



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Julieth Caro Patiño

**Estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e
girante: aplicação na serie RAl_2 (R= Ho, Nd, Tm)**

Rio de Janeiro

2018

Julieth Caro Patiño

**Estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e girante:
aplicação na serie RAI_2 (R= Ho, Nd, Tm)**



Orientador: Prof. Dr. Nilson Antunes de Oliveira

Rio de Janeiro

2018

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

C29

Caro Patiño, Julieth.

Estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e girante: aplicação na serie RAI2 (R = Ho, Nd, Tm) / Julieth Caro Patiño. - 2018. 152 f. : il.

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

1. Magnetismo - Teses. 2. Materiais magnéticos – Propriedades térmicas – Teses. I. Oliveira, Nilson Antunes de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. III. Título.

CDU 537.638

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Julieth Caro Patiño

**Estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e girante:
aplicação na serie RAI_2 (R= Ho, Nd, Tm)**

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

Aprovada em 31 de Julho de 2018.

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Amos Troper
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Prof. Dr. Isaías Gonzaga de Oliveira
Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro - UFRRJ

Prof. Dr. Alexandre Lopes de Oliveira
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

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

Prof. Dr. Eduardo Pilad Nóbrega
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Bruno de Pinho Alho
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Rio de Janeiro
2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Blanca e José António.

AGRADECIMENTOS

Se eu pudesse escrever em espanhol os agradecimentos, provavelmente seria mais fácil me expressar, mas vou fazer uma tentativa para não esquecer o quê e a quem devo agradecer.

Primeiramente, quero agradecer ao professor Dr. Nilson Antunes de Oliveira, pela sua orientação nos seis anos que trabalhamos juntos. Pelas inúmeras conversas acadêmicas, de futebol, de política e da vida. Por sua paciência e pelo conhecimento que, com certeza, vou ter presente em cada momento da minha vida profissional e pessoal.

Quero agradecer aos meus pais, Blanca e José Antonio, pela confiança, pelo amor e por torcer por mim sempre, mesmo a milhares de quilômetros de distância. Porque sem seu ânimo e suas preces, eu não teria conseguido quebrar cada obstáculo e acreditado que eu poderia realizar cada meta que me propus durante esse longo caminho.

Aos professores Dr. Pedro von Ranke e Dr. Airtton Caldas, pelas conversas e os sorrisos amáveis. Aos professores do programa de Pós-Graduação em Física do Instituto Armando Dias Tavares que contribuíram para minha formação profissional.

A Yuri, pela companhia durante todo o processo. Pelo amor, os sorrisos e os puxões de orelha cada vez que eu deixei de acreditar nas minhas capacidades e meus conhecimentos. Porque sem seu apoio incondicional eu não teria conseguido terminar esta etapa da minha vida.

Aos amigos que foram e têm sido minha família “emprestada” nesta cidade. Jhon, Lina Lucia, Alejandra, Nicolás, Lina Milena, Lida, Ury e Edwin. Obrigada por compartilharmos sonhos e passos no grande desafio que é morar em um país diferente a nossa “tierra querida” Colômbia. A Viviana pelos seus valiosos conselhos.

Aos amigos e colegas que conheci ao longo dos anos no Rio de Janeiro. A Gustavo Vicente, Thiago Calza, Ana Carolina, Eduardo Lenho, Eduardo Coelho, Gustavo Pinheiro, Miguel Vera, Ludiane Silva, Miqueias Melo e a todos que compartilharam conversas, dicas e café.

Aos funcionários do programa de Pós-Graduação em Física.

À Capes, pelo apoio financeiro.

No te rindas, por favor no cedas
Aunque el frío queme
Aunque el miedo muerda
Aunque el sol se esconda y se calle el viento... aún hay fuego en tu alma... aún hay vida
en tus sueños
Mario Benedetti

RESUMO

CARO PATIÑO, J. *Estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e girante: aplicação na serie RAl_2 ($R= Ho, Nd, Tm$).* 2018. 152 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O efeito magnetocalórico convencional é o aquecimento ou resfriamento de um material magnético quando submetido a uma variação de campo magnético aplicado em uma direção fixa. Esse efeito é caracterizado pela variação de entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) e pela variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_{ad}). Por outro lado, o efeito magnetocalórico girante é definido como o aquecimento ou resfriamento de um material magnético, quando um campo magnético de magnitude constante, gira de uma direção para outra. Esse efeito é caracterizado pela variação de entropia em um processo isotérmico e pela variação da temperatura em um processo adiabático, no qual o campo magnético aplicado muda de direção. Nesta tese fizemos um estudo sistemático das propriedades magnéticas, termodinâmicas e do efeito magnetocalórico convencional e girante. Uma aplicação foi feita para os compostos da serie RAl_2 onde $R = Ho, Nd$ e Tm . Nesse estudo, observamos o processo de reorientação de spin nos três compostos, caracterizado por um campo magnético crítico (B_{SR}) quando variamos a temperatura, e por uma temperatura crítica (T_{SR}), quando variamos a magnitude do campo magnético. O fenômeno da reorientação de spin dá origem ao efeito magnetocalórico misto, i.e., uma mudança de sinal nas grandezas magnetocalóricas. No $HoAl_2$ esse efeito aparece quando o campo magnético é aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. A existência dessa anomalia nas grandezas convencionais, tem reflexo nas grandezas magnetocalóricas girantes. No $NdAl_2$ o efeito misto é observado quando o campo magnético é aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. No $TmAl_2$ o efeito magnetocalórico misto só é observado quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. No entanto, a anomalia nas grandezas girantes foi observada para todos os giros de campo magnético. Nessa tese também propomos duas formas alternativas para calcular o efeito magnetocalórico girante. No primeiro método utilizamos a diferença das grandezas convencionais para cada direção estudada. No segundo método, usamos a soma (ou a diferença) das grandezas girantes em dois giros diferentes para calcular essas grandezas em outro giro.

Palavras-chave: Efeito magnetocalórico. Refrigeração magnética. Efeito magnetocalórico girante.

ABSTRACT

CARO PATIÑO, J. *Systematic study of the conventional and rotating magnetocaloric effect: application in RAl_2 compounds (R= Ho, Nd, Tm)*. 2018. 152 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The conventional magnetocaloric effect is the heating or cooling of a magnetic material when subjected to a variation of magnetic field applied in a fixed direction. This effect is characterized by the variation of entropy in an isothermal process (ΔS_{iso}) and by the variation of temperature in an adiabatic process (ΔT_{ad}). On the other hand, the rotating magnetocaloric effect is defined as the heating or cooling of a magnetic material, when the magnetic field of constant magnitude, rotates from one direction to another. This effect is characterized by the variation of entropy in an isothermal process and by the variation of temperature in an adiabatic process, in which the applied magnetic field changes direction. In this thesis we have made a systematic study of the magnetic, thermodynamic and of conventional and rotating magnetocaloric effects. An application was made for the compounds of the series RAl_2 where $R = Ho, Nd$ and Tm . In this study, we observed the spin reorientation process in the three compounds, characterized by a critical magnetic field (B_{SR}) when we change the temperature, and by a critical temperature (T_{SR}), when we vary the magnitude of the magnetic field. The spin reorientation phenomenon gives rise to the anomalous magnetocaloric effect, i.e., a sign change in the magnetocaloric quantities. In $HoAl_2$ this effect appears when the magnetic field is applied in the directions $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$. The existence of the anomaly in the conventional quantities, has a reflection on the rotating magnetocaloric quantities. In the $NdAl_2$ the anomalous effect is observed when the magnetic field is applied in the directions $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$. In the $TmAl_2$ the anomalous magnetocaloric effect is only observed when the magnetic field is applied in the direction $\langle 111 \rangle$. However, the anomaly in the rotating quantities is observed for all rotations of the magnetic field. In this thesis we also propose two alternative ways to calculate the rotating magnetocaloric effect. In the first method, we used the difference of the conventional quantities for each direction studied. In the second method, we use the sum (or difference) of the rotating quantities in two different rotations, to calculate these quantities in another rotation.

Keywords: Magnetocaloric effect. Magnetic cooling. Rotating magnetocaloric effect.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de entropia para calcular o efeito magnetocalórico convencional.	19
Figura 2 - Diagrama $M \times B$ para calcular $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$	22
Figura 3 - Diagrama de entropia para calcular o efeito magnetocalórico girante.	24
Figura 4 - Diagrama de $S \times T$ para calcular $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.	25
Figura 5 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T_1, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.	27
Figura 6 - Diagrama de $S \times T$ para calcular $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.	28
Figura 7 - Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.	29
Figura 8 - Diagrama de $S \times T$ para o cálculo alternativo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$	30
Figura 9 - Diagrama de $S \times T$ para o cálculo alternativo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$	32
Figura 10 - Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ no efeito magnetocalórico girante.	34
Figura 11 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para $T = 4.2$ K	49
Figura 12 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para diferentes valores de T	50
Figura 13 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para 10 e 20 K.	51
Figura 14 - $M \times B$ no $HoAl_2$ para 4.2 K e B na direção $\langle 110 \rangle$	52
Figura 15 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para alguns valores de T na direção $\langle 110 \rangle$	53
Figura 16 - $M_T \times T$ no $HoAl_2$ e B na direção $\langle 110 \rangle$	53
Figura 17 - $C_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	54
Figura 18 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	55
Figura 19 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	55
Figura 20 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	56
Figura 21 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$	56
Figura 22 - M_T e M_B no $HoAl_2$ para 4.2 K e B na direção $\langle 100 \rangle$	57
Figura 23 - B_{SR} no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	58
Figura 24 - M_T e M_B no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	59
Figura 25 - $M \times T$ para 1 T e $M \times B$ para 15 K no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	59
Figura 26 - Ângulo entre \vec{M} e \vec{B} aplicado numa direção arbitraria.	60
Figura 27 - Ângulo entre \vec{M} e \vec{B} na direção $\langle 100 \rangle$	61
Figura 28 - Ângulo entre $\vec{M}_{\langle uvw \rangle}$ e \vec{M} no $HoAl_2$ na direção $\langle 100 \rangle$	62

Figura 29 - $B_{SR} \times T$ e $T_{SR} \times B$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	63
Figura 30 - C_{mag} no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	63
Figura 31 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	64
Figura 32 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	65
Figura 33 - $C_{mag} \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para 1 T na direção $\langle 100 \rangle$	65
Figura 34 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	66
Figura 35 - ΔS_{iso} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$	67
Figura 36 - ΔT_{ad} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$	68
Figura 37 - ΔS_{iso} no $HoAl_2$ para $\Delta B = 1$ T	68
Figura 38 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para temperaturas críticas.	70
Figura 39 - Magnetização para 4.2 K no $HoAl_2$ e B na direção $\langle 111 \rangle$	71
Figura 40 - $M \times B$ no $HoAl_2$, para B na direção $\langle 111 \rangle$ e para várias temperaturas.	71
Figura 41 - $M \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	72
Figura 42 - Ângulo entre $\vec{M}_{T(110)}$ e \vec{M} no $HoAl_2$ na direção $\langle 111 \rangle$	72
Figura 43 - $B_{SR} \times T$ e $T_{SR} \times B$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	73
Figura 44 - $C_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	74
Figura 45 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	74
Figura 46 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	75
Figura 47 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	75
Figura 48 - $\Delta S_{iso} \times T$ no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$	76
Figura 49 - $\Delta T_{ad} \times T$ no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$	77
Figura 50 - $\Delta S_{iso} \times T$ para $\Delta B = 1$ T no $HoAl_2$ e nas três direções.	78
Figura 51 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$	78
Figura 52 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	79
Figura 53 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	80
Figura 54 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 100 \rangle \rightarrow$ $\langle 110 \rangle$	81
Figura 55 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	81
Figura 56 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T, girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow$ $\langle 110 \rangle$	82
Figura 57 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$	83
Figura 58 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	83
Figura 59 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	84
Figura 60 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 111 \rangle \rightarrow$ $\langle 110 \rangle$	85
Figura 61 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T, girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	85
Figura 62 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T, girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow$ $\langle 110 \rangle$	86
Figura 63 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$	87

Figura 64 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	87
Figura 65 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	88
Figura 66 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	88
Figura 67 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T, girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	89
Figura 68 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	90
Figura 69 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para as três rotações.	90
Figura 70 - $S \times T$ no $HoAl_2$ nas três direções cristalográficas principais.	91
Figura 71 - Cálculo alternativo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$	92
Figura 72 - Cálculo alternativo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$	92
Figura 73 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K.	94
Figura 74 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e diferentes dados experimentais.	95
Figura 75 - Dados experimentais de $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e B nas três direções cristalográficas principais	96
Figura 76 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e B nas direções $\langle 120 \rangle$ e $\langle 111.5 \rangle$	97
Figura 77 - Magnetização no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	98
Figura 78 - Calor específico no $NdAl_2$ para B aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	98
Figura 79 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	99
Figura 80 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$	100
Figura 81 - Magnetização no $NdAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$	100
Figura 82 - $C_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$	101
Figura 83 - Calor específico total $NdAl_2$, para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$	102
Figura 84 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$, para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$	102
Figura 85 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$, para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$	103
Figura 86 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$, para ΔB na direção $\langle 120 \rangle$	103
Figura 87 - Magnetização no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	104
Figura 88 - Calor específico no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	105
Figura 89 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	105
Figura 90 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$	106
Figura 91 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$	107
Figura 92 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	108
Figura 93 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$	109
Figura 94 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	110
Figura 95 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	111
Figura 96 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	111
Figura 97 - Cálculo alternativo de ΔS_{iso}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$	112
Figura 98 - Cálculo alternativo de ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$	113
Figura 99 - $M_B \times B$ no $TmAl_2$ para algumas temperaturas.	114

Figura 100 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	115
Figura 101 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	116
Figura 102 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$	116
Figura 103 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$, para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$	117
Figura 104 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	118
Figura 105 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	118
Figura 106 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$	119
Figura 107 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$	120
Figura 108 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	120
Figura 109 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	121
Figura 110 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$	122
Figura 111 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$, para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$	122
Figura 112 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	123
Figura 113 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	124
Figura 114 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$	125
Figura 115 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	126
Figura 116 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	127
Figura 117 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad}	128
Figura 118 - Cálculo alternativo de ΔS_{iso}^{rot} no $TmAl_2$, para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow$ $\langle 111 \rangle$	129
Figura 119 - Cálculo alternativo de ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow$ $\langle 111 \rangle$	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela para calcular a variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante, em termos de duas grandezas convencionais. . . .	27
Tabela 2 - Tabela para calcular a variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante, em termos de duas grandezas convencionais. . .	29
Tabela 3 - Tabela para calcular o efeito magnetocalórico girante em termos de duas grandezas girantes.	33
Tabela 4 - Coeficientes A_n^m da expansão não nulos	40
Tabela 5 - Operadores equivalentes de Stevens	43
Tabela 6 - Coeficientes D_4 e D_6	145

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	O EFEITO MAGNETOCALÓRICO	19
1.1	Introdução	19
1.2	Efeito Magnetocalórico Convencional	19
1.2.1	<u>Varição isotérmica da entropia</u>	21
1.2.2	<u>Varição adiabática da temperatura</u>	22
1.3	Efeito Magnetocalórico Girante	24
1.3.1	<u>Cálculo alternativo do Efeito Magnetocalórico Girante</u>	25
1.3.1.1	Em termos das grandezas convencionais: Cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$. . .	25
1.3.1.2	Em termos das grandezas convencionais: Cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$. . .	26
1.3.1.3	Em termos das grandezas magnetocalóricas girantes	30
2	FORMULAÇÃO TEÓRICA	35
2.1	Hamiltoniano	35
2.2	Gás de Elétrons	35
2.3	Momentos magnéticos locais	36
2.3.1	<u>Hamiltoniano magnético</u>	36
2.3.2	<u>Aproximação de campo médio</u>	37
2.3.3	<u>Campo Elétrico Cristalino</u>	38
2.3.3.1	Operadores equivalentes de Stevens	41
2.3.3.2	Hamiltoniano \mathcal{H}_{CEC} na notação de Lea-Leask-Wolf	43
2.3.4	<u>Magnetização</u>	44
2.3.5	<u>Entropia magnética e calor específico magnético</u>	46
2.4	Rede Cristalina	46
2.5	Entropia total e grandezas magnetocalóricas	48
3	EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $HoAl_2$	49
3.1	Considerações iniciais	49
3.2	Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	51
3.2.1	<u>Magnetização</u>	51
3.2.2	<u>Calor específico e Entropia</u>	52
3.2.3	<u>Efeito Magnetocalórico Convencional</u>	54
3.3	Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	57
3.3.1	<u>Magnetização</u>	57
3.3.2	<u>Calor específico e Entropia</u>	62
3.3.3	<u>Efeito Magnetocalórico Convencional</u>	66
3.4	Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	69
3.4.1	<u>Magnetização</u>	69

3.4.2	<u>Calor específico e Entropia</u>	73
3.4.3	<u>Efeito Magnetocalórico Convencional</u>	74
3.5	Efeito Magnetocalórico Girante no $HoAl_2$	77
3.5.1	<u>Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$</u>	77
3.5.1.1	Cálculo alternativo	79
3.5.2	<u>Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$</u>	82
3.5.2.1	Cálculo alternativo	84
3.5.3	<u>Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$</u>	86
3.5.3.1	Cálculo alternativo	87
3.5.3.2	Cálculo alternativo das grandezas girantes para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$	91
4	EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $NdAl_2$	94
4.1	Introdução	94
4.2	Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	97
4.2.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	97
4.2.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	99
4.3	Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	99
4.3.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	99
4.3.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	101
4.4	Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	104
4.4.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	104
4.4.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	106
4.5	Efeito Magnetocalórico Girante no $NdAl_2$	106
4.5.1	<u>Campo magnético girando de $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$</u>	107
4.5.1.1	Cálculo alternativo	107
4.5.2	<u>Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$</u>	108
4.5.2.1	Cálculo alternativo	109
4.5.3	<u>Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$</u>	110
4.5.3.1	Cálculo alternativo	110
4.5.3.2	Cálculo alternativo em termos das grandezas girantes	112
5	EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $TmAl_2$	114
5.1	Introdução	114
5.2	Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$	115
5.2.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	115
5.2.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	116
5.3	Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$	117
5.3.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	117
5.3.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	119
5.4	Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$	119
5.4.1	<u>Magnetização, calor específico e entropia</u>	119

5.4.2	<u>Efeito magnetocalórico convencional</u>	121
5.5	Efeito Magnetocalórico Girante no $TmAl_2$	123
5.5.1	<u>Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$</u>	123
5.5.1.1	Cálculo alternativo	124
5.5.2	<u>Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$</u>	125
5.5.2.1	Cálculo alternativo	125
5.5.3	<u>Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$</u>	126
5.5.3.1	Cálculo alternativo	127
5.5.3.2	Cálculo alternativo em termos das grandezas girantes	127
	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE A – Relação de Maxwell $\left[\frac{\partial S(T,B)}{\partial B} \right]_T = \left[\frac{\partial M(T,B)}{\partial T} \right]_B$	138
	APÊNDICE B – Expansão de Sommerfeld.	140
	APÊNDICE C – Harmônicos esféricos e tesserais.	143
	APÊNDICE D – Entropia da rede cristalina, S_{lat}	146
	APÊNDICE E – Calor específico da rede cristalina, C_{lat}	150

INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos tem sido amplamente estudados, devido aos diferentes comportamentos que apresentam quando são submetidos a variações de temperatura ou de campo magnético (ou de ambos). Esses resultados despertaram o interesse de pesquisadores, já que suas propriedades térmicas e magnéticas podem ser utilizadas para implementar dispositivos que contribuam para melhorar “o dia a dia” da humanidade.

Uma aplicação importante dos materiais magnéticos é em refrigeração magnética. A refrigeração magnética foi apresentada como uma alternativa para diminuir o efeito estufa gerado pelos refrigeradores convencionais que usam gases poluentes (1)-(7). A base física da refrigeração magnética é o efeito magnetocalórico (8)-(14). Esse efeito, que é intrínseco a todos os materiais magnéticos, é caracterizado pelo aquecimento ou resfriamento de um material magnético quando submetido a uma variação de campo magnético.

A história da descoberta do efeito magnetocalórico teve suas controvérsias. Durante anos foi atribuída a Warburg, que em 1881 publicou um trabalho onde mencionava a força coercitiva devida a magnetização do ferro (15). Entretanto, Smith (16) no seu artigo de 2013, fez uma revisão histórica da descoberta do efeito magnetocalórico e indicou que os primeiros que descreveram o fenômeno foram Weiss e Piccard (17),(18) que em 1917 observaram um aquecimento no níquel próximo da sua temperatura de Curie, quando um campo magnético de 1.5 T foi aplicado. Entre 1926 e 1927 Debye e Giaque, em trabalhos independentes, obtiveram temperaturas muito baixas em um sal paramagnético usando o processo de desmagnetização adiabática (19), (20). Já em 1976, G. Brown (21) conseguiu aplicar o efeito magnetocalórico criando um refrigerador magnético a base de gadolínio, com o qual obteve uma variação de temperatura entre $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $46\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este foi o primeiro protótipo de refrigeração magnética a temperatura ambiente. Nos últimos anos foram realizados diversos estudos teóricos e experimentais com a finalidade de melhorar o rendimento dos materiais que apresentam o efeito magnetocalórico para sua aplicação em refrigeração magnética. A finalidade desses estudos era encontrar materiais que apresentem um intenso efeito magnetocalórico em um extenso intervalo de temperatura e com baixos campos magnéticos. Dentre esses estudos, podemos destacar a descoberta do efeito magnetocalórico gigante (22)-(25) e do efeito magnetocalórico colossal (26), (27).

Uma propriedade interessante que pode ser estudada nos materiais magnetocalóricos é sua anisotropia magnética (4), (28). Em materiais anisotrópicos, o efeito magnetocalórico convencional depende tanto da variação do campo magnético quanto da direção de aplicação do mesmo. Além disso, os materiais anisotrópicos também podem aquecer ou resfriar girando a direção de um campo magnético constante (29). Nesse ponto vamos distinguir dois tipos de efeito magnetocalórico. Chamaremos de efeito magnetocalórico

convencional o aquecimento/resfriamento de um material submetido a uma variação de campo magnético aplicado ao longo de uma direção fixa. Definiremos o efeito magnetocalórico girante como o processo de aquecimento/resfriamento de um material magnético devido à rotação de um campo magnético de magnitude constante. Esse efeito magnetocalórico girante foi inicialmente chamado de efeito magnetocalórico anisotrópico (30)-(33). Entretanto, alguns autores (34), (35) usam o mesmo nome “efeito magnetocalórico anisotrópico” para chamar o efeito magnetocalórico convencional em materiais nos quais as grandezas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} dependem da direção de aplicação do campo. Além desse duplo emprego do termo efeito magnetocalórico anisotrópico para definir dois efeitos diferentes, existe o fato que recentemente outros autores usaram o termo efeito magnetocalórico girante (do Inglês: rotating magnetocaloric effect) (36)-(39), para chamar o efeito calórico causado pela rotação da direção do campo magnético. Portanto, para evitar confusão entre estes dois efeitos e contribuir para padronizar a nomenclatura na literatura, nós também optamos por usar o termo “efeito magnetocalórico girante” (40).

Nesta tese realizamos um estudo sistemático do efeito magnetocalórico convencional e girante em sistemas anisotrópicos. Uma aplicação foi feita para os compostos da serie RAl_2 onde $R = Ho, Nd$ e Tm . Embora esses compostos tenham sido amplamente estudados (41)-(45), nosso estudo visa realizar uma análise mais detalhada variando a temperatura, o campo magnético e a direção de aplicação desse campo. No meu trabalho de mestrado (46), propusemos um modelo numérico simples para simular a anisotropia em terras raras. Nesse modelo foi usado um termo de anisotropia uniaxial do tipo DS_z^2 , onde D é o parâmetro de anisotropia. Os resultados numéricos indicaram uma assinatura de possível reorientação de spin e alguns efeitos interessantes nas propriedades magnéticas e calóricas. Quando o campo magnético foi aplicado numa direção de difícil magnetização, encontramos comportamentos não convencionais nas curvas de entropia e consequentemente, diferentes comportamentos no efeito magnetocalórico. Esse fato, juntamente com os dados experimentais publicados nos trabalhos de Patra et al., nos compostos $HoAl_2$, $NdAl_2$ e $TmAl_2$ (47), (48), nos motivaram a realizar um estudo sistemático e aplicá-lo a compostos físicos reais. Para nosso estudo, usamos um modelo hamiltoniano de momentos magnéticos interagentes onde incluímos um termo para descrever a interação de campo elétrico cristalino. Utilizamos os resultados das grandezas magnetocalóricas convencionais para calcular as grandezas magnetocalóricas girantes. Também propomos um método para calcular as grandezas magnetocalóricas girantes numa rotação determinada, a partir dos resultados para outras rotações.

Nos capítulos seguintes vamos apresentar os resultados teóricos obtidos do estudo sistemático das propriedades magnéticas, termodinâmicas, do efeito magnetocalórico convencional e do efeito magnetocalórico girante dos compostos $HoAl_2$, $NdAl_2$ e $TmAl_2$. Para esse estudo, estruturamos essa tese da seguinte forma: no Capítulo 1 definimos o efeito magnetocalórico convencional e o efeito magnetocalórico girante, apresentando os

métodos que serão utilizados para calcular ambos efeitos. No Capítulo 2 apresentamos a formulação teórica e o modelo utilizado para realizar os nossos cálculos numéricos do efeito magnetocalórico convencional. Nos capítulos 3, 4 e 5 mostramos os resultados teóricos obtidos para os compostos mencionados, i.e., $HoAl_2$ (Capítulo 3), $NdAl_2$ (Capítulo 4) e $TmAl_2$ (Capítulo 5). Por fim apresentamos as conclusões do nosso trabalho.

1 O EFEITO MAGNETOCALÓRICO

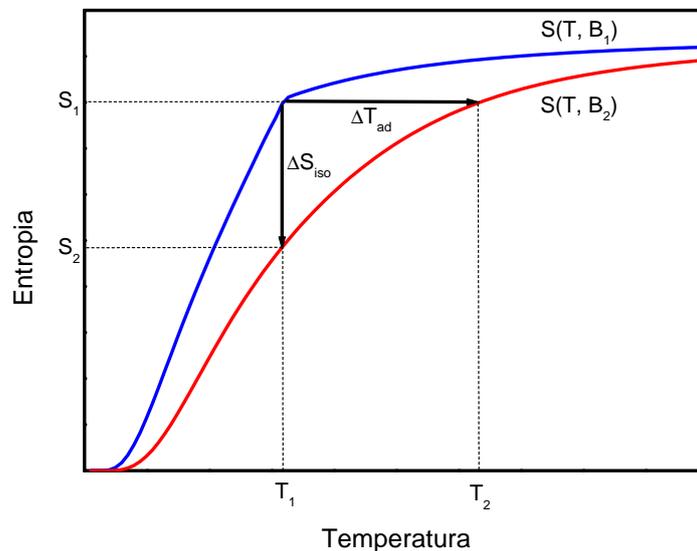
1.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos uma introdução sobre o efeito magnetocalórico convencional e o efeito magnetocalórico girante.

1.2 Efeito Magnetocalórico Convencional

Como foi mencionado, o efeito magnetocalórico convencional é definido como o aquecimento ou resfriamento de um material magnético quando submetido a uma variação de campo magnético externo aplicada em uma direção fixa. Este efeito é caracterizado por duas grandezas termodinâmicas: a variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}) e a variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_{ad}). A variação isotérmica da entropia é determinada indiretamente usando medidas de calor específico ou de magnetização.

Figura 1 - Diagrama de entropia para calcular o efeito magnetocalórico convencional.



Legenda: Entropia em função da temperatura para definir as grandezas magnetocalóricas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no efeito magnetocalórico convencional, quando é aplicada uma variação de campo magnético $\Delta B = B_2 - B_1$.

Fonte: A autora, 2018.

Por outro lado, a variação adiabática da temperatura pode ser medida diretamente

(colocando um termopar sobre a amostra), ou indiretamente, usando medidas de calor específico e de magnetização. Para definir teoricamente as grandezas magnetocalóricas vamos considerar os processos termodinâmicos apresentados na Figura ???. Para uma temperatura fixa, quando um campo magnético é aplicado em um processo isotérmico, os momentos magnéticos da amostra são alinhados na direção desse campo e a entropia magnética do sistema diminui. A diferença entre as curvas de entropia para dois valores de campo magnético B_1 e B_2 (onde $B_2 > B_1$) define a variação isotérmica da entropia $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$, i.e.,

$$\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta) = S(T, B_2, \theta) - S(T, B_1, \theta), \quad (1)$$

em que $\Delta B = B_2 - B_1$ e θ é a direção de aplicação do campo magnético. A variação da temperatura quando o campo magnético é aplicado em um processo adiabático é definida como:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta) = T_2 - T_1, \quad (2)$$

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

As grandezas magnetocalóricas convencionais $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ e $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)$ que dependem da direção de aplicação do campo magnético, podem apresentar diferentes comportamentos. Por exemplo, o efeito magnetocalórico convencional direto é aquele em que o material aquece quando submetido a uma variação de campo magnético. Nesse efeito direto, a variação isotérmica da entropia será negativa e a variação adiabática da temperatura será positiva. Por outro lado, no efeito magnetocalórico inverso (49), (50) em que o material esfria quando submetido a uma variação de campo magnético, temos que $\Delta S_{iso} > 0$ e $\Delta T_{ad} < 0$. Além disso, definimos o efeito magnetocalórico misto como aquele em que ocorre uma troca de sinal nas grandezas magnetocalóricas (51), (52). Matematicamente, esses comportamentos podem ser representados pelas seguintes condições,

$$EMC \left\{ \begin{array}{l} \text{Isotrópico} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Direto : } \Delta S_{iso} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta T_{ad} > 0 \\ \text{Inverso : } \Delta S_{iso} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta T_{ad} < 0 \end{array} \right. \\ \\ \text{Anisotrópico} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Direto : } \Delta S_{iso} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta T_{ad} > 0 \\ \text{Inverso : } \Delta S_{iso} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta T_{ad} < 0 \\ \text{Misto : Troca de sinal de } \Delta S_{iso} \text{ e } \Delta T_{ad} \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (3)$$

Em resumo, o efeito magnetocalórico convencional isotrópico é sempre direto enquanto que o

efeito anisotrópico pode apresentar o comportamento direto, inverso e/ou misto.

