto é, $dS = 0$ logo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T dh = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_h dT \quad (2.10)$$

Usando a relação de Maxwell (2.3) e visto que $\frac{C}{T} = \frac{\partial S}{\partial T}$, obtém-se:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^H \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dh \quad (2.11)$$

onde a equação (2.11) junto com a equação (2.4) são as grandezas que se medem o potencial magnetocalórico. Podemos perceber que ΔT_{ad} é inversamente proporcional a capacidade térmica e diretamente proporcional à derivada da magnetização em relação a temperatura.

2.3 Efeito Magnetocalórico Anisotrópico

Em geral, o EMC para um dado material magnético é medido, como descrito anteriormente, pelas duas quantidades termodinâmicas, isto é, a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura devido à variação do campo magnético aplicado.

$$\Delta S_{iso}(T, h_0) = S(T, h_0 = 0) - S(T, h_0) \quad (2.12)$$

$$\Delta T_{ad} = T(T_F, h_0) - T(T_I, h_0 = 0) \quad (2.13)$$

Entretanto, diversos sistemas apresentam anisotropia magnética, isto é, a magnetização dependerá da direção em que o campo magnético é orientado em relação aos eixos cristalográficos da amostra. Dessa forma, observamos uma direção (ou direções) na qual o sistema é mais facilmente magnetizado (direção de fácil magnetização) e uma direção (ou direções) na qual o sistema apresenta menor magnetização (direção de difícil magnetização).

Sendo assim, quando orientamos o campo magnético externo ao longo da direção de fácil magnetização, a entropia do sistema deverá ser menor do que quando orientamos o campo ao longo da direção de difícil magnetização.

Em materiais com grande anisotropia magnética, a magnetização (parâmetro de ordem) é fortemente dependente da direção do campo magnético aplicado em relação à direção cristalográfica considerada. Se a variação do campo magnético ocorre na direção de fácil magnetização, é esperado um maior EMC do que no caso em que a variação do campo magnético ocorre na direção de difícil magnetização. Assim, é esperado que uma variação na direção da aplicação do campo magnético (de intensidade constante), em materiais com anisotropia magnética produza ΔS_{iso} e ΔT_{ad} . O EMC anisotrópico pode ser visto como a diferença isotérmica da entropia (ΔS_{iso} anisotrópico) que ocorre para a variação direcional do campo magnético aplicado. Para expressar matematicamente os potenciais magnetocalóricos anisotrópicos devemos definir as relações (2.12) e (2.13), de maneira que a informação sobre a direção em que estamos aplicando o campo magnético seja contemplada. Dessa forma:

$$\Delta S_{iso}[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = S(T, B, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - S(T, B, \alpha, \beta, \gamma) \quad (2.14)$$

$$\Delta T_{ad}[\alpha_e, \beta_e, \gamma_e][\alpha, \beta, \gamma] = T(T_F, B, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e) - T(T_I, B, \alpha, \beta, \gamma) \quad (2.15)$$

onde α_e , β_e e γ_e são os ângulos formados entre o vetor campo magnético (na direção de fácil magnetização) e os eixos cartesianos x, y, z, respectivamente. Os ângulos α , β e γ representam os ângulos formados entre o vetor campo magnético e os eixos cartesianos x, y, z, respectivamente. Dentro dos colchetes $[\alpha, \beta, \gamma]$, usamos a representação cristalográfica usual, por exemplo, quando aplicamos o campo magnético na direção da diagonal do cubo, temos: $[\alpha, \beta, \gamma] = [111]$.

A formulação acima para o EMC anisotrópico é geral, e não depende de mecanismos microscópicos que leva a existência da anisotropia. A Fig.4 mostra esquematicamente as curvas para a entropia versus temperatura para um campo magnético orientado na direção de fácil e de difícil magnetização com a mesma intensidade h_0 . As setas representam o EMC anisotrópico, quantidades definidas nas relações (2.14) e (2.15).

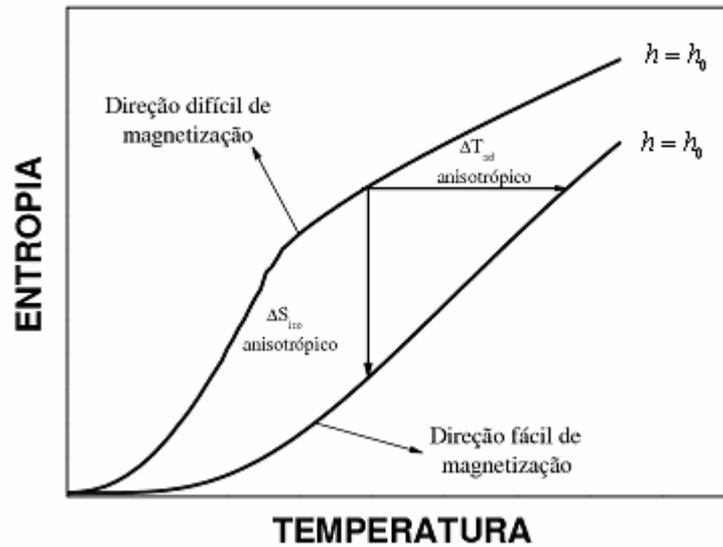


Figura 4 - EMC anisotrópico. As curvas representam a entropia total para o campo magnético h_0 aplicado em duas direções diferentes: direção fácil e direção difícil de magnetização.[4]

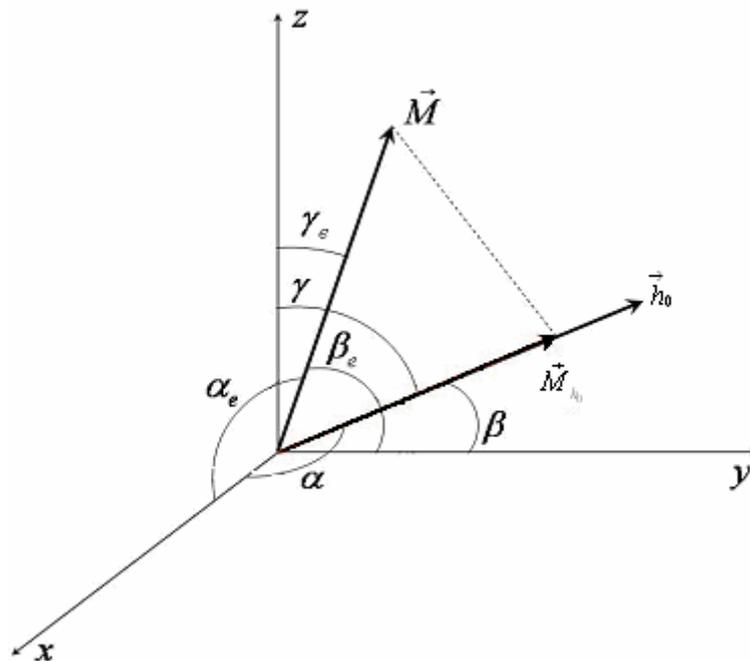


Figura 5 - Representação geométrica (nos eixos cristalográficos) da orientação do campo magnético h , da magnetização M e de sua componente ao longo do campo M_H . Na figura estão indicados os ângulos α , β e γ formados entre a direção em que h é aplicado e os eixos cartesianos x , y e z , e os ângulos α_e , β_e e γ_e formados entre M , quando apontando na direção fácil (aqui considerada arbitrária), e os eixos cartesianos.[4]

onde M_{h_0} é a componente da magnetização ao longo do campo e é calculada a partir do produto escalar entre M e h_0 , desta forma:

$$M_{h_0} = \frac{\vec{M} \cdot \vec{h}_0}{h_0} \quad (2.16)$$

Podemos escrever \vec{M} e \vec{h}_0 da seguinte forma:

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (2.17)$$

$$\vec{h}_0 = h_0 \left(\cos \alpha \hat{i} + \cos \beta \hat{j} + \cos \gamma \hat{k} \right) \quad (2.18)$$

Desta forma, podemos escrever M_{h_0} como:

$$M_{h_0} = M_x \cos \alpha + M_y \cos \beta + M_z \cos \gamma. \quad (2.19)$$

REFERÊNCIAS

- [1] M. Tishin, I. Spichkin, “The Magnetocaloric Effect and its Applications”, Bristol, Institute of Physics Publishing (2003).
- [2] V.A. de Sousa, “: Estudo do efeito magnetocalórico nos sistemas $Gd(Ni_{(1-x)}Al_x)_2$ e RMg_2 ($R=Pr, Dy, Er, Nd$)”, dissertação de mestrado, UERJ, 2006.
- [3] K. Thorsten, D. Eyüp, A. Mehmet , F.Eberhard, Wassermann, M. Xavier , M. Luis and A. Planes, *Nature Materials*, **4**, 450 (2005).
- [4] V.S.R de Sousa, “O Efeito Magnetocalórico Anisotrópico nos Compostos RAl_2 ($R= Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)”, dissertação de mestrado, UERJ, 2007.
- [5] P. J. von Ranke , N. A. de Oliveira, D. C. Garcia, V. S. R. de Sousa, V. A. de Souza, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, and M. S. Reis, *Phys. Ver. B* **75**, 184420 (2007).
- [6] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, D. C. Garcia, V. A. de Souza, and A. Magnus G. Carvalho. *Phys. Ver. B* **74**, 054425 (2006).

3 MODELO DE BEAN E RODBELL E APLICAÇÕES NOS COMPOSTOS: $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$, $MnAs_{(1-x)}Sb_x$

3.1 Modelo de Bean-Rodbell.

O modelo de Bean e Rodbell [1] mostra que uma transição de fase magnética, por exemplo, da fase ferromagnética para a fase paramagnética pode ocorrer junto com uma descontinuidade na magnetização e no volume do sistema magnético, isto é, como uma transição de fase de primeira ordem, onde a energia livre de Gibbs apresenta uma descontinuidade em sua primeira derivada[2]. O ponto central do modelo de Bean e Rodbell aparece na consideração fenomenológica onde a temperatura de transição de fase (temperatura de Curie) depende da deformação volumétrica da rede cristalina, conforme mostra a relação abaixo.

$$T_c = T_0(1 + \beta\omega) \quad (3.1)$$

Onde: T_c é a temperatura crítica (que esta associada à intensidade da interação de troca); $\omega = (V - V_0)/V_0$ é a deformação volumétrica, T_0 é a temperatura crítica na ausência de deformação da rede e β uma constante que mede influência da deformação na temperatura de Curie. Devemos ter em mente que a relação (3.1) também pode ser escrita em termos da deformação de um parâmetro de rede específico para descrever apropriadamente um sistema com anisotropia na deformação cristalina. Por exemplo, podemos ter um sistema com grandes variações nos parâmetros de rede (alterando significativamente T_c) sem alterar significativamente o volume da célula cristalina (um parâmetro de rede pode crescer e outro parâmetro diminuir, de tal forma a manter o volume constante).

A energia livre de Gibbs por unidade de volume V_0 , proposta no modelo de Bean e Rodbell, apresenta cinco contribuições, e é dada por:

$$G = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N k_B T_c \sigma^2 - h_0 g \mu_B J N \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P\omega - T[S_M + S_L] \quad (3.2)$$

onde o primeiro termo corresponde à interação de troca (na aproximação de campo molecular); os outros termos referem-se a: energia Zeeman; energia elástica; o termo de pressão e o termo da entropia, respectivamente. Na equação (3.2), J é o momento angular total, N é o número de íons magnéticos por unidade de volume, k_B é a constante de Boltzmann, $\sigma = M / g\mu_B J N$ é a magnetização normalizada na temperatura absoluta $T = 0$ K , g

é o fator de Landé , h_0 é o campo magnético externo, $K = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_{T,H}$ é a compressibilidade (considerada constante), P é a pressão, S_M é a entropia magnética e S_L é a entropia da rede.

Para encontrarmos a equação de estado magnético em função das variáveis independentes (no nosso caso h_0 , P e T), as variáveis dependentes (no nosso caso ω e σ) devem assumir valores que minimizam a energia livre de Gibbs para um conjunto fixo das variáveis independentes. Desta forma, fixando o valor de σ (assumimos que S_M só depende de σ) a energia de Gibbs (3.2) é minimizada para a seguinte deformação:

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} Nk_B K T_0 \beta \sigma^2 - PK + KT \frac{\partial S_L}{\partial \omega} \quad (3.3)$$

Podemos agora substituir a deformação de equilíbrio acima na relação (3.2) e, em seguida, derivamos em relação a σ (para minimizar em relação a σ). Dessa forma, obtemos a seguinte equação de estado magnético:

$$\sigma = B_J \left\{ \frac{1}{T} \left[3T_0 \left(\frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g\mu_B J}{k_B} h_0 + \frac{9}{5} \left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_0 \eta \sigma^3 - 3 \frac{J\beta PK}{J+1} T_0 \sigma \right] \right\} \quad (3.4)$$

onde B_J é a função de Brillouin. *Podemos perceber que na equação (3.4) não aparece nenhum parâmetro da entropia da rede, pois consideramos a entropia da rede independente da deformação e da magnetização.* A relação entre a entropia magnética e o inverso da função de Brillouin:

$$B_J^{-1}(\sigma) = - \frac{1}{Nk_B} \frac{\partial S}{\partial \sigma} \quad (3.5)$$

foi considerada para chegarmos a relação (3.4) (Veja Apêndice A). O parâmetro η que aparece na relação (3.4) é dado por:

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} Nk_B K T_0 \beta^2 \quad (3.6)$$

Os dois últimos termos do argumento da função de Brillouin, Eq.(3.4), são correspondentes as deformações elásticas. O parâmetro η controla a ordem da transição de fase. Podemos omitir o termo da entropia da rede (que não depende de σ) na relação da energia livre de Gibbs (3.2) para fazer a expansão de Landau no parâmetro de ordem σ . Pode ser mostrado pela expansão de Landau (Veja Apêndice B) que a condição para o aparecimento da transição de fase magnética de primeira ordem é dada pela seguinte condição:

$$PK\beta > 1 - \eta \quad (3.7)$$

A dependência da magnetização com a temperatura normalizada[3] é mostrada na Fig. 6 considerando os seguintes parâmetros na equação de estado magnético, relação (3.4): $\eta = 0$ e $\eta = 1.2$ para $P=0$, $h_0 = 0$, $g = 2$ e $J = 7/2$. Note que pela relação(3.7), para $P = 0$, o parâmetro $\eta = 1$ dá uma condição limiar para a existência da transição de fase de primeira ordem. Desta forma, $\eta = 1.2$ leva o sistema magnético para uma transição de fase de primeira ordem como podemos observar claramente na descontinuidade da curva ΔM , na Fig 6. Também podemos ver na Fig.6 os gráficos gerados da expansão de Landau para três diferentes temperaturas ($T < T_c$, $T = T_c$ e $T > T_c$), confirmando a assinatura da transição de fase magnética de segunda ordem para $\eta = 0$ (gráfico inserido abaixo na Fig 6) e a assinatura da transição de fase magnética de primeira ordem para $\eta = 1.2$ (gráfico inserido acima na Fig. 6).