1.2.1 Variação isotérmica da entropia

Para determinar a variação da entropia em um processo isotérmico, vamos considerar que a entropia do sistema depende da temperatura (T), do campo magnético externo (B) e da direção onde o campo magnético é aplicado (θ). Nesse caso, sua diferencial total será:

$$dS(T, B, \theta) = \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta} dT + \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB + \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial \theta} \right]_{B, T} d\theta. \quad (4)$$

Em um processo a temperatura constante e considerando que o campo magnético é aplicado em uma direção fixa, essa expressão é reduzida a:

$$dS(T, B, \theta) = \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_T dB. \quad (5)$$

Integrando ambos lados dessa expressão obtemos:

$$\int_{B_1}^{B_2} dS(T, B, \theta) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_T dB. \quad (6)$$

Calculando a integral da esquerda temos que:

$$\overbrace{S(T, B_2, \theta) - S(T, B_1, \theta)}^{\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)} = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_T dB. \quad (7)$$

Note que a expressão obtida no lado esquerdo dessa relação é a variação isotérmica da entropia $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$. Usando a relação de Maxwell entre a entropia e a magnetização do sistema, i.e., $\left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_T = \left[\frac{\partial M(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_B$ (para detalhes vide Apêndice A), podemos reescrever a variação isotérmica da entropia em função da magnetização como:

$$\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta) = \int_{B_1}^{B_2} \left[\frac{\partial M(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_B dB. \quad (8)$$

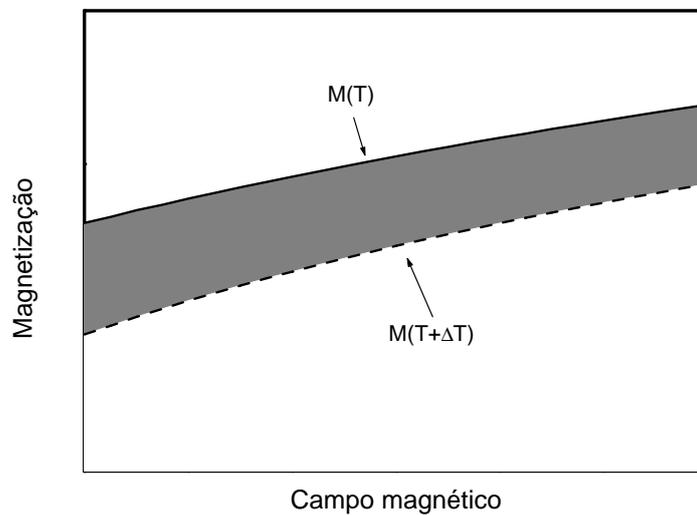
A relação (8) mostra que a variação da entropia em um processo isotérmico é proporcional à derivada da magnetização em relação à temperatura quando o campo magnético aplicado é constante (4). Em sistemas ferromagnéticos usuais, essa magnetização sempre decresce conforme aumenta a temperatura, dando origem ao efeito magnetocalórico convencional direto,

onde $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta) < 0$, para $\Delta B > 0$. A relação (8) pode ser escrita na seguinte forma:

$$\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta) = \frac{1}{\Delta T} \int_{B_1}^{B_2} [M(T + \Delta T, B, \theta) - M(T, B, \theta)] dB. \quad (9)$$

Essa relação permite obter a variação isotérmica da entropia usando curvas $M \times B$, para dois valores de temperatura T e $T + \Delta T$. Note que a expressão $\int_{B_1}^{B_2} M(T + \Delta T, B, \theta) dB$ representa a área sob a curva $M(T + \Delta T, B, \theta)$. A mesma análise vale para $\int_{B_1}^{B_2} M(T, B, \theta) dB$. Logo, a variação isotérmica de entropia é a diferença entre as áreas definidas pelas curvas $M(T + \Delta T, B, \theta)$ e $M(T, B, \theta)$ dividida por ΔT . Um esquema representativo desse procedimento está mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama $M \times B$ para calcular $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$.



Legenda: Diagrama de magnetização em função do campo magnético. A área da Figura em cinza, representa $\Delta T \cdot \Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$.

Fonte: A autora, 2018.

1.2.2 Varição adiabática da temperatura

Para determinar a variação da temperatura em um processo adiabático vamos multiplicar a equação (4) por T , obtendo:

$$TdS = T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta} dT + T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB + T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial \theta} \right]_{B, T} d\theta. \quad (10)$$

Pela segunda lei da termodinâmica temos que $TdS = dQ$ (53). Logo, considerando o processo adiabático onde $dQ = 0$ e fixando a direção de aplicação do campo magnético, temos que:

$$T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta} dT = -T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB. \quad (11)$$

Usando a definição de calor específico a campo magnético constante $C_B(T, B, \theta) = T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta}$ e substituindo essa expressão no lado esquerdo da relação (11) obtemos:

$$C_B(T, B, \theta) dT = -T \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB. \quad (12)$$

Isolando dT no lado esquerdo

$$dT = -\frac{T}{C_B(T, B, \theta)} \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB. \quad (13)$$

Integrando essa relação:

$$\int_{B_1}^{B_2} dT = -\int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B, \theta)} \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB. \quad (14)$$

Integrando o lado esquerdo, obtemos a variação adiabática da temperatura,

$$\overbrace{T(T, B_2, \theta) - T(T, B_1, \theta)}^{\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)} = -\int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B, \theta)} \left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} dB. \quad (15)$$

Substituindo a relação de Maxwell entre a entropia e a magnetização $\left[\frac{\partial S(T, B, \theta)}{\partial B} \right]_{T, \theta} = \left[\frac{\partial M(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta}$ no lado direito dessa equação, obtemos:

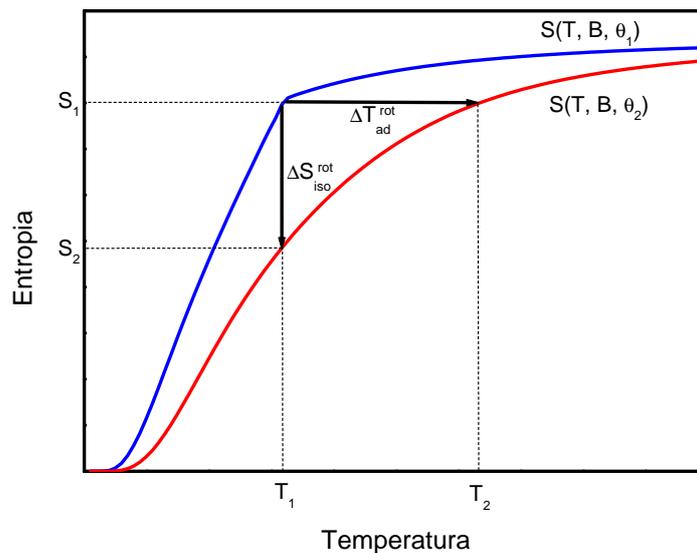
$$\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta) = -\int_{B_1}^{B_2} \frac{T}{C_B(T, B, \theta)} \left[\frac{\partial M(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_{B, \theta} dB. \quad (16)$$

Note que a variação adiabática da temperatura $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)$ é inversamente proporcional ao calor específico e diretamente proporcional à derivada da magnetização em função temperatura.

1.3 Efeito Magnetocalórico Girante

Os materiais anisotrópicos cuja magnetização, calor específico e entropia, dependem da direção de aplicação do campo magnético, também apresentam o efeito magnetocalórico girante. Esse efeito é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico (ΔS_{iso}^{rot}) e pela variação da temperatura em um processo adiabático (ΔT_{ad}^{rot}), sob a variação da direção de aplicação de um campo magnético de valor constante ($\Delta\theta$).

Figura 3 - Diagrama de entropia para calcular o efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Entropia em função da temperatura para definir as grandezas magnetocalóricas $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ e $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante, quando a direção do campo magnético muda de θ_1 para θ_2 .

Fonte: A autora, 2018.

As grandezas magnetocalóricas girantes podem ser calculadas para uma temperatura fixa T , em termos do campo magnético aplicado de intensidade constante B quando sua direção muda de θ_1 para θ_2 , da seguinte forma:

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) = S(T, B, \theta_2) - S(T, B, \theta_1), \quad (17)$$

e

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) = T_2 - T_1, \quad (18)$$

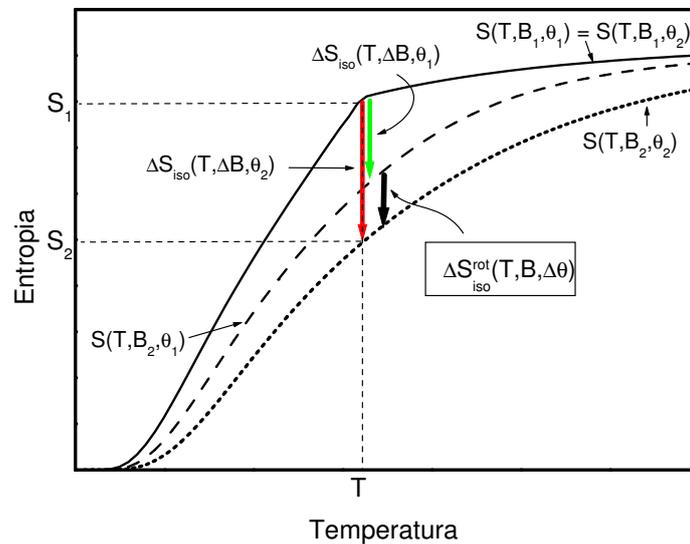
em que $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ representa a variação da direção do campo magnético aplicado. A grandeza $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ é calculada sob a condição adiabática $S(T_1, B, \theta_1) = S(T_2, B, \theta_2)$.

1.3.1 Cálculo alternativo do Efeito Magnetocalórico Girante

1.3.1.1 Em termos das grandezas convencionais: Cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$

Nesta seção vamos apresentar uma forma alternativa de calcular as grandezas magnetocalóricas girantes em função das grandezas convencionais. Inicialmente, vamos mostrar que o cálculo da variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante também pode ser realizado em termos da variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico convencional para duas direções diferentes.

Figura 4 - Diagrama de $S \times T$ para calcular $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Entropia em função da temperatura para definir a variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante, $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$, representada pela seta preta. As setas vermelha e verde representam as grandezas magnetocalóricas convencionais.

Fonte: A autora, 2018.

Para mostrar essa relação vamos considerar os processos apresentados na Figura 4. Primeiramente, vamos reescrever a Eq.(17) para $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ considerando o campo magnético $B = B_2$,

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta) = S(T, B_2, \theta_2) - S(T, B_2, \theta_1). \quad (19)$$

Agora, vamos somar e subtrair o termo $S(T, B_1, \theta_2)$ na relação (19):

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta) = S(T, B_2, \theta_2) - S(T, B_2, \theta_1) + S(T, B_1, \theta_2) - S(T, B_1, \theta_2). \quad (20)$$

Agrupando termos correspondentes à direção θ_2 no lado direito, obtemos:

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta) = \overbrace{[S(T, B_2, \theta_2) - S(T, B_1, \theta_2)]}^{\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_2)} - [S(T, B_2, \theta_1) - S(T, B_1, \theta_1)]. \quad (21)$$

Note que o termo no primeiro colchete corresponde à grandeza convencional $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_2)$, em que $\Delta B = B_2 - B_1$. Considerando que $S(T, B_1, \theta_2) = S(T, B_1, \theta_1)$ (Essa condição vale para o caso em que $B_1 = 0$), podemos escrever:

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta) = \Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_2) - \overbrace{[S(T, B_2, \theta_1) - S(T, B_1, \theta_1)]}^{\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_1)}. \quad (22)$$

Note que o termo no segundo colchete corresponde à grandeza convencional $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_1)$, portanto,

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta) = \Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_2) - \Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta_1). \quad (23)$$

Essa relação mostra que a grandeza magnetocalórica girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta)$ é a diferença entre as grandezas convencionais para uma variação de campo magnético ΔB aplicado ao longo das direções θ_1 e θ_2 . Note que $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_2, \Delta\theta)$ dado em (23) é calculado na mesma temperatura T que as grandezas convencionais. Em resumo, para obter a variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante a partir de duas curvas da variação de entropia no efeito magnetocalórico convencional, procedemos da seguinte forma:

1. Fixar um valor de temperatura $T = T_1$.
2. Obter para esse valor de T_1 os valores $\Delta S_{iso}(T_1, \Delta B, \theta_1)$ e $\Delta S_{iso}(T_1, \Delta B, \theta_2)$ que estão representados pelos segmentos de reta A e B na Figura 5(a).
3. Obter, usando a Eq.(23), o valor de ΔS_{iso}^{rot} para $T = T_1$ e $B = B_2$ i.e., $\Delta S_{iso}^{rot}(T_1, \Delta B, \theta_1) = C = A - B$. (vide Tabela 1)
4. Colocar esse par (T_1, C) no gráfico para ΔS_{iso}^{rot} como está ilustrado na Figura 5(b).
5. Repetir esse procedimento para todos os valores de T .

1.3.1.2 Em termos das grandezas convencionais: Cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$

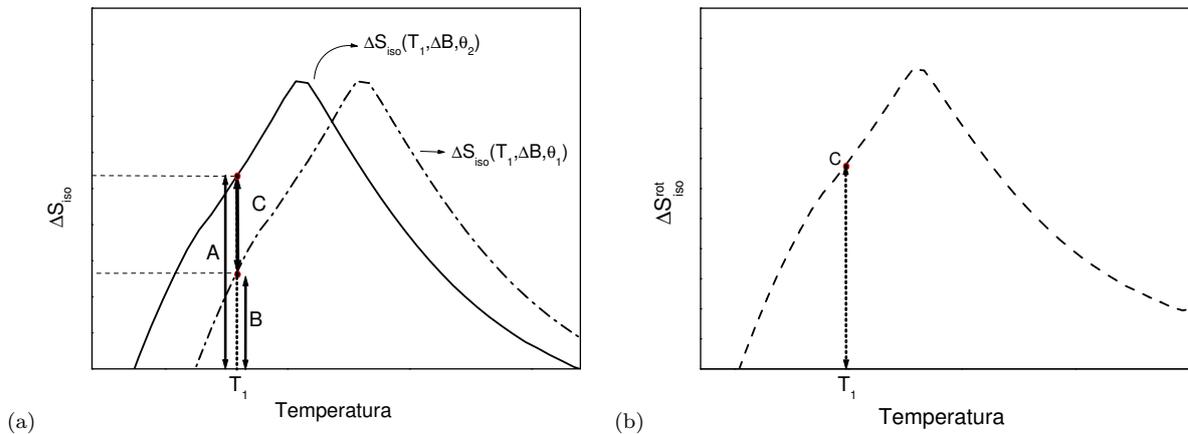
De uma forma equivalente, a variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ também pode ser calculada através das grandezas magnetocalóricas convencionais. Para ilustrar essa discussão vamos considerar os processos mostrados na Figura 6.

Tabela 1 - Tabela para calcular a variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante, em termos de duas grandezas convencionais.

T	$\Delta S_{\text{iso}}(\theta_2)$	$\Delta S_{\text{iso}}(\theta_1)$	$\Delta S_{\text{iso}}^{\text{rot}}(\theta_2 - \theta_1)$
T_1	A	B	$C = A - B$

Fonte: A autora, 2018.

Figura 5 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{rot}}(T_1, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Esquema representativo para o cálculo de $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{rot}}(T, B, \Delta\theta)$ a partir de duas curvas de variação isotérmica da entropia para duas direções θ_1 e θ_2 .

Fonte: A autora, 2018.

De acordo com essa figura, a grandeza convencional $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta_1)$ para uma variação de campo magnético ΔB na direção θ_1 é

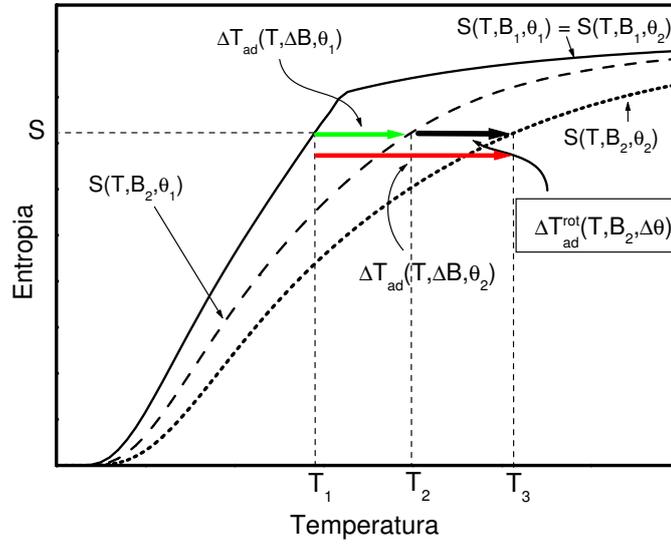
$$\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1) = T_2(B_2, \theta_1) - T_1(B_1, \theta_1), \quad (24)$$

em que $\Delta B = B_2 - B_1$ sob a condição adiabática $S(T_1, B_2, \theta_1) = S(T_2, B_2, \theta_1)$. Por outro lado, a variação da grandeza convencional $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta_2)$ quando a variação de campo é aplicada na direção θ_2 é

$$\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2) = T_3(B_2, \theta_2) - T_1(B_1, \theta_2), \quad (25)$$

em que $\Delta B = B_2 - B_1$ sob a condição adiabática $S(T_1, B_2, \theta_2) = S(T_3, B_2, \theta_2)$. Dessa mesma figura, podemos observar que a grandeza girante $\Delta T_{ad}^{\text{rot}}(T_2, B_2, \Delta\theta)$ para o caso em que o campo magnético fixo B_2 , gira da direção θ_1 para θ_2 é

Figura 6 - Diagrama de $S \times T$ para calcular $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Diagrama da entropia em função da temperatura para definir a variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante, $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ (seta preta). As setas vermelha e verde representam as grandezas magnetocalóricas convencionais.

Fonte: A autora, 2018.

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta) = T_3(B_2, \theta_2) - T_2(B_2, \theta_1), \quad (26)$$

em que $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$. A partir da expressão (24) podemos escrever a temperatura T_2 como:

$$T_2(B_2, \theta_1) = \Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1) + T_1(B_1, \theta_1). \quad (27)$$

Da mesma forma, da relação (25) podemos escrever a temperatura T_3 como :

$$T_3(B_2, \theta_2) = \Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2) + T_1(B_1, \theta_2). \quad (28)$$

Substituindo esses valores de T_2 e T_3 em (26) e considerando que $T_1(B_1, \theta_1) = T_1(B_1, \theta_2)$, encontramos que a grandeza girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta)$ é:

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta) = \Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2) - \Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1). \quad (29)$$

Note que $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta)$ dado na Eq.(29) é calculado na temperatura T_2 enquanto que as

grandezas convencionais $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2)$ e $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1)$ são calculadas em T_1 . Esse fato cria uma dificuldade extra na obtenção de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta)$ usando as grandezas convencionais. A seguir apresentamos um procedimento para ilustrar o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta)$ usando as grandezas convencionais $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2)$ e $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1)$:

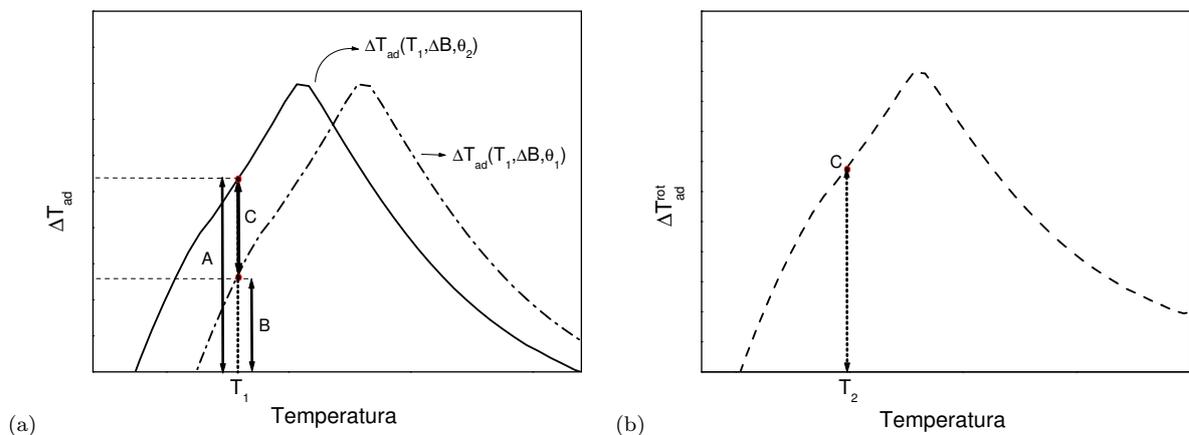
1. Escolher um valor de temperatura, por exemplo $T = T_1$ que corresponde as grandezas $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2)$ e $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1)$ mostradas na Figura 7(a) pelos segmentos A e B respectivamente.
2. Obter, usando a Eq.29, o valor de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta)$; i.e, $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \Delta\theta) = C = A - B$ (vide Tabela 2).
3. Obter, via Eq.(27), o valor de T_2 que está associado a esse valor de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B_2, \theta_1)$.
4. Colocar esse par (T_2, C) no gráfico para ΔT_{ad}^{rot} como está ilustrado na Figura 7(b).
5. Repetir esse procedimento para todos os valores de temperatura.

Tabela 2 - Tabela para calcular a variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante, em termos de duas grandezas convencionais.

T	$\Delta T_{ad}(\theta_2)$	$\Delta T_{ad}(\theta_1)$	$\Delta T_{ad}^{rot}(\theta_2 - \theta_1)$	T_2
T_1	A	B	$C = A - B$	$T_1 + A$

Fonte: A autora, 2018.

Figura 7 - Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ usando duas curvas da variação adiabática da temperatura do efeito magnetocalórico convencional.

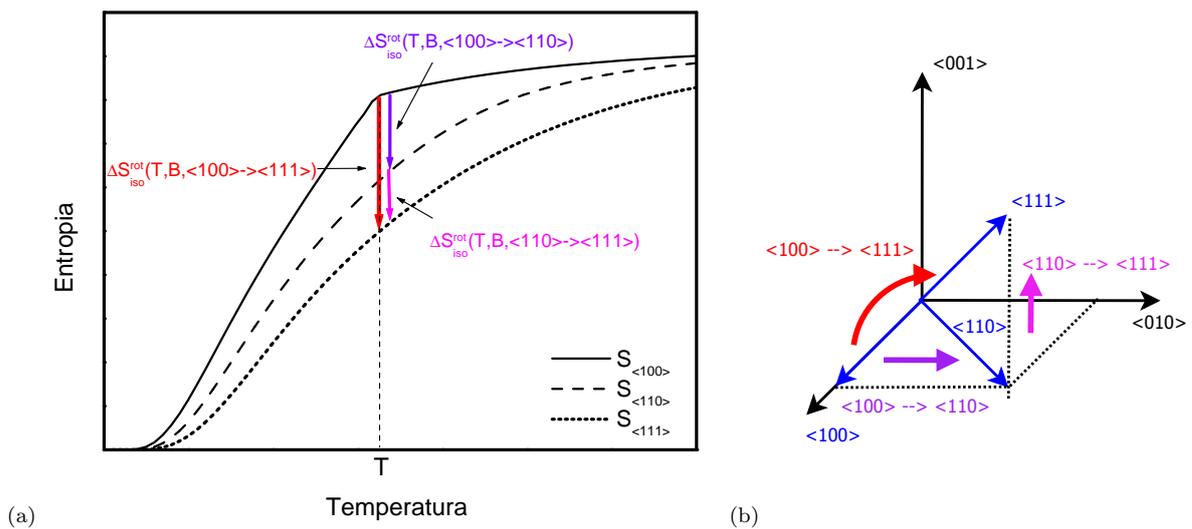
Fonte: A autora, 2018.

1.3.1.3 Em termos das grandezas magnetocalóricas girantes

Nesta seção vamos discutir outra forma alternativa de calcular a variação de entropia no efeito magnetocalórico girante. Na seção anterior mostramos que $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ e $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ podem ser obtidas tomando a diferença das grandezas magnetocalóricas convencionais correspondentes. Aqui vamos mostrar que $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ também pode ser obtida em termos de somas/diferenças de grandezas girantes $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ em que o giro do campo magnético envolve rotações diferentes de $\Delta\theta$. Para ilustrar essa discussão, vamos considerar o efeito magnetocalórico no caso particular quando o campo magnético gira da direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$ como mostra a Figura 8.

Primeiramente, vamos escrever ΔS_{iso}^{rot} em termos da entropia para as duas direções de interesse:

Figura 8 - Diagrama de $S \times T$ para o cálculo alternativo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$



Legenda: Diagrama onde mostramos que calcular as grandezas magnetocalóricas ao girar o campo magnético da direção $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (seta vermelha) é equivalente à soma dessas grandezas nos giros $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (seta violeta) e $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (seta magenta) (a). Na Figura (b) mostramos em um plano cartesiano os giros correspondentes, onde as setas azuis representam as direções cristalográficas principais.

Fonte: A autora, 2018.

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = S(T, B_1, \langle 111 \rangle) - S(T, B_1, \langle 100 \rangle). \quad (30)$$

Somando e subtraindo o termo $S(T, B_1, \langle 110 \rangle)$ no lado direito, temos:

$$\begin{aligned} \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) &= S(T, B_1, \langle 111 \rangle) - S(T, B_1, \langle 100 \rangle) \\ &+ S(T, B_1, \langle 110 \rangle) - S(T, B_1, \langle 110 \rangle), \end{aligned} \quad (31)$$

agrupando o terceiro com o segundo termo e o primeiro com o quarto, temos:

$$\begin{aligned} \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) &= [S(T, B_1, \langle 110 \rangle) - S(T, B_1, \langle 100 \rangle)] \\ &+ [S(T, B_1, \langle 111 \rangle) - S(T, B_1, \langle 110 \rangle)]. \end{aligned} \quad (32)$$

Note que o termo no primeiro colchetes representa a variação de entropia quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$ e o termo no segundo colchetes representa a variação de entropia quando o campo magnético gira da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. Logo, $\Delta S_{iso}^{rot}(\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ pode ser de fato obtido pela relação

$$\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) + \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle). \quad (33)$$

Esse resultado mostra que a variação de entropia no processo em que o campo magnético gira isotermicamente da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$ é equivalente a soma da variação de entropia no processo em que o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$ e depois da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. Em outras palavras, para um valor fixo do campo magnético, os valores das grandezas magnetocalóricas girantes independe do caminho seguido pelo campo magnético durante o processo de rotação.

A variação adiabática da temperatura no caso particular em que o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$, $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$, pode ser calculada de uma forma equivalente a $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ seguindo o esquema apresentado na Figura 9.

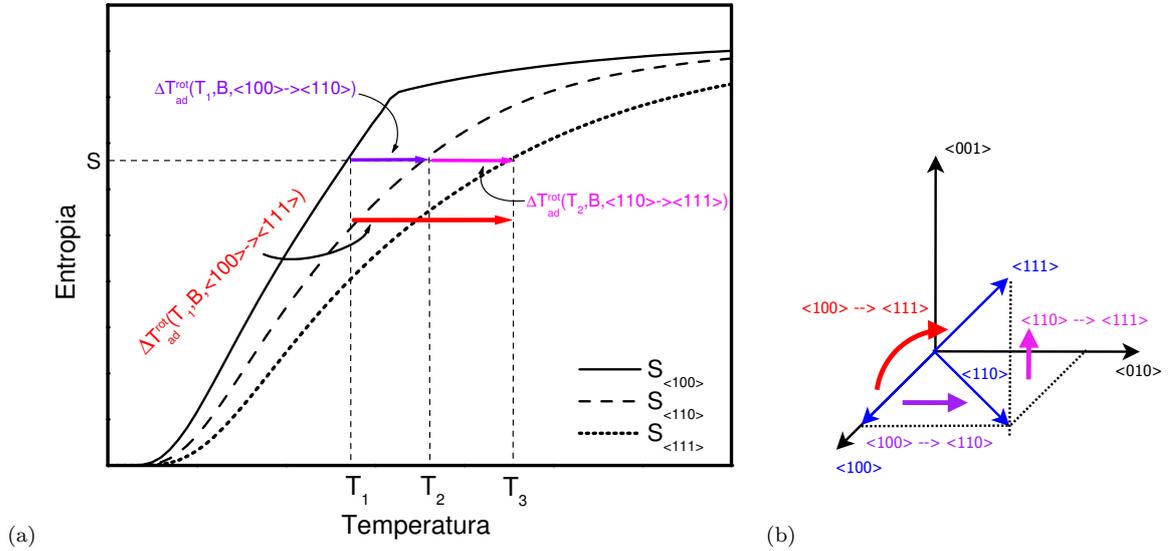
Para ilustrar o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ vamos considerar os giros realizados entre as direções cristalográficas principais, i.e., os giros $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$, $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. De acordo com o diagrama da Fig.(9) vamos ter as seguintes relações para as grandezas ΔT_{ad}^{rot} :

1. Quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = T_3 - T_1, \quad (34)$$

2. quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 110 \rangle$

Figura 9 - Diagrama de $S \times T$ para o cálculo alternativo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$



Legenda: Na Figura mostramos que calcular a grandeza magnetocalórica girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ ao girar o campo magnético da direção $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (seta vermelha) é equivalente à soma dessas grandezas nos giros $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (seta violeta) e $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (seta magenta).

Fonte: A autora, 2018.

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) = T_2 - T_1, \quad (35)$$

3. e quando o campo magnético gira da direção $\langle 110 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = T_3 - T_2. \quad (36)$$

Neste ponto, podemos calcular a temperatura T_2 a partir da relação (35):

$$T_2 = \Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) + T_1, \quad (37)$$

e logo substituindo essa temperatura T_2 na Eq.(36), obtemos:

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = T_3 - (\Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) + T_1). \quad (38)$$

Reorganizando termos, obtemos a seguinte expressão:

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = T_3 - T_1 - \Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle). \quad (39)$$

Substituindo a diferença $T_3 - T_1$ encontrada na Eq.(34) obtemos:

$$\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = \Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) - \Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle). \quad (40)$$

Note que a variação de entropia para o giro do campo magnético de $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ é calculada na temperatura T_2 . Com esse fato, vamos propor o seguinte procedimento para calcular $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$:

1. Escolher um valor de temperatura $T = T_1$ que corresponde as grandezas $\Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ e $\Delta T_{ad}^{rot}(T_1, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle)$, como mostramos na Figura 10(a) pelas setas A e B respectivamente.
2. Obter o valor de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ usando a expressão (40). Com isso obtemos o valor de $C = A - B$.
3. Obter, via Eq.(37), o valor de T_2 que está associado a esse valor de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$.
4. Colocar o par (T_2, C) no gráfico de ΔT_{ad}^{rot} , como está ilustrado na Figura 10(b).
- 5 Repetir o procedimento para todos os valores de temperatura.

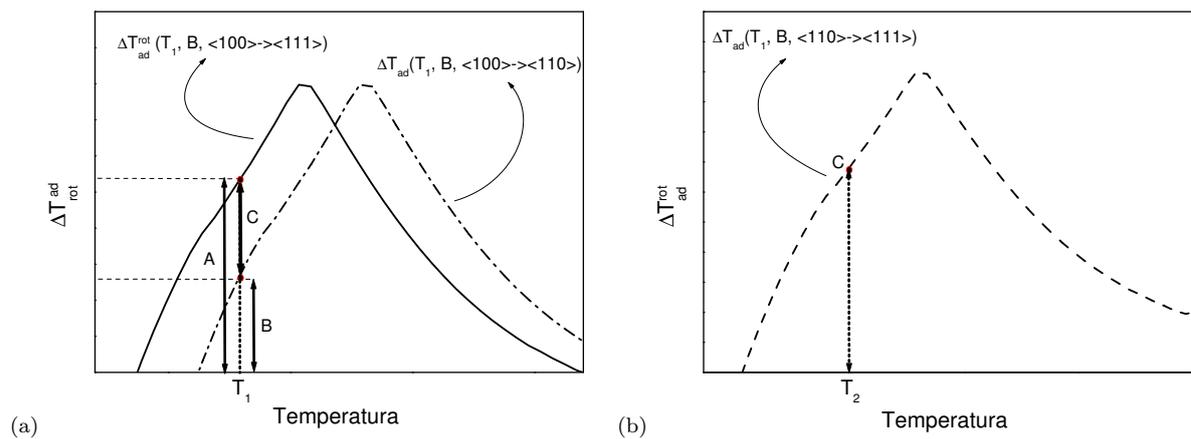
Tabela 3 - Tabela para calcular o efeito magnetocalórico girante em termos de duas grandezas girantes.

T	$\Delta T_{ad}^{rot}(\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$	$\Delta T_{ad}(\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle)$	$\Delta T_{ad}^{rot}(\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$	T_2
T_1	A	B	$C = A - B$	$T_1 + A$

Fonte: A autora, 2018.

As curvas de entropia apresentadas na Figura 9 representam um caso particular onde a direção que tem maior valor é a direção $\langle 100 \rangle$ e a que tem menor valor é a direção $\langle 111 \rangle$. Entretanto, é importante levar em consideração que existem outros casos onde essas curvas tem comportamentos diferentes e nesses casos, o sinal da grandeza girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ pode estar invertido.

Figura 10 - Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ no efeito magnetocalórico girante.



Legenda: Esquema para o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T_2, B, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ usando duas curvas da variação adiabática da temperatura do efeito magnetocalórico girante.

Fonte: A autora, 2018.

2 FORMULAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo vamos apresentar a formulação teórica utilizada para descrever as propriedades magnéticas, termodinâmicas e os efeitos calóricos em compostos cujo magnetismo provém principalmente de ions de terras raras. No hamiltoniano utilizado consideramos os elétrons de condução, os elétrons localizados $4f$ e os ions da rede cristalina.

2.1 Hamiltoniano

Para calcular as grandezas de interesse, utilizamos o seguinte modelo hamiltoniano como ponto de partida:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el}^{spd} + \mathcal{H}_{mag}^{4f} + \mathcal{H}_{lat}. \quad (41)$$

O primeiro termo deste hamiltoniano descreve o gás de elétrons não interagentes, o segundo termo descreve os momentos magnéticos locais e o terceiro termo descreve a rede cristalina. Nas seções a seguir vamos apresentar uma descrição mais detalhada de cada termo apresentado nesta expressão.

2.2 Gás de Elétrons

Nesta tese consideramos que o magnetismo provém principalmente dos elétrons $4f$ dos ions de terras raras. Nesse cenário, podemos supor que a energia de tunelamento dos elétrons spd é muito maior que a sua energia de interação coulombiana local. Com essa consideração, adotamos o hamiltoniano abaixo para descrever os elétrons de condução.

$$\mathcal{H}_{el}^{spd} = \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k - g\mu_B \sum_i s_i^{spd} B, \quad (42)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons sendo c_k^+ e c_k os operadores de criação e aniquilação respectivamente e ε_k é a relação de dispersão dos elétrons. O segundo termo desse hamiltoniano representa a interação Zeeman entre o campo magnético externo e os elétrons itinerantes. A energia interna associada com o hamiltoniano do gás de elétrons pode ser escrita como (54):

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad (43)$$

onde $g(\varepsilon)$ é a densidade de estados e $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi-Dirac. Para temperaturas menores que a temperatura de Fermi, a energia interna pode ser calculada utilizando a aproximação de Sommerfeld (vide Apêndice B), obtendo a seguinte expressão:

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon)|_{\varepsilon=\mu}. \quad (44)$$

Com essa aproximação obtemos (vide Apêndice B):

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F), \quad (45)$$

onde u_0 é a energia no estado fundamental e $g(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. A partir desta relação, o calor específico do gás de elétrons é calculado da seguinte forma:

$$C_{el}^{spd}(T, B) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F). \quad (46)$$

Note que essa relação tem a forma

$$C_{el}^{spd}(T, B) = \gamma T, \quad (47)$$

onde $\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 g(\varepsilon_F)}{3}$ é o coeficiente de Sommerfeld (54). Por outro lado, podemos calcular a entropia do gás de elétrons através da relação termodinâmica $S = \int \frac{C}{T} dT$, obtendo

$$S_{el}^{spd}(T, B) = \gamma T. \quad (48)$$

Note que a entropia e o calor específico do gás de elétrons, dependem do campo magnético via a densidade de estados no nível de Fermi.

2.3 Momentos magnéticos locais

2.3.1 Hamiltoniano magnético

Nos metais de terras raras embora os elétrons *spd* desempenham um papel fundamental contribuindo para a interação entre os momentos magnéticos locais como foi descrito na seção anterior, a magnetização provém principalmente dos elétrons *4f* que têm um caráter localizado. Para descrever a magnetização associada aos elétrons localizados, adotamos o seguinte hamiltoniano (55):

$$\mathcal{H}_{mag}^{Af} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij}(r) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_i g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{J}_i + \sum_i \mathcal{H}_{CEC}. \quad (49)$$

Nesse hamiltoniano magnético, o primeiro termo representa a interação entre os momentos magnéticos, onde \mathcal{J}_{ij} é a integral de troca que depende da distância entre os vizinhos na rede cristalina (55), (56). O segundo termo representa a interação dos momentos magnéticos com um campo magnético externo \vec{B} , sendo μ_B o magneton de Bohr, g o fator de Landé e \vec{J}_i o momento angular total. O terceiro termo representa o hamiltoniano correspondente ao campo elétrico cristalino. Considerando que $\vec{B} = B_x \hat{i} + B_y \hat{j} + B_z \hat{k}$, $\vec{J} = J_x \hat{i} + J_y \hat{j} + J_z \hat{k}$ e efetuando o produto escalar no primeiro e segundo termos, obtemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag}^{Af} = & - \sum_{ij} [\bar{\mathcal{J}}_{0x} J_{ix} J_{jx} + \bar{\mathcal{J}}_{0y} J_{iy} J_{jy} + \bar{\mathcal{J}}_{0z} J_{iz} J_{jz}] \\ & - \sum_i g\mu_B (J_{ix} B_x + J_{iy} B_y + J_{iz} B_z) + \sum_i \mathcal{H}_{CEC}. \end{aligned} \quad (50)$$

2.3.2 Aproximação de campo médio

Para obter os autovalores de energia do hamiltoniano magnético descrito na relação (50), vamos considerar a aproximação de campo médio. Essa aproximação considera que um momento magnético em um determinado sítio da rede cristalina, interage com um campo magnético médio, chamado de campo molecular, gerado pelos demais momentos magnéticos localizados nos sítios vizinhos. Nesse cenário, o hamiltoniano anterior é escrito como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag}^{Af} = & - \sum_{ij} [\bar{\mathcal{J}}_{0x} \langle J_{jx} \rangle J_{ix} + \bar{\mathcal{J}}_{0y} \langle J_{jy} \rangle J_{iy} + \bar{\mathcal{J}}_{0z} \langle J_{jz} \rangle J_{iz}] \\ & - \sum_i g\mu_B (J_{ix} B_x + J_{iy} B_y + J_{iz} B_z) + \sum_i \mathcal{H}_{CEC}. \end{aligned} \quad (51)$$

Vamos considerar que $\sum_j \langle \vec{J}_{j\alpha} \rangle = Z_{v\alpha} \langle \vec{J}_\alpha \rangle$, $\alpha = x, y, z$, onde $Z_{v\alpha}$ representa o número de primeiros vizinhos. Com essa consideração, o hamiltoniano magnético pode ser escrito na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mag}^{Af} = & - \sum_i [Z_{vx} \bar{\mathcal{J}}_{0x} \langle J_x \rangle J_{ix} + Z_{vy} \bar{\mathcal{J}}_{0y} \langle J_y \rangle J_{iy} + Z_{vz} \bar{\mathcal{J}}_{0z} \langle J_z \rangle J_{iz}] \\ & - \sum_i g\mu_B (J_{ix} B_x + J_{iy} B_y + J_{iz} B_z) + \sum_i \mathcal{H}_{CEC}. \end{aligned} \quad (52)$$

Usando as componentes do campo magnético $B_x = B_0 \cos \theta_x$, $B_y = B_0 \cos \theta_y$ e $B_z = B_0 \cos \theta_z$, e redefinindo $\mathcal{J}_{0x} = Z_{vx} \bar{\mathcal{J}}_{0x}$, $\mathcal{J}_{0y} = Z_{vy} \bar{\mathcal{J}}_{0y}$ e $\mathcal{J}_{0z} = Z_{vz} \bar{\mathcal{J}}_{0z}$, obtemos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{mag}^{4f} = & - \sum_i [\mathcal{J}_{0x}\langle J_x \rangle + g\mu_B B_0 \cos \theta_x] J_{ix} - \\
& - \sum_i [\mathcal{J}_{0y}\langle J_y \rangle + g\mu_B B_0 \cos \theta_y] J_{iy} - \\
& - \sum_i [\mathcal{J}_{0z}\langle J_z \rangle + g\mu_B B_0 \cos \theta_z] J_{iz} + \sum_i \mathcal{H}_{CEC}.
\end{aligned} \tag{53}$$

Com esta aproximação, a interação de dois corpos do hamiltoniano magnético é mapeada em uma interação de um momento magnético com um campo magnético efetivo B_{eff} . A partir da relação (53), podemos definir as componentes do campo magnético efetivo B_{eff}^i (onde $i = x, y, z$) como:

$$B_{eff}^x = B_0 \cos \theta_x + \frac{\mathcal{J}_{0x}\langle J_x \rangle}{g\mu_B}; \tag{54}$$

$$B_{eff}^y = B_0 \cos \theta_y + \frac{\mathcal{J}_{0y}\langle J_y \rangle}{g\mu_B}; \tag{55}$$

$$B_{eff}^z = B_0 \cos \theta_z + \frac{\mathcal{J}_{0z}\langle J_z \rangle}{g\mu_B}. \tag{56}$$

Em termos dessas componentes o hamiltoniano magnético pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{mag}^{4f} = -g\mu_B \sum_i [(B_{eff}^x J_{ix} + B_{eff}^y J_{iy} + B_{eff}^z J_{iz}) + \mathcal{H}_{CEC}]. \tag{57}$$

O processo de calcular os autovalores de energia, dependerá da expressão obtida para o hamiltoniano de campo elétrico cristalino.

2.3.3 Campo Elétrico Cristalino

A interação elétrica dos elétrons $4f$ com as cargas elétricas dos íons vizinhos da rede cristalina (interação de campo elétrico cristalino) introduz uma perturbação no multiplete fundamental, quebrando parcialmente a degenerescência do estado fundamental. No modelo de carga pontual, o hamiltoniano para descrever essa interação com o campo elétrico cristalino é dado por (57):

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|e| \sum_i V_{CEC}(x_i, y_i, z_i), \tag{58}$$

onde e é a carga dos elétrons $4f$ e V_{CEC} é o potencial eletrostático dado por:

$$V_{CEC} = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}, \quad (59)$$

sendo q_j a carga do j -ésimo íon vizinho localizado numa posição \vec{R}_j da origem. O potencial elétrico V_{CEC} pode ser calculado em coordenadas Carterianas ou diretamente em termos dos harmônicos esféricos. No modelo mencionado, é mais conveniente expressar o potencial elétrico cristalino devido a cargas pontuais circundantes, em termos dos harmônicos esféricos. Em primeiro lugar, uma fórmula geral para sua avaliação pode ser facilmente derivada; em segundo lugar, é muito mais fácil calcular os elementos da matriz da energia potencial nesta forma. Com essas considerações o potencial elétrico pode ser reescrito da seguinte forma:

$$V_{CEC}(r, \theta, \varphi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (60)$$

sendo $Y_n^m(\theta_j, \varphi_j)$ as funções que representam os harmônicos esféricos. Após de realizar as somas e aproximações correspondentes (para detalhes vide Apêndice C e referência (57)), obtemos uma expressão para o hamiltoniano de campo elétrico cristalino dado pela seguinte expressão:

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|q| \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_j, \varphi_j), \quad (61)$$

onde A_n^m são coeficientes da expansão e seus valores dependem da simetria da rede. Esses coeficientes determinam a intensidade do campo elétrico cristalino. No modelo, os coeficientes são calculados pela seguinte relação (59):

$$A_n^m = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j). \quad (62)$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano \mathcal{H}_{CEC} são calculados da seguinte forma:

$$\langle \psi_i | \mathcal{H}_{CEC} | \psi_i \rangle = \int \psi^*(r_i, \theta_i, \varphi_i) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \psi(r_i, \theta_i, \varphi_i) d^3 \vec{r}_i, \quad (63)$$

em que $|\psi_i\rangle$ é a função de onda dos elétrons $4f$ e está dada por:

$$\psi(r_i, \theta_i, \varphi_i) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (64)$$

onde R_{nl} são os polinómios de Laguerre. Nessa notação, \mathcal{H}_{CEC} é reescrito como:

$$\langle \psi_i | \mathcal{H}_{CEC} | \psi_i \rangle = \langle r_i^n \rangle \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'*}(\theta_i, \varphi_i) Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) Y_{l''}^{m''}(\theta_i, \varphi_i) d\Omega, \quad (65)$$

e

$$\langle r_i^n \rangle = \int R_{nl'}^*(r_i) r_i^n R_{nl''}(r_i) dr_i. \quad (66)$$

A simetria do campo elétrico cristalino limita o número de termos que aparecem na expansão do potencial. As seguintes regras indicam quais dos elementos de matriz são nulos:

- Todos os termos de $n > 2l$, onde l é o número quântico orbital de um elétron magnético, desaparecem. Assim, precisamos considerar apenas a expansão do potencial cristalino até quarta ordem para os ions $3d$ e até sexta ordem para os ions $4f$.
- Os operadores da forma Z_{nm} (vide Apêndice C) têm elementos de matriz nulos entre dois estados $\psi_{l'}$ e $\psi_{l''}$, exceto no caso $l' + l'' + n = \text{número par}$. Isto significa que para uma dada configuração, os elementos de matriz de termos ímpares desaparecem, mas podem estar acoplados em diferentes configurações.
- Operadores da forma Z_{nm} têm elementos de matriz nulos entre dois estados $\psi_{l'}^{m'}$ e $\psi_{l''}^{m''}$, exceto no caso $m = |m' - m''|$.

Na simetria cúbica, o hamiltoniano de campo elétrico cristalino de um elétron próximo à origem na posição (r, θ, φ) e cujos vizinhos estão distribuídos nos vértices de um octaedro, vai conter termos com $n = 0, 2, 4$ e 6 . Para simplificar o cálculo dos coeficientes da expansão, consideramos que as posições dos íons estão escritas em coordenadas esféricas. Nessas posições, os únicos coeficientes da expansão não nulos serão os apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Coeficientes A_n^m da expansão não nulos

$$\begin{aligned} A_0^0 &= \frac{6\sqrt{\pi}}{a} q \\ A_4^0 &= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} \\ A_6^0 &= \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \\ A_4^4 &= \frac{1}{3} \left(\frac{35\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^5} \\ A_6^4 &= -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{26}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \\ A_4^{-4} &= \frac{1}{3} \left(\frac{35\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^5} \\ A_6^{-4} &= -\frac{3}{2} \left(\frac{7\pi}{26}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{q}{a^7} \end{aligned}$$

Fonte: HUTCHINGS, 1964, p. 255.

Usando a Eq.(62), substituindo os coeficientes A_n^m no hamiltoniano do campo elétrico cristalino e realizando as somas correspondentes, obtemos:

$$\mathcal{H}_{CEC} = D_4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + D_6 \left[Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right], \quad (67)$$

onde $D_4 = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{qq'}{a^5} r^4$ e $D_6 = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{qq'}{a^7} r^6$. A transformação de coordenadas desse hamiltoniano é realizada mediante a definição dos operadores equivalente de Stevens que serão definidos a seguir.

2.3.3.1 Operadores equivalentes de Stevens

O método de operadores equivalentes de Stevens consiste em representar a contribuição do campo elétrico cristalino em termos do momento angular usando o teorema de Wigner-Eckart. Esse processo permite encontrar uma representação em termos do momento angular J_k , das coordenadas cartesianas x , y e z . Nesse caso, devem ser levadas em consideração as propriedades de não comutação dos operadores de momento angular. Os produtos das coordenadas x , y e z são substituídos por uma expressão que contenha as possíveis combinações entre J_x , J_y e J_z , e depois dividir essa relação pelo número de combinações possíveis (58). A continuação, mostramos algumas operações de equivalência que são usadas nesta tese

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) = \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^0; \quad (68)$$

$$\sum_i (x_i^2 - y_i^2) = \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^2; \quad (69)$$

$$\sum_i (35z_i^4 - 30z_i^2 r_i^2 + r_i^4) = \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^0; \quad (70)$$

$$\sum_i (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) = \sum_i \left\{ \left[(x_i + iy_i)^4 + (x_i - iy_i)^4 \right] / 2 \right\} = \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^4; \quad (71)$$

$$\sum_i (231z_i^6 - 315z_i^4 r_i^2 + 105z_i^2 r_i^4 - 5r_i^6) = \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^0; \quad (72)$$

$$\sum_i (11z^2 - r^2) (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) = \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^4. \quad (73)$$

Nessas equações, $\langle r^n \rangle$ é o valor esperado da camada $4f$, e α_j , β_j e γ_j são fatores multiplicativos de segunda, quarta e sexta ordem respectivamente. Os operadores equivalentes estão representados pelos símbolos O_n^m no final de cada equação. Em resumo, podemos assumir a seguinte operação de equivalência:

$$\sum_i f(x_i, y_i, z_i) \equiv \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m. \quad (74)$$

Fazendo a substituição correspondente, o hamiltoniano de campo elétrico cristalino da relação (61) pode ser escrito em termos dos operadores equivalentes como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = -|q| \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m. \quad (75)$$

Adicionalmente, podem ser definidos os parâmetros de campo cristalino B_n^m da seguinte forma:

$$B_n^m = -|q| A_n^m \theta_n \langle r^n \rangle, \quad (76)$$

portanto, substituindo na relação (75), obtemos:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m. \quad (77)$$

Em resumo, o hamiltoniano de campo cristalino descrito na relação (67) para uma distribuição cúbica, pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{CEC} = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} D_4 \beta_j \langle r^4 \rangle [O_4^0 + 5O_4^4] + \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} D_6 \gamma_j \langle r^6 \rangle [O_6^0 - 21O_6^4], \quad (78)$$

ou em termos dos parâmetros de campo cristalino $B_n^m O_n^m$,

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4 [O_4^0 + 5O_4^4] + B_6 [O_6^0 - 21O_6^4]. \quad (79)$$

Os operadores de Stevens usados nesta tese estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Operadores equivalentes de Stevens

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_6^4 = \frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)]$$

Fonte: LEA, 1962, p.1381.

2.3.3.2 Hamiltoniano \mathcal{H}_{CEC} na notação de Lea-Leask-Wolf

Para um valor definido de J , os elementos da matriz de ordem $(2J+1) \times (2J+1)$ são escritos em termos dos operadores equivalentes de Stevens. Esses operadores possuem fatores comuns a todos os elementos de matriz sendo definidos como F_4 e F_6 , os quais contém no mesmo intervalo numérico, os termos de quarta e sexta ordem. Em termos desses fatores, o hamiltoniano (79) pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = B_4 F_4 \frac{O_4}{F_4} + B_6 F_6 \frac{O_6}{F_6}, \quad (80)$$

onde

$$O_4 = [O_4^0 + 5O_4^4] \quad \text{e} \quad O_6 = [O_6^0 + 21O_6^4]. \quad (81)$$

A fim de incluir todos os possíveis valores da razão entre os termos de quarta e sexta ordem, é definida a seguinte notação:

$$\begin{aligned} B_4 F_4 &= Wx; \\ B_6 F_6 &= W(1 - |x|), \end{aligned} \quad (82)$$

onde $-1 < x < 1$. Em termos dos parâmetros x e W , o hamiltoniano de campo elétrico cristalino da Eq.(80) é finalmente escrito como:

$$\mathcal{H}_{CEC} = W \left[x \left(\frac{O_4}{F_4} \right) + (1 - |x|) \left(\frac{O_6}{F_6} \right) \right]. \quad (83)$$

Nesse hamiltoniano, a expressão entre colchetes representa a matriz cujos autovetores são a combinação mais geral dos termos de quarta e sexta ordem do campo elétrico cristalino, e cujos autovalores estão relacionados com os níveis de energia desse campo por meio de um fator de escala W (60). Nos nossos cálculos teóricos fizemos uso da notação de Lea-Leask-Wolf para fornecer os parâmetros de campo elétrico cristalino e conseqüentemente para calcular as grandezas magnéticas, termodinâmicas, que serão definidas na próxima seção, e as grandezas magneto-calóricas convencionais e girantes.

Uma vez obtida a expressão para o termo de campo elétrico cristalino (\mathcal{H}_{CEC}) da relação (57), fica completamente definido o hamiltoniano magnético. Utilizando uma base de autovetores $|J, m\rangle$ onde m é o número quântico magnético sob a condição $-J \leq m \leq J$, o hamiltoniano magnético \mathcal{H}_{mag}^{4f} pode ser escrito de forma matricial como:

$$\mathcal{H}_{mag}^{4f} = \begin{bmatrix} \langle J, m_1 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_1 \rangle & \langle J, m_1 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_2 \rangle & \cdots & \langle J, m_1 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_j \rangle \\ \langle J, m_2 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_1 \rangle & \langle J, m_2 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_2 \rangle & \cdots & \langle J, m_2 | \mathcal{H}_{mag} | J, m_j \rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \langle J, m_i | \mathcal{H}_{mag} | J, m_1 \rangle & \langle J, m_j | \mathcal{H}_{mag} | J, m_2 \rangle & \cdots & \langle J, m_i | \mathcal{H}_{mag} | J, m_j \rangle \end{bmatrix}. \quad (84)$$

Diagonalizando essa matriz encontramos os respectivos autovalores e autovetores de energia e como consequência, podemos calcular as grandezas termodinâmicas, magnéticas e magneto-calóricas dos sistemas.

2.3.4 Magnetização

A magnetização \vec{M} definida como a média do momento de dipolo magnético por unidade de volume pode ser escrita na forma:

$$\vec{M} = \langle \vec{\mu}_J \rangle = g\mu_B \langle \vec{J} \rangle, \quad (85)$$

que pode ser escrito em termos de suas componentes J_x , J_y e J_z como:

$$\vec{M} = g\mu_B \left[\langle J_x \rangle \hat{i} + \langle J_y \rangle \hat{j} + \langle J_z \rangle \hat{k} \right], \quad (86)$$

onde g é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr. O valor médio das componentes $\langle J_i \rangle$ do momento angular são calculadas através da seguinte expressão:

$$\langle J_i \rangle = \frac{\sum_i \langle \psi_i | J_i | \psi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad (87)$$

em que E_i e $|\psi_i\rangle$ são os autovalores e autovetores do hamiltoniano magnético definido nas seções anteriores. Em termos dessas componentes, também podemos expressar as componentes da magnetização da seguinte forma:

$$\langle M_x \rangle = g\mu_B \frac{\sum_i \langle \psi_i | J_x | \psi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}; \quad (88)$$

$$\langle M_y \rangle = g\mu_B \frac{\sum_i \langle \psi_i | J_y | \psi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}; \quad (89)$$

$$\langle M_z \rangle = g\mu_B \frac{\sum_i \langle \psi_i | J_z | \psi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}. \quad (90)$$

Após o cálculo de suas componentes, a magnitude do vetor magnetização total pode ser obtida através da expressão:

$$M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}. \quad (91)$$

Além das componentes retangulares, também podemos calcular a componente da magnetização paralela ao campo magnético aplicado (M_B) e a componente perpendicular da magnetização (M_\perp), através das seguintes relações:

$$M_B = M_x \cos \theta_x + M_y \cos \theta_y + M_z \cos \theta_z; \quad (92)$$

$$M_\perp = \sqrt{M^2 - M_B^2}. \quad (93)$$

O cálculo da magnetização total através da Eq.(86), usando a aproximação de campo médio, produz uma equação autoconsistente que não pode ser resolvida analiticamente (30), (61). Portanto, as soluções numéricas do problema são obtidas com o auxílio de cálculos computacionais.

2.3.5 Entropia magnética e calor específico magnético

Com os autovalores de energia calculados através da diagonalização da matriz (84), podemos calcular a função partição magnética definida em termos dos E_i como:

$$Z_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (94)$$

Através da função partição podemos calcular também a energia livre magnética usando a relação termodinâmica $F_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{mag}^{4f}(T, B, \theta)$, logo

$$F_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = -N_A k_B T \ln \left[\sum_i e^{-\beta E_i} \right], \quad (95)$$

onde N_A é o número de Avogadro. Usando a energia livre, calculamos a entropia magnética através da relação termodinâmica

$$S_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = - \left[\frac{\partial F_{mag}^{4f}(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_B, \quad (96)$$

calculando a derivada correspondente,

$$S_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = N_m \mathcal{R} \left[\ln \sum_m e^{-\beta E_i} + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_m e^{-\beta E_i}} \right], \quad (97)$$

onde $\mathcal{R} = N_A k_B$ é a constante dos gases. Por outro lado, o calor específico magnético pode ser calculado através da relação termodinâmica

$$C_{mag}^{4f}(T, B, \theta) = T \left[\frac{\partial S_{mag}^{4f}(T, B, \theta)}{\partial T} \right]_B. \quad (98)$$

O cálculo destas grandezas magnéticas permite o estudo das grandezas magnetocalóricas nos efeitos descritos anteriormente. Na próxima seção definiremos as grandezas associadas à rede cristalina para completar a formulação teórica utilizada no estudo dos efeitos calóricos mencionados.

2.4 Rede Cristalina

Nesta seção vamos descrever as propriedades termodinâmicas da rede cristalina. O hamiltoniano que descreve as vibrações da rede é escrito como:

$$\mathcal{H}_{lat} = \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q, \quad (99)$$

onde ω_q é a frequência fonônica, e a_q^+ e a_q são os operadores de criação a aniquilação dos fônons. Os autovalores de energia deste hamiltoniano para uma frequência ω_q , são calculados através da relação $\varepsilon_q = (n_q + \frac{1}{2}) \hbar\omega_q$. A função partição associada ao hamiltoniano da rede cristalina é:

$$Z_{lat}(T, B, \theta) = \sum_{n_q=n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_q (n_q + \frac{1}{2}) \hbar\omega_q}. \quad (100)$$

Aqui vamos considerar que a função de partição da rede depende somente da temperatura, de modo que $Z_{lat}(T, B, \theta) \rightarrow Z_{lat}(T)$. Depois de realizar a expansão correspondente aos coeficientes n_q , a função partição toma a seguinte forma:

$$Z_{lat}(T) = \prod_q \frac{1}{(1 - e^{-\beta \hbar\omega_q})}. \quad (101)$$

Usando essa função partição, a energia livre (por mol) pode ser calculada através da relação termodinâmica $F_{lat}(T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{lat}(T)$, logo:

$$F_{lat}(T) = 3N_A k_B T \sum_q \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega_q}), \quad (102)$$

onde N_A é o número de Avogadro e o fator 3 leva em consideração os três eixos cristalográficos (10). Transformando a soma em q em uma integral de energia, a energia livre da rede toma a seguinte forma:

$$F_{lat}(T) = \mathcal{R}T \int \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \rho^{ph}(\omega) d\omega, \quad (103)$$

onde $\mathcal{R} = N_A k_B$ é a constante dos gases e $\rho^{ph}(\omega)$ é a densidade de frequências dos fônons renormalizada, a qual deve satisfazer a condição $\int \rho^{ph}(\omega) d\omega = 3N_A$. A entropia da rede cristalina é calculada através da relação termodinâmica $S_{lat}(T) = -\left[\frac{\partial F_{lat}(T)}{\partial T}\right]$, portanto temos que $S_{lat}(T)$ é dada por (para detalhes vide Apêndice D):

$$S_{lat}(T) = N_i \mathcal{R} \left[- \int \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \rho^{ph}(\omega) d\omega + \frac{1}{k_B T} \int \frac{\hbar\omega}{(e^{\beta \hbar\omega} - 1)} \rho^{ph}(\omega) d\omega \right], \quad (104)$$

onde N_i é o número total de íons. O calor específico da rede cristalina pode ser calculado usando a relação termodinâmica $C_{lat}(T) = T \left[\frac{\partial S_{lat}(T)}{\partial T}\right]$. Tomando a derivada da Eq.(104) e após uma manipulação algébrica, obtemos que (detalhes no Apêndice E):

$$C_{lat}(T) = N_i \mathcal{R} \left[36 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx - 9 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} \right], \quad (105)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye dada por $\Theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^3$.

2.5 Entropia total e grandezas magnetocalóricas

A entropia total contendo as contribuições dos elétrons de condução *spd*, os momentos magnéticos *4f* e a rede cristalina é:

$$S(T, B, \theta) = S_{el}^{spd}(T) + S_{mag}^{4f}(T, B, \theta) + S_{lat}(T). \quad (106)$$

Substituindo as expressões S_{el} , S_{mag}^{4f} e S_{lat} temos:

$$S(T, B, \theta) = \gamma T + N_i \mathcal{R} \left[\ln \sum_i e^{-\beta E_i} + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right] + \quad (107)$$

$$+ N_i \mathcal{R} \left[- \int \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \rho^{ph}(\omega) d\omega + \frac{1}{k_B T} \int \frac{\hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)} \rho^{ph}(\omega) d\omega \right].$$

Da mesma forma, o calor específico total é:

$$C(T, B, \theta) = C_{el}^{spd}(T) + C_{mag}^{4f}(T, B, \theta) + C_{lat}(T). \quad (108)$$

Substituindo as expressões C_{el}^{spd} e C_{lat} temos:

$$C(T, B, \theta) = \gamma T + C_{mag}^{4f}(T, B, \theta) + N_i \mathcal{R} \left[36 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx - 9 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} \right] \quad (109)$$

Como foi mencionado anteriormente, com o cálculo da entropia e do calor específico total, podemos calcular também as grandezas magnetocalóricas $\Delta S_{iso}(T, B, \theta)$ e $\Delta T_{ad}(T, B, \theta)$ através das equações (8) e (16) e as grandezas magnetocalóricas girantes $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \theta)$ e $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \theta)$ através das equações (23) e (29).