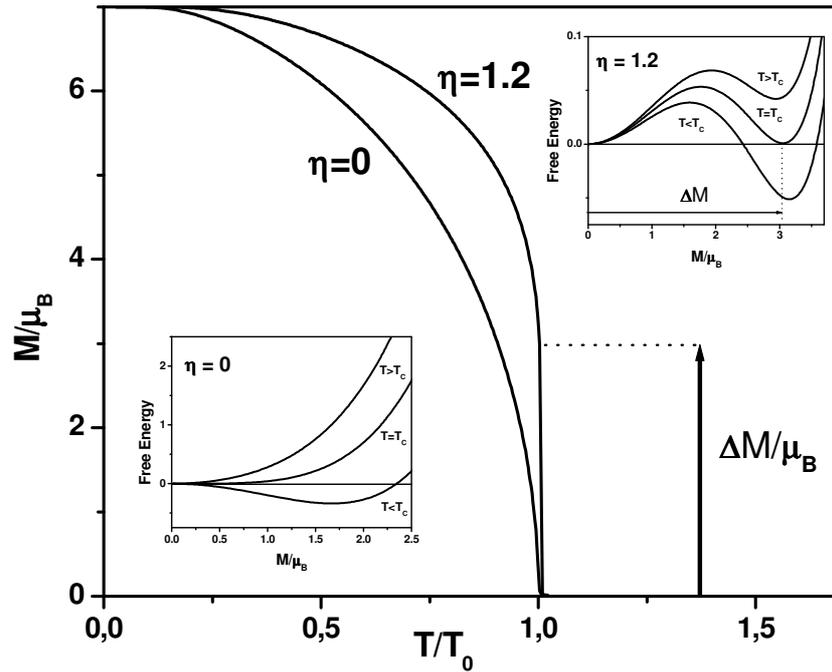


Figura 6 - Comportamento da magnetização em função da temperatura, a influência do parâmetro η na ordem da transição de fase magnética. Os gráficos inseridos, à esquerda e à direita, mostram a assinatura de uma transição de fase magnética de segunda e primeira ordens, respectivamente em termos da energia livre de Landau vs magnetização.

A descrição do modelo de Bean-Rodbell pode ser usada para o cálculo das grandezas magnetocalóricas: a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura quando aplicamos um campo magnético externo. A dependência da entropia magnética com os parâmetros externos é dada pela seguinte relação:

$$S_{mag}(T, h_0, P) = k_B [\ln(Z) - xB_J(x)] \quad (3.8)$$

Onde x é o argumento da função de Brillouin que aparece na equação (3.4), e

$$Z = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right]}{\sinh \left[\frac{x}{2J} \right]} \quad (3.9)$$

é a função partição. Desta forma, usando a equação (3.8), a entropia magnética pode ser calculada. Entretanto, devemos notar que a variável x , que aparece no argumento da entropia

magnética, depende da magnetização e desta forma a solução não é trivial. Assim, para um dado conjunto de parâmetros (T, h_0, P) devemos resolver numericamente a equação de estado $\sigma = \sigma(T, h_0, P)$. Em nosso trabalho, adotamos um método numérico auto-consistente para resolver a equação de estado magnético como mostrado no diagrama de blocos no capítulo 1.

Após o cálculo da entropia magnética, podemos calcular a variação isotérmica da entropia:

$$\Delta S_{iso}(T, P) = S_{mag}(T, h_0 = 0, P) - S_{mag}(T, h_0 \neq 0, P) \quad (3.10)$$

Para o cálculo da variação adiabática da temperatura, é necessário introduzir as contribuições da entropia da rede que será discutido no capítulo 4.

3.2 Aplicações do Modelo em Materiais com Efeito Magnetocalórico Gigante: $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ e $MnAs_{(1-x)}Sb_x$.

3.2.1 $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$

As primeiras investigações sobre o efeito magnetocalórico gigante em uma larga faixa de temperatura de ~20 K a ~290 K, foram feitas com as ligas[4] de $Gd_5(Si_xGe_{(1-x)})_4$ com as concentrações $x \leq 0.5$. Um detalhado diagrama de fases magnéticas e cristalográficas foi construído para esses sistemas[5], mostrando as fases cristalográficas ortorrômbica e monoclinica em termos das concentrações de Si-Ge e da temperatura. Os parâmetros de rede e o ângulo γ da estrutura monoclinica foram tabelados[6]. As pesquisas de Morellon e seu grupo de trabalho no sistema $Gd_5(Si_{0.45}Ge_{0.55})_4$ levaram a conclusão que a transição de fase de primeira ordem ferro-paramagnético (F-P) ocorre acoplada à transição de fase cristalográfica ortorrômbica-monoclinica[7]. Esta transição de fase magneto-estrutural pode ser induzida reversivelmente por aplicação de campo magnético e ocorre com um forte efeito magneto-elástico $\omega = \Delta V/V_0 = 0.4\%$, indicando que os termos da energia, associados à deformação elástica, devem ser relevantes na descrição dos mecanismos que levam ao aparecimento da transição de fase magnética de primeira ordem.

O modelo de Bean-Rodbell discutido acima foi aplicado com sucesso no $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ reproduzindo os dados experimentais do efeito magnetocalórico gigante. A Fig. 7 mostra curvas isotérmicas de ΔS_{mag} versus T considerando o campo magnético variando de zero a 5 teslas. Os círculos vazios e cheios representam os resultados experimentais[4,8] para a concentração de silício de $x = 0.43$ e $x = 0.5$, respectivamente. As curvas teóricas foram obtidas através dos ajustes dos dois parâmetros do modelo $T_0 = 180.00$ K e $\eta = 3.70$ para a concentração de silício de $x = 0.43$ e $T_0 = 274.64$ K e $\eta = 1.15$ para a concentração de silício de $x = 0.5$. Comparando as duas curvas, o elevado pico magnetocalórico, de aproximadamente 40 J/mol.K, é obtido com a concentração de $x = 0.43$ e foi associado com a descontinuidade no parâmetro de ordem (transição de fase para – ferromagnética de primeira ordem). A equação de estado magnético, relação (3.4), foi resolvida sem o efeito da pressão ($P = 0$), e a descontinuidade da magnetização em T_C foi calculada, levando aos seguintes valores[3]: $\Delta M/\mu_B = 4.9$ para $x=0.43$ e $\Delta M/\mu_B = 2.48$ para $x=0.50$, por íons Gd.

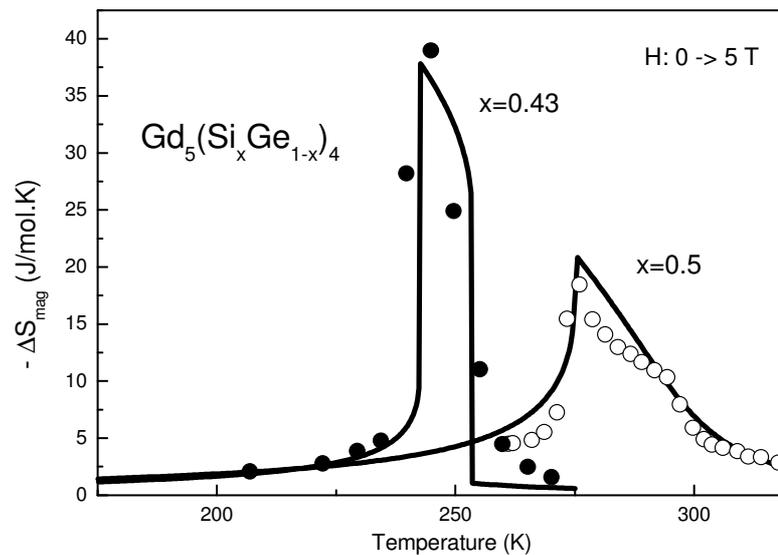


Figura 7 - Círculos vazios e cheios representam resultados experimentais para as concentrações de silício de $x = 0.43$ e $x = 0.5$, respectivamente.

3.2.2 MnFeP_{0.45}As_{0.55}

O efeito magnetocalórico gigante no sistema MnFeP_{0.45}As_{0.55} acontece próximo da temperatura ambiente e foi investigado por O. Tegus e colaboradores[9]. Os compostos MnFeP_(1-x)As_x tem uma estrutura cristalográfica hexagonal[10] para a faixa de concentração de arsênio entre $0.15 < x < 0.66$, acima e abaixo destes limites, é observado uma estrutura ortorrômbica e tetragonal, respectivamente. Na fase cristalográfica hexagonal, diminuindo a temperatura, por exemplo, 350 K, três tipos de transições magnéticas aparecem, são elas: P-AF, P-AF-F e P-F, dependendo das concentrações (onde: P = paramagnética, AF = antiferromagnética e F = ferromagnética). O último caso, isto é, P-F, ocorre no composto MnFeP_{0.45}As_{0.55}. O efeito magnetocalórico gigante está associado a uma forte interação magneto-elástica observada com a dependência da temperatura e o parâmetro de rede hexagonal c [11,12]. É observado que, apesar deste composto apresentar uma transição de fase magnética de primeira ordem, ela não é acompanhada de uma transição estrutural. Porém, existe uma grande e brusca variação nos valores dos parâmetros de rede, mantendo assim a mesma simetria cristalográfica (diferentemente do Gd₅(Si_{0.45}Ge_{0.55})₄ que de acordo com a seção anterior, quando a transição de primeira ordem ocorre, ela está acoplada a uma transição de fase cristalográfica ortorrômbica – monoclínica. Por este motivo, é esperado uma baixa histerese na transição dos sistemas MnFeP_(1-x)As_x, como é observada experimentalmente, e esta é uma das interessantes características destes compostos para a tecnologia da refrigeração magnética (a histerese provoca perdas de energia nos ciclos de refrigeração).

O modelo de Bean-Rodbell descrito anteriormente foi aplicado (veja Ref.13) para simular os dados experimentais da curva da magnetização versus temperatura para o composto MnFeP_{0.45}As_{0.55} relatados no trabalho de O. Tegus e colaboradores[9]. O modelo teórico descrito acima foi usado e um melhor ajuste para os dados experimentais foi possível com o conjunto de parâmetros: $J = 3/2$ (momento angular total do Mn), $g = 2.48$ (fator de Landé efetivo), $T_0 = 296$ K e $\eta = 1.4$ (veja as relações do modelo (3.1) e (3.6)). Usando estes parâmetros do modelo a curva da variação isotérmica a entropia pode ser feita com uma variação de campo de 0 a 2 T e de 0 a 5 T, nos dando um bom ajuste para as curvas experimentais, como mostra a Fig. 8.

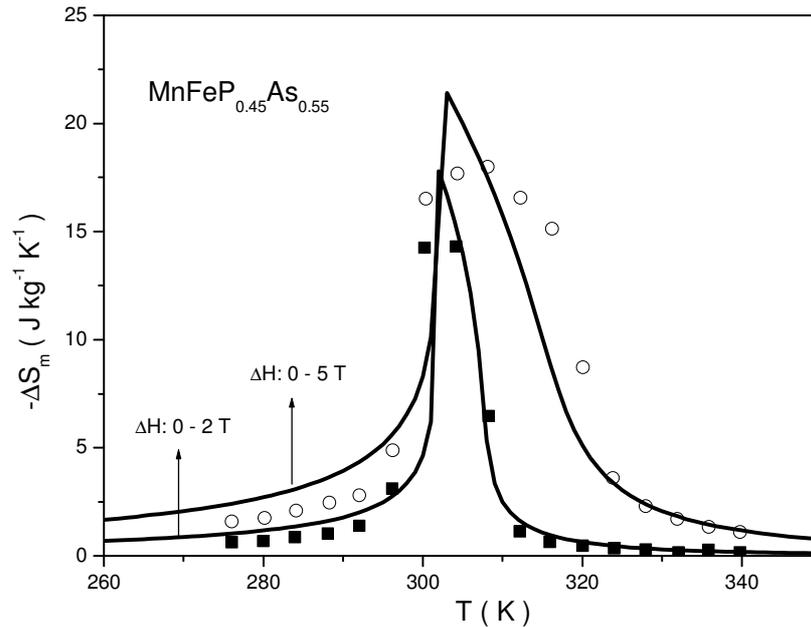


Figura 8 - Dependência de ΔS_m para $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ para uma variação de campo magnético de 0-2 T e 0-5 T. A curva teórica é representada pela linha cheia e os círculos e quadrados representam os dados experimentais.

Também a variação adiabática da temperatura foi calculada, com uma variação de campo magnético de zero para 1, 1.5, 2.0 e 2.5 T como mostra a Fig. 9, usamos os mesmos parâmetros descritos do modelo acima e incluímos a entropia da rede considerando a temperatura de Debye de $\Theta_D = 158.5 \text{ K}$. Os dados experimentais mostrados na Fig. 9. foram medidos com registro contínuo da mudança de temperatura devido a um rápido aumento do campo magnético aplicado de zero a 1.45 T, esses dados experimentais foram extraídos da Ref. 14.