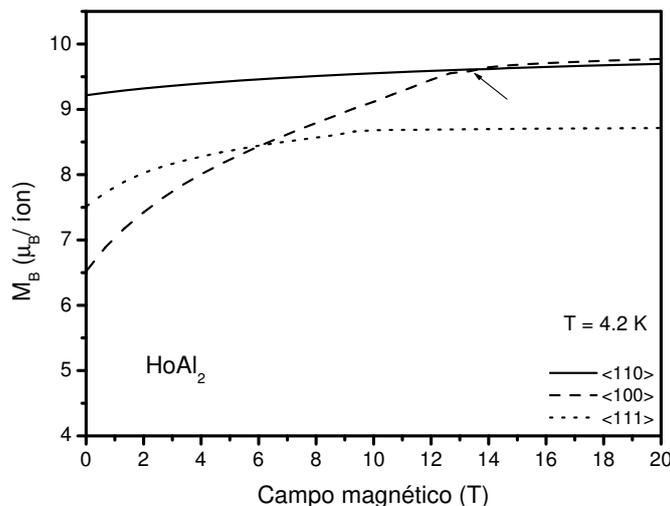
3 EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $HoAl_2$

3.1 Considerações iniciais

Neste capítulo apresentamos os resultados teóricos das propriedades termodinâmicas, magnéticas e magnetocalóricas do composto $HoAl_2$. Estudos experimentais mostraram que em baixas temperaturas e baixo campo magnético, o $HoAl_2$ tem como direção de fácil magnetização o eixo cristalográfico $\langle 110 \rangle$, e que apresenta uma temperatura de ordenamento magnético próxima a 31 K (62)-(64).

Para efetuar os cálculos teóricos, utilizamos o valor do momento angular total $J = 8$ e o fator de landé $g = 5/4$, extraídos da regra de Hund. Os parâmetros de interação de troca e de campo elétrico cristalino utilizados foram: $\mathcal{J}_0 = 0.12$ meV, $x = -0.34$, $W = 0.015$ meV, $F_4 = 60$ e $F_6 = 13860$, tomados do artigo do Purwins (62). Com esses parâmetros reproduzimos a temperatura de ordenamento magnético em torno de 31 K.

Figura 11 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para $T = 4.2$ K



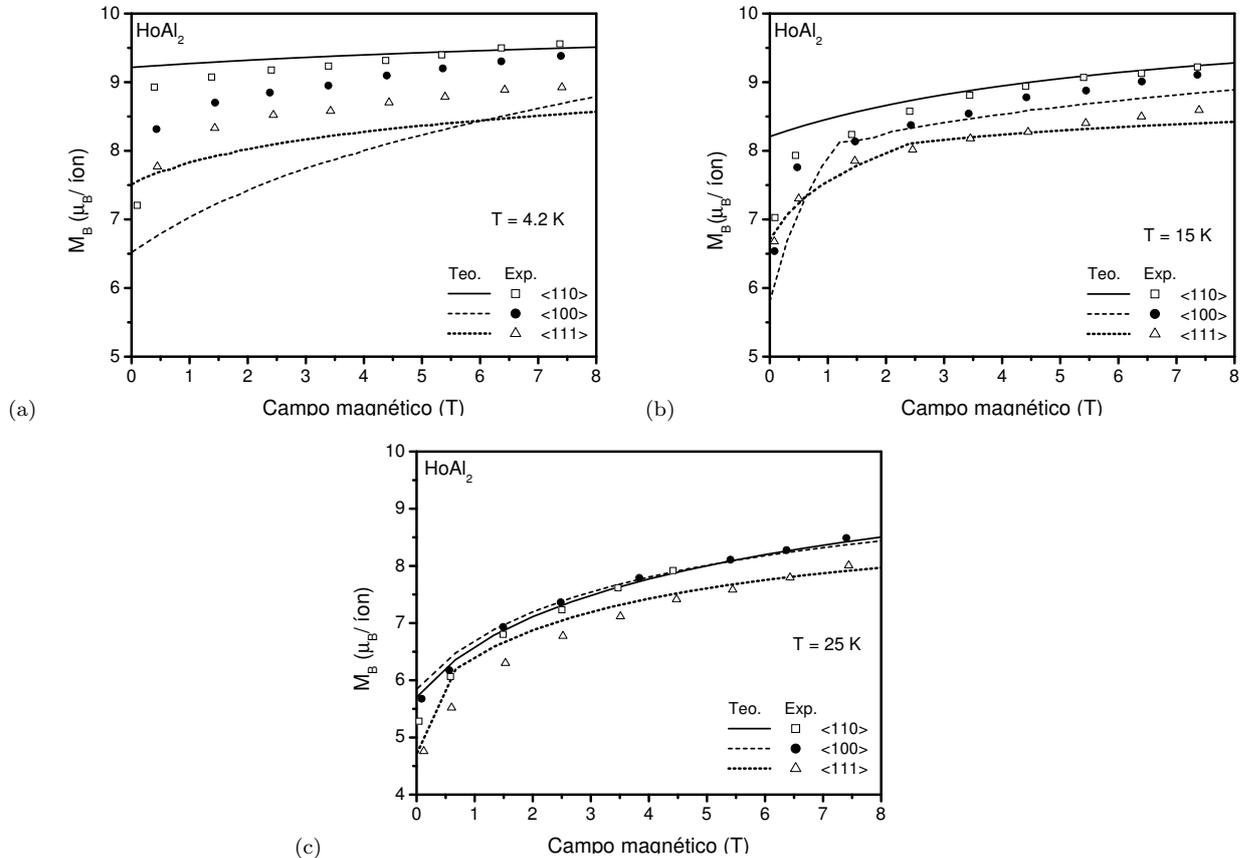
Legenda: Componente da magnetização ao longo do campo magnético aplicado (M_B), em função do campo magnético B , aplicado nas três direções cristalográficas principais e para $T = 4.2$ K. A seta indica o campo magnético onde ocorre uma mudança na direção de fácil magnetização.

Fonte: A autora, 2018.

Para definir a direção de fácil magnetização, estudamos a magnetização do composto em função do campo magnético, para uma temperatura de 4.2 K, quando este é aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas. Na Figura 11 apresentamos as curvas da componente (M_B) da magnetização ao longo do campo magnético aplicado nas direções cristalográficas $\langle 110 \rangle$ (linha cheia), $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada). Dessa figura podemos observar que, até um valor de campo magnético de 13 T, a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 110 \rangle$ e

que a partir de 13 T a direção de fácil magnetização passa a ser o eixo $\langle 100 \rangle$.

Figura 12 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para diferentes valores de T



Legenda: Componente M_B da magnetização em função do campo magnético no $HoAl_2$, para (a) 4.2 K, (b) 15 K e (c) 25 K. Os símbolos são dados experimentais para as direções $\langle 110 \rangle$ (quadrados), $\langle 100 \rangle$ (círculos fechados) e $\langle 111 \rangle$ (triângulos) tomados da referência (62).

Fonte: A autora, 2018; PURWINS, 1990, p.309.

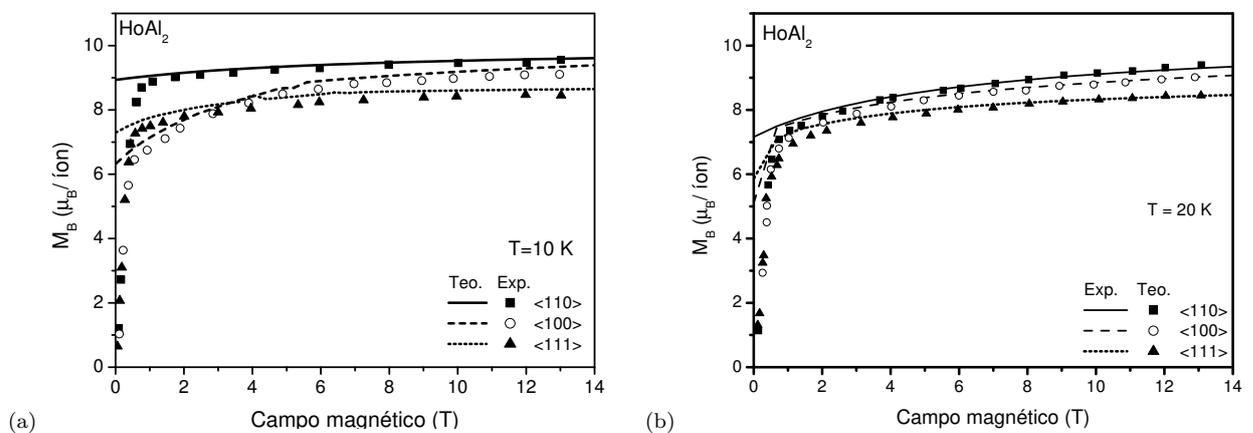
Também calculamos a componente M_B em função do campo magnético para alguns valores de temperatura. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12. Nessa figura os símbolos representam dados experimentais tomados da referência (62). Note que, para $T = 4.2$ K existe um bom acordo dos nossos cálculos teóricos com os dados experimentais obtidos para a direção de fácil magnetização $\langle 110 \rangle$. Entretanto, para as outras direções o acordo entre teoria e experimento não é bom. Por outro lado, para as temperaturas de 15 e 25 K o acordo entre os cálculos teóricos e os dados experimentais são razoáveis. Note também que, em 4.2 K as curvas teóricas para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ apresentam um cruzamento em torno de 6 T que não é observado nos dados experimentais. Esse cruzamento é deslocado para campos menores quando a temperatura aumenta para 15 K.

Com a finalidade de analisar em mais detalhe a magnetização em função do campo magnético, calculamos a componente M_B para 10 e 20 K e comparamos com dados experimentais

obtidos de outra referência (63). Os resultados estão representados na Figura 13 pelas linhas cheia ($\langle 110 \rangle$), tracejada ($\langle 100 \rangle$) e pontilhada ($\langle 111 \rangle$). Nessa figura, os símbolos representam os dados experimentais (63). Dessa figura podemos observar que o acordo entre os resultados teóricos e os dados experimentais é melhor. Note também que, diferentemente do observado nos dados experimentais da referência (62) (Fig.12), na Figura 13 é observado um cruzamento entre os dados experimentais para essas duas direções (círculos abertos e triângulos).

Portanto, analisando a sistemática dos cálculos teóricos e os dados experimentais, esperava-se que também houvesse um cruzamento entre as curvas experimentais de M_B para a temperatura de 4.2 K, o que não foi observado nos dados experimentais da referência (62).

Figura 13 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para 10 e 20 K.



Legenda: Componente M_B da magnetização em função do campo magnético no $HoAl_2$, para (a) 10 K e (b) 20 K. Os símbolos representam dados experimentais para as direções $\langle 110 \rangle$ (quadrados), $\langle 100 \rangle$ (círculos) e $\langle 111 \rangle$ (triângulos), tomados da referência (63).

Fonte: A autora, 2018; BARBARA, 1975, p. 321.

Nas seções seguintes iremos apresentar os resultados obtidos considerando as diferentes direções cristalográficas onde o campo magnético foi aplicado.

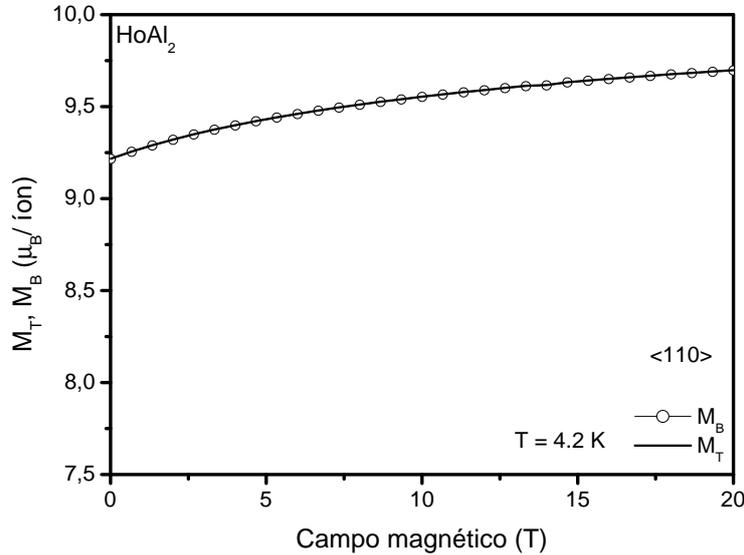
3.2 Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$

3.2.1 Magnetização

Nesta seção vamos apresentar os resultados teóricos obtidos considerando que o campo magnético está aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Como foi mencionado, essa direção é de fácil magnetização para campo magnético de até 13 T. Na Figura 14 apresentamos a magnetização total e sua componente ao longo do campo magnético M_B , em função do campo magnético para uma temperatura de 4.2 K. Nessa figura podemos notar que as duas grandezas tem o mesmo valor em todo o intervalo de campo magnético. Essa é uma característica da magnetização quando o

campo magnético é aplicado ao longo da direção de fácil magnetização.

Figura 14 - $M \times B$ no $HoAl_2$ para 4.2 K e B na direção $\langle 110 \rangle$



Legenda: Magnetização total (linha sólida) e componente M_B (símbolos) em função do campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e para $T = 4.2$ K.

Fonte: A autora, 2018.

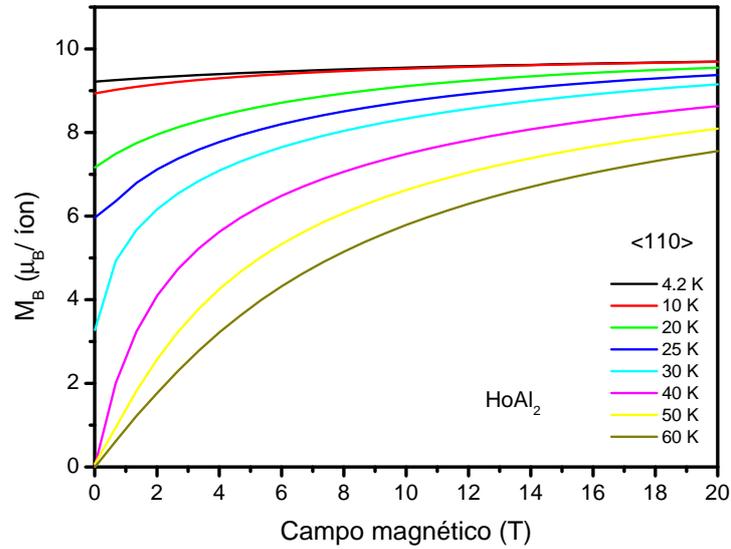
Também fizemos o estudo da componente M_B em função do campo magnético para alguns valores de temperatura, os resultados obtidos estão mostrados na Figura 15. Dessa figura podemos observar que a componente M_B apresenta o comportamento usual, i.e., para um valor fixo de B , essa grandeza diminui conforme aumenta a temperatura.

Para o estudo da magnetização em função da temperatura tomamos valores de campo magnético entre 1 e 7 T. Na Figura 16 são apresentadas as curvas da magnetização total e da componente M_B . Note que para cada valor de B estudado, os valores das duas grandezas magnéticas são iguais. Esse comportamento é característico quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção de fácil magnetização (43), (46).

3.2.2 Calor específico e Entropia

Para calcular o calor específico e a entropia no composto $HoAl_2$, tomamos $\Theta_D = 300$ K e $\gamma = 5.4 \text{ mJ/molK}^2$. Na Figura 17 apresentamos o calor específico magnético em função da temperatura calculado para diferentes valores de campo magnético. Dessa figura podemos observar que, na ausência de campo magnético existe um pico em torno da temperatura de ordenamento magnético a 31 K. A intensidade desse pico diminui quando o campo magnético aumenta. Note também que para $B = 0$ existe um pico extra em torno de 21 K. Esse pico caracteriza o processo de reorientação de spin espontânea já que acontece a campo magnético

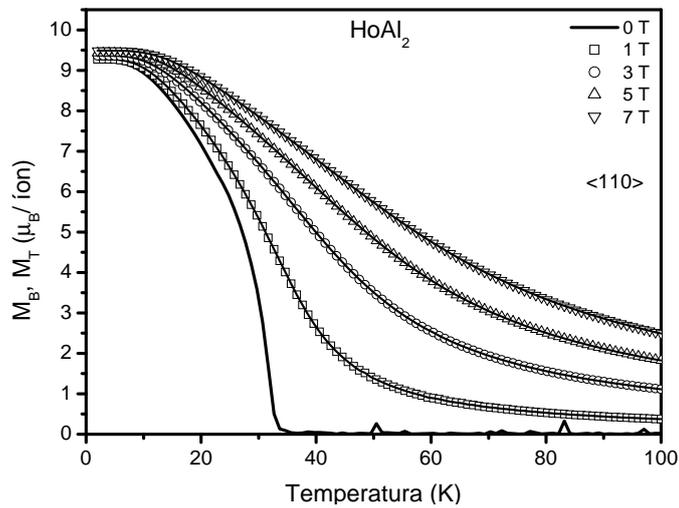
Figura 15 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para alguns valores de T na direção $\langle 110 \rangle$



Legenda: Componente M_B no $HoAl_2$, em função do campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ para alguns valores de temperatura.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 16 - $M_T \times T$ no $HoAl_2$ e B na direção $\langle 110 \rangle$



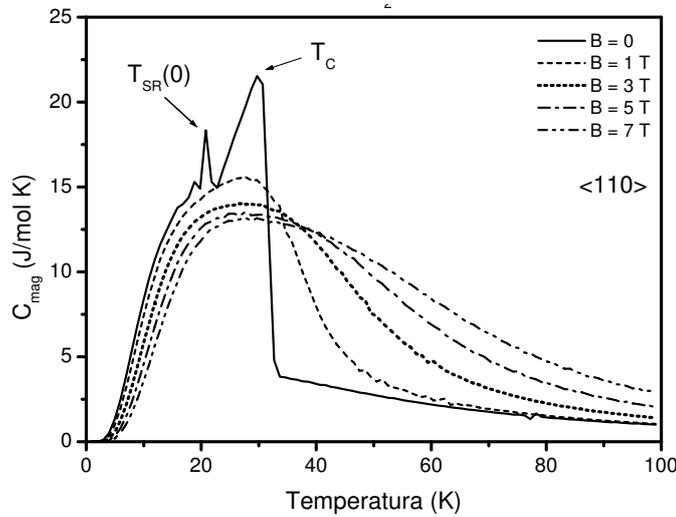
Legenda: Magnetização total (linhas) e componente M_B (símbolos abertos) em função da temperatura, para alguns valores de campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

nulo (43), (64).

Na Figura 18 apresentamos o calor específico total para diferentes valores de campo

Figura 17 - $C_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$



Legenda: Calor específico magnético em função da temperatura no $HoAl_2$, para campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin espontânea $T_{SR}(0)$ e a temperatura de ordenamento magnético, T_C .

Fonte: A autora, 2018.

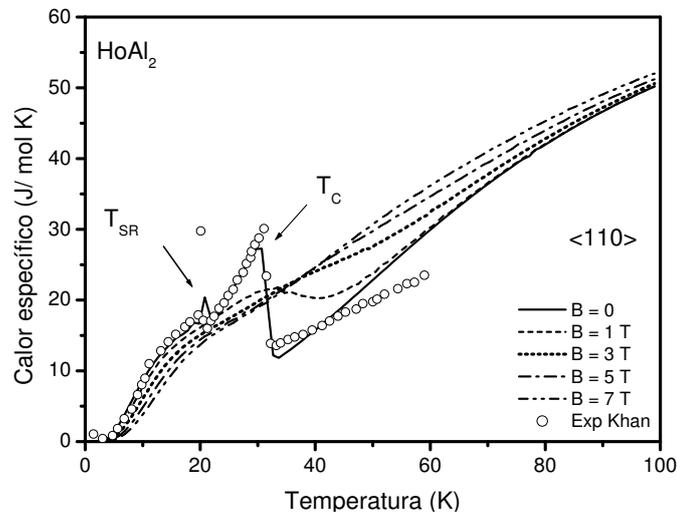
magnético. Note que o pico que corresponde à reorientação de spin para $B = 0$ também é observado nessa figura. Para fins de comparação também são apresentados dados experimentais para um composto policristalino para $B = 0$ (símbolos abertos) (66).

Utilizando os resultados do calor específico magnético, calculamos a contribuição magnética da entropia usando a expressão $S_{mag}(B) = \int_0^T \frac{C_{mag}(B)}{T} dT$. Esses resultados são apresentados na Figura 19. Dessa figura podemos observar o comportamento usual no qual a entropia magnética em um processo isotérmico, diminui conforme o campo magnético aumenta. A entropia total para alguns valores de campo magnético estão mostrados na Figura 20.

3.2.3 Efeito Magnetocalórico Convencional

Dos resultados obtidos da entropia total apresentados na Figura 20, calculamos as grandezas magnetocalóricas convencionais ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para algumas variações de campo magnético. Os resultados são apresentados nas Figuras 21(a) e 21(b) respectivamente. Nessas figuras, podemos observar o efeito magnetocalórico convencional direto que é caracterizado por valores negativos de ΔS_{iso} e valores positivos de ΔT_{ad} , para variação positiva de campo magnético. Também podemos observar que as grandezas magnetocalóricas apresentam o comportamento usual caracterizado por um pico em torno da temperatura de ordenamento magnético e um decaimento suave fora dessa região. Na Figura 21(a) também são apresentados dados experimentais de ΔS_{iso} (48) para variação de campo magnético de 1 e 7 T. Note que o acordo entre nosso cálculo teórico e os dados experimentais é bem razoável para altas e baixas temperaturas,

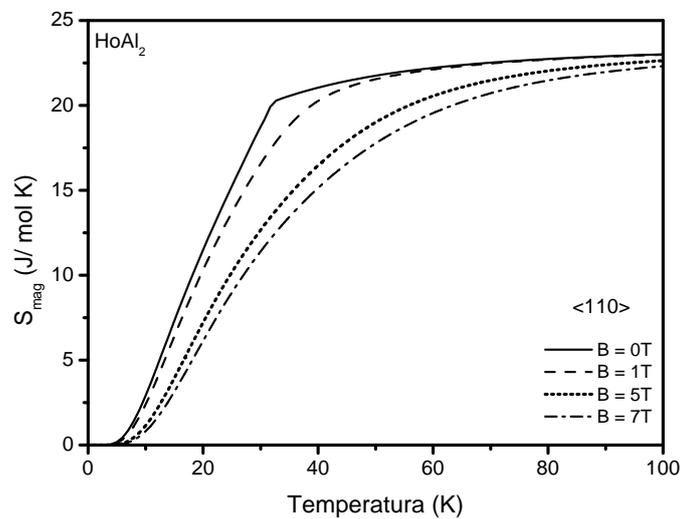
Figura 18 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$



Legenda: Calor específico total no $HoAl_2$, em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Os símbolos são dados experimentais de um policristal para $B = 0$ tomados da referência (66).

Fonte: A autora, 2018; KHAN, 2011, p.103912.

Figura 19 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$

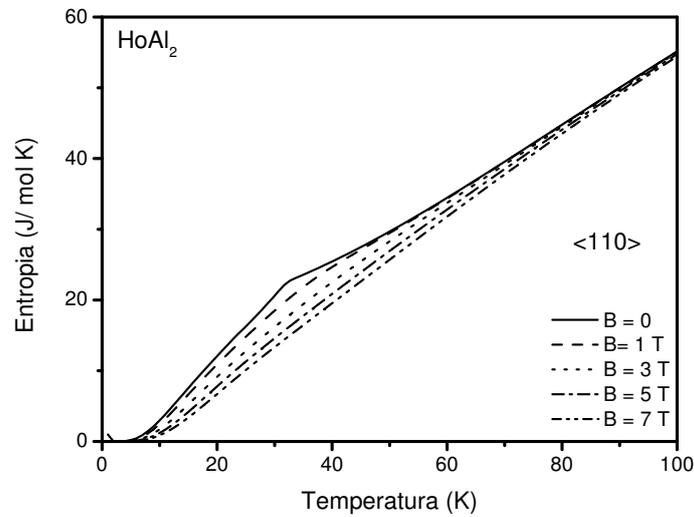


Legenda: Entropia magnética no $HoAl_2$ para campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

no entanto, existe um pequeno desvio em torno da temperatura de ordenamento magnético. Esse desvio pode ser atribuído aos parâmetros de campo cristalino usados em nosso cálculo ou à metodologia utilizada para obter os dados experimentais via as relações de Maxwell. Para a grandeza ΔT_{ad} são necessários dados experimentais para comparar com a nossa previsão teórica.

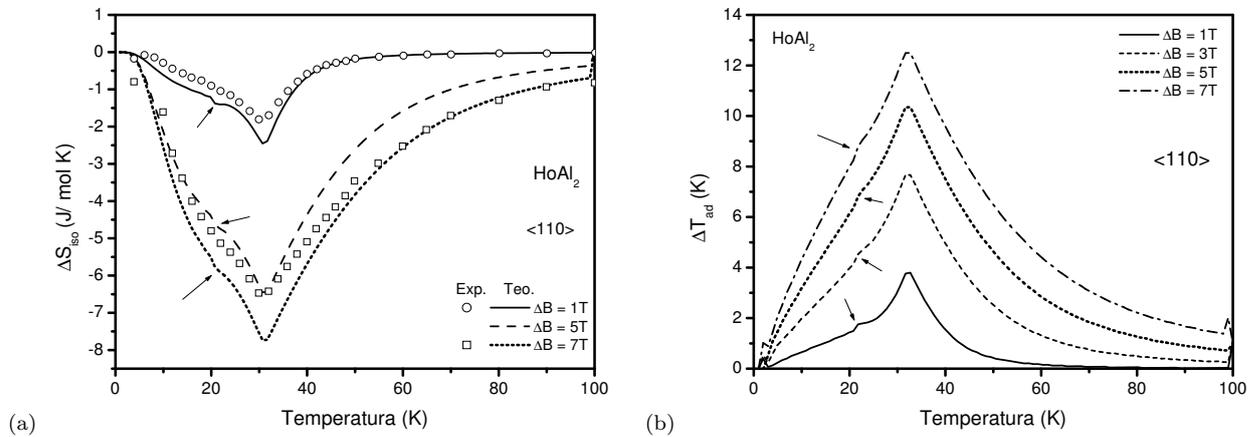
Figura 20 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Entropia total no $HoAl_2$ quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 21 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Os símbolos em (a) representam dados experimentais para 1 e 7 T tomados da referência (48). As setas indicam a temperatura de reorientação de spin espontânea $T_{SR}(0)$.

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2014, p. 046004.

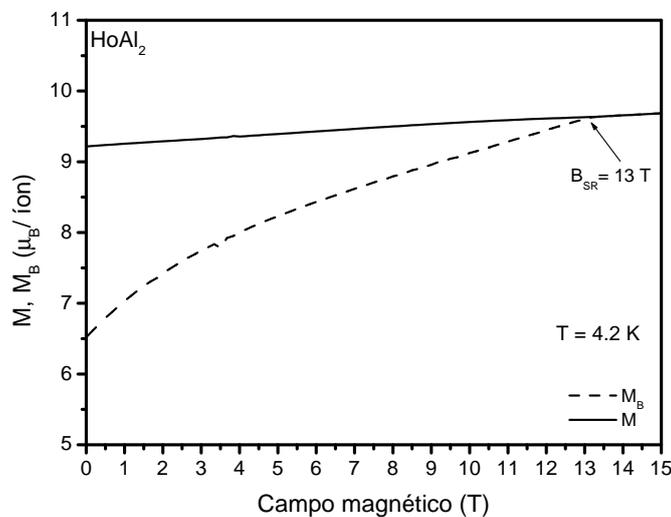
Nessa figura também está indicada pelas setas, a assinatura de reorientação de spin espontânea $T_{SR}(0)$.

3.3 Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$

3.3.1 Magnetização

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos das propriedades magnéticas, termodinâmicas e o efeito magnetocalórico quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. De acordo com a Figura 11 para campos magnéticos menores que 13 T, essa é uma direção de difícil magnetização a $T = 4.2$ K.

Figura 22 - M_T e M_B no $HoAl_2$ para 4.2 K e B na direção $\langle 100 \rangle$



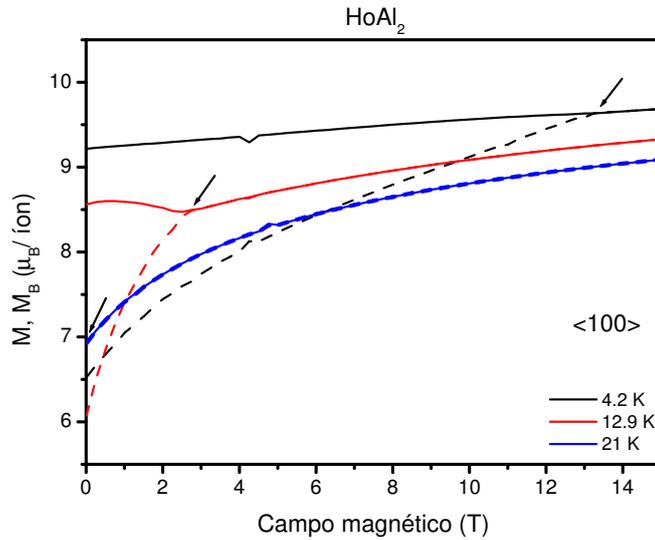
Legenda: Magnetização total (linha sólida) e componente M_B (linha tracejada) em função do campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, no $HoAl_2$ e para $T = 4.2$ K. A seta indica o campo magnético de reorientação de spin, B_{SR} .

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 22 são apresentadas a magnetização total (linha sólida) e a componente M_B (linha tracejada) em função do campo magnético para uma temperatura de 4.2 K. Dessa figura podemos observar a existência do campo magnético crítico de aproximadamente 13 T (indicado pela seta) onde a componente M_B passa a ter o mesmo valor da magnetização total. Vamos chamar esse campo crítico de campo de reorientação de spin, B_{SR} (43). Na Figura 23 apresentamos as curvas de M_T e M_B para alguns valores de temperatura. Nessa figura podemos ver que B_{SR} diminui a medida que a temperatura aumenta. Por exemplo, para $T = 12.9$ K (linha vermelha), $B_{SR} \approx 3$ T enquanto que para $T = 21$ K esse campo de reorientação de spin tende a zero.