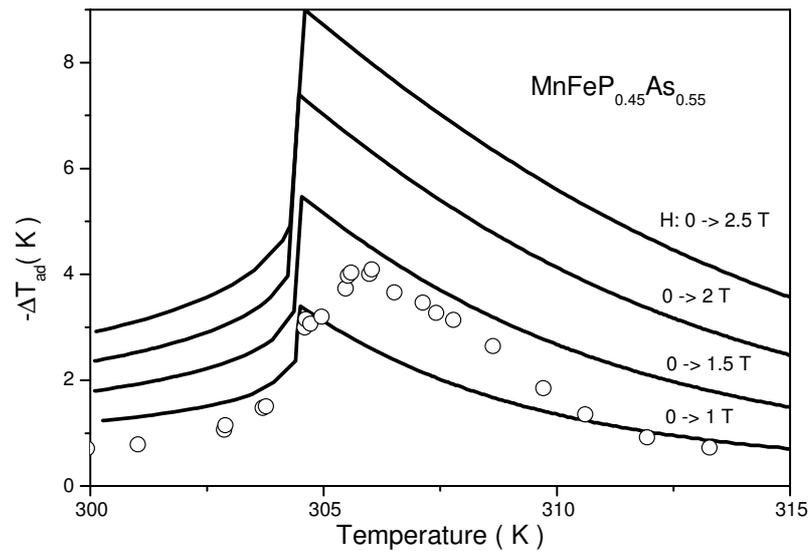


Figura 9 - Comportamento da variação adiabática da temperatura do $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ com variações de campo magnético de zero a 1, 1.5, 2 e 2.5 T (Ref. 12). Os dados experimentais (círculos abertos) foram medidos com a variação de campos de zero a 1.45 T (Ref. 27).

3.2.3 $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$

A medição direta da variação adiabática da temperatura no MnAs foi investigado por Kuhrt e colaboradores[15]. Este material apresenta uma transição de fase de primeira ordem ferro-paramagnética na temperatura de $T_C = 318$ K acoplada com uma transição de fase estrutural hexagonal-ortorrômbico. A transição de fase de primeira ordem é acompanhada por uma grande histerese térmica, que diminui com a substituição de Sb para As[16].

Além disto, foi observada uma grande variação da temperatura crítica na região próxima a temperatura ambiente (a temperatura de Curie do $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ varia na faixa de 220-318 K para o Sb variando de concentração entre $0 \leq x \leq 0.4$, e a transição de fase magnética de primeira ordem desaparece para $x \geq 0.4$). Estudos experimentais detalhados do efeito magnetocalórico gigante nos compostos $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ foram realizados pela primeira vez por H. Wada e Y. Tanabe[17,18]. Eles calcularam ΔS_{iso} versus temperatura para a variação de campo magnético de zero a 5 T para diferentes concentrações de antimônio, como mostra os círculos e quadrados na Fig.10 . As medidas (cálculos) de ΔS_{iso} foram feitos a partir das medidas isotérmicas de magnetização versus campo magnético (os dados

experimentais foram retirados da Ref. 18). As curvas sólidas, sobrepostas aos dados experimentais, representam os resultados teóricos da aplicação do modelo de Bean-Rodbell, discutido na Ref. 19. As curvas tracejadas na Fig.10 representam as previsões para as curvas de ΔS_{mag} versus T nos sistemas $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$, intermediários, que não possuem dados experimentais. Este conjunto de curvas de ΔS_{mag} versus T foi usado na (Ref. 19) para simular um ótimo composto molar. A Tabela 2 apresenta os parâmetros do modelo (T_0 e η) bem como as simulações das proporções molares que cada composto deve contribuir para formar um material magnetocalórico otimizado para ser usado num refrigerador magnético efetuando um ciclo termomagnético de Ericson[19].

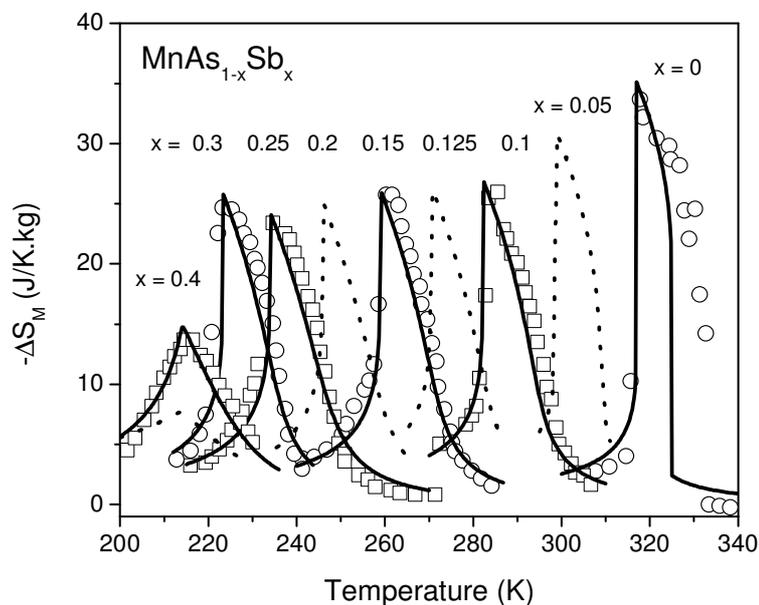


Figura 10 - Dependência de ΔS_{iso} versus T para o $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ para campo variando de 0 a 5 T. As curvas sólidas e pontilhadas representam os resultados teóricos e os círculos e quadrados representam os resultados experimentais.(Refs. 18,19).

x	T _C	T ₀	η
0	317	293	2
0.05	300	287	1.65
0.1	282	277	1.4
0.125	271	266	1.37
1.15	259	255	1.35
0.2	246	243	1.3
0.25	235	232	1.25
0.3	223	220	1.35
0.4	214	214	0.8

Tabela 2 - Primeira coluna dá a concentração de Sb no sistema MnAs_(1-x)Sb_x. As outras colunas nos dão: temperatura crítica, T₀, η e simulação das frações molares para cada composto, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] D. S. Rodbell and C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **33**, 1037 (1962).
- [2] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford Science Publications, (1992).
- [3] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, *J. Magn. Magn. Mater* **277**, 78 (2004)
- [4] V.K Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr.,*Phys.Rev.Lett.***78**,4494(1997)
- [5] W. Choe, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., V.G. Young, Jr., and G. J. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4617 (2000).
- [6] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr, *J. Alloys Compd.* 260, 98 (1997).
- [7] L. Morellon et al. *Phys. Rev. B* **58**, 14721 (1998).
- [8] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3299 (1997).
- [9] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer , *Nature* **415**, 150 (2002).
- [10] M. Bacmann, Jean-Louis Soubeyroux, Ray Barrett, Daniel Fruchart, Ryszard Zach, Stanislas Niziol, Robert Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater* **134**, 59 (1983).
- [11] E. Brück, O. Tegus, X. W. Li, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, *Physica B* **327**, 431 (2003)
- [12] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physica B* **319**, 174 (2002).
- [13] P. J. von Ranke, Sergio Gama, A. A. Coelho, A de Campos, A. Magnus G. Carvalho , F. C. G. Gandra, and N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. B* **73**, 014415 (2006).
- [14] O. Tegus "Novel Materials for Magnetic Refrigeration", doctoral thesis, Van der Wals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, Printer Partners Ipskamp B. V. ,ISBN: 9057761076, October 2003.
- [15] C. Kuhrt, T. Schittny, and K. Barner, *Phys. Status Solidi A* **91**, 105 (1985).
- [16] E. A. Zavadskii and B. M. Todris, *Sov. Phys. Solid State* **18**, 173 (1976).
- [17] H. Wada, Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 20, 3302 (2001).
- [18] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, and Y. Akishige, *Physica B* **328**, 114 (2003).
- [19] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, *Phys. Lett. A* **320**, 302 (2004).

4 Modelo para o Acoplamento Magneto-Elástico e o Efeito Magnetocalórico Colossal

4.1 Modelo Analítico para o Efeito Magnetocalórico.

O efeito magnetocalórico é usualmente caracterizado pela variação isotérmica da entropia, ΔS_{iso} e pela variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} para uma dada variação do campo magnético externo, no material magnético. Estas duas grandezas termodinâmicas são chamadas de potenciais magnetocalóricos e são geralmente descritas e estudadas em função da temperatura. A grandeza ΔT_{ad} pode ser medida diretamente, porém, ΔS_{iso} só pode ser avaliado através de cálculo, isto é, ΔS_{iso} é obtido indiretamente através de medidas experimentais. Existem dois métodos principais para calcular ΔS_{iso} : 1] podemos construir as curvas isotérmicas da magnetização versus campo magnético ou as curvas de magnetização versus temperatura em processos a campos constantes e esses dados são usados na relação de Maxwell para determinarmos, indiretamente, ΔS_{iso} e 2] medindo a capacidade térmica com e sem aplicação de campo magnético e usando a segunda lei da termodinâmica para o cálculo de ΔS_{iso} . Por outro lado, modelos teóricos geralmente considerados para previsão ou ajuste de dados experimentais levam em conta as duas contribuições principais para a entropia total do material magnético: 1] entropia magnética e 2] entropia da rede. A entropia da rede geralmente é considerada no modelo de Debye, que dependendo somente da temperatura e, dessa forma, pode ser ignorada para o cálculo de ΔS_{iso} . Todavia, nos cálculos de ΔT_{ad} , a entropia da rede é considerada tão importante quanto a entropia magnética, desde que o processo seja adiabático, quando aumentamos (ou diminuimos) a entropia magnética (devido a variação do campo magnético) forçamos a diminuição (ou o aumento) da entropia da rede quando todas as outras contribuições da entropia são desprezadas. No entanto, as características principais dos materiais que apresentam um efeito magnetocalórico gigante, discutidas no Cap.3, é a coexistência de uma transição de fase magnética de primeira ordem com a variação do parâmetro de rede ou como volume da célula cristalina. A fim de destacar a importância do acoplamento magnetoelástico e da possível limitação da relação de Maxwell em ΔS_{iso} nos propomos um modelo simples [1], que chamamos de modelo para Acoplamento Magneto-Elástico.

A entropia total de um material magnético é descrita através do nosso modelo pela soma das contribuições da entropia da rede e magnética, onde ambos os termos dependem dos parâmetros de controle: temperatura, campo magnético e volume.

$$S(T, H, V) = S_M(T, H, V) + S_L(T, H, V) \quad (4.1)$$

Em um processo isobárico, as variações da entropia total e da energia livre de Helmholtz são dadas por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{h,V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_{T,V} dh + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,h} dV \quad (4.2)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{h,V} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{T,V} dh + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,h} dV \quad (4.3)$$

Ou ainda:

$$dF = -SdT - Mdh - PdV \quad (4.4)$$

onde M é a magnetização. Uma vez que a energia livre é uma função de estado, matematicamente a relação (4.4) corresponde a uma diferencial exata e isso nos leva as seguintes relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_{T,h} \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,h} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{h,V} \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{h,V} \quad (4.7)$$

Inserindo (4.7) em (4.2) e considerando o processo isotérmico e isocórico, a variação da entropia total será dada por:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h dh \approx \frac{1}{\Delta T} \int_{h_1}^{h_2} [M(T + \Delta T) - M(T)] dh \quad (4.8)$$

É importante ressaltar que a relação (4.8) não leva em consideração a variação volumétrica, pois estamos considerando o processo como isocórico, porém, se a entropia total depende do volume, a maneira correta de se obter a variação total da entropia será através da relação (4.2) e ficará da seguinte forma:

$$\Delta S \approx \frac{1}{\Delta T} \int_{h_1}^{h_2} [M(T + \Delta T) - M(T)] dh + [S(V(h_2)) - S(V(h_1))] \quad (4.9)$$

onde o segundo termo da equação (4.9) pode ter uma grande importância para o EMC em materiais que apresentam interação magneto-elástica, caso contrário, este termo pode ser omitido. Porém, como a relação de Maxwell leva em consideração o volume constante, é necessário neste caso, acrescentar o segundo termo da equação(4.9), e se isto não for feito o cálculo de ΔS resultará em um valor incorreto, como será discutido abaixo.

O modelo é baseado na teoria de Bean-Rodbell [2]. Basicamente o modelo de Bean-Rodbell, conforme discutido no Cap.3, considera a dependência da interação de troca com as distâncias inter-atômicas. Esta dependência fenomenológica é descrita considerando a dependência da temperatura crítica com a deformação volumétrica,

$$T_c = T_0(1 + \beta\omega) \quad (4.10)$$

onde : $\omega=(V-V_0)/V_0$ é a deformação volumétrica, $\beta = \frac{d(T_c / T_0)}{d(V / V_0)}$ é o parâmetro que relaciona a

temperatura crítica com a deformação da rede e T_0 é o a temperatura crítica na ausência da deformação da rede. No nosso modelo, a entropia da rede é conectada a deformação da rede através da temperatura de Debye Θ . A dependência da temperatura de Debye com a deformação da rede é dada por:

$$\Theta = \Theta_0(1 - \gamma\omega) \quad (4.11)$$

onde : Θ_0 é a temperatura de Debye na ausência da deformação da rede e γ é o parâmetro de Gruneisen (ver Apêndice C Refs. 3,4 e 5).

A energia livre de Gibbs, por unidade de volume, para o modelo será dada por:

$$G = -hM_s\sigma - \frac{1}{2}Nk_B T_C \sigma^2 + \frac{1}{2K}\omega^2 - T(S_M + S_L) + P\omega \quad (4.12)$$

A equação (4.12) é semelhante à equação (3.2) apresentada no capítulo 3, porém considerando os íons magnéticos com spin igual a $1/2$ para simplificar e $M_s = N\mu_B$.

As entropias da rede e magnética (para spin igual a $1/2$) são dadas pelas relações:

$$S_L = -3R \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right] + 12R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} + \frac{V_0 \alpha}{K} \omega \quad (4.13)$$

$$S_M = R \left[\ln(2) - \ln(1 - \sigma) - \frac{(1 + \sigma)}{2} \ln \left(\frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \right) \right] \quad (4.14)$$

onde R é a constante universal dos gases, Θ é a temperatura de Debye e α é o coeficiente de expansão térmica. Onde o primeiro e o segundo termos da equação (4.13) correspondem a um processo isocórico e o terceiro termo, aparece quando o volume não é constante na entropia da rede, neste caso, usaremos a equação da termodinâmica $C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{K}$, que relaciona o calor específico a volume e pressão constante. V é o volume molar do material (peso atômico/densidade).

Para $T > \Theta$, a entropia da rede pode ser aproximada para a expressão(veja Apêndice D):

$$S_L = 3R [\ln T - \ln \Theta + 4/3] + \frac{V_0 \alpha}{K} \omega \quad (4.15)$$

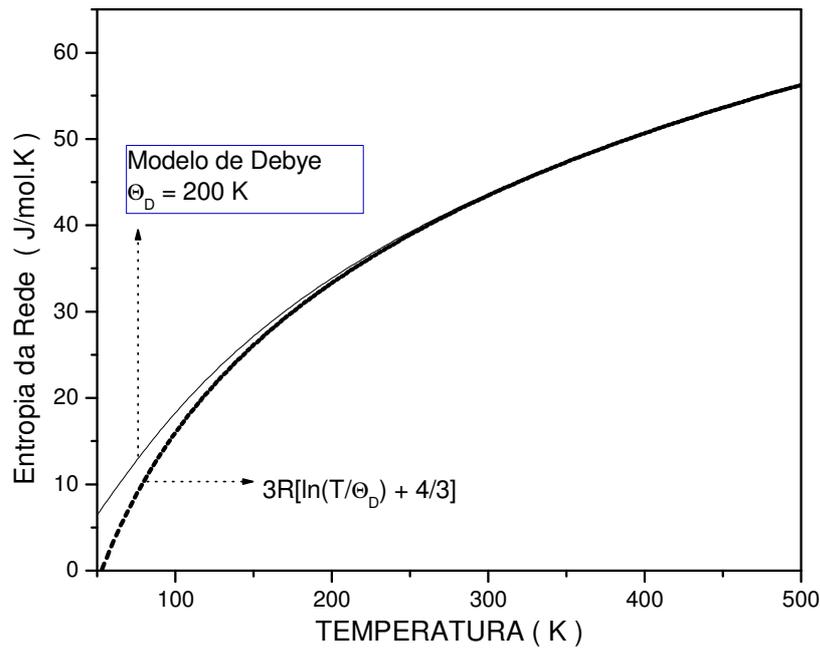


Figura 11 - Dependência da entropia da rede com $\Theta_D = 200$ K (linha contínua). A linha pontilhada representa a entropia da rede na aproximação da equação (4.15) com $\alpha=0$.

A deformação que minimiza a relação (4.12) é dada por (veja Apêndice E) :

$$\omega = \frac{1}{A} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 + \left(\alpha + \frac{3RK\gamma}{V_0} \right) T - PK \right] \quad (4.16)$$

onde: $A = \left(1 - \frac{3RK\gamma^2}{V_0} T \right)$ e $\eta = \frac{3}{2} Nk_B K T_0 \beta^2$.

Uma expressão analítica para a equação de estado magnético pode ser obtida substituindo a relação (4.16) na relação (4.12) e fazendo a derivada em relação à σ .

$$\sigma = \tanh \left[\frac{\mu_B h}{k_B T} + \frac{T_0}{T} (1 + \beta \omega) \sigma \right] \quad (4.17)$$

Onde σ é a magnetização normalizada e é dada por $\sigma = M/\mu_B$

Observando a equação (4.17), percebemos que o argumento da tangente hiperbólica não é linear em σ , pois ω depende de σ (veja a relação (4.16)). A condição para ocorrer uma transição de fase de primeira ordem é $\eta > 1$ na ausência de pressão, como é descrito na literatura [6]. No nosso modelo, a equação de estado magnético é conectada com a rede através do parâmetro de Grüneisen.

Através da entropia total, o efeito magnetocalórico é diretamente determinado pelas relações:

$$\Delta S_{iso} = S(h, T) - S(h = 0, T) \quad (4.18)$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (4.19)$$

Usando a equação de estado, relação (4.17), com a entropia total é fácil checar a relação de Maxwell (4.7), e de obter a expressão analítica para a contribuição na variação da entropia total devida à variação de volume:

$$[S(\omega_2) - S(\omega_1)] = 3R \ln \left(\frac{1 - \gamma\omega_1}{1 - \gamma\omega_2} \right) + \frac{V_0\alpha}{K} (\omega_2 - \omega_1) = S_L(\omega_2) - S_L(\omega_1) \quad (4.20)$$

onde: $\omega_i = [V(H_i) - V_0]/V_0$

Na Fig.12, apresentamos uma análise sistemática, em termos dos parâmetros do modelo, do comportamento da magnetização espontânea ($h = 0$) versus temperatura. Quatro curvas foram traçadas alterando os parâmetros, curva 1 ($\eta=0, \gamma=0$); curva 2 ($\eta=1.2, \gamma=0$); curva 3 ($\eta=1.2, \gamma=0.5$) e curva 4 ($\eta=1.2, \gamma=-0.5$). Na curva 1, temos o perfil simples da função Brillouin para a magnetização, que é mostrado pela curva pontilhada. Note, usamos $T_0 = 300$ K e $P = 0$ para todas as curvas na Fig.12. Na curva 2, introduzimos o efeito magneto-elástico através do parâmetro η na equação de estado magnético e obtivemos uma transição de fase magnética de primeira ordem com um aumento na temperatura de crítica. Em seguida, fixamos o parâmetro η e aumentamos e diminuimos os valores do parâmetro γ e percebemos que a sua função é aumentar ou diminuir a temperatura crítica (dependendo do sinal de γ ser positivo ou negativo, respectivamente), conservando o caráter de uma transição de primeira ordem.

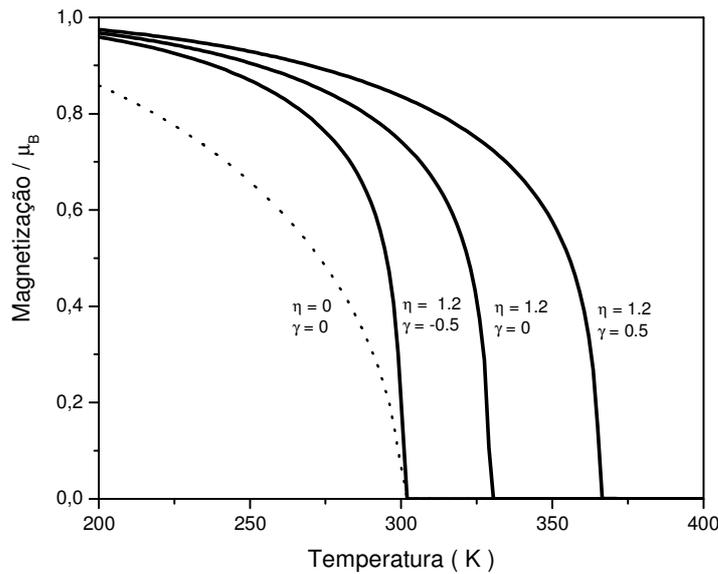


Figura 12 - Comportamento da magnetização para os diferentes parâmetros do modelo considerados no texto.

Na Fig.13 mostramos as curvas de deformação versus temperatura, obtidas usando a equação (4.16) para os mesmos parâmetros considerados anteriormente (na construção das curvas da Fig. 12). Podemos perceber que para pequenos valores de temperatura o primeiro termo da equação (4.16) domina. observamos isto no comportamento característico de uma parábola (pois o termo dominante esta com σ^2) até a temperatura crítica e a partir da temperatura crítica o segundo termo domina o comportamento da deformação que passa a ser linear. Observamos que a curva 1 ($\eta=0$, $\gamma=0$) representada pela linha pontilhada tem o comportamento linear, pois ela terá somente o termo $\omega = \alpha T$, onde usamos o valor de $\alpha = 0.000017 \text{ K}^{-1}$ (valor do coeficiente de expansão térmica do cobre) para o coeficiente de expansão térmica. O uso dos parâmetros do cobre não tem nenhum interesse especial nesse estudo e é considerado apenas para um estudo numérico. A curva 2 ($\eta=1.2$, $\gamma=0$) tem o comportamento característico de uma parábola até a temperatura crítica e a partir deste ponto passa a ter o comportamento linear. A curva 3 ($\eta=1.2$, $\gamma= 0.5$) tem o comportamento semelhante ao da curva 2 . A curva 4 ($\eta=1.2$, $\gamma=-0.5$) apresenta a maior variação na deformação, na fase ferromagnética ordenada. Isso se deve a termos uma transição mais abrupta da magnetização versus temperatura (ver Fig. 13), para esse conjunto de parâmetros. Da relação(4.16), podemos observar que existe um determinado valor de γ que nos dá uma deformação negativa como podemos confirmar na Fig. 13. Os conjuntos de curvas 1-3 nos

levam as deformações normais e a curva 4 nos leva a uma expansão térmica negativa, como mostrado na Fig.13.

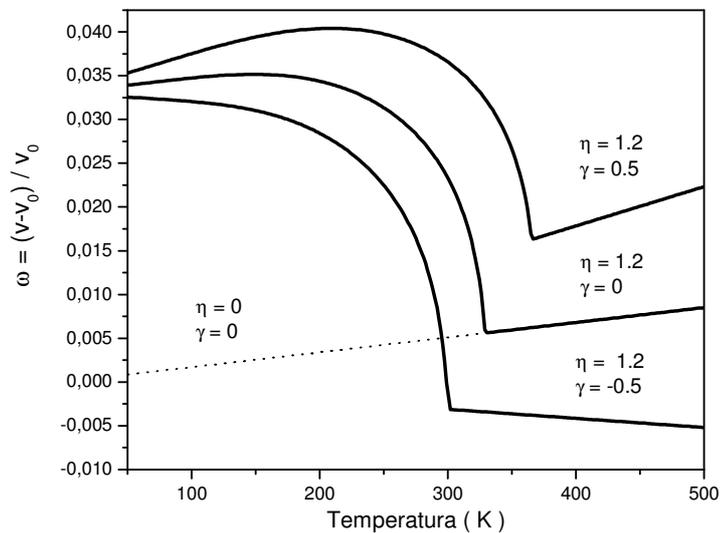


Figura 13 - Comportamento da deformação em função da temperatura para os parâmetros do modelo apresentados na figura.

Na Fig. 14, mostramos as curvas de ΔS versus temperatura para a variação de campo magnético de 0 a 5 T. O maior pico para ΔS ocorre com os parâmetros da curva 4, pois quanto maior for a derivada da curva da magnetização versus a temperatura, maior será o valor de ΔS quando variamos o campo magnético, como é esperado pela relação de Maxwell. Comparando a curva 1 (curva pontilhada) com as outras curvas, podemos perceber a importância de uma transição de fase de primeira ordem para obtemos um grande efeito magnetocalórico. Todavia, é importante observar que a área sob as curvas da Fig. 14 se conserva mesmo quando os valores da temperatura crítica aumentam. A área é dada em Joule por unidade de mol e o valor da área sob a curva é de ~ 22.7 J/mol.

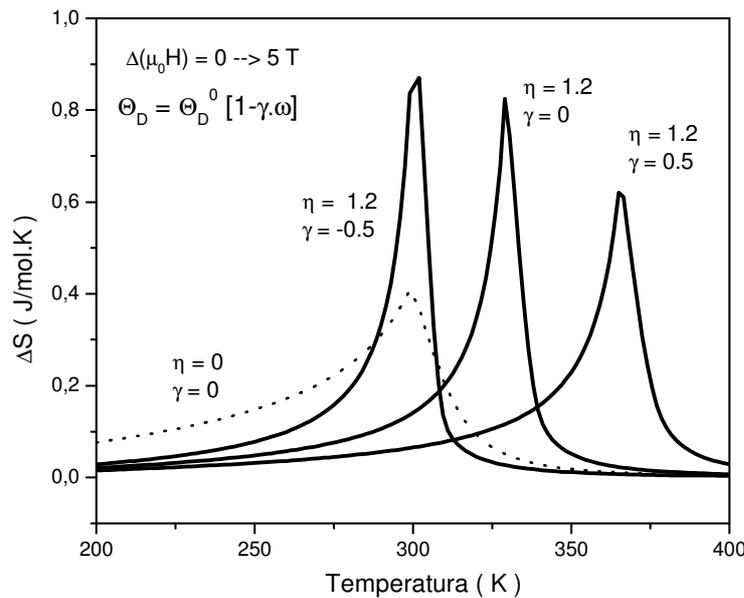


Figura 14 - Variação da entropia versus a temperatura, para variação de campo magnético de 0 a 5 T, para os diferentes parâmetros do modelo considerado no texto para o EMCC.

Para estudar a influência da entropia da rede na variação da entropia total, construímos a curva mostrada na Fig.15, com os parâmetros: $\gamma = -5$, $\eta = 1.2$ e $\Theta = 150$ K, quando consideramos uma variação de campo magnético de 0 a 10 T, veja Fig. 15 curva sólida. Essa curva mostra uma predição teórica bastante interessante, onde o valor do pico de ΔS excede o valor máximo da variação da entropia magnética $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{MAX}}$ que, para o caso estudado de spin igual a $\frac{1}{2}$, obtemos o valor máximo de entropia magnética de $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{MAX}} = R \ln(2J + 1) = R \ln(2) \approx 5.76 \text{ J/mol.K}$. Desta forma, se o material ultrapassar o valor máximo da variação da entropia magnética, dizemos que ocorreu o efeito magnetocalórico colossal (EMCC). A origem do efeito magnetocalórico colossal predita pelo nosso modelo vem diretamente do acoplamento magneto-elástico através da entropia da rede cristalina. A figura inserida na Fig. 4.5 mostra a deformação ω versus a temperatura, para $h_0 = 0$ e $h_0 = 10$ T. Quando a temperatura atinge a temperatura crítica, uma queda brusca ocorre em ω , assim como na temperatura de Debye. Quando a temperatura de Debye diminui, a entropia a rede aumenta. Visto que a aplicação do campo magnético desloca a temperatura crítica para um maior valor, conseqüentemente ocorre um deslocamento na curva de ω versus T, como mostrado na figura inserida na Fig. 15, o que leva também a um deslocamento na temperatura onde a entropia da rede cresce, gerando assim o EMCC.

A curva pontilhada na Fig. 15, foi calculada usando os mesmos parâmetros considerados para a curva sólida na Fig. 15, porém, não incluímos a variação de entropia associada com o efeito volumétrico, equação (4.20), isto é, a curva pontilhada de ΔS versus T foi calculada usando a (4.8) que vem diretamente da relação de Maxwell (4.7), isto é, com $V = \text{constante}$. A comparação entre as duas curvas mostra que a variação volumétrica é responsável por aproximadamente metade da variação da entropia total, para os parâmetros considerados. O efeito magnetocalórico através da variação adiabática da temperatura também foi investigado usando o nosso modelo.