Também fizemos o estudo da magnetização em função da temperatura. Na Figura 24(a) mostramos a magnetização total M_T (linhas sólidas) e a componente M_B (linhas tracejadas), para alguns valores de campo magnético aplicado. A temperatura onde M_T e M_B assumem o mesmo valor determina a temperatura de reorientação de spin, T_{SR} (43). Observe que T_{SR} é deslocada para temperaturas menores conforme aumenta o campo magnético. Note também

Figura 23 - B_{SR} no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) em função do campo magnético aplicado, na direção $\langle 100 \rangle$ e para alguns valores de temperatura. O campo magnético de reorientação de spin B_{SR} é indicado pelas setas.

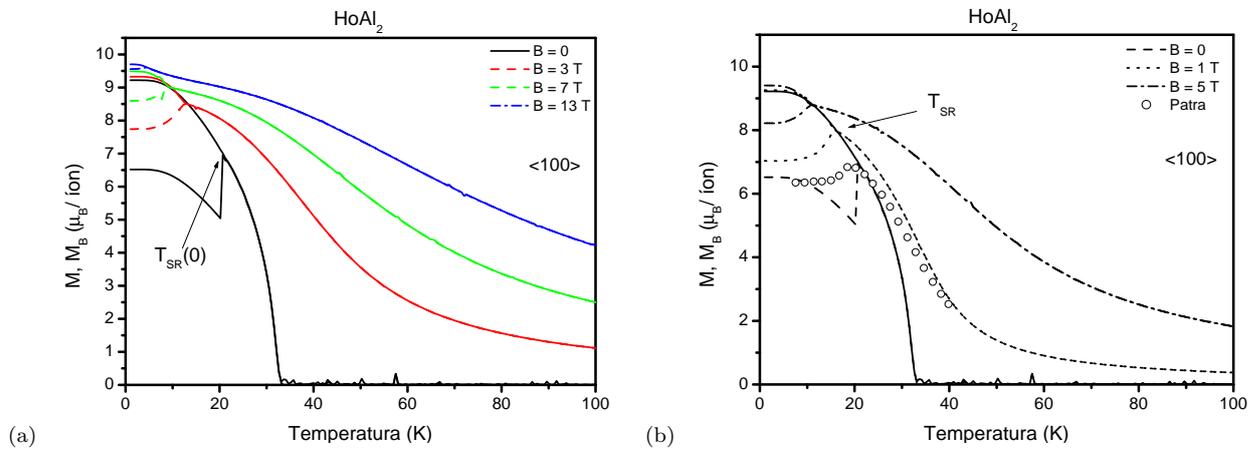
Fonte: A autora, 2018.

que, em ausência de campo magnético existe uma reorientação espontânea em torno de 21 K, temperatura equivalente à observada nas curvas de calor específico para a direção de fácil magnetização. Na Figura 24(b) mostramos M_T e M_B em função da temperatura, para outros valores de B . Nessa figura, também são apresentados dados experimentais para $B = 1$ T tomados da referencia (48).

Pelo exposto anteriormente nas figuras de $M \times B$ e de $M \times T$, podemos concluir que: [1] em um processo termodinâmico a temperatura constante, existe um campo magnético de reorientação de spin e [2] em um processo a campo magnético constante, existe uma temperatura de reorientação de spin. Para ilustrar a relação entre o campo magnético de reorientação e a temperatura e a relação entre a temperatura de reorientação e campo magnético, construímos as Figuras 25(a) e 25(b). Na Figura 25(a) apresentamos a curva de $M \times T$ para um campo magnético de 1 T. Note que a temperatura onde acontece a reorientação é de 15 K. Na Figura 25(b) apresentamos a curva de $M \times B$ para uma temperatura de 15 K. Nessa curva podemos observar que o campo magnético onde acontece a reorientação é de 1 T.

Outra forma de observar o processo de reorientação de spin é definindo um ângulo $\theta(T, B)$ formado entre o vetor magnetização total e a direção de fácil magnetização. Na Figura 26 mostramos um esquema desse ângulo no caso em que $\langle 001 \rangle$ é a direção de fácil magnetização e o campo B é aplicado em uma direção que forma um ângulo α com o eixo fácil $\langle 001 \rangle$. Na ausência de campo magnético, a magnetização está orientada ao longo da direção de fácil magnetização. Quando em uma temperatura fixa um campo magnético é aplicado numa direção arbitrária, o vetor magnetização gira de um determinado ângulo. Esse ângulo $\theta(T, B)$ aumenta a medida que

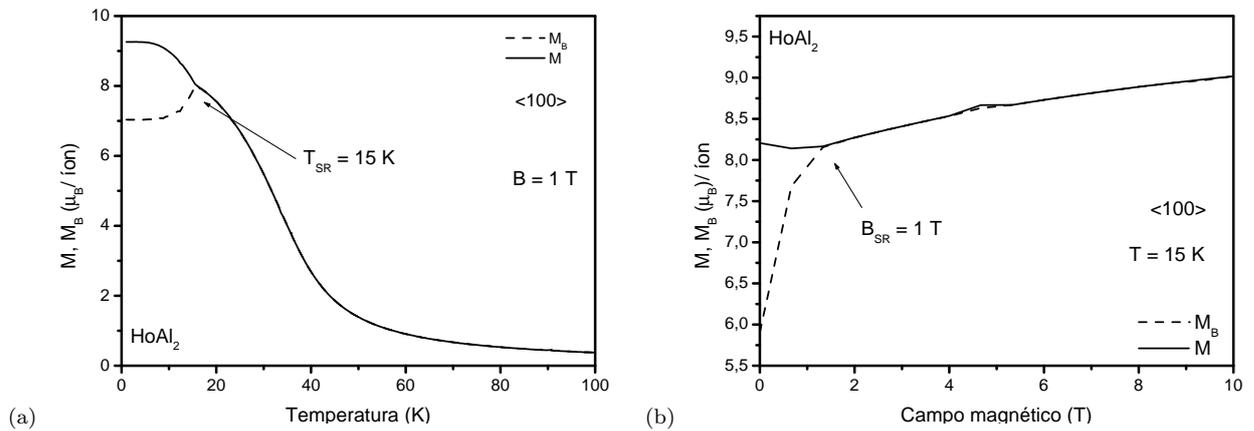
Figura 24 - M_T e M_B no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) em função da temperatura, para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. A seta em (a) indica a temperatura de reorientação de spin espontânea. Na Figura (b) os símbolos representam dados experimentais para $B = 1$ T tomados da referência (48) e a seta indica a temperatura de reorientação de spin para esse campo.

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2014, p. 046004.

Figura 25 - $M \times T$ para 1 T e $M \times B$ para 15 K no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas), (a) em função da temperatura para 1 T e (b) em função do campo magnético para 15 K, quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. As setas indicam os valores onde ocorre o processo de reorientação de spin.

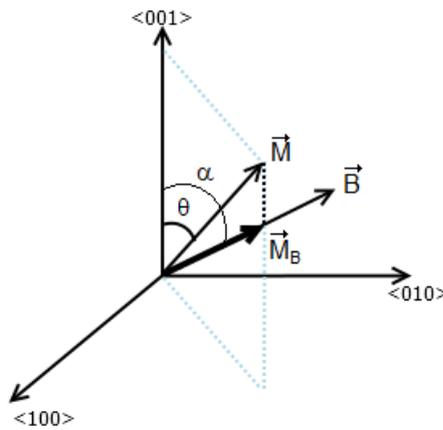
Fonte: A autora, 2018.

o campo magnético aumenta. Para um determinado valor crítico do campo magnético aplicado, a magnetização estará totalmente orientada na direção desse campo. Nesse cenário, esse ângulo

$\theta(T, B)$ varia de zero até um valor máximo. A expressão matemática para esse ângulo depende da direção de fácil magnetização e da direção do campo magnético aplicado. Por exemplo, para o esquema mostrado na Figura 26, o ângulo $\theta(T, B)$ pode ser determinado por:

$$\theta(T, B) = \tan^{-1} \left(\frac{\vec{M}}{M_z} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}{M_z} \right) \quad (110)$$

Figura 26 - Ângulo entre \vec{M} e \vec{B} aplicado numa direção arbitrária.



Legenda: Representação geométrica da magnetização \vec{M} e do campo magnético \vec{B} aplicado numa direção arbitrária. θ é o ângulo formado entre \vec{M} e a direção de fácil magnetização.

Fonte: A autora, 2018.

Devemos ressaltar que a expressão 110 não se aplica para o esquema mostrado na Figura 27 onde a direção de fácil magnetização é $\langle 110 \rangle$ e o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Nesse caso, é interessante introduzir um ângulo auxiliar $\alpha(T, B)$ para renormalizar o cálculo de $\theta(T, B)$. Pela Figura 27, podemos notar que $\theta(T, B) = \theta_{max} - \alpha(T, B)$. Assim, para uma temperatura fixa T_0 podemos escrever a expressão para o ângulo $\theta(T_0, B)$ em função do campo magnético na seguinte forma:

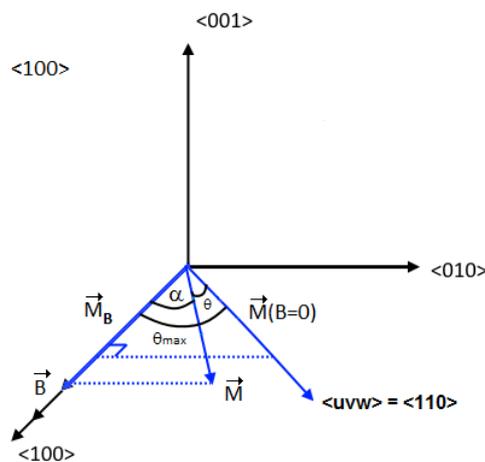
$$\theta(T_0, B) = \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{M_y(T_0, 0)}{M_x(T_0, 0)} \right] \right\} - \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{M_y(T_0, B)}{M_x(T_0, B)} \right] \right\} \quad (111)$$

Analogamente para uma campo fixo B_0 temos que a dependência do ângulo θ com a temperatura é dada por:

$$\theta(T, B_0) = \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{M_y(0, B_0)}{M_x(0, B_0)} \right] \right\} - \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{M_y(T, B_0)}{M_x(T, B_0)} \right] \right\} \quad (112)$$

Portanto, no caso específico do $HoAl_2$ em que $\langle 110 \rangle$ é a direção de fácil magnetização, é conveniente usar as expressões 111 e 112 para descrever a reorientação de spin quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. Usando a equação 111, calculamos o ângulo $\theta(T, B)$ em função do campo magnético para duas temperaturas, 4.2 e 15 K, como apresentado na Figura 28(a). Note dessa figura que para 4.2 K, o campo magnético onde a magnetização é completamente reorientada é de 13 T. Nesse valor de campo magnético, $M = M_B$. Para $T = 15$ K o campo de reorientação de spin é próximo de zero.

Figura 27 - Ângulo entre \vec{M} e \vec{B} na direção $\langle 100 \rangle$



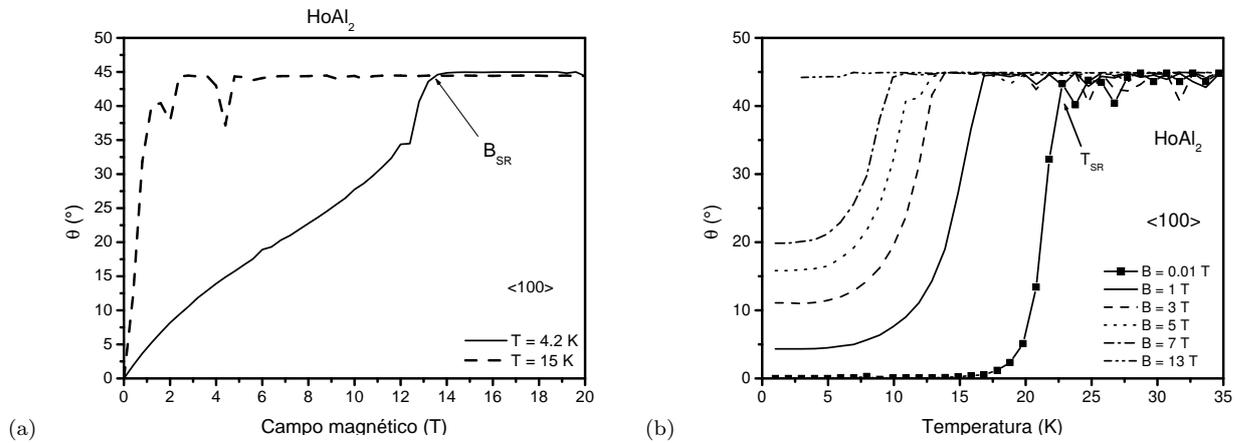
Legenda: Esquema do ângulo formado entre a direção de fácil magnetização $\langle uvw \rangle = \langle 110 \rangle$ e a direção onde o campo magnético é aplicado. Nesse caso particular, a direção de aplicação de B é o eixo $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 28(b) mostramos os resultados do ângulo $\theta(T, B_0)$ em função da temperatura, calculado usando a equação 112. Nesse caso tomamos alguns valores de campo magnético entre 0.01 e 7 T. Observe nessa figura que para $B = 0.01$ T, a temperatura onde ocorre a reorientação é de aproximadamente 21 K. Essa temperatura pode ser associada à T_{SR} espontânea observada na curva de $M \times T$. Note também que o valor máximo do ângulo θ em ambos os casos é de 45° , que caracteriza a rotação da magnetização da direção de fácil $\langle 110 \rangle$ para a direção $\langle 100 \rangle$, onde o campo magnético é aplicado. Neste ponto devemos ressaltar o erro numérico nos cálculos que é observado para baixas temperaturas ($T < 4$ K) na figura de $\theta(T, B) \times B$ e para altas temperaturas ($T > 21$ K) na figura de $\theta(T, B) \times T$.

A partir dos resultados de $M_B \times B$ (Fig.23), tomamos os valores do campo de reorientação de spin, B_{SR} em função da temperatura e fizemos o gráfico de $B_{SR} \times T$ mostrado na Figura 29(a). Nessa figura, podemos observar que o campo magnético de reorientação de spin para baixa temperatura é de aproximadamente 13 T. Esse campo de reorientação diminui conforme aumenta a temperatura até um valor de 21 K, onde é muito próximo de zero. De uma forma

Figura 28 - Ângulo entre $\vec{M}_{\langle uvw \rangle}$ e \vec{M} no $HoAl_2$ na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Ângulo formado entre \vec{M} na direção de fácil magnetização ($\vec{M}_{\langle uvw \rangle}$) e \vec{M} na direção do campo magnético aplicado ($\langle 100 \rangle$), (a) em função do campo magnético e (b) em função da temperatura. As setas indicam o campo magnético B_{SR} e a temperatura de reorientação T_{SR} , respectivamente.

Fonte: A autora, 2018.

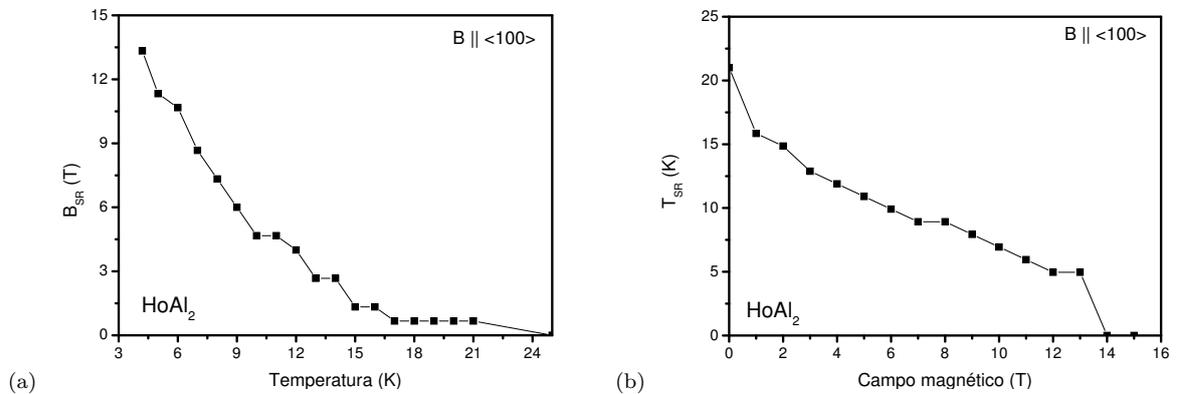
equivalente, a partir da figura de $M_B \times T$ (Fig.24) tomamos os valores da temperatura de reorientação de spin e fizemos o gráfico de $T_{SR} \times B$ mostrado na Figura 29(b). Nessa figura podemos observar que o valor máximo dessa temperatura de reorientação é obtido para campo próximo de zero. Note também que T_{SR} diminui quando o campo magnético aplicado aumenta. Para campo magnético de 15 T a temperatura é quase nula. Esse resultado indica que para campo magnético maior que 15 T, $M_B = M_T$.

3.3.2 Calor específico e Entropia

Na Figura 30 apresentamos o calor específico magnético quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Dessa figura podemos observar que para $B = 0$, existe um pico em torno de 31 K e um outro pico a baixas temperatura próximo de 21 K. O primeiro pico indica a temperatura de ordenamento magnético (T_C) e o segundo pico representa a temperatura de reorientação de spin (T_{SR}). Note também que o pico correspondente à reorientação de spin é deslocado para temperaturas menores quando o campo magnético aumenta.

O calor específico total está apresentado na Figura 31. Separamos as figuras para comparar nossos resultados teóricos com os dados experimentais disponíveis na literatura. Na figura 31(a) apresentamos os resultados teóricos obtidos para campo magnético entre 0 e 7 T, e na figura 31(b) a curva teórica para $B = 0$ junto com os dados experimentais para um monocristal (quadrados) (65) e para um policristal (estrelas) (66). Na figura 31(c) apresentamos nossos resultados teóricos junto com os dados experimentais da referência (65) para 0, 1 e 3 T. Nesta

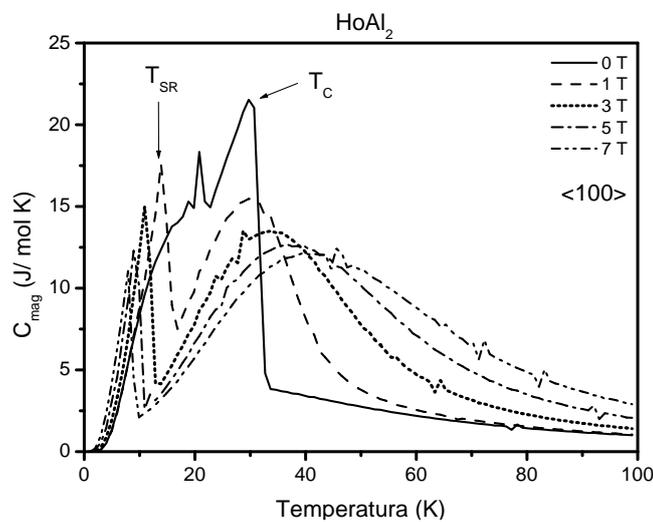
Figura 29 - $B_{SR} \times T$ e $T_{SR} \times B$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



Legenda: Campo magnético de reorientação de spin em função da temperatura (a) e temperatura de reorientação de spin em função do campo magnético (b), para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 30 - C_{mag} no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



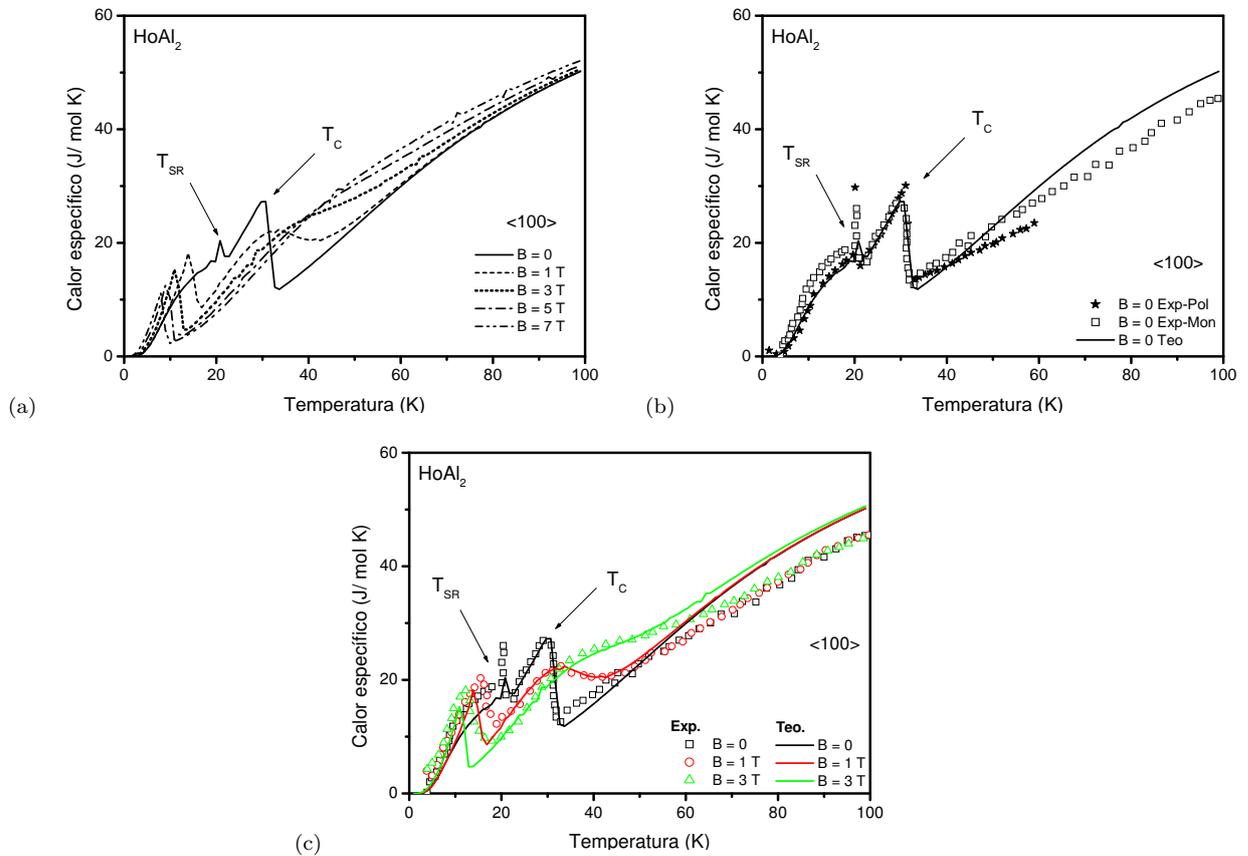
Legenda: Calor específico magnético no $HoAl_2$ para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin e a temperatura de ordenamento magnético.

Fonte: A autora, 2018.

figura também indicamos os picos correspondentes a temperatura de reorientação de spin T_{SR} e a temperatura de ordenamento magnético T_C . Note que existe um bom acordo entre os dados experimentais e o cálculo teórico.

Na Figura 32 apresentamos a entropia magnética. Nessa figura podemos observar que

Figura 31 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



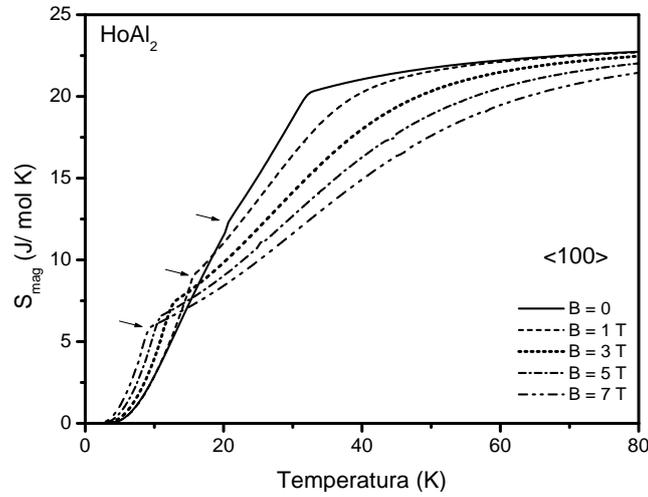
Legenda: Calor específico total para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. (a) Resultados teóricos desta tese, (b) dados experimentais para $B = 0$ em um monocristal (quadrados)(65) e em um policristal (estrelas)(66). (c) Resultados teóricos (linhas sólidas) e dados experimentais (símbolos) para 0, 1 e 3 T(65).

Fonte: A autora, 2018; KHAN, 2011, p. 103912; MONTEIRO, 2017, p. 213904.

para baixas temperaturas, as curvas apresentam um comportamento não convencional, i.e., em um processo isotérmico as curvas para $B > 0$ apresentam um valor maior que a curva para $B = 0$. Esse comportamento na entropia magnética já foi observado em outros compostos diferentes da serie RAl_2 . Por exemplo, von Ranke e colaboradores mostraram que o $PrNi_5$ exibe um comportamento não convencional para baixas temperaturas tanto no monocristal quanto no policristal (67). Uma outra característica das curvas apresentadas na Figura 32 é a existência de uma “quebra”, que ocorre por exemplo, na curva para $B = 0$ numa temperatura próxima a 21 K. Esse comportamento pode ser observado com maior clareza nas curvas para $B \neq 0$ (como indicado pelas setas). Essas “quebras” são associadas ao processo de reorientação de spin que acontece nessa direção, para cada valor de campo magnético aplicado.

Nas Figuras 33(a) e (b) mostramos o calor específico e a entropia magnética para o caso específico de $B = 1$ T. Nessas figuras as setas indicam a temperatura de reorientação de spin para esse campo magnético, neste caso $T_{SR} = 15$ K. Note que nas duas grandezas termodinâmicas, a

Figura 32 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$

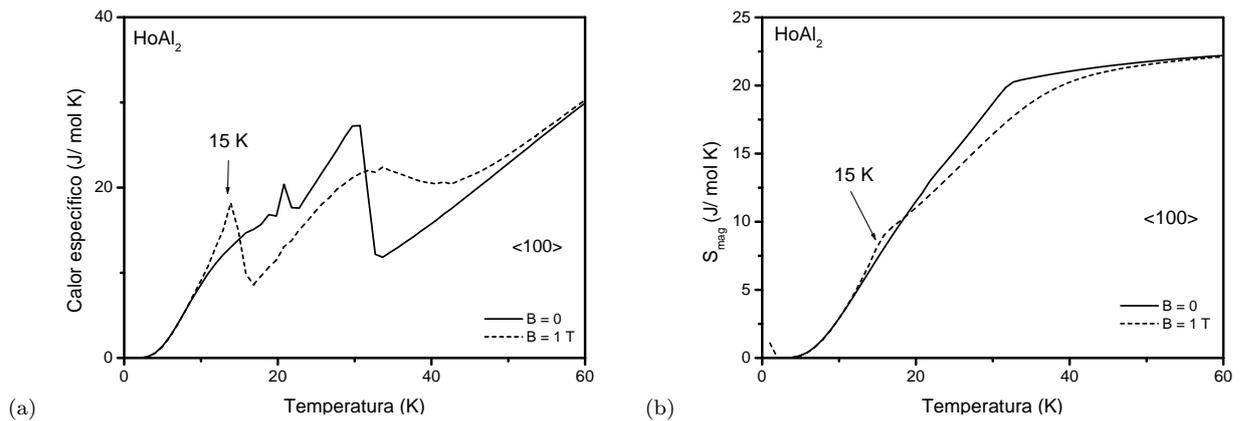


Legenda: Entropia magnética para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. As setas indicam a temperatura onde acontece a reorientação de spin.

Fonte: A autora, 2018.

anomalia acontece para a mesma temperatura.

Figura 33 - $C_{mag} \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para 1 T na direção $\langle 100 \rangle$

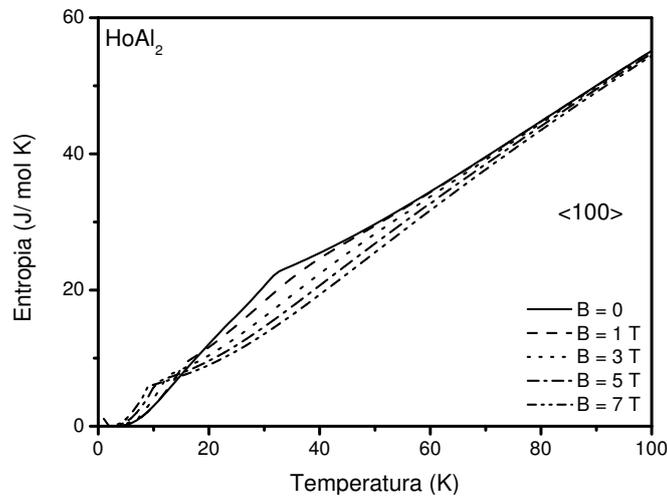


Legenda: Calor específico magnético (a) e entropia magnética (b). As linhas sólidas representam o cálculo para campo magnético nulo e as linhas tracejadas o cálculo para $B = 1$ T. As setas indicam a temperatura onde ocorre a reorientação de spin para esse campo magnético.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 34 apresentamos as curvas de entropia total que serão utilizadas para o cálculo das grandezas magnetocalóricas.