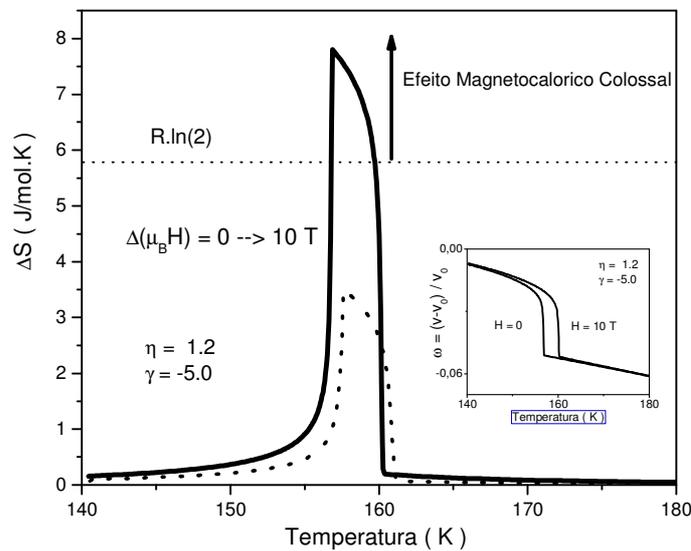


Figura 15 - Comportamento da variação da entropia total para variação do campo magnético de 0 a 10 T para os parâmetros do modelo EMCC. A Figura inserida mostra a deformação da rede versus a temperatura.

Fig. 16 mostra a variação adiabática da temperatura versus temperatura (veja relação(4.16)). Essa curva foi construída utilizando os mesmos parâmetros considerados na construção da curva sólida na Fig. 15. Vale a pena notar que o valor máximo ocorre em torno da temperatura Curie. Podemos observar que os grandes valores encontrados na Fig. 15 para ΔS versus T não conduzem, necessariamente, a grandes valores na variação adiabática da temperatura veja Fig. 16, uma vez que $\Delta T^{\text{Max}} \approx 3\text{K}$.

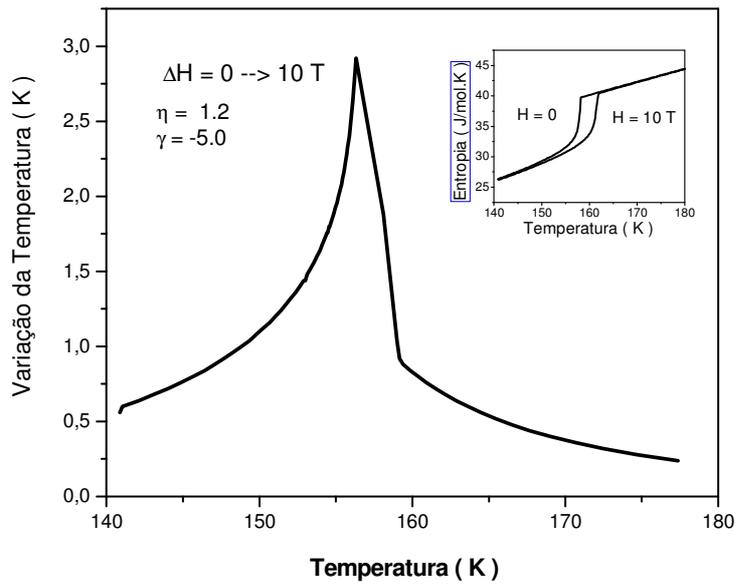


Figura 16 - Comportamento da variação adiabática da temperatura versus a temperatura para uma variação de campo magnética de 0 a 10 T com os mesmos parâmetros da Figura 15.

REFERÊNCIAS

- [1] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, **C. Mello**, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama, Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).
- [2] D. S. Rodbell and C. P. Bean, J. Appl. Phys. **33**, 1037 (1962).
- [3] E. Grüneisen, Ann. Phys. (Leipzig) **39**, 257 (1912).
- [4] J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald, Phys. Rev. **89**, 832 (1953).
- [5] Th. Strässle, Ph.D. thesis, Swiss Federal Institute of Technology ETH, Zürich, (2002).
- [6] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, J. Magn. Magn. Mater **277**, 78 (2004)

5 ANÁLISE DOS GRÁFICOS DE ARROTT.

5.1 Gráficos de Arrott.

Os gráficos de Arrott descrevem o comportamento da dependência funcional das grandezas H/M vs. M^2 , onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização. Buscamos através dos gráficos de Arrott entender as transições de fase ferro-paramagnética em regime de transições de fase de 1ª e 2ª ordens de forma sistemática. Vamos considerar inicialmente a equação de estado magnético descrita pela função de Brillouin e em seguida a equação de estado magnético obtida pelo modelo de Bean-Rodbell.

Usando a equação de estado no modelo de Brillouin para $J=1/2$:

$$M = \mu_B \tanh \left[\frac{\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T} \right] \quad (5.1)$$

Podemos inverter a tangente hiperbólica na relação (5.1), obtendo-se:

$$\frac{\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T} = \tanh^{-1} \left(\frac{M}{\mu_B} \right) \quad (5.2)$$

Usando a expansão da tangente hiperbólica, i.e, $\tanh^{-1}(x) = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5 + \dots$, a equação (5.2) pode ser reescrita como:

$$\frac{\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T} = \frac{M}{\mu_B} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{\mu_B} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{\mu_B} \right)^5 + \dots \quad (5.3)$$

Onde podemos reescrever (5.3) da seguinte forma:

$$\frac{H}{M} = -\lambda + k_B T \left[\frac{1}{\mu_B^2} + \frac{1}{3\mu_B^4} M^2 + \frac{1}{5\mu_B^6} M^4 \right]$$

Chamando $\sigma = \frac{M}{\mu_B}$ (magnetização normalizada)

$$\frac{H}{M} = -\lambda + \frac{k_B T}{\mu_B^2} \left[1 + \frac{1}{3} \sigma^2 + \frac{1}{5} \sigma^4 \right] \quad (5.4)$$

Das equações (5.1) e (5.4) podemos obter as curvas de $H/M \times M^2$ que são conhecidas como gráficos de Arrott.

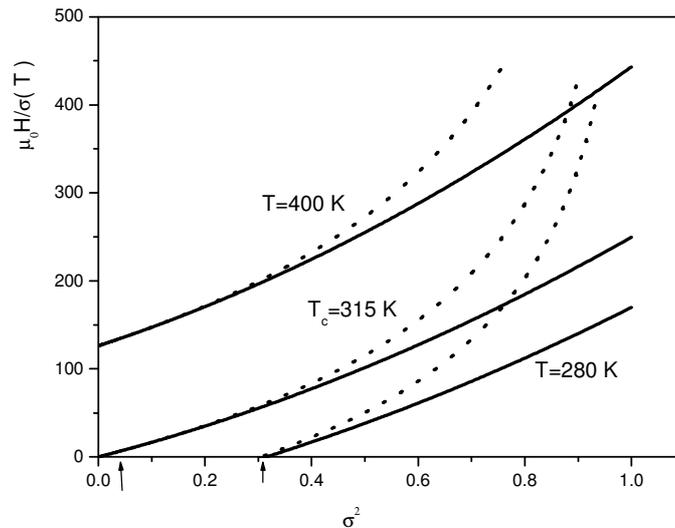


Figura 17 - Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott para a equação de estado de Brillouin com $J = 1/2$ e $g = 2$, para $T < T_C$, $T = T_C$ e $T > T_C$.

A Fig. 17 mostra que no caso particular usando a equação de estado de Brillouin, teremos uma transição de segunda ordem. Podemos notar que para $T = T_C$ a curva passa pela origem, para $T < T_C$ a curva corta o eixo σ^2 indicando assim uma magnetização não nula quando $H = 0$, que caracteriza uma fase ferromagnética.

As curvas pontilhadas e contínuas foram obtidas das relações (5.1) e (5.4), respectivamente onde as pontilhadas referem-se as curvas obtidas da equação de estado (5.1) sem aproximação, cuja solução foi feita através do método numérico da auto-consistência. As curvas contínuas foram obtidas através da expansão da equação de estado. Justificamos os desvios das curvas pontilhadas em relação às curvas contínuas devido ao fato das curvas contínuas somente serem válidas quando M é muito pequeno (devido à aproximação feita na expansão levando à Eq. (5.4)). Todavia, a relação (5.4) é importante para obtermos de forma analítica uma equação que nos dá os gráficos de Arrott e a condição para a possível existência de uma transição de fase ferro-paramagnética de primeira ordem, que será desenvolvida adiante.

Para uma descrição envolvendo transição de fase magnética de primeira ordem é apropriado considerarmos o modelo de Bean-Rodbell^[1], neste modelo, como foi discutido no Cap.3, é considerado que a rede pode sofrer uma deformação. A equação de estado magnético no modelo de Bean-Rodbell^[1] para $J = 1/2$ e $g = 2$, é dada por:

$$M = \mu_B \tanh \left[\frac{T_0}{T} \sigma \left(1 + \frac{\eta \sigma^2}{3} - PK\beta \right) + \frac{\mu_B H}{k_B T} \right] \quad (5.5)$$

$$\text{Onde: } \eta = \frac{3}{2} N k_B K T_0 \beta^2;$$

T_0 é a temperatura crítica na ausência da distorção da rede;

K é a compressibilidade;

β é uma constante conhecida como parâmetro de Bean-Rodbell;

N é o número de íons magnéticos por unidade de volume.

Seguindo os mesmos procedimentos que foram feitos usando a equação de estado de Brillouin podemos desenvolver o inverso da tangente hiperbólica na relação (5.5) para chegar à seguinte equação:

$$\frac{H}{M} = \frac{k_B T}{\mu_B^2} \left[1 + \frac{T_0}{T} (PK\beta - 1) + \left(1 - \frac{T_0}{T} \eta \right) \frac{\sigma^2}{3} + \frac{1}{5} \sigma^4 \right]$$

$$\text{Chamando de } \lambda = \frac{k_B T_0}{\mu_B^2}$$

$$\frac{H}{M} = -\lambda + \frac{k_B T}{\mu_B^2} \left[1 + \frac{T_0}{T} PK\beta + \left(1 - \frac{T_0}{T} \eta \right) \frac{\sigma^2}{3} + \frac{1}{5} \sigma^4 \right] \quad (5.6)$$

A relação (5.6), como esperado, é um caso mais geral da relação (5.4), e se reduz a equação (5.4) na ausência da interação magneto-elástica, isto é, $\beta = 0$ ($\eta = 0$) e na ausência do termo de pressão ($P = 0$). Podemos notar na relação (5.6) que o coeficiente do termo de segunda ordem na magnetização pode assumir valores negativos, diferentemente do que ocorre na relação (5.4) onde o coeficiente é sempre positivo. Faremos a seguir um estudo da ordem da transição de fase magnética em termos do sinal do coeficiente do termo de segunda ordem na magnetização.

Definindo os coeficientes: $A = -\lambda + \frac{k_B T}{\mu_B^2} + \frac{T_0}{T} PK\beta$; $B = \frac{k_B T}{3\mu_B^2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \eta\right)$ e $C = \frac{k_B T}{5\mu_B^2}$ e

usando-os na equação (5.6), obtém-se:

$$\frac{H}{M} = A + B\sigma^2 + C\sigma^4 \quad (5.7)$$

Colocando as condições de mínimo para a relação (5.7) em função de σ^2 , teremos:

$$\frac{\partial(H/M)}{\partial\sigma^2} = B + 2C\sigma^2 \quad (5.8)$$

Se $T = T_c$, $\sigma^2 = 0$

Se $A \geq 0$:

$$\left. \frac{\partial(H/M)}{\partial\sigma^2} \right|_{\sigma^2=0} \Rightarrow \begin{cases} B > 0 \Rightarrow \text{Transição de segunda ordem} \mapsto \text{condição de mínimo} \\ B < 0 \Rightarrow \text{Transição de primeira ordem} \mapsto \text{condição de máximo} \\ B = 0 \Rightarrow \text{Teremos } \beta_c \end{cases} \quad (5.9)$$

Onde: β_c é o que nos dá o limiar entre a transição de primeira e segunda ordem.

Desta forma, usando a relação (5.9) e o valor de B teremos[1]:

$$\eta < \frac{T_c}{T_0} \rightarrow \text{Transição de segunda ordem}$$

$$\eta > \frac{T_c}{T_0} \rightarrow \text{Transição de primeira ordem}$$

$$\eta = \frac{T_c}{T_0} \rightarrow \eta_c$$

Como $\eta = \frac{3}{2} Nk_B K T_0 \beta^2$ teremos que:

$$\beta_c = \left(\frac{2T_c}{3Nk_BKT_0^2} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

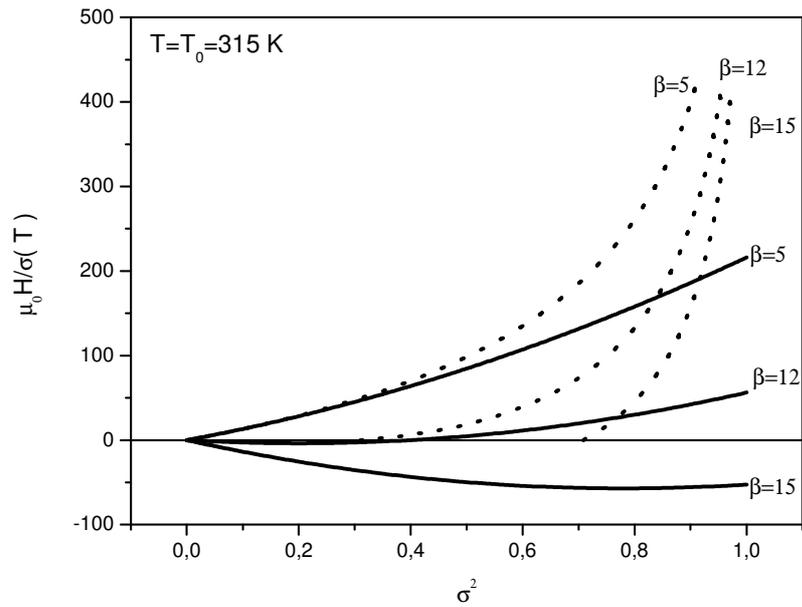


Figura 18 - Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott usando o modelo de Bean-Rodbell em $T=T_0$.

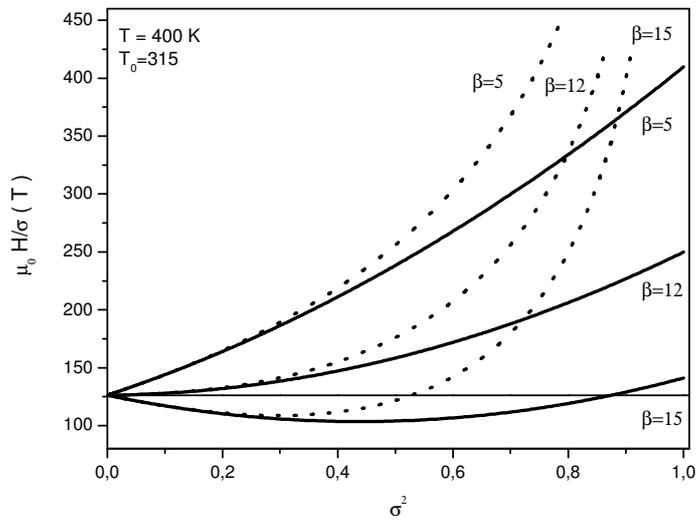


Figura 19 - Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott no modelo de Bean-Rodbell em $T > T_0$.

As curvas pontilhadas e contínuas foram obtidas através das relações (5.5) e (5.6), respectivamente, onde as pontilhadas referem-se às curvas obtidas através do método da auto-consistência e as curvas contínuas através da expansão da equação de estado.

As Figs. 18 e 19 nos mostram que com o modelo de Bean-Rodbell podemos ter transições de primeira e segunda ordem. Podemos notar na figura 18 que para $T = T_0$ as curvas passam pela origem, para $T > T_0$ (ver Fig. 19) as curvas não apresentam este comportamento devido ao fato de estarmos trabalhando com uma temperatura acima da temperatura crítica e σ assume valores pequenos na ausência de campo magnético externo, desta forma, a curva não passará pela origem. Observamos que a inclinação da reta tangente à curva na região onde σ^2 assume valores pequenos pode ser negativa, isto não era observado na Fig. 17 indicando assim uma transição de primeira ordem.

5.2 Análise dos Gráficos no Modelo de Bean-Rodbell.

A seguir, faremos um estudo sistemático do modelo de Bean-Rodbell através de gráficos de M vs T , M vs H e dos gráficos de Arrott com a variação dos parâmetros do modelo, onde para simplificar a apresentação dos resultados teóricos, chamaremos de: curva 1 a curva com o valor referente a $\beta = 0$, curva 2 com o valor referente a $\beta = 5$, curva 3 com o valor referente a $\beta = \beta_c = 10,77$, curva 4 com o valor referente a $\beta = 12$, curva 5 com o valor referente a $\beta = 15$ e curva 6 com o valor referente a $\beta = 20$ em toda a seção 5.2 do texto.

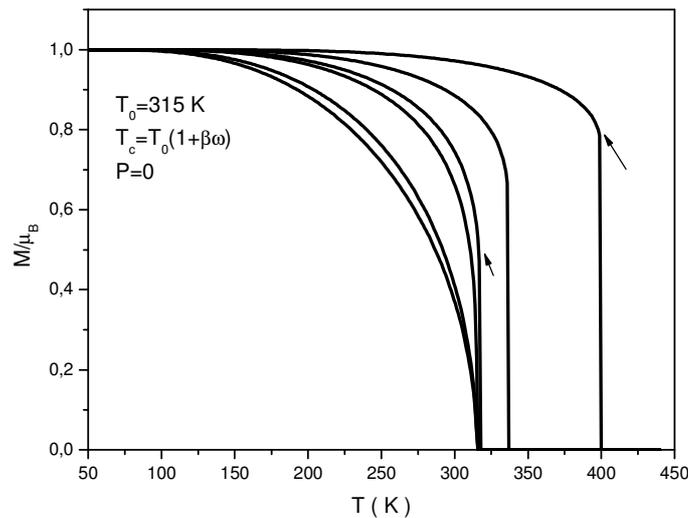


Figura 20 - Comporta da magnetização em função da temperatura para diversos valores de β .

Na Figura 20 a curva 1 ($\beta=0$) é a primeira curva da esquerda para a direita, onde as demais curvas são as curvas 2,3,4,5 e 6, respectivamente.

Podemos observar que dependendo do valor do parâmetro β obtemos uma transição de fase de segunda ordem $\beta_c < 10,77$ ou de primeira ordem $\beta_c > 10,77$ onde $\beta = \beta_c = 10,77$ nos dá o limiar entre a transição de segunda ordem (contínua) e de primeira ordem (descontínua).

A expressão para β_c aparece na relação (5.10) e para $\beta > \beta_c$ a temperatura crítica (T_c) sofre uma variação em seu valor ver Fig.20.

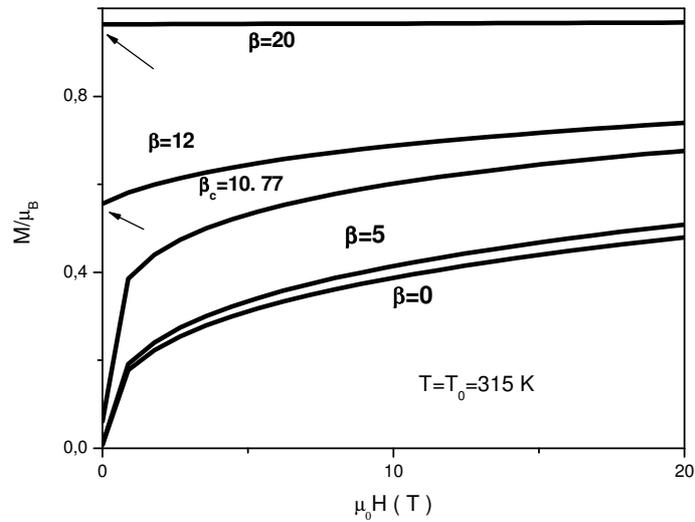


Figura 21 - Comportamento da magnetização em função do campo a $T=T_0=315$ K para diversos valores de β .

Podemos observar na Fig. 21 que a magnetização a campo nulo é nula ($M/\mu_B = 0$) para $T=T_0$ e $\beta < \beta_c$. Para $\beta > \beta_c$, por exemplo $\beta = 12$, a magnetização a campo nulo possui um valor não nulo. Este fato é devido à descontinuidade característica de uma transição de fase de primeira ordem. Podemos ver que, para $\beta = 12$, que $M/\mu_B = 0.5$ em $H=0$, este resultado está de acordo com a curva M/μ_B vs T da Fig. 20 (veja as setas nas Fig.20 e Fig. 21)

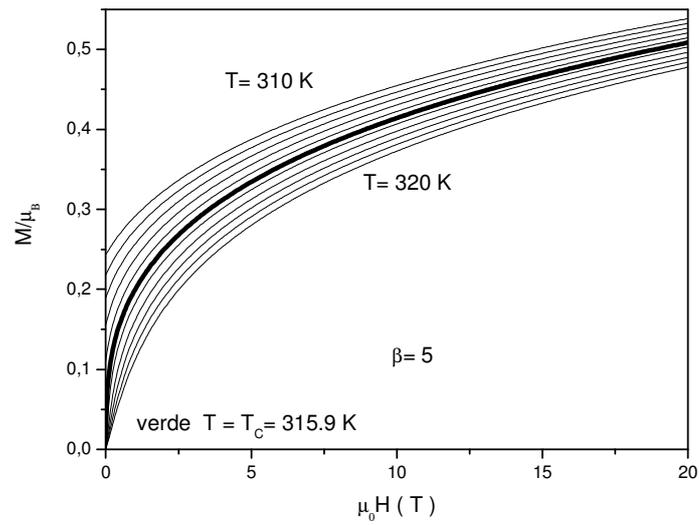


Figura 22 - Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado com $\beta = 5$ (transição de segunda ordem).

A figura 22 mostra o comportamento da magnetização para diferentes valores de temperatura, fizemos a temperatura variar de 310 K até 320 K com intervalo de 1 K.

Observamos que a transição em ($H=0$) $T = 315,9\text{ K}$ (curva em destaque) ocorre num processo contínuo (segunda ordem) como já esperado pela análise de M/μ_B vs T na Fig. 20, considerando os mesmos parâmetros.

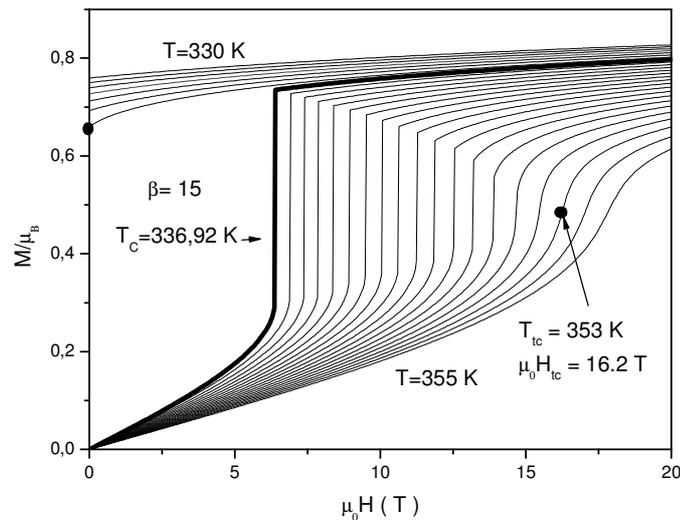


Figura 23 - Comportamento da magnetização em função do campo magnético externo aplicado com $\beta = 15$.

A figura 23 mostra comportamento da magnetização para diferentes valores de temperatura. Fizemos a temperatura variar de 330 K até 355 K com intervalo de 1 K. Para $\beta=15$ o valor $T_c = 336.92$ (ver Fig. 20), podemos observar que a magnetização se comporta de forma contínua até T_c (veja Fig. 23) e a partir desta temperatura passa a existir uma descontinuidade que diminui até ao ponto $T = 353$ K e $H = 16.2$ T, começando a se comportar de forma contínua novamente . Desta forma, observamos na Fig. 23 que existem campos críticos[4] e esses campos dependem de T [4].

Podemos também observar na Fig. 23 que a campo nulo existe magnetização abaixo de $T=T_c$ e para temperaturas superiores a T_c a magnetização é nula, isto pode ser verificado na Fig.20.

As curvas obtidas nas Figs. 23 e 24 foram obtidas considerando um valor inicial para a magnetização $M_0 = 1$, observamos que a energia livre pode ter 2 valores possíveis, o primeiro quando M_0 é próximo de $M_0 = 0$ e o outro possível, quando trabalhamos com os outros valores de M_0 , verificamos que o resultado que minimiza a energia livre é quando M_0 tem valores fora da região próxima do 0 . Portanto, o valor escolhido $M_0 = 1$, minimiza a energia livre gerando as curvas apresentadas nas Figs. 23 e 24.

A grande área entre as curvas da Figura 23, quando estamos na temperatura crítica, é responsável pelo grande pico do efeito magnetocalórico, veja a Fig. 25.

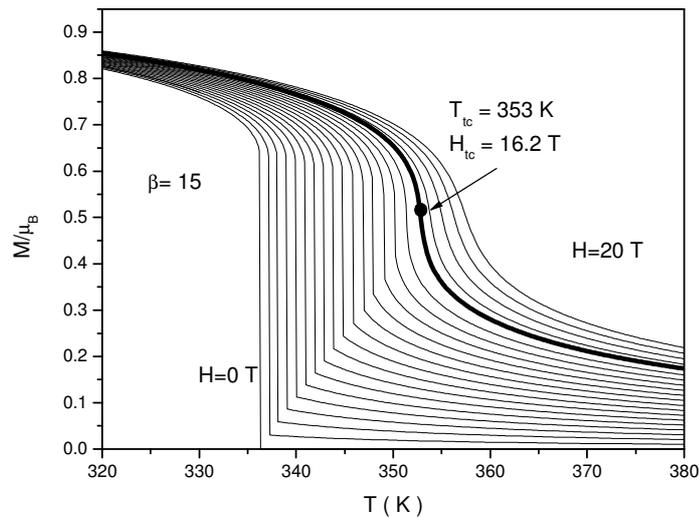


Figura 24 - Mostra o comportamento da magnetização em função temperatura com $\beta = 15$.

A figura 24 mostra o comportamento da magnetização para diferentes valores de campo magnético externo aplicado ao sistema. Fizemos o campo variar de 0 T até 20 T com intervalo de 1 T. Observamos que para $H < H_{tc}$ e $T < T_{tc}$ as curvas de M/μ_B vs T são descontínuas, e para $H > H_{tc}$ e $T > T_{tc}$ esta descontinuidade não ocorre mais, mostrando assim, que existe um ponto tri- crítico[4] acima do qual o comportamento de M/μ_B vs T torna-se contínuo. Note o ponto tri- crítico nas Figs 23 e 24 indicado por setas. Cabe ressaltar que as curvas de M x T apresentadas na Fig. 24 também foram analisadas através da energia livre, i.e., devemos considerar o conjunto de curvas de M x T obtidas com os valores iniciais M_0 , do processo numérico auto-consistente, que minimizam a energia livre. Esses valores de M_0 devem ficar fora da região próxima de $M_0 = 0$, visto que curvas de M x T espúrias dentro do contexto da não minimização da energia livre podem aparecer dos cálculos.