Figura 34 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



Legenda: Entropia total para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

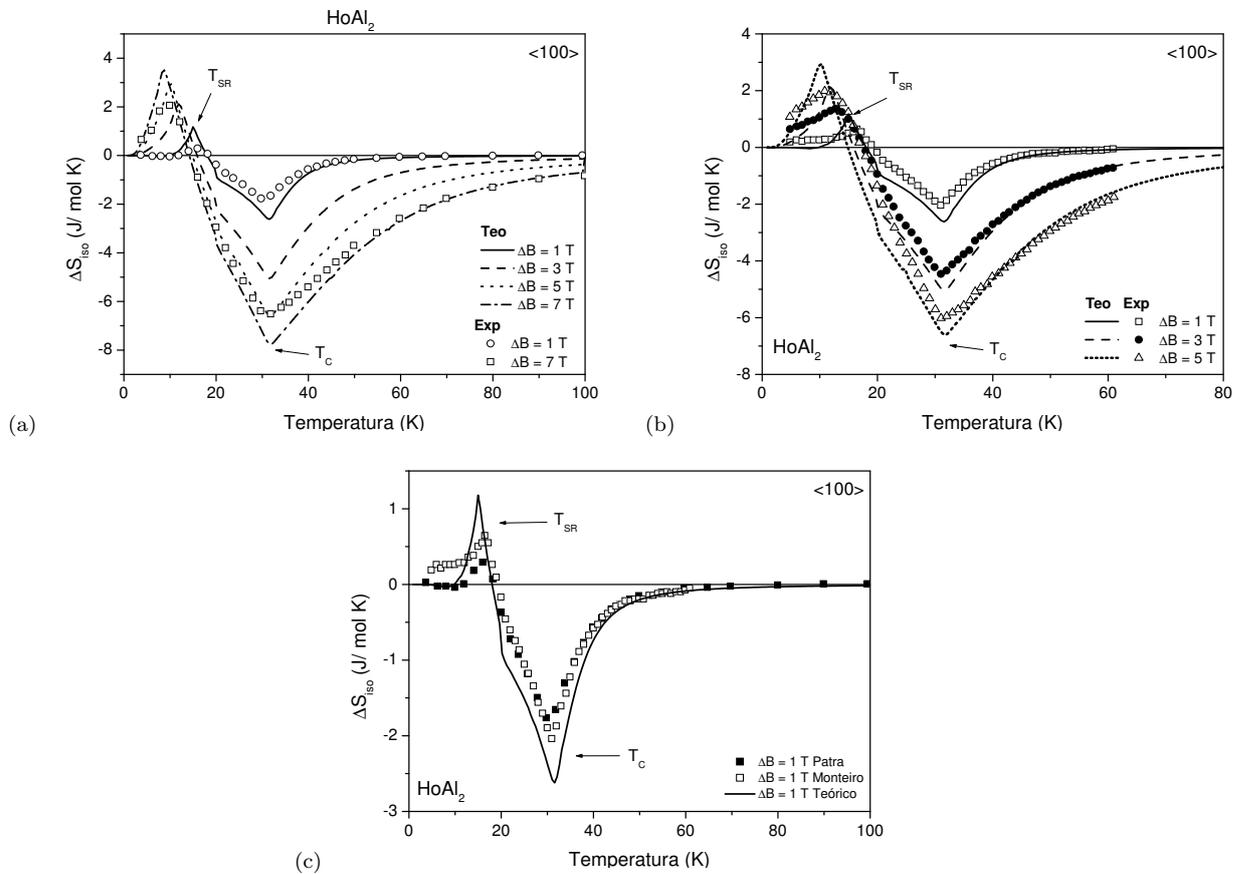
Fonte: A autora, 2018.

3.3.3 Efeito Magnetocalórico Convencional

Na Figura 35 apresentamos a variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} , calculada para diferentes valores de variação de campo magnético, assim como a obtida para alguns dados experimentais tomados das referências (48) e (65). Nessa figura podemos observar dois picos para cada valor de ΔB . O primeiro pico localizado em baixas temperaturas, ocorre em torno da temperatura de reorientação de spin e apresenta um comportamento inverso $\Delta S_{iso} > 0$, enquanto que o segundo pico ocorre em torno da temperatura de ordenamento magnético e apresenta o comportamento convencional. Conseqüentemente, existe uma troca de sinal nos valores dessa grandeza em uma temperatura intermediária. Esse comportamento foi chamado de anômalo (46), no entanto neste trabalho estamos chamando-o de misto. Uma outra característica dessas curvas, é o aumento na intensidade do pico correspondente à temperatura de reorientação de spin e o seu deslocamento para temperaturas menores, conforme aumenta a variação de campo magnético.

Também podemos observar nas curvas teóricas de ΔS_{iso} , uma quebra em torno de 21 K que é associada à temperatura de reorientação de spin espontânea, para todos os valores de ΔB . Por outro lado, a intensidade do pico em torno de T_C aumenta com a variação de campo magnético. Na Figura 35(a) também são apresentados dados experimentais correspondentes a 1 e 7 T tomados do artigo de Patra et al. (48). Na Figura 35(b) mostramos dados para 1, 3 e 5 T tomados do artigo de Monteiro et al. (65). Para melhor visualização, separamos na Figura 35(c) os dados experimentais das duas referências para $\Delta B = 1$ T, juntamente com o nosso cálculo teórico. Nessa figura, podemos observar que para baixas temperaturas os dados do artigo do Patra estão em melhor acordo com nosso cálculo. Também podemos observar que

Figura 35 - ΔS_{iso} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Os símbolos em (a) representam dados experimentais para 1 e 7 T tomados da referência (48), em (b) dados para 1, 3 e 5 T tomados da referência (65) e em (c) a comparação dos dados experimentais das duas referências para 1 T.

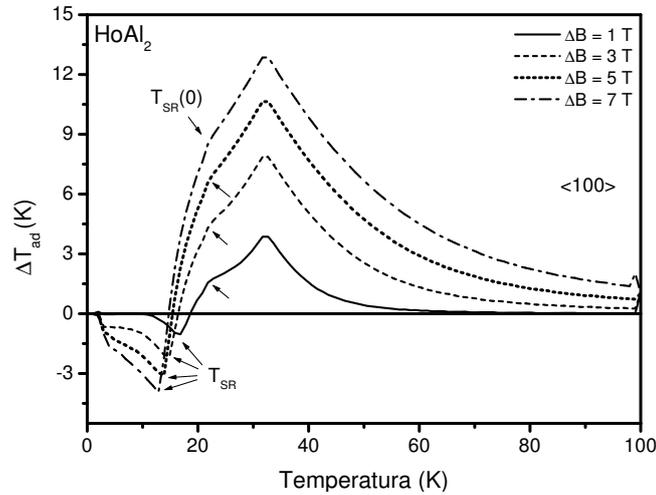
Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2014, p. 046004; MONTEIRO, 2017, p. 213904.

o pico de reorientação de spin, é apresentado no mesmo intervalo de temperatura nos três casos. Para temperaturas em torno de T_C , existe um desvio que pode ser atribuído aos problemas nas técnicas experimentais que foram usadas em cada caso e aos parâmetros de campo cristalino usados para nosso cálculo teórico. Para altas temperaturas os dois conjuntos de dados estão em bom acordo com nosso resultado teórico.

Na Figura 36 apresentamos as curvas de ΔT_{ad} . Nessa figura podemos observar um comportamento misto semelhante ao apresentado em ΔS_{iso} , i.e., valores negativos para baixas temperaturas, valores positivos para temperaturas em torno do ordenamento magnético e uma troca de sinal em uma temperatura intermediária. Também podemos observar o pico associado à reorientação de spin espontânea em torno de 21 K para todos os valores de ΔB .

Para uma análise mais detalhada do comportamento da variação isotérmica da entropia para uma variação de campo magnético dada, apresentamos na Figura 37 a curva dessa grandeza para $\Delta B = 1 T$, onde são indicados os valores críticos onde acontece a reorientação de spin (T_{SR}),

Figura 36 - ΔT_{ad} no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$.

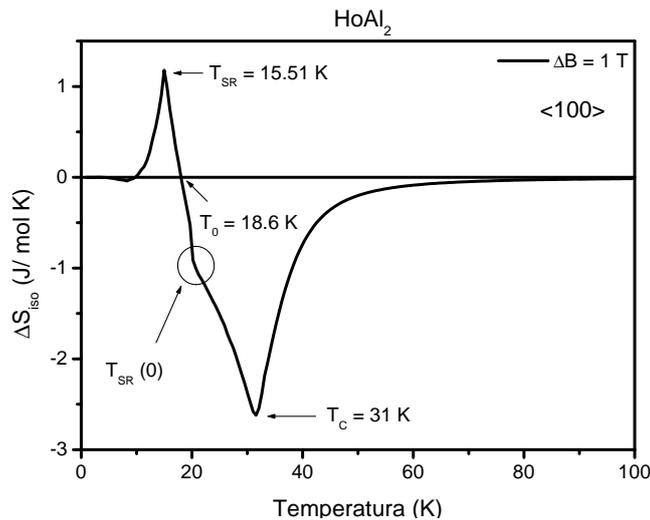


Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin espontânea $T_{SR}(0)$ e T_{SR} para $\Delta B \neq 0$.

Fonte: A autora, 2018.

a troca de sinal (T_0) e a temperatura de ordenamento magnético (T_C).

Figura 37 - ΔS_{iso} no $HoAl_2$ para $\Delta B = 1$ T



Legenda: Variação isotérmica da entropia para $\Delta B = 1$ T. As setas indicam os valores de temperatura onde ocorre a reorientação de spin (T_{SR}), a reorientação de spin espontânea ($T_{SR}(0)$), a troca de sinal (T_0) e a transição de fase magnética (T_C).

Fonte: A autora, 2018.

Para entender como acontecem esses pontos críticos na curva de ΔS_{iso} , fizemos curvas

de $M_B \times B$ conforme mostrado na figura 38. Nessa figura apresentamos a componente M_B em função do campo magnético em um intervalo entre 0 e 1 T. De acordo com a Eq.(9) ΔS_{iso} é a diferença de áreas das curvas de $M_B \times B$ para dois valores de temperatura consecutivos. Calculamos a área sob as curvas para dois valores de temperatura próximos das temperaturas em questão, i.e., T_0 (Fig.38(a)), T_{SR} (Fig.38(b)) e T_C (Fig.38(c)), e depois calculamos sua diferença.

No caso da Figura 38(a), nossos cálculos mostram que as áreas sob cada curva são aproximadamente iguais, i.e., para $T = 18.6$ K a área calculada é $A_1 = 7.4132$, e para $T = 19$ K a área é $A_2 = 7.4221$. Portanto, a variação da área $\Delta A = +0.0089$ e conseqüentemente a variação de entropia ($\Delta S_{iso} = \Delta A / \Delta T$), nesse caso é aproximadamente zero. Na Figura 38(b) a temperatura analisada é T_{SR} . A área sob a curva para $T = 15.51$ K é 7.0742 e para $T = 15.91$ K é 7.1579 o que indica que $\Delta A = +0.0837$, logo a variação da entropia nesse caso será não nula e positiva, caracterizando o comportamento inverso apresentado nesse intervalo de temperatura. Na Figura 38(c) a temperatura estudada é T_C . A área sob a curva para $T = 31$ K é 9.9245 e para $T = 31.4$ K é 9.6364. A diferença das áreas é $\Delta A = -0.2885$, portanto ΔS_{iso} será negativa, indicando que o comportamento que se apresentará será o direto.

3.4 Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$

3.4.1 Magnetização

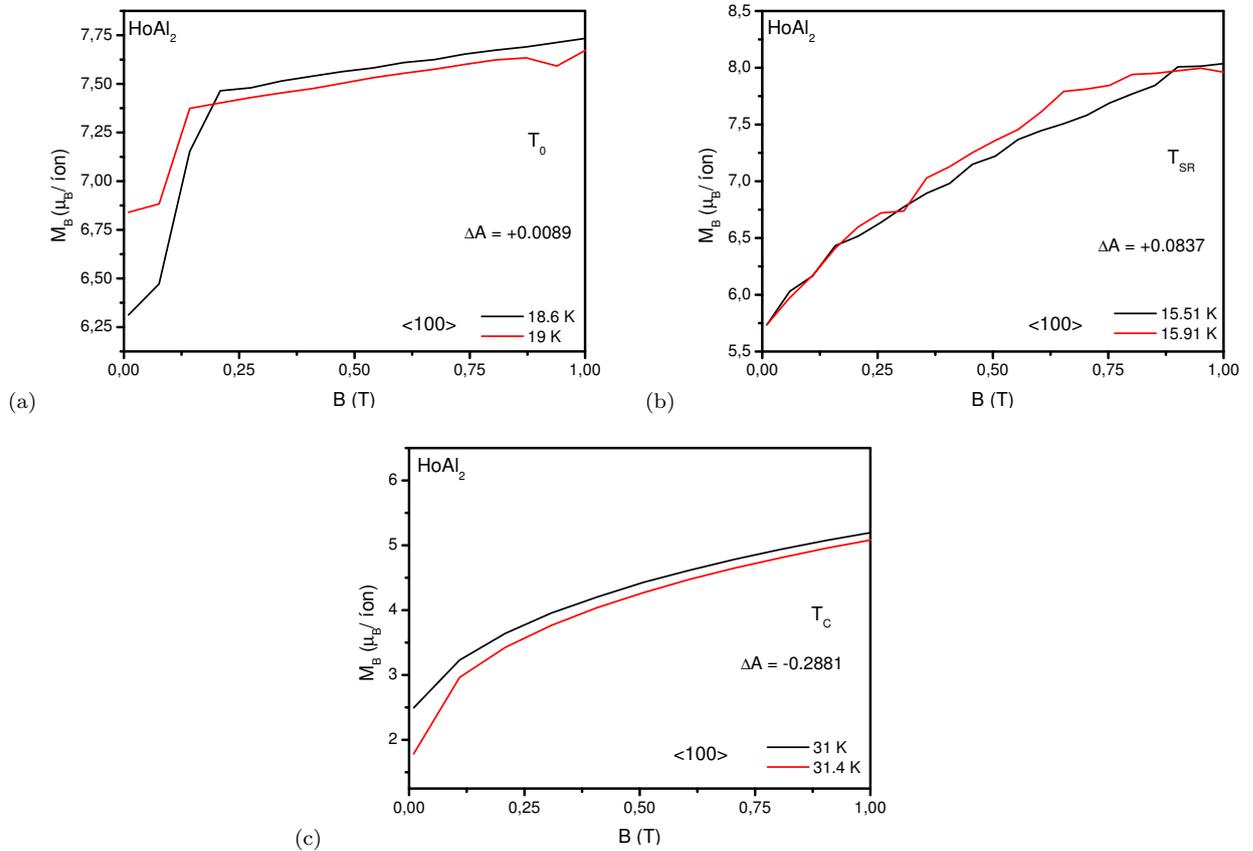
Nesta subseção apresentamos os resultados teóricos obtidos das grandezas magnéticas, termodinâmicas e magnetocalóricas no $HoAl_2$ quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Os parâmetros de interação de troca e de campo elétrico cristalino foram os mesmos usados nos outros casos em que o campo magnético foi aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.

Na Figura 39 apresentamos a magnetização total e a componente M_B em função do campo magnético para uma temperatura de 4.2 K. Note que para essa temperatura, o campo de reorientação de spin é $B_{SR} = 8.5$ T.

Na Figura 40 são apresentados os resultados da magnetização em função do campo magnético para diferentes valores de temperatura. As setas indicam o campo magnético de reorientação de spin, B_{SR} . Nessa figura podemos observar um comportamento semelhante ao obtido no caso quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, i.e., o campo magnético de reorientação de spin, diminui conforme aumenta a temperatura. Esses resultados indicam que, nesse composto, sempre existirá um campo magnético de reorientação de spin finito quando B é aplicado numa direção de difícil magnetização.

Uma análise semelhante das grandezas termodinâmicas em função da temperatura foi realizada para esta direção. Na Figura 41 apresentamos a magnetização total (linhas sólidas) e a componente M_B (linhas tracejadas). Note que, também é observado o processo de reorientação de spin nessa direção. Para campo magnético nulo e para 1 T a componente M_B sofre uma queda suave até uma temperatura onde $M_B = M_T$. No entanto, diferentemente do comporta-

Figura 38 - $M_B \times B$ no $HoAl_2$ para temperaturas críticas.



Legenda: Componente M_B da magnetização em função do campo magnético em um intervalo de $[0, 1]$ T. São apresentadas as curvas onde (a) ocorre troca de sinal (T_0), (b) onde se apresenta o comportamento inverso (T_{SR}) e (c) onde se apresenta o comportamento direto (T_C). ΔA representa a diferença entre as áreas sob as curvas.

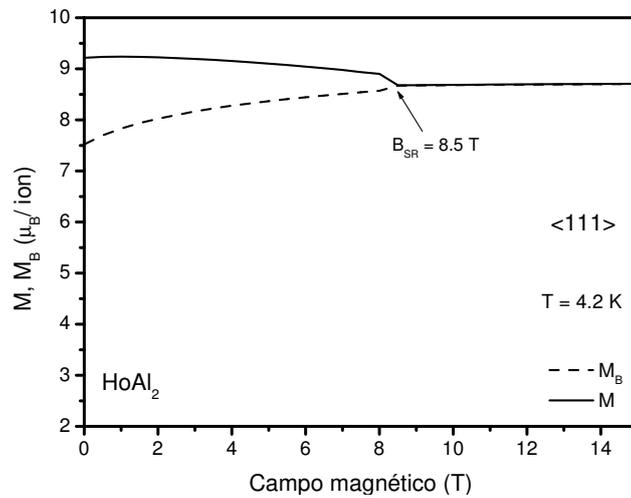
Fonte: A autora, 2018.

mento apresentado quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, para 3, 5 e 7 T, a componente M_B permanece quase constante para baixas temperaturas até a temperatura de reorientação de spin. Conseqüentemente, a magnetização total diminui para esses valores de campo magnético.

Na seção anterior foi definido o ângulo $\theta(T, B)$ entre a magnetização total e a direção de fácil magnetização (vide Eqs.(111) e (112)), como uma alternativa para analisar o processo de reorientação de spin. Na Figura 42(a) apresentamos o ângulo $\theta(T, B)$ em função do campo magnético. Nessa figura podemos ver que o campo magnético onde é atingido o valor máximo do ângulo, diminui conforme aumenta a temperatura. Na Figura 42(b) mostramos $\theta(T, B)$ em função da temperatura. Nessa figura podemos observar que a temperatura de reorientação de spin também diminui com o aumento do campo magnético. Em ambos os casos, vemos que o valor máximo de θ é 35° .

A partir das curvas de $M_B \times B$ e de $M_B \times T$, obtivemos os valores de B_{SR} e T_{SR} para

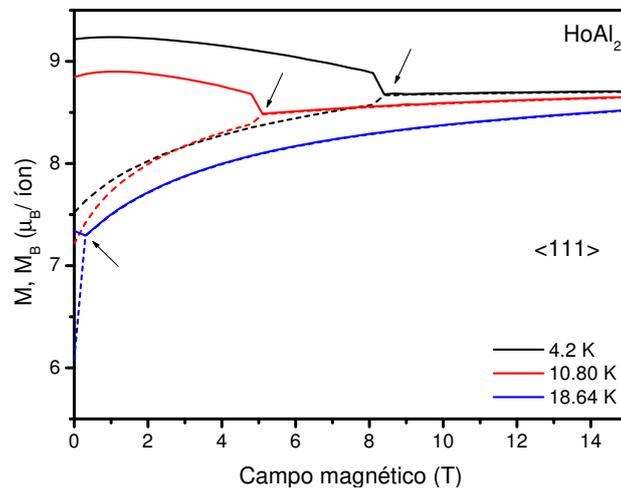
Figura 39 - Magnetização para 4.2 K no $HoAl_2$ e B na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Magnetização total e componente M_B em função do campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, para $T = 4.2$ K. A seta indica o campo magnético de reorientação de spin para essa direção.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 40 - $M \times B$ no $HoAl_2$, para B na direção $\langle 111 \rangle$ e para várias temperaturas.

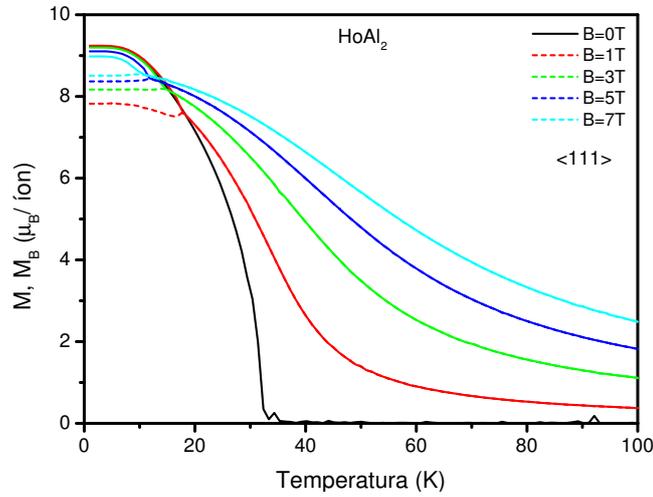


Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) em função do campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, para alguns valores de temperatura. As setas indicam o campo de reorientação de spin.

Fonte: A autora, 2018.

campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Na Figura 43(a) apresentamos o campo magnético de reorientação de spin em função da temperatura e na Figura 43(b) mostramos a relação entre

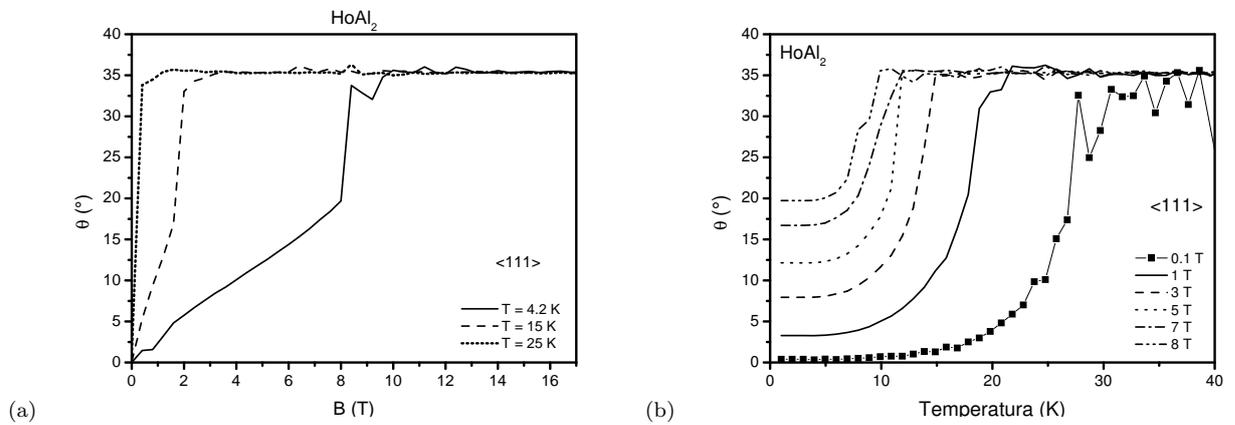
Figura 41 - $M \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) em função da temperatura, para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 42 - Ângulo entre $\vec{M}_{T(110)}$ e \vec{M} no $HoAl_2$ na direção $\langle 111 \rangle$.

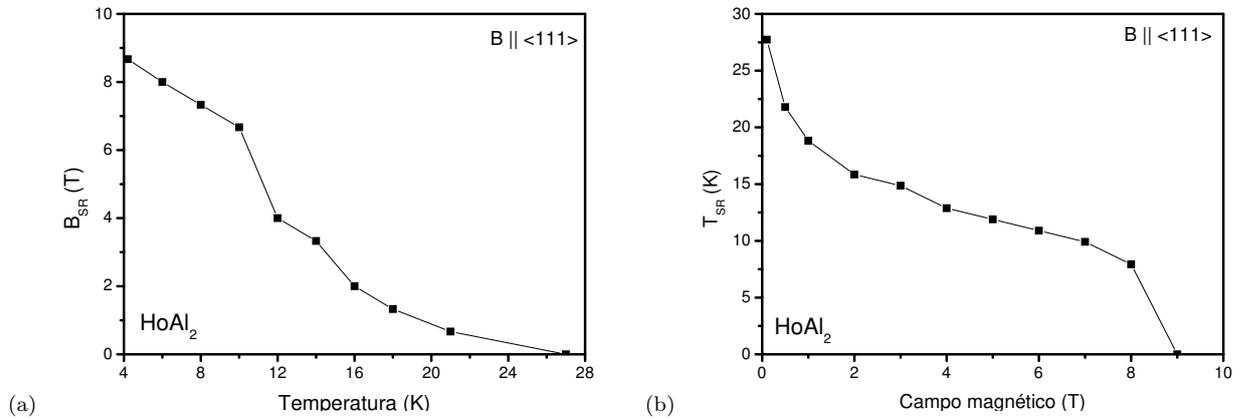


Legenda: Ângulo $\theta(T, B)$ quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, (a) em função do campo magnético e (b) em função da temperatura.

Fonte: A autora, 2018.

a temperatura de reorientação e o campo magnético.

Figura 43 - $B_{SR} \times T$ e $T_{SR} \times B$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Campo magnético de reorientação de spin em função da temperatura (a) e temperatura de reorientação de spin em função do campo magnético (b) para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

3.4.2 Calor específico e Entropia

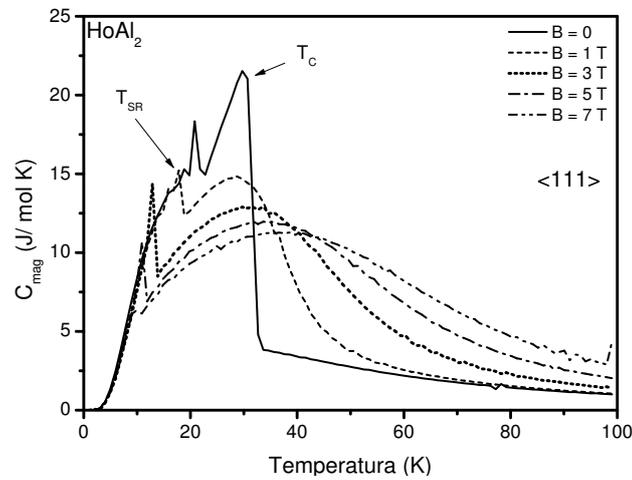
Nesta subseção apresentamos os resultados obtidos do calor específico e da entropia para o $HoAl_2$ e para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Na Figura 44 mostramos a componente magnética do calor específico para alguns valores de campo magnético. Nessa figura pode ser observado o pico associado à reorientação de spin espontânea em torno de 21 K para $B = 0$. A partir de 1 T, aparece um pico para baixas temperaturas que é deslocado conforme aumenta o campo magnético. Também é observado o pico alargado correspondente ao ordenamento magnético em torno de 31 K.

Na Figura 45 apresentamos o calor específico total e dados experimentais para 0, 1 e 3 T tomados da referência (65). Nessa figura podemos notar um bom acordo dos nossos resultados teóricos com os dados experimentais. Entretanto, existe um desvio para baixas temperaturas.

Na Figura 46 apresentamos a entropia magnética. Nessa figura, embora a reorientação de spin não seja muito evidente, é observada uma pequena “quebra” na curva para $B = 1$ T, como indica a seta. Diferentemente do caso apresentado quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, não existe cruzamento entre a curva da entropia para $B = 0$ (linha sólida) e as curvas para $B \neq 0$.

Na Figura 47 mostramos as curvas de entropia total. Com esses resultados calculamos as grandezas magnetocalóricas convencionais que serão apresentadas na próxima seção.

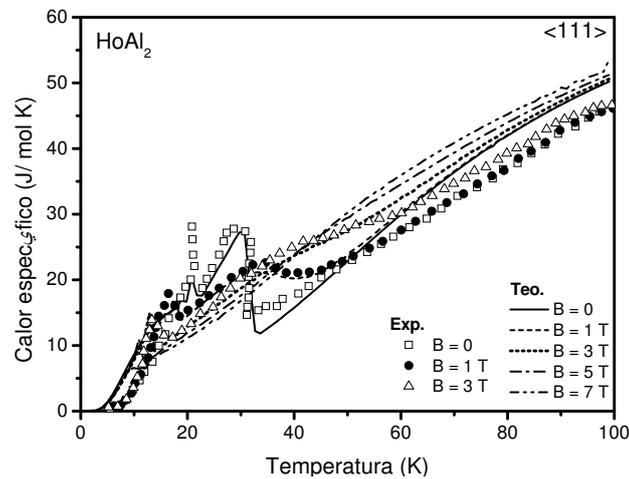
Figura 44 - $C_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Calor específico magnético para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin (T_{SR}) e a temperatura de ordenamento magnético (T_C).

Fonte: A autora, 2018.

Figura 45 - Calor específico total no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



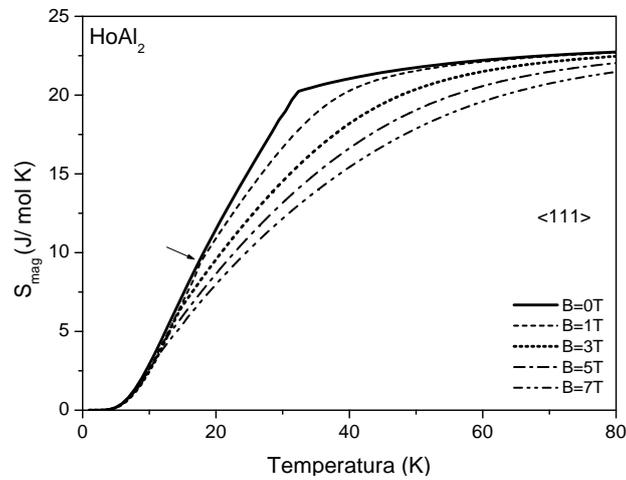
Legenda: Calor específico total em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Os símbolos são dados experimentais tomados da referência (65).

Fonte: A autora, 2018; MONTEIRO, 2017, p. 213904.

3.4.3 Efeito Magnetocalórico Convencional

Nesta subseção mostramos os resultados obtidos das grandezas magnetocalóricas convencionais ΔS_{iso} e ΔT_{ad} , quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. As curvas estão

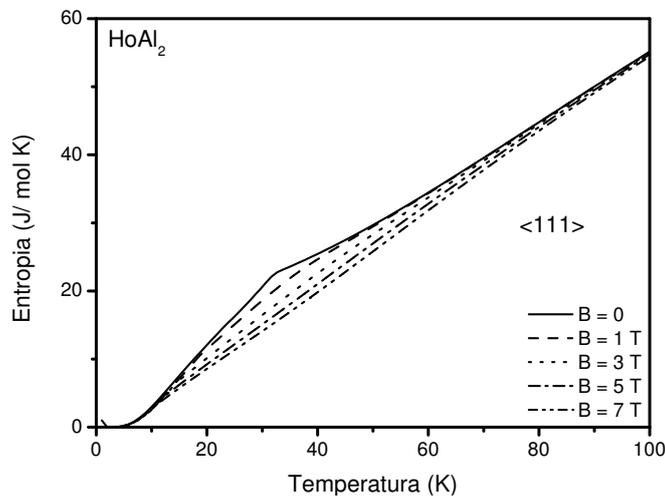
Figura 46 - $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



Legenda: Entropia magnética para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. A seta indica a temperatura de reorientação de spin para $B = 1$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 47 - $S \times T$ no $HoAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



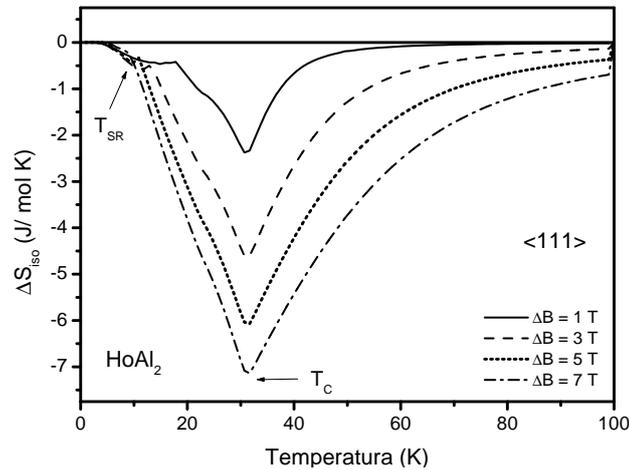
Legenda: Entropia total para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

apresentadas nas Figuras 48 e 49 respectivamente. Na Figura 48 podemos observar a presença de um platô em um intervalo de temperatura entre 0 e 20 K associado à reorientação de spin. Diferentemente do caso quando a variação de campo magnético foi aplicada na direção $\langle 100 \rangle$, essa reorientação não apresenta um comportamento misto, conseqüentemente só são observados valores negativos de ΔS_{iso} . Note também que os picos correspondentes à reorientação de spin,

são menos intensos neste caso. A reorientação de spin espontânea é bem visível na curva para $\Delta B = 1$ T, sendo menos evidente para os outros valores de campo magnético.