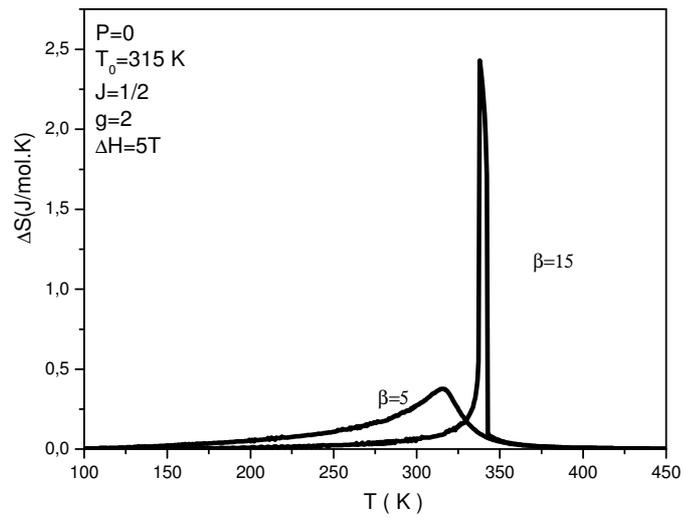


Figura 25:Mostra o potencial magnetocalórico para $\beta=5$ e $\beta=15$.

A seguir, faremos uma análise dos pontos tri-críticos de forma gráfica.

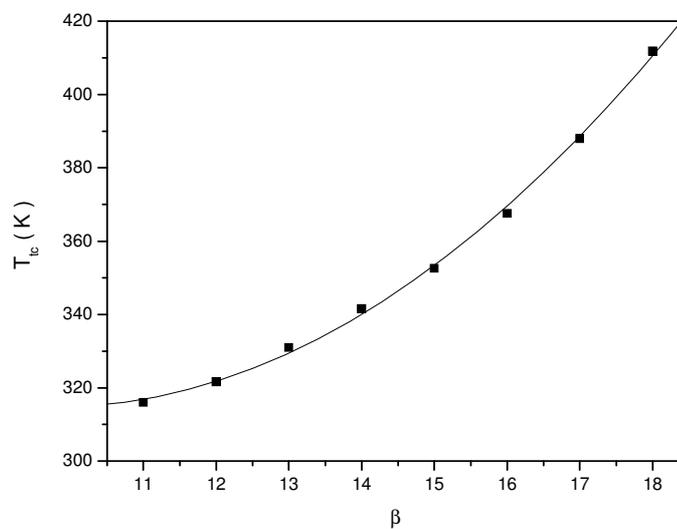


Figura26 - Comportamento da temperatura do ponto tri-crítico para diversos valores de β

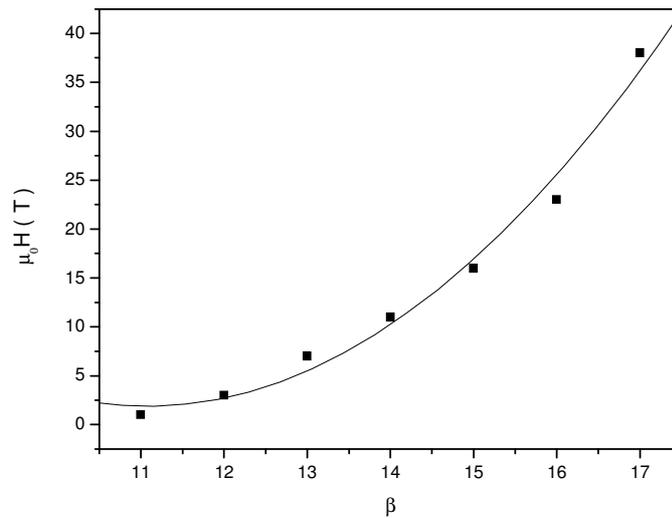


Figura 27 - Comportamento do campo magnético externo do ponto tri-crítico para diversos valores de β

As Fig. 26 e Fig 27 mostram que o campo e a temperatura do ponto tri-crítico se comportam de forma parabólica quando aumentamos os valores de β .

Das Fig. 26 e Fig. 27, para $\beta=15$, obtivemos os valores $T=353$ K e $H=16,2$ T para temperatura e para o campo tri-crítico, respectivamente. Estes resultados correspondem aos valores obtidos anteriormente (ver Fig.23 e Fig. 24).

Obtivemos os campos e temperaturas para os pontos tri-críticos de forma análoga ao método utilizado para determinar o campo e temperatura tri-críticos para o $\beta=15$, traçamos diversas curvas de M vs T para diversos campos (semelhante a Fig.24) para cada valor de β e a partir destes resultados, foram obtidas as curvas das Fig.26 e Fig.27.

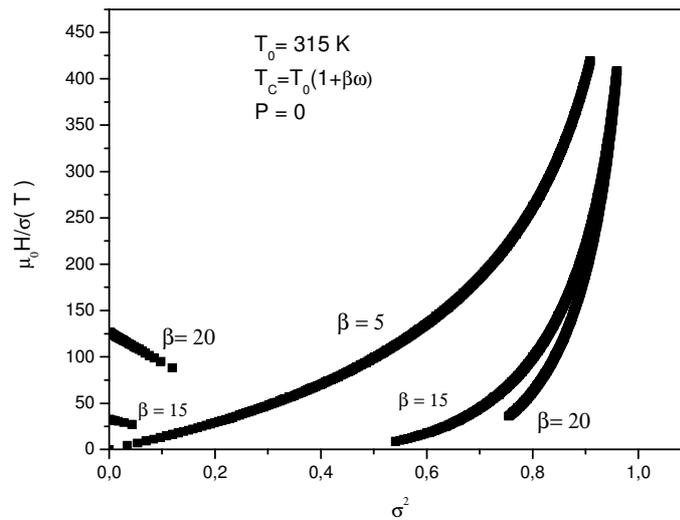


Figura 28 - Comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott no modelo de Bean-Rodbell de $J = 1/2$ e $g = 2$

Na Fig. 28 podemos observamos o comportamento da magnetização através do gráfico de Arrott na temperatura crítica, (T_c foi obtido na fig. 20).

Para $\beta = 5$ usamos a temperatura $T = 315.9$ K (T_c para $\beta = 5$) e observamos que ocorre uma transição de fase de segunda ordem, pois a derivada da reta tangente próximo ao ponto $\sigma^2 = 0$ é positivo, o comportamento contínuo desta curva evidencia a transição de segunda ordem .

Para $\beta = 15$ usamos a temperatura $T = 336.92$ K (T_c para $\beta = 15$) e $\beta = 20$ usamos a temperatura $T = 400$ K (T_c para $\beta = 20$). Observamos que na região onde σ^2 assume valores pequenos a derivada da reta tangente é negativa e a descontinuidade observada nestas curvas, evidencia a transição de fase de primeira ordem.

5.3 Análise Usando Dados Experimentais.

A seguir, apresentamos uma comparação da teoria com dados experimentais. Buscamos na literatura resultados experimentais de curvas de M vs H para construirmos os gráficos de Arrott.

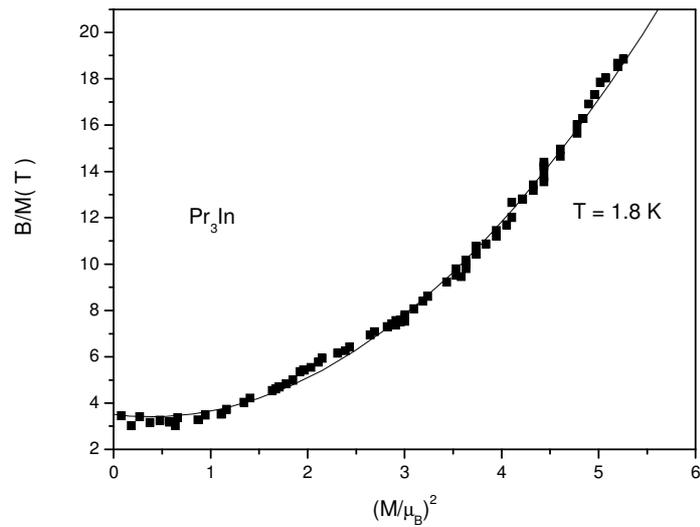


Figura 29 - Gráfico de Arrott para Pr_3In a uma temperatura de 1.8 K

A Fig. 29 mostra o gráfico de Arrott para o composto ferromagnético Pr_3In , que apresenta transição de fase de segunda ordem. Construímos esse gráfico de Arrott considerando os dados experimentais da magnetização versus campo magnético medidos a $T = 1.8 \text{ K}$, retirados da Ref. [5]. Como já havíamos discutido anteriormente, no regime de transição fase de segunda ordem observamos uma inclinação positiva no gráfico de Arrott.

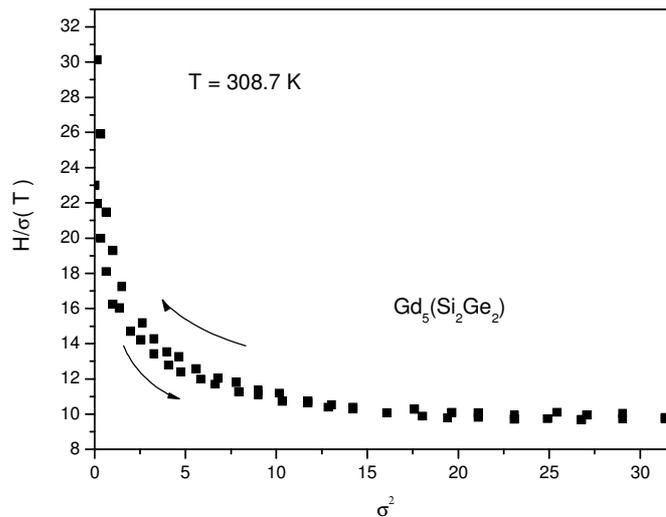


Figura 30- Gráfico de Arrott para $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ a uma temperatura de 308.7 K

A Fig.30 mostra o gráfico de Arrott para o composto $Gd_5(Si_2Ge_2)$ (esse composto é ferromagnético abaixo da temperatura $T_c = 300$ K e apresenta uma transição ferro-paramagnética de primeira ordem). Construimos o gráfico de Arrott considerando os dados experimentais da magnetização versus campo magnético medidos a $T = 308.7$ K, obtidos da Ref. [6]. Como já havíamos discutido anteriormente, no regime de transição de fase de primeira ordem, observamos uma inclinação negativa no gráfico de Arrott.

REFERÊNCIAS

- [1] C. P. Bean and D. S. Rodbell , Phys. Rev. **126**, 104-115 (1962).
- [2] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira , C. Mello, A. M. Carvalho and S. Gama , Phys. Ver. B **71**, 054410 (2005).
- [3] D. L. Rocco, tese de doutorado “Síntese e Avaliação do Efeito Magnetocalórico das Cerâmicas Manganitas e do sistema La-Fe-Si”, Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas(2006).
- [4] K.Huang, Statistical Mechanics, Ed. John Wiley & Sons, second edition. Pág.430.
- [5] V.R. Fanellia, A.D. Christiansonc, M. Jaimeb, J.D. Thompsonb,H.S. Suzukid, J.M. Lawrencea, Phys B, **403**, 1368 (2008).
- [6] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.. Phys. Rev Lett., **78**, 4494 (1997).

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho de dissertação apresentamos um estudo do efeito magnetocalórico partindo dos conceitos básicos da termodinâmica e do magnetismo. As quantidades termodinâmicas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} que caracterizam o efeito magnetocalórico foram discutidas no capítulo 2 através da *formulação usual* onde a direção do campo magnético é fixada e as quantidades ΔS_{iso} e ΔT_{ad} são obtidas para uma dada variação da intensidade do campo magnético aplicado. Além disso, incluímos uma *formulação complementar* para descrever a possibilidade das variações nas quantidades ΔS_{iso} e ΔT_{ad} devida a variação da direção do campo magnético externo e não de sua intensidade, o chamado efeito magnetocalórico anisotrópico. A formulação do efeito magnetocalórico anisotrópico foi aplicada em diversos compostos tendo a minha participação no estudo composto NdAl_2 que foi publicado na *Physical Review B* 72, 054425 (2006). Entretanto, o principal objetivo dessa dissertação foi de compreender o modelo de Bean-Rodbell e fazer uso desse modelo para aplicar no estudo do efeito magnetocalórico e esse objetivo foi alcançado no capítulo 3. O modelo de Bean-Rodbell foi vastamente investigado no capítulo 3 e usado para ajustar o chamado efeito magnetocalórico gigante, onde coexiste a transição de fase magnética e estrutural acopladas e o modelo se aplica bastante bem. Em particular, conseguimos entender a influência da interação magneto-elástica, que pode produzir uma transição de fase ferromagnética - paramagnética de primeira ordem e gerar uma grande variação em ΔS_{iso} (efeito magnetocalórico gigante). As curvas experimentais que descrevem o efeito magnetocalórico gigante nos materiais $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ e $\text{MnAs}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ foram discutidas no capítulo 3 usando o modelo de Bean-Rodell.

No capítulo 4, que consideramos a parte principal dessa dissertação, fizemos uma extensão do modelo de Bean-Rodell e introduzimos o nosso modelo de Acoplamento Magnético Elástico, onde a entropia da rede cristalina (na aproximação de Debye) depende não só da temperatura, como também do campo magnético. O ponto central do nosso modelo para o Acoplamento Magnético Elástico consistiu em considerar a temperatura de Debye dependente da deformação da rede, que por sua vez depende da magnetização. No modelo de Bean-Rodbell, apenas a temperatura de Curie depende da deformação e na nossa proposta, tanto a temperatura de Curie quanto a de Debye dependem de forma auto-consistente da deformação. Com o uso do nosso modelo, foi possível construir curvas de magnetização

versus temperatura evidenciando a influência da rede cristalina na rede magnética em termos dos parâmetros de acoplamento magneto-elásticos. Observamos que para um dado parâmetro de Bean-Rodell, no caso $\eta = 1.2$, o nosso sistema magnético apresenta transição de fase ferro-paramagnética de primeira ordem na temperatura de Curie, e essa temperatura pode ser variada, devido a influencia da rede cristalina, através do parâmetro de Gruneisen. Também construímos curvas da deformação da rede cristalina em função da temperatura e observamos uma não linearidade abaixo da temperatura de Curie. Entretanto, o resultado de maior impacto foi à predição da possibilidade de obtermos um efeito magnetocalórico colossal que definimos como ocorrendo na situação onde a variação da entropia total ΔS_{iso} supera o valor máximo previsto para a contribuição da entropia magnética: $R \ln(2J+1)$. O resultado desse estudo foi publicado na *Physical Review B*, 71, 054410 (2005).

No capítulo 5, buscamos através dos gráficos de Arrott entender as transições de fase ferro-paramagnético em regime de transições de fase de 1ª e 2ª ordem. Os gráficos de Arrott foram construídos considerando a equação de estado magnético do modelo de Bean-Rodbell e discutimos, através dos sinais das derivadas nas curvas de Arrott, a “assinatura” da transição de fase de primeira e segunda ordem. Esse estudo foi aplicado na análise dos compostos Pr_3In e $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ confirmando a existência da transição de fase de segunda e de primeira ordem, respectivamente, nesses compostos.

APÊNDICE A

Obtenção da equação 3.5.

A Hamiltoniana magnética que inclui os termos referentes as interações Zeeman e de troca na aproximação de campo médio é dada por:

$$H = -g\mu_B h J^z \quad (\text{A.1})$$

Onde J^z é a componente z do operador momento angular do total que apresenta $2J + 1$ autovalores: $J^z |m\rangle = m |m\rangle$ onde $m = J, J-1, J-2, \dots, -J$. O símbolo h representa o campo efetivo que atua sobre os íons magnéticos. Em geral h inclui o campo magnético externo aplicado, um termo linear na magnetização devido à interação de troca e em um termo cúbico na magnetização devido à interação magneto-elástica. No nosso caso, estamos trabalhando com o modelo *fenomenológico* de Bean-Rodbell (veja relação 3.4) e o campo efetivo é definido com:

$$h = h_0 + \lambda_0 \sigma + \lambda_1 \sigma^3 \quad (\text{A.2})$$

Onde h_0 é o campo magnético externo, σ é a magnetização normalizada, λ_0 e λ_1 são parâmetros do modelo em unidades de campo magnético, definidas como:

$$\lambda_0 = \frac{3k_B T_0}{g\mu_B J} [1 - \beta P K J / (J + 1)] \quad (\text{A.3})$$

e

$$\lambda_1 = \frac{3k_B T_0}{g\mu_B J} \left[\frac{3}{5} \left(\frac{(2J + 1)^4 - 1}{[2(J + 1)]^4} \right) \right] \eta \quad (\text{A.4})$$

Todos os símbolos que aparecem nas relações acima foram definidos no texto, dentro do contexto do modelo de Bean-Rodbell, no capítulo 3.

Utilizando os autovalores de Hamiltoniana (A.1), obtemos a seguinte função partição:

$$Z = \frac{\sinh \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right]}{\sinh \left[\frac{x}{2J} \right]} \quad (\text{A.5})$$

Onde:

$$x = \frac{g\mu_B Jh}{k_B T} \quad (\text{A.6})$$

A energia livre é dada por:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (\text{A.7})$$

A magnetização é obtida derivando a energia livre em função do campo magnético efetivo $M = -\partial F / \partial h$

$$M = -(\partial F / \partial x)(\partial x / \partial h) = g\mu_B J B_J(x) \quad (\text{A.8})$$

Onde $B_J(x)$ é a função de Brillouin. A partir da relação acima, e utilizando as relações (A.6) e (A.7), obtemos:

$$(\partial \ln(Z) / \partial x) = B_J(x) \quad (\text{A.9})$$

A entropia pode ser obtida a partir da relação termodinâmica:

$$F = E - TS \quad (\text{A.10})$$

Onde E é a energia interna que pode ser expressa através da utilização da função partição (A.5),

$$E = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta} \quad (\text{A.11})$$

Onde $\beta = 1/k_B T$. Usando (A.7), (A.11) com (A.9) em (A.10), obtemos a relação para a entropia magnética:

$$S = k_B [\ln(Z) - x B_J(x)] \quad (\text{A.12})$$

Derivando (A.12) em relação a x , teremos :

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -k_B x \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \quad (\text{A.13})$$

onde a relação (A.9) foi usada. Invertendo a relação (A.8), temos:

$$x = B_J^{-1}(\sigma) \quad (\text{A.14})$$

onde σ é a magnetização normalizada dada por $\sigma = M / g \mu_B J = B_J(x)$. Substituindo (A.14) em (A.13), teremos:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -k_B B_J^{-1}(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (\text{A.15})$$

Finalmente, usando a regra da cadeia, $\frac{\partial S}{\partial \sigma} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \sigma}$ na relação (A.15), obtemos:

$$B_J^{-1}(\sigma) = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \sigma} \quad (\text{A.16})$$

APÊNDICE B

Obtenção da equação 3.6.

A fim de obter a condição para o início de uma transição de fase magnética de primeira ou de segunda ordem para sistemas descritos pela teoria do modelo de Bean-Rodbell, expandimos a energia livre de Gibbs (relação 3.2) em séries de potência do parâmetro de ordem, a magnetização M , sem termos independentes de M e na ausência do campo magnético.

$$\tilde{G} = \frac{2G}{Nk_B} = AM^2 + BM^4 + CM^6 \quad (\text{B.1})$$

Onde :

$$A = 3 \frac{J}{J+1} \frac{(T - T_0 + PT_0 K \beta)}{(g\mu_B J)^2} \quad (\text{B.2})$$

$$B = \frac{9}{10} \frac{[(2J+1)^4 - 1]}{[2(J+1)]^4} \frac{(T - \eta T_0)}{(g\mu_B J)^4} \quad (\text{B.3})$$

$$C = \left[\frac{27}{25} \left(\frac{J}{J+1} \right)^3 \frac{[(2J+1)^4 - 1]^2}{[4J(J+1)]^4} + \frac{18}{35} \left(\frac{J}{J+1} \right)^6 \frac{[(2J+1)^6 - 1]}{(2J)^6} \right] \frac{T}{(g\mu_B J)^6} \quad (\text{B.4})$$

Para $\beta=0$ a relação (3.4) reduz a equação de estado magnético convencional onde a função Brillouin apresenta apenas um termo linear em σ e a transição de fase magnética será de segunda ordem e ocorre quando $A = 0$, ou seja, $T=T_0=T_C$. Na teoria de Landau a condição de $B<0$ e $A>0$ (note que $C>0$ sempre) deve ocorrer para a transição de fase ser de primeira ordem. Portanto, a partir das relações (B.2) e (B.3), a transição de fase de primeira ordem ocorre na seguinte condição:

$$PK\beta > 1 - \eta \quad (\text{B.5})$$

O limiar da transição de primeira ordem ocorre para $PK\beta = 1 - \eta$, pois se $B=0$ teremos a partir de relações (B.2) e (B.3): $T/T_0 = 1 - PK\beta$ e $T/T_0 = \eta$, respectivamente.

A descontinuidade na magnetização que ocorre a temperatura crítica T_C , sob uma transição de fase de primeira ordem é dada pela teoria de Landau, como:

$$\Delta M = \sqrt{\frac{2A}{|B|}} \quad (\text{B.6})$$

APÊNDICE C

Usando as seguintes relações da termodinâmica, temos:

$$F(V, T) = U - TS \quad (\text{C.1})$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \quad (\text{C.2})$$

$$\left. \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right|_V = U \quad (\text{C.3})$$

$$U = U_0(V) + U_D(T) \quad \therefore \quad U_D = T f \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{C.4})$$

Substituindo (C.4) em (C.3) teremos:

$$\frac{F}{T} = \frac{1}{T} U_0(V) + \int^{1/T} T^t f \left(\frac{\theta_D}{T^t} \right) d \left(\frac{1}{T^t} \right) \quad (\text{C.5})$$

Fazendo mudança de variáveis $\xi = \frac{\theta_D}{T^t}$, teremos:

$$F = U_0(V) + T \int \xi^{-1} f(\xi) d\xi \quad (\text{C.6})$$

Derivando (C.6) em função do volume e usando (C.2) teremos:

$$-P = \frac{dU_0(V)}{dV} + \frac{1}{\theta_D} \cdot \frac{d\theta_D}{dV} T f \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (\text{C.7})$$

Usando (C.4) em (C.7) e multiplicando por V_0/V_0 , teremos:

$$-P = \frac{dU_0(V)}{dV} + \frac{1}{V_0} \frac{V_0}{\theta_D} \frac{d\theta_D}{dV} U_D \quad (\text{C.8})$$

onde (C.8) é conhecida como a equação de Mie-Grüneisen e desta equação, podemos definir o parâmetro de Grüneisen como:

$$\gamma = -\frac{V_0}{\theta_D} \cdot \frac{d\theta_D}{dV} \quad (\text{C.9})$$

Integrando (C.9) obtém-se:

$$\theta_D(\omega) = \theta_D^0 (1 - \gamma\omega) \quad (\text{C.10})$$

APÊNDICE D

Da 2ª lei da termodinâmica temos:

$$dQ = TdS \therefore S = \int \frac{dQ}{T} \quad (\text{D.1})$$

Podemos relacionar dQ com o calor específico a pressão constante (em geral as medidas experimentais são realizadas num processo a pressão constante) desta forma: $c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

substituindo em (D.1) teremos :

$$S_L = \int \frac{c_p dT}{T} \quad (\text{D.2})$$

Entretanto, cálculos estatísticos são mais facilmente realizados em processo a volume constante. Usando a relação entre calor específico a volume e pressão constante

$c_p - c_v = \frac{\alpha_1^2 v_0 T}{K}$, obtemos:

$$S_L = \int \frac{c_v dT}{T} + \int \frac{\alpha_1^2 v_0 dT}{K} \quad (\text{D.3})$$

onde c_v é considerado dentro da aproximação de Debye e é dado por:

$$c_v = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3 dX}{\exp(X)-1} + \left(-\frac{\theta_D}{T} \right) \frac{1}{\exp(\theta_D/T)-1} \right] \quad (\text{D.4})$$

Desta forma, podemos escrever entropia da rede como:

$$S_L = -3R \ln [1 - \exp(-\theta_D/T)] + 12R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[\int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3 dX}{\exp(X) - 1} \right] + \frac{\alpha^2 v_0 T}{K} \quad (D.5)$$

Temos que o coeficiente de dilatação volumétrico é dado por:

$$\alpha \equiv \frac{1}{v_0} \left(\frac{dv}{dT} \right) \quad \therefore \quad \alpha dT = \frac{dv}{v_0}$$

como $d\omega = \frac{dv}{v_0}$, teremos :

$$\alpha T = \omega \quad (D.6)$$

Substituindo (D.6) em (D.5) teremos:

$$S_L = -3R \ln [1 - \exp(-\theta_D/T)] + 12R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[\int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3 dX}{\exp(X) - 1} \right] + \frac{\alpha v_0 \omega}{K} \quad (D.7)$$

Note que o último termo da expressão (D.7) é referente a deformação volumétrica da rede e, como ω é a deformação volumétrica, então este termo só vai existir caso $\omega \neq 0$.

Em geral temos que a expressão que nos dá a entropia da rede é dada pela aproximação de Debye considerando o volume constante que é:

$$S_L = -3R \ln [1 - \exp(-\theta_D/T)] + 12R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{(\theta_D/T)} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (D.8)$$

Considerando $T \gg \theta_D$ a expressão (D.8) fica:

$$S_L = 3R \left(\ln T - \ln \theta_D + \frac{4}{3} \right) \quad (D.9)$$

Considerando que existe uma variação volumétrica a entropia da rede é dada por:

$$S_L = 3R \left(\ln T - \ln \theta_D + \frac{4}{3} \right) + \frac{\alpha v_0 \omega}{\mathbf{K}} \quad (\text{D.10})$$

APÊNDICE E

Energia Livre de Gibbs:

Considerando o caso do sistema formado de íons com spin igual a $\frac{1}{2}$, a energia livre de Gibbs por unidade de volume (G_v), com a aproximação de campo molecular, é dada pela expressão:

$$G_v = -HM_s\sigma - \frac{Nk_B T_c \sigma^2}{2} + \frac{\omega^2}{2K} - P\omega - T(S_M + S_L) \quad (\text{E.1})$$

Onde: O primeiro termo da energia livre de Gibbs corresponde à interação Zeeman, o segundo termo representa interação de troca, o terceiro termo corresponde à distorção da rede, o quarto termo corresponde à pressão e o último representa o termo da entropia na energia de Gibbs.

A entropia magnética (S_M) e a entropia da rede no modelo de Debye na aproximação de $T \gg \theta_D$, é dada por:

$$S_M = R \left[\ln(2) - \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma^2) - \sigma \tanh^{-1}(\sigma) \right] \quad (\text{E.2})$$

$$S_L = 3R \left(\ln T - \ln \theta_D + \frac{4}{3} \right) + \frac{\alpha v_0 \omega}{K} \quad (\text{E.3})$$

onde :

$$\theta_D(\omega) = \theta_D^0 (1 - \gamma\omega) \quad (\text{E.4})$$

Onde: γ é o parâmetro de *Grüneisen*, α é o coeficiente de dilatação volumétrica, K é a compressibilidade e θ_D^0 é a temperatura de Debye na ausência de deformação da rede.

Podemos notar uma dependência linear da temperatura de Debye com a deformação da rede na relação (E.4).

Se introduzirmos $T_c = T_0(1 + \beta\omega)$ em (E.1) e fizermos a derivada parcial em relação volume e igualarmos o resultado a zero, encontraremos o volume que minimiza a energia livre, $\frac{\partial G_v}{\partial v} = 0$ portanto :

$$-\frac{1}{2}Nk_B T_0 K \beta \sigma^2 + \omega \left(1 - \frac{3RK\gamma^2 T}{V_0}\right) - T\alpha - \frac{3RK\gamma T}{V_0} + PK = 0 \quad (\text{E.5})$$

Note que no nosso modelo estamos considerando que S_M não depende “diretamente” do volume

Chamando: $A = \left(1 - \frac{3RK\gamma^2 T}{V_0}\right)$, $B = \frac{3RK\gamma}{V_0}$.

$$-\frac{1}{2}Nk_B T_0 K \beta \sigma^2 + \omega A - T(\alpha + B) + PK = 0 \quad (\text{E.6})$$

Arrumando a equação (E.6) obtemos a deformação volumétrica que minimiza a energia e considerando $\eta = \frac{3}{2}Nk_B K T_0 \beta^2$

$$\omega = \frac{1}{A} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 + \left(\alpha + \frac{3RK\gamma}{V_0} \right) T - PK \right] \quad (\text{E.7})$$