Figura 48 - $\Delta S_{iso} \times T$ no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. As setas indicam a reorientação de spin T_{SR} e a temperatura de ordenamento magnético T_C .

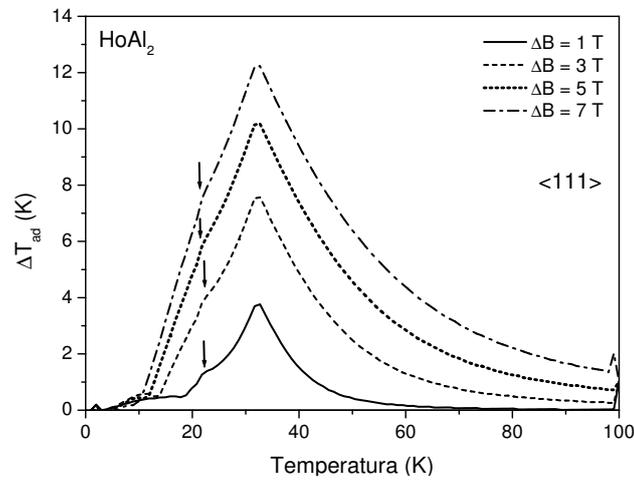
Fonte: A autora, 2018.

Nas curvas de ΔT_{ad} (Fig.49) também podemos observar a assinatura de reorientação de spin para baixas temperaturas. Nessa figura a reorientação de spin espontânea também é observada para todos os valores de ΔB .

O processo de reorientação de spin neste composto ocorre de duas formas. No que diz respeito à magnetização, mostramos que quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, a componente M_B é menor que a magnetização total até que atinge a temperatura de reorientação de spin. Esse comportamento é apresentado para todos os valores de $B \neq 0$. Um comportamento semelhante é obtido no caso quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Para o calor específico, os picos correspondentes à reorientação de spin são mais intensos no caso do campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Para a entropia magnética, na direção $\langle 100 \rangle$ o processo de reorientação está acompanhado de um cruzamento entre a curva para $B = 0$ e as curvas para $B \neq 0$. Quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, esse cruzamento não é observado.

Em relação as grandezas magnetocalóricas, mostramos que no caso do campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, tanto ΔS_{iso} quanto ΔT_{ad} apresentam uma troca de sinal para temperaturas menores que a temperatura de ordenamento magnético. Essa troca de sinal caracteriza o comportamento misto neste composto para essa direção. Esse comportamento é esperado devido à anomalia apresentada nas curvas de entropia magnética e de calor específico magnético. No entanto, quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, a troca de sinal não é apresentada embora tenha sido observado o processo de reorientação de spin nas curvas de $M_B \times T$.

Figura 49 - $\Delta T_{ad} \times T$ no $HoAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin espontânea.

Fonte: A autora, 2018.

Com o intuito de comparar as curvas de ΔS_{iso} quando o campo magnético é aplicado nas direções $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, apresentamos na Figura 50 um caso particular onde mostramos as curvas de ΔS_{iso} para uma variação de campo magnético de 1 T. Nessa figura indicamos a temperatura de reorientação de spin espontânea $T_{SR}(0)$, a temperatura de reorientação de spin para as duas direções de difícil magnetização $T_{SR}(\langle 100 \rangle)$ e $T_{SR}(\langle 111 \rangle)$ e a temperatura de ordenamento magnético, T_C .

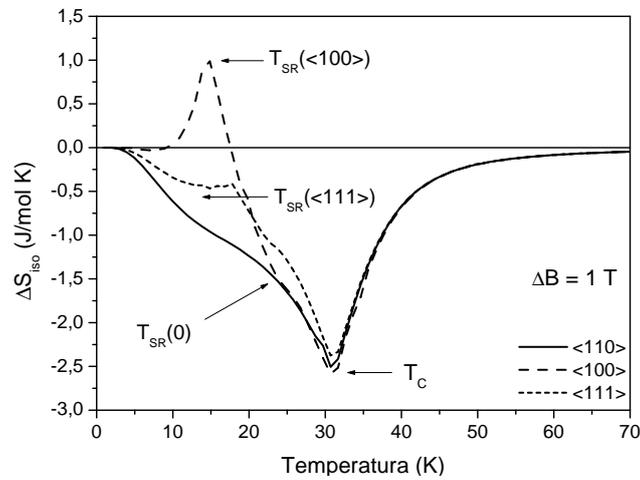
3.5 Efeito Magnetocalórico Girante no $HoAl_2$

Nesta seção apresentamos as grandezas magnetocalóricas girantes $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ e $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ que foram definidas no Capítulo 1, Seção 1.3. Vamos apresentar os cálculos obtidos quando o campo magnético é girado das duas direções de difícil magnetização $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, para a direção de fácil magnetização $\langle 110 \rangle$. Também vamos apresentar os resultados obtidos quando o campo magnético gira entre as duas direções de difícil magnetização.

3.5.1 Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$

Nesta subseção mostramos os resultados obtidos quando giramos o campo magnético da direção $\langle 100 \rangle$, considerada de difícil magnetização, para a direção de fácil magnetização $\langle 110 \rangle$. Para obter as grandezas magnetocalóricas girantes, calculamos inicialmente a entropia para um dado valor de campo magnético aplicado ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, para

Figura 50 - $\Delta S_{iso} \times T$ para $\Delta B = 1$ T no $HoAl_2$ e nas três direções.

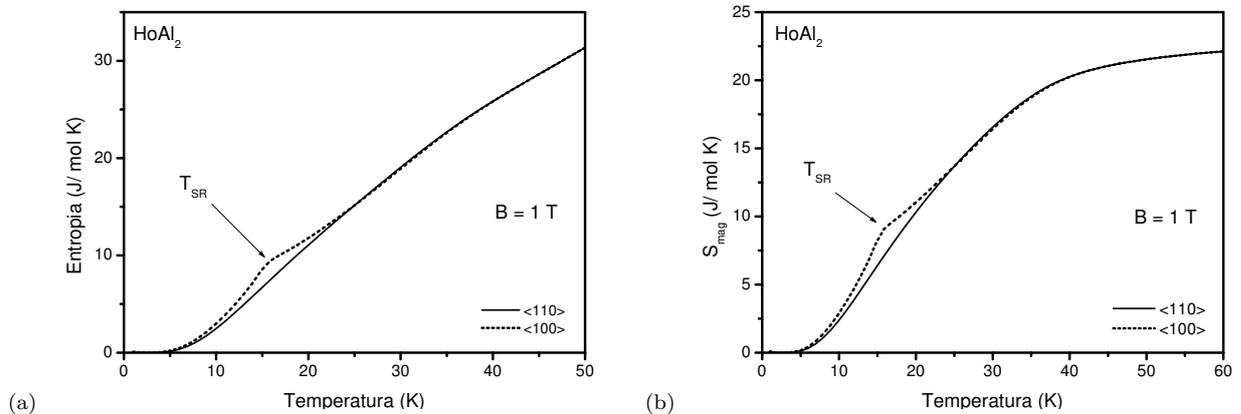


Legenda: Variação isotérmica da entropia no $HoAl_2$ para $\Delta B = 1$ T nas três direções estudadas. As setas indicam a temperatura de reorientação de spin espontânea ($T_{SR}(0)$), a temperatura de reorientação de spin nas duas direções de difícil magnetização (T_{SR}) e a temperatura crítica (T_C).

Fonte: A autora, 2018.

depois encontrar a diferença entre essas duas grandezas, como foi definido na Eq.(17). Como um exemplo do cálculo, apresentamos na Figura 51 os resultados da entropia total e da entropia magnética para $B = 1$ T.

Figura 51 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.

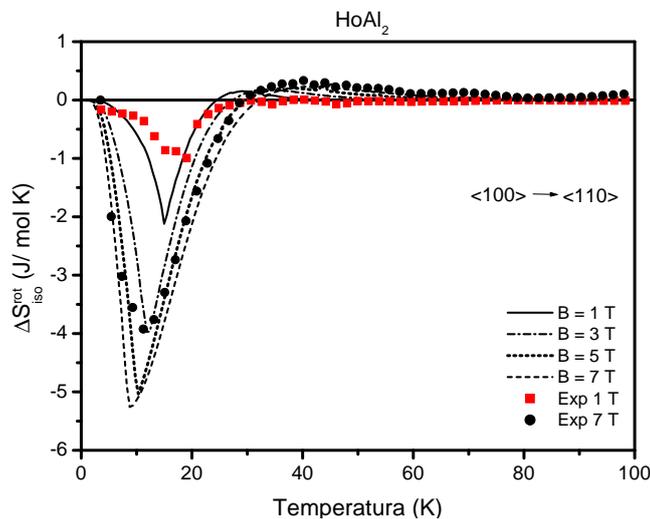


Legenda: Entropia total (a) e entropia magnética (b) para $B = 1$ T nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha sólida) e $\langle 100 \rangle$ (linha pontilhada). A seta indica a temperatura de reorientação de spin para a direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Usando os resultados da entropia total, calculamos a variação de entropia no efeito magnetocalórico girante para alguns valores de campo magnético pela relação $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) = S(T, B, \langle 110 \rangle) - S(T, B, \langle 100 \rangle)$. Os resultados são apresentados na Figura 52. Os símbolos nessa figura correspondem aos dados experimentais para campo magnético de 1 e 7 T tomados da referência (48). Observe que, nossos cálculos teóricos estão em bom acordo com os dados experimentais para baixas e altas temperaturas. No entanto, existe uma discrepância em torno da temperatura de ordenamento magnético. Nessa figura também podemos observar que os valores máximos de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$, ocorrem em torno da temperatura de reorientação de spin obtida quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Note também, que existe um comportamento misto (troca de sinal) em um intervalo de temperatura entre 20 e 40 K. A temperatura onde ocorre a troca de sinal, aumenta conforme aumenta o campo magnético.

Figura 52 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. Os símbolos são dados experimentais para 1 e 7 T tomados de (48).

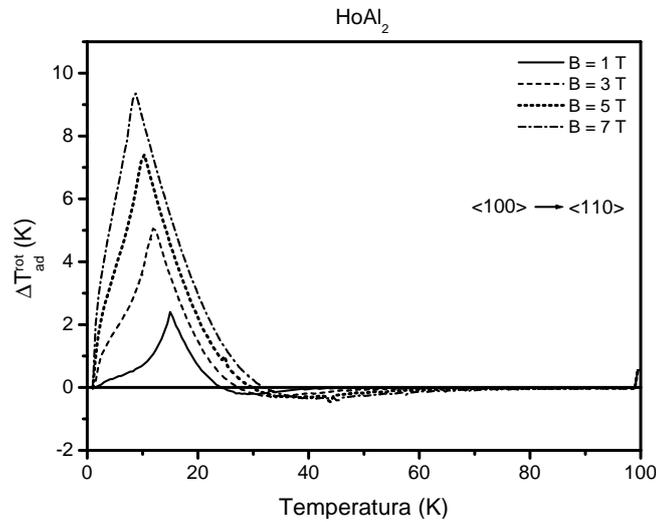
Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2014, p. 046004.

Usando as curvas da entropia total também calculamos a variação de temperatura pela relação $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) = T_2 - T_1$. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 53. Dessa figura observamos que $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ também apresenta o comportamento misto, no mesmo intervalo de temperatura. São precisos dados experimentais para confirmar os resultados teóricos obtidos para essa grandeza.

3.5.1.1 Cálculo alternativo

Uma outra forma de calcular a variação de entropia no efeito magnetocalórico girante é mediante a diferença entre as grandezas magnetocalóricas convencionais $\Delta S_{iso}(T, B, \theta)$, obtidas

Figura 53 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$



Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$.

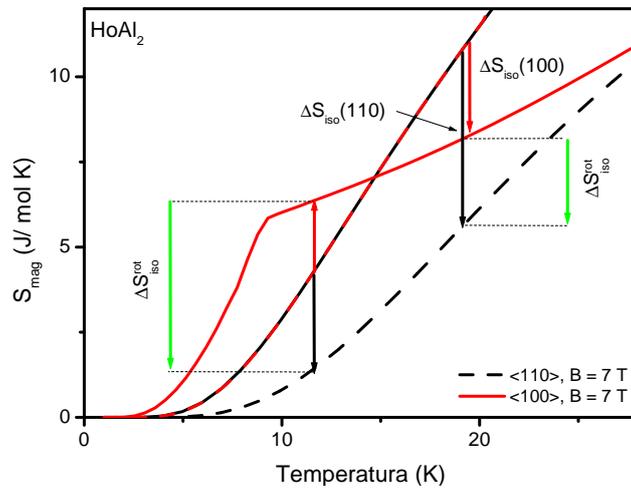
Fonte: A autora, 2018.

nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (vide Eq.(23), seção 1.3). Dessa forma temos que, $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) = \Delta S_{iso}(T, B, \langle 110 \rangle) - \Delta S_{iso}(T, B, \langle 100 \rangle)$. A Figura 54 mostra esquematicamente como é calculada essa expressão. Nessa figura apresentamos as curvas de S_{mag} para $B = 0$ (linha sólida preta e tracejada vermelha) e para $B = 7$ T (linha sólida vermelha e tracejada preta). As setas pretas representam a variação de entropia quando o campo é aplicado na direção $\langle 110 \rangle$ e as setas vermelhas, a variação de entropia quando o campo é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. As setas verdes representam a variação de entropia quando o campo magnético gira no sentido de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.

Na Figura 55 mostramos $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ calculada pela Eq.(23) (linha) assim como o resultado do cálculo realizado usando as curvas de entropia (símbolos). Note que os dois métodos produzem o mesmo resultado, confirmando o uso da relação descrita anteriormente. Para fins de comparação, também mostramos nessa figura as grandezas convencionais $\Delta S_{iso}(T, B, \theta)$ para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ calculadas para uma variação de campo magnético de 0 a 1 T. Note que para esse giro do campo magnético e em um intervalo de temperatura entre 0 e 20 K, a variação isotérmica no efeito magnetocalórico girante, é maior em módulo que no efeito magnetocalórico convencional. Para temperaturas em torno de T_C , a grandeza girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ é muito menor que a grandeza convencional $\Delta S_{iso}(T, B, \theta)$.

Usando a Eq.29 definida na seção 1.3.1.2, fizemos o cálculo da grandeza magnetocalórica girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ através da diferença da variação de temperatura no efeito magnetocalórico convencional para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Na Figura 56(a) mostramos os resultados para $B = 1$ T calculado diretamente via entropia (linha) e via a diferença $\Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_2) - \Delta T_{ad}(T_1, \Delta B, \theta_1)$ (símbolos). Para efeito de comparação, mostramos nessa

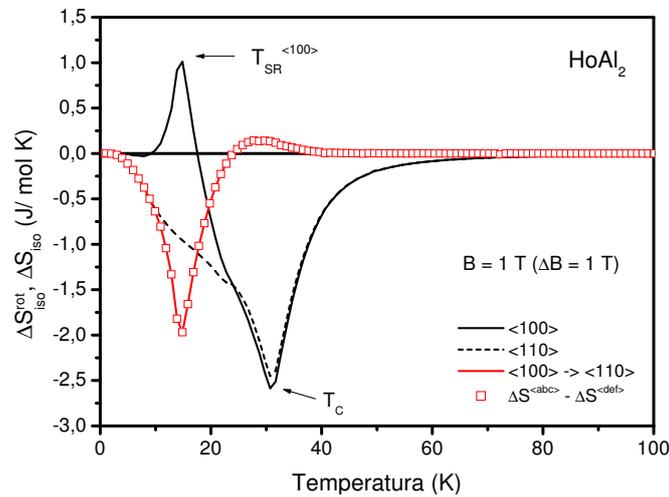
Figura 54 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.



Legenda: Esquema representativo para calcular $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ a partir de $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ em duas direções diferentes. As setas pretas e vermelhas representam os processos convencionais e as verdes, os processos girantes.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 55 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$

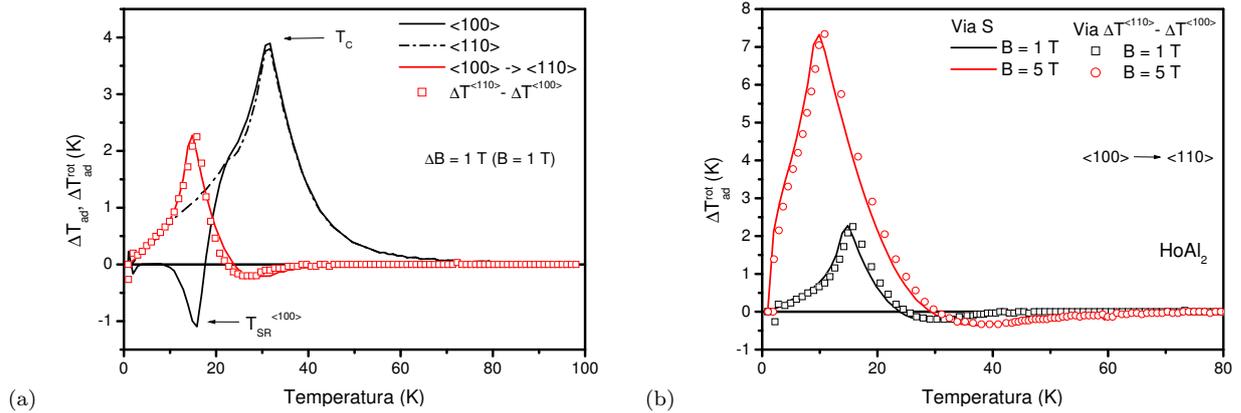


Legenda: $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. A linha sólida vermelha representa o cálculo via entropia e os símbolos representam o cálculo via a diferença $\Delta S_{iso}(110) - \Delta S_{iso}(100)$. As linhas sólida preta e tracejada representam $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ respectivamente.

Fonte: A autora, 2018.

figura as curvas das grandezas convencionais para $\Delta B = 1$ T aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Na Figura 56(b) mostramos as grandezas girantes $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para $B = 1$ e 5 T calculadas pelos dois métodos descritos anteriormente. Note que, o cálculo da grandeza girante mediante a Eq.(29) produz um resultado semelhante ao encontrado usando as curvas de entropia.

Figura 56 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T, girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.



Legenda: $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. (a) A linha sólida vermelha representa o cálculo via entropia e os símbolos via a diferença $\Delta T_{ad}\langle 110 \rangle - \Delta T_{ad}\langle 100 \rangle$. As linhas sólida e tracejada representam $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ respectivamente. (b) Resultados para 1 T e 5 T.

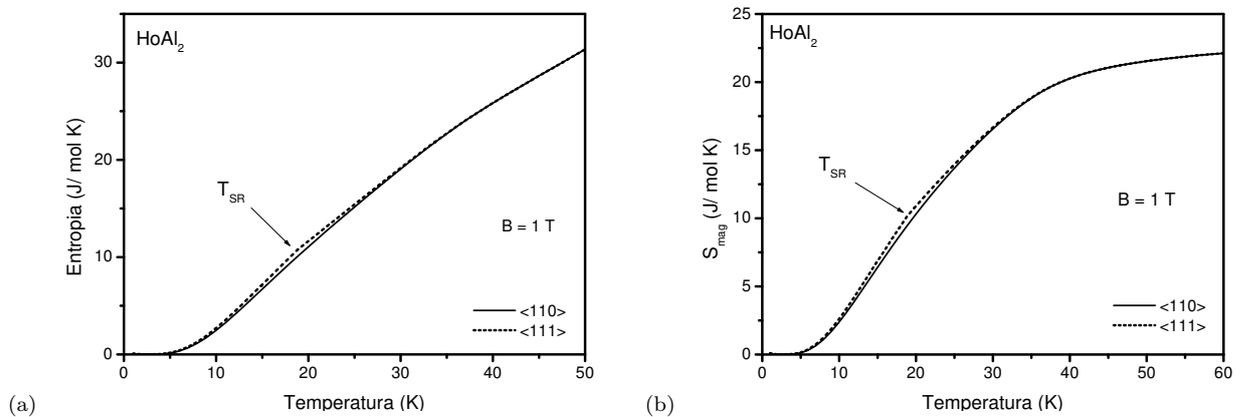
Fonte: A autora, 2018.

3.5.2 Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$

Nesta subseção apresentamos os resultados numéricos obtidos quando o campo magnético gira da direção $\langle 111 \rangle$ para a direção $\langle 110 \rangle$. Na Figura 57 mostramos a entropia total e a entropia magnética para um campo magnético de 1 T aplicado nessas direções. Considerando um processo isotérmico e tomando a diferença da entropia total nas duas direções mencionadas, obtemos a grandeza magnetocalórica girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$. Os resultados para alguns valores de campo magnético estão mostrados na Figura 58. Diferentemente dos resultados obtidos quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 110 \rangle$, neste giro do campo magnético não é observado o comportamento misto. Note que, o pico de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ sofre um deslocamento para temperaturas menores conforme aumenta o campo magnético aplicado. Esse deslocamento é associado à diminuição da temperatura de reorientação de spin que foi observada no efeito convencional quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Usando os resultados da entropia total, também calculamos a grandeza magnetocalórica girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 59. Nessa figura podemos observar que a grandeza $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ apresenta valores positivos característicos do

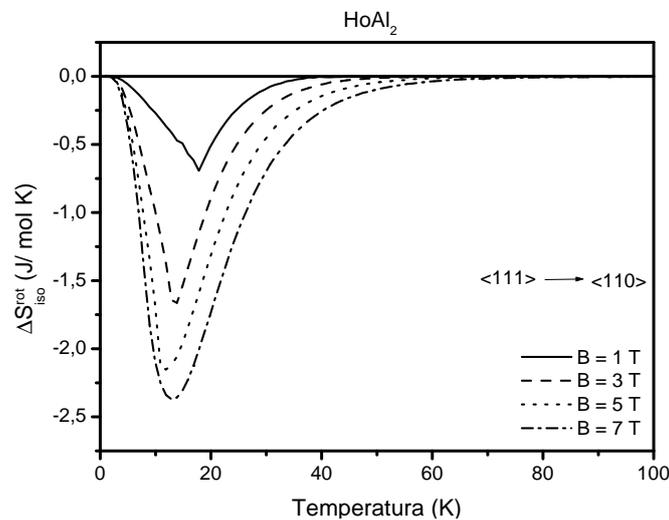
Figura 57 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Entropia total (a) e entropia magnética (b) para $B = 0$ (linha cheia) e para $B = 1$ T, nas direções $\langle 110 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada). A seta indica a temperatura de reorientação de spin na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 58 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.

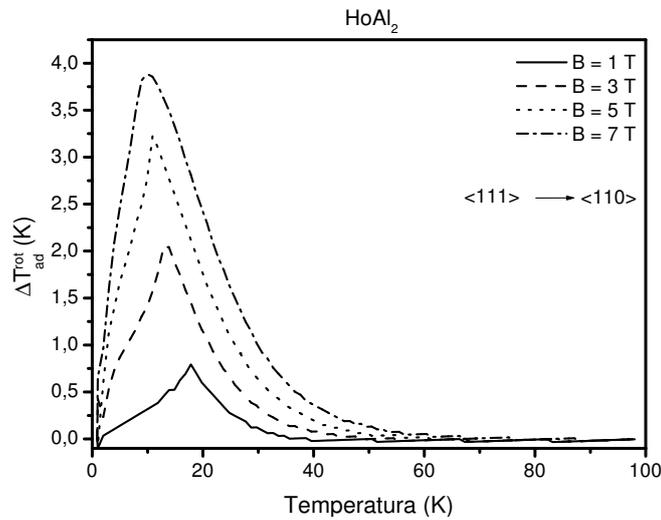


Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

comportamento direto. Também pode ser observado o deslocamento do pico para temperaturas menores conforme aumenta o campo magnético.

Figura 59 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.



Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para a direção $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

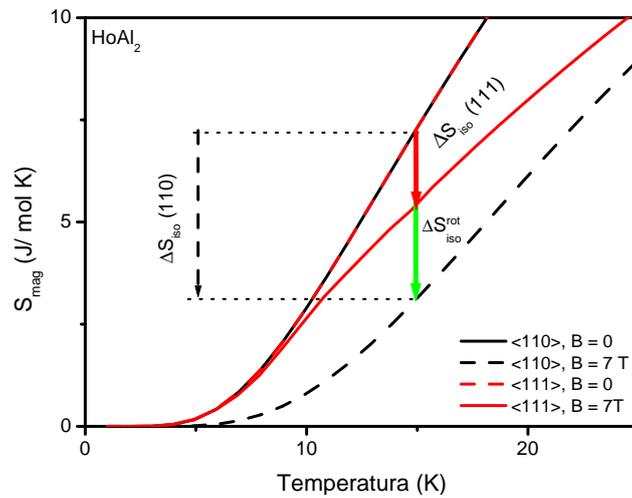
3.5.2.1 Cálculo alternativo

Como foi discutido na seção 1.3, a grandeza magnetocalórica girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ pode ser calculada alternativamente através da diferença das grandezas magnetocalóricas convencionais. A Figura 60 mostra esquematicamente como é realizado o cálculo da grandeza girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle)$. Nessa figura as setas preta tracejada e vermelha representam a variação da entropia nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ respectivamente. A seta verde indica a grandeza girante.

Na Figura 61 mostramos $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ calculada usando a relação $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle) = \Delta S_{iso}(T, B, \langle 110 \rangle) - \Delta S_{iso}(T, B, \langle 111 \rangle)$ para $B = 1$ T (símbolos) e também aquela calculada usando as curvas da entropia total (linha vermelha). Note que os dois cálculos são equivalentes. Para fins de comparação, nessa figura também apresentamos as grandezas convencionais $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ para uma variação de campo magnético $\Delta B = 1$ T aplicada ao longo das direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Note que neste giro do campo magnético e em um intervalo de temperatura entre 5 e 30 K, a variação de entropia no efeito magnetocalórico girante é menor que no efeito magnetocalórico convencional.

Fizemos o cálculo da variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante usando a diferença das grandezas magnetocalóricas convencionais $\Delta T_{ad}(T, B, \theta)$, para o campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. Na Figura 62(a) apresentamos o resultado de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \theta)$ calculado através da Eq.(29) para um campo magnético de 1 T. Nessa figura também são apresentadas as grandezas convencionais para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, e para $\Delta B = 1$ T. Nessa figura também podemos observar que os valores da grandeza girante

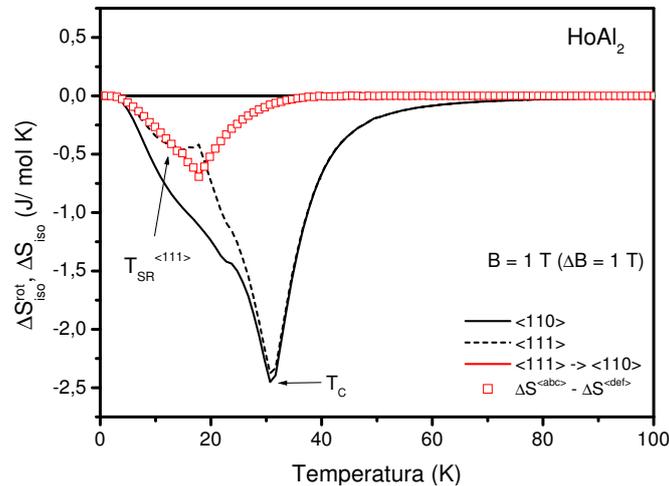
Figura 60 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.



Legenda: Esquema representativo para calcular $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ a partir de $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. As setas preta e vermelha representam o cálculo das grandezas convencionais e a seta verde, o cálculo da grandeza girante.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 61 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T, girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.

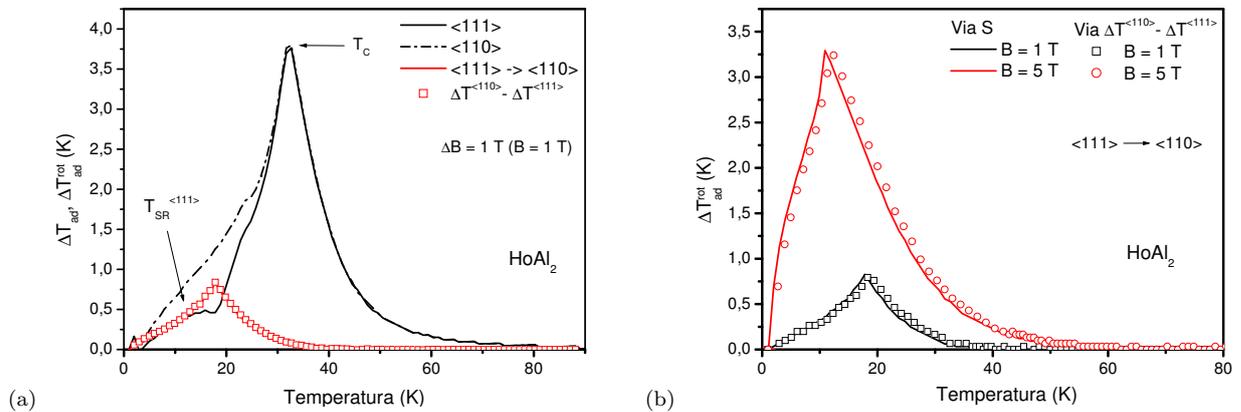


Legenda: $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo magnético girando de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. A linha sólida vermelha representa o cálculo via entropia e os pontos abertos via a diferença $\Delta S_{iso}\langle 110 \rangle - \Delta S_{iso}\langle 111 \rangle$. As linhas pretas sólida e tracejada representam ΔS_{iso} nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ respectivamente.

Fonte: A autora, 2018.

são menores que os correspondentes às grandezas convencionais. Na Fig.62(b) mostramos os resultados para 1 e 5 T.

Figura 62 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T, girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.



Legenda: $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo girando de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. (a) A linha vermelha representa o cálculo via entropia e os símbolos via a Eq.(29). As linhas sólida e tracejada representam $\Delta T_{ad}(T, B, \theta)$ nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ respectivamente. (b) Resultados para $B = 1$ e 5 T.

Fonte: A autora, 2018.

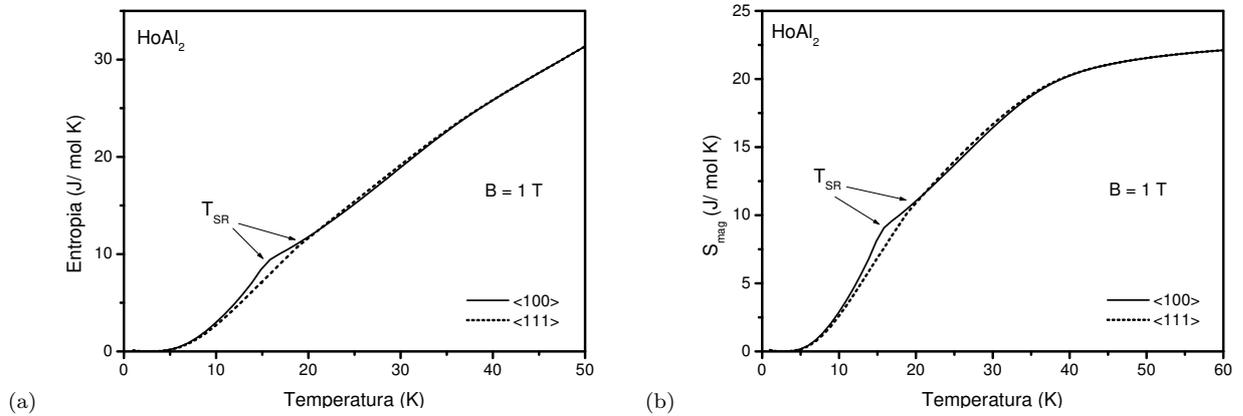
3.5.3 Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$

Nesta subseção apresentamos o efeito magnetocalórico girante quando o campo magnético gira entre as duas direções de difícil magnetização, i.e., da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$. Calculamos a entropia total e a entropia magnética para campo magnético de 1 T. Os resultados estão mostrados nas Figuras 63(a) e (b) respectivamente. Note que em baixas temperaturas, a entropia total na direção $\langle 100 \rangle$ é maior que a entropia na direção $\langle 111 \rangle$. Também podemos observar que para uma temperatura em torno de 21 K, existe um cruzamento das curvas. Um comportamento semelhante é observado na entropia magnética. Usamos os resultados da entropia total para calcular as grandezas magnetocalóricas girantes.

Os resultados de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ estão apresentados na Figura 64. Nessa figura podemos observar uma troca de sinal que acontece para todos os valores de B . É importante ressaltar que os picos em baixas temperaturas são observados na temperatura de reorientação de spin. Note também que, o valor máximo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ aumenta conforme aumenta o valor de B .

Na Figura 65 mostramos os resultados de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$. Nessa figura também é observado uma troca de sinal ou comportamento misto para todos os valores de campo magnético, e uma diminuição da temperatura de pico quando o campo magnético aumenta.

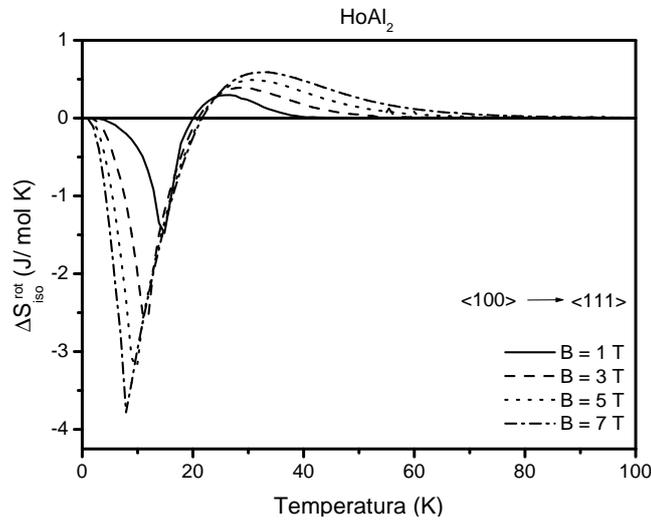
Figura 63 - $S \times T$ e $S_{mag} \times T$ no $HoAl_2$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Entropia total (a) e entropia magnética (b) para $B = 0$ (linha sólida) e para $B = 1$ T, aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada). As setas indicam a temperatura de reorientação de spin nas duas direções.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 64 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.



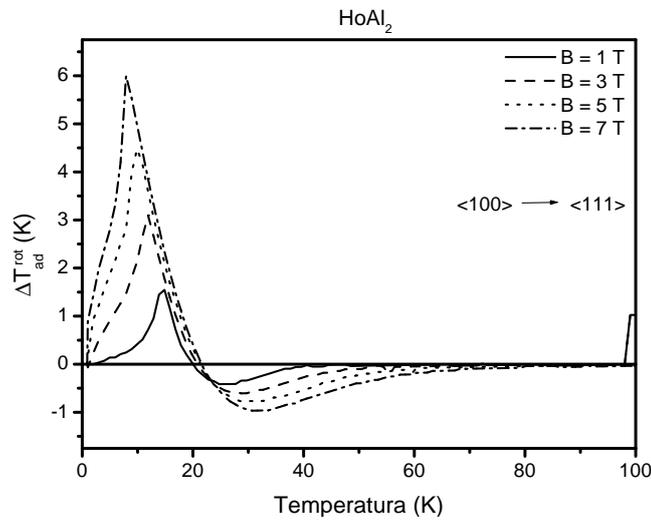
Legenda: Variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante, para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

3.5.3.1 Cálculo alternativo

Fizemos o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ a partir da diferença da variação de entropia no efeito magnetocalórico convencional. Na Figura 66 mostramos um esquema de como foi realizado

Figura 65 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta) \times T$ no $HoAl_2$ para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.

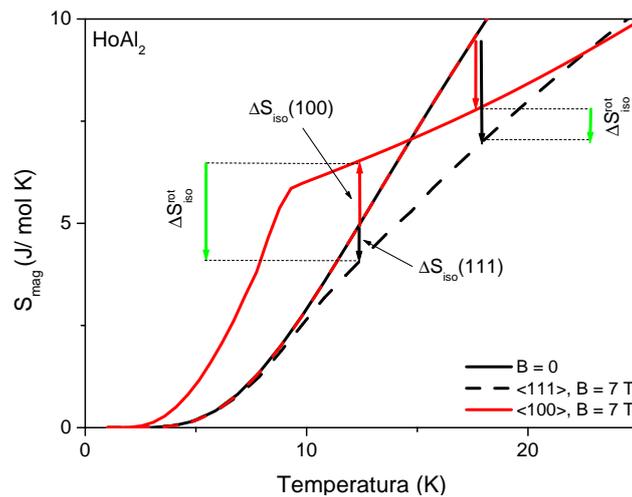


Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

esse cálculo para as direções de difícil magnetização.

Figura 66 - Esquema para o cálculo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando B gira de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$



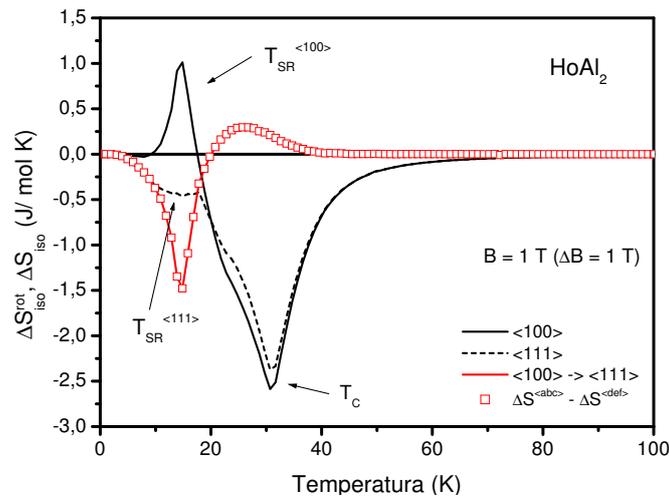
Legenda: Esquema representativo para calcular $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ a partir de $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. As setas preta e vermelha representam as grandezas convencionais e a verde, a grandeza girante.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 67 apresentamos os resultados de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo magnético

de 1 T, calculada via entropia (linha vermelha) e a calculada utilizando a Eq.(23) (símbolos). Para fins de comparação, apresentamos as curvas das grandezas convencionais para $\Delta B = 1$ T. Nessa figura podemos observar que, os dois cálculos realizados da grandeza girante, produzem resultados equivalentes. Note também que o módulo da grandeza girante, é maior que a grandeza convencional em um intervalo de temperatura entre 0 e 20 K. Após a troca de sinal, a grandeza convencional é maior que a girante.

Figura 67 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ T, girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.



Legenda: $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para B girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. A linha sólida vermelha representa o cálculo via entropia e os símbolos, via a diferença da Eq.(23). A linha sólida preta é $\Delta S_{iso}(T, \Delta B, \theta)$ na direção $\langle 100 \rangle$ e a tracejada, na direção $\langle 111 \rangle$.

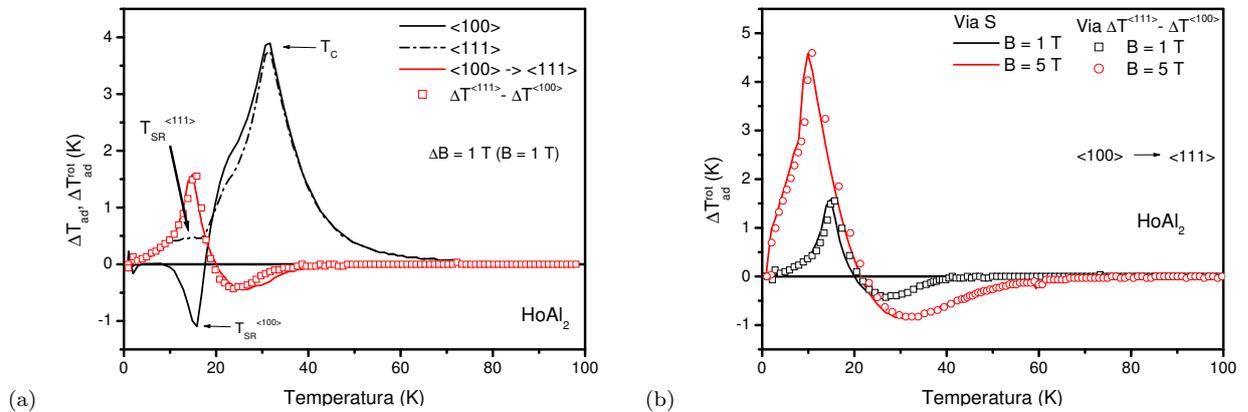
Fonte: A autora, 2018.

Também fizemos o cálculo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ utilizando a diferença das grandezas convencionais como é proposto na Eq.(29). Na Figura 68(a) apresentamos os resultados da grandeza girante para campo magnético de 1 T. Nessa figura também mostramos as curvas de $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)$ para $\Delta B = 1$ T nas duas direções. Note que os resultados da grandeza girante obtidos utilizando os diferentes métodos, produzem resultados equivalentes. Na Figura 68(b) são apresentadas curvas para 1 e 5 T. Note que a relação proposta mediante a diferença das grandezas convencionais, vale para diferentes valores de campo magnético.

Com a finalidade de comparar a variação de entropia no efeito magnetocalórico girante, apresentamos na Figura 69 as curvas de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ obtidas para as três rotações, i.e, para $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (linha preta), para $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (linha vermelha) e para $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (linha azul). Note que em um intervalo de temperatura entre 0 e 20 K, o pico mais intenso corresponde à rotação $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$. Esses resultados nos permitem considerar essa rotação como a mais adequada para obter um efeito magnetocalórico girante maior nessa faixa de temperatura.

Note também que uma anomalia (ou troca de sinal), aparece quando a direção $\langle 100 \rangle$ é uma das direções envolvidas na rotação. Em outras palavras, uma anomalia em uma gran-

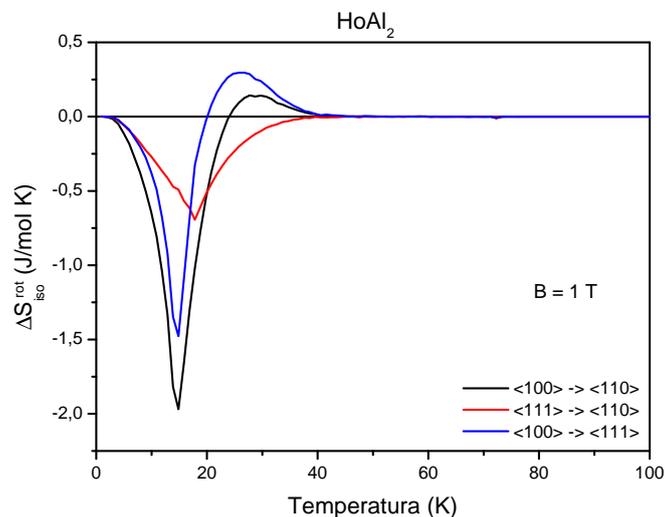
Figura 68 - $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para $B = 1$ e $B = 5$ T girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.



Legenda: $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ para campo magnético girando de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. (a) A linha sólida vermelha representa o cálculo via entropia e os símbolos via a diferença da Eq.(29). As linhas sólida e tracejada representam $\Delta T_{ad}(T, \Delta B, \theta)$ nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ respectivamente. (b) Resultados para 1 T e 5 T.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 69 - $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$ para as três rotações.



Legenda: Variação isotérmica da entropia no efeito magnetocalórico girante nas três rotações estudadas, $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (linha preta), $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ (linha vermelha) e $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ (linha azul) para $B = 1$ T.

Fonte: A autora, 2018..

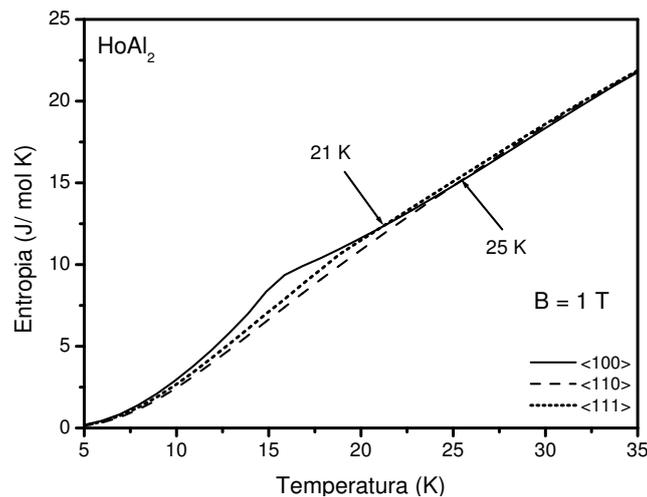
deza magnetocalórica convencional em uma determinada direção, implica também em uma anomalia na grandeza magnetocalórica girante correspondente quando envolve essa mesma

direção. Também podemos observar que a temperatura onde ocorre a troca de sinal na grandeza $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$, é menor quando a rotação é realizada entre as duas direções de difícil magnetização. Além disso, os valores positivos de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ que aparecem em temperaturas a partir de 20 K, são mais intensos para esse giro do campo magnético.

3.5.3.2 Cálculo alternativo das grandezas girantes para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$

Para ilustrar a discussão realizada na seção 1.3.1 sobre o cálculo alternativo do efeito magnetocalórico girante quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$, fizemos as curvas da entropia total para as três direções estudadas. Na Figura 70 apresentamos os resultados para $B = 1$ T. Nessas curvas podemos observar alguns cruzamentos entre as

Figura 70 - $S \times T$ no $HoAl_2$ nas três direções cristalográficas principais.



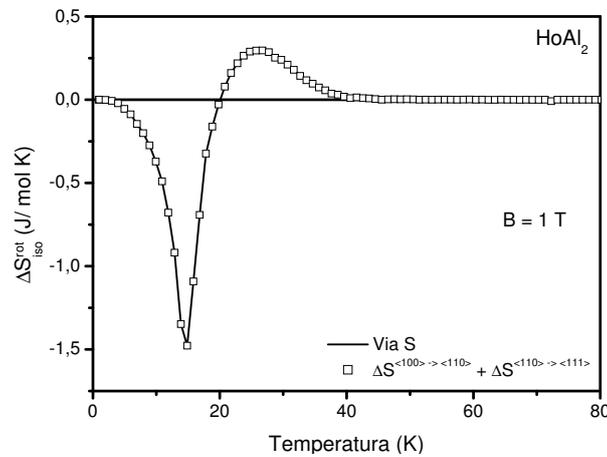
Legenda: Entropia total em função da temperatura para $B = 1$ T, aplicado nas três direções cristalográficas principais. As setas indicam as temperaturas onde acontece um cruzamento entre as curvas.

Fonte: A autora, 2018.

diferentes direções. Um primeiro cruzamento ocorre em torno de 21 K entre as curvas das direções $\langle 100 \rangle$ (linha sólida) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada) e um outro em torno de 25 K, entre as curvas das direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (linha tracejada). Esses cruzamentos irão gerar na grandeza magnetocalórica girante $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$, uma troca de sinal nessas temperaturas. Como não existe cruzamento entre as curvas das direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, não haverá troca de sinal na grandeza $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ quando o campo magnético gira da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$.

Na Figura 71 mostramos a grandeza girante $\Delta S_{iso}^{rot}(\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ para $B = 1$ T, obtida através do diagrama de $S \times T$ (linha sólida) assim como aquela calculada através da expressão definida na seção 1.3.1.3, i.e., $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle) = \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 100 \rangle \rightarrow$

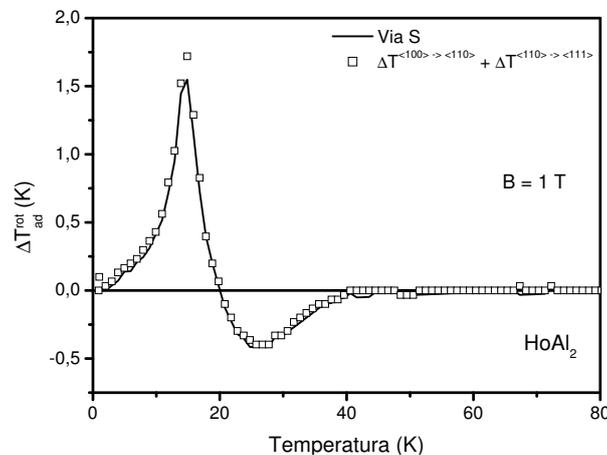
Figura 71 - Cálculo alternativo de $\Delta S_{iso}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. A linha sólida representa o cálculo via entropia e os símbolos, usando a Eq.(33).

Fonte: A autora, 2018.

Figura 72 - Cálculo alternativo de $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ no $HoAl_2$.



Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. A linha sólida representa o cálculo via entropia e os símbolos, os resultados obtidos usando a Eq.(40).

Fonte: A autora, 2018.

$\langle 110 \rangle) + \Delta S_{iso}^{rot}(T, B_1, \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle)$ (símbolos). Note que os dois cálculos são equivalentes. Na Figura 72 apresentamos os resultados da grandeza magnetocalórica girante $\Delta T_{ad}^{rot}(T, B, \Delta\theta)$ calculada via entropia (linha sólida), assim como a calculada através da Eq.(40) (símbolos). Note que ambos os cálculos produzem resultados equivalentes.

A partir dos resultados do efeito magnetocalórico girante no $HoAl_2$, observamos que

para que esse efeito seja maior que o efeito magnetocalórico convencional, é necessário que as grandezas convencionais sejam diretas em uma direção e inversas na outra, em um dado intervalo de temperatura. Esse é o caso quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

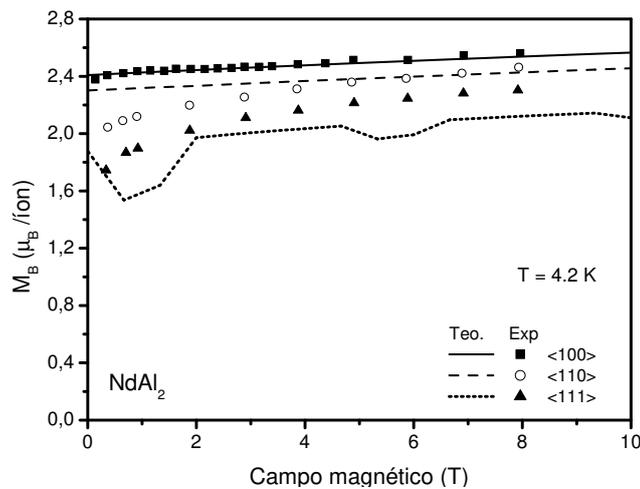
4 EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $NdAl_2$

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados teóricos das propriedades magnéticas, termodinâmicas e magnetocalóricas do intermetálico $NdAl_2$. Este composto tem como direção de fácil magnetização a direção $\langle 100 \rangle$ (61), (63), (68) e uma temperatura de ordenamento magnético próxima a 65 K (62). Para efetuar nossos cálculos, utilizamos os seguintes parâmetros (62): $J = 9/2$, $g = 8/11$ (extraídos da regra de Hund), $\mathcal{J}_0 = 0.78$ meV, $x = -0.37$, $W = 0.20$ meV, $F_4 = 60$ e $F_6 = 2520$.

Calculamos a componente M_B da magnetização em função do campo magnético, para determinar a direção de fácil magnetização. Na Figura 73 apresentamos os resultados dessa grandeza para uma temperatura de 4.2 K e para as direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Figura 73 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K.

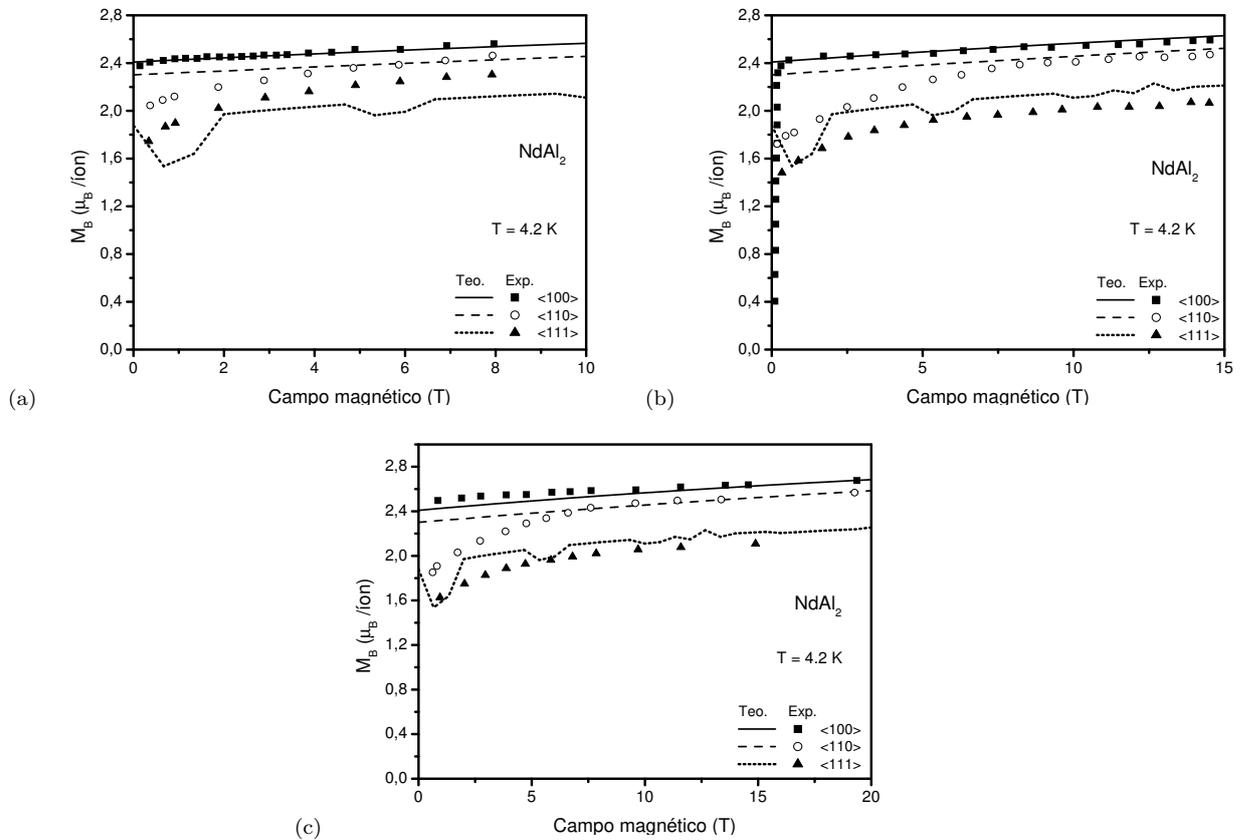


Legenda: Componente M_B da magnetização em função do campo magnético, aplicado nas direções $\langle 100 \rangle$ (linha sólida), $\langle 110 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada). Os símbolos são dados experimentais tomados da referência (62).

Fonte: A autora, 2018; PURWINS, 1990, p.309.

Nessa figura podemos observar que a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 100 \rangle$, e que as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ aparecem como direções de difícil magnetização. Nessa figura também apresentamos dados experimentais tomados do artigo do Purwins (62). Note que os resultados teóricos para a direção $\langle 100 \rangle$ estão em excelente acordo com os dados experimentais. Para a direção $\langle 110 \rangle$, a concordância entre teoria e experimento é razoável, no entanto, existe uma discrepância para o intervalo de campo magnético até 5 T. Para a direção $\langle 111 \rangle$, existe um desvio maior entre os dados experimentais e a curva teórica.

Figura 74 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e diferentes dados experimentais.



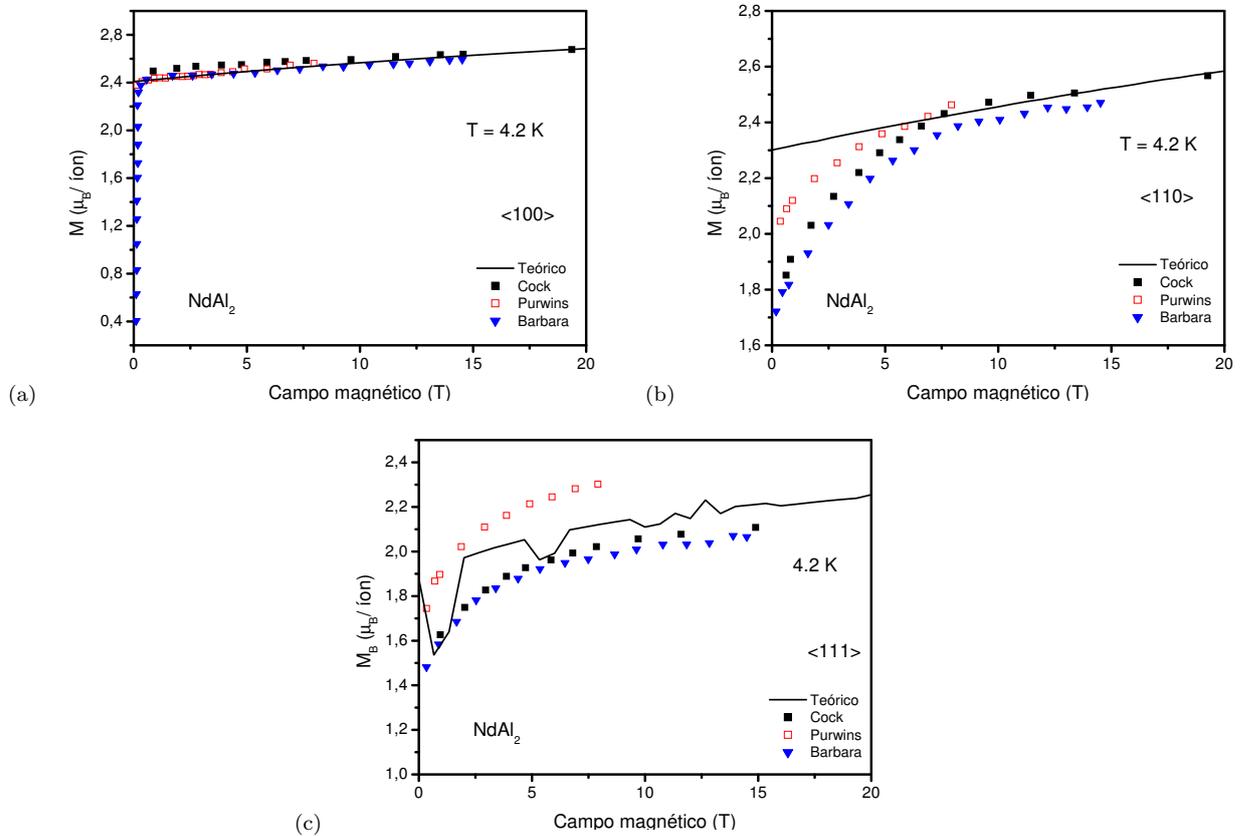
Legenda: Componente M_B em função do campo magnético para as direções $\langle 100 \rangle$ (linha sólida), $\langle 110 \rangle$ (linha tracejada) e $\langle 111 \rangle$ (linha pontilhada). Os símbolos representam dados experimentais tomados das referências (a)(62), (b) (63) e (c) (68).

Fonte: A autora, 2018; PURWINS, 1990, p.309; BARBARA, 1975, p. 321; COCK, 1974, p. 845.

Com a finalidade de comparar nossos resultados teóricos com outros dados experimentais disponíveis na literatura, fizemos a Figura 74. Nessa figura apresentamos os resultados teóricos obtidos para as três direções estudadas, assim como os dados experimentais do artigo de Purwins et al. (62), Barbara, et al. (63) e Cock et al. (68). Nessa figura podemos observar que para os três conjuntos de dados, a direção $\langle 100 \rangle$ aparece como direção de fácil magnetização. Também podemos notar um bom acordo entre a teoria e o experimento para a direção $\langle 110 \rangle$. No entanto, para a direção $\langle 111 \rangle$ observamos uma discrepância com os resultados experimentais para grandes valores de campo magnético, reportados no artigo de Purwins (vide Fig.74(a)).

Para uma melhor visualização da comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais, mostramos na Figura 75 as curvas de $M_B \times B$ para cada direção separadamente. Na Figura 75(a) mostramos o cálculo teórico (linha sólida) assim como os dados experimentais para a direção $\langle 100 \rangle$. Note que, existe um bom acordo entre a teoria e o experimento. Na Figura 75(b) apresentamos os resultados para a direção $\langle 110 \rangle$. Observe que nessa direção, nossos

Figura 75 - Dados experimentais de $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e B nas três direções cristalográficas principais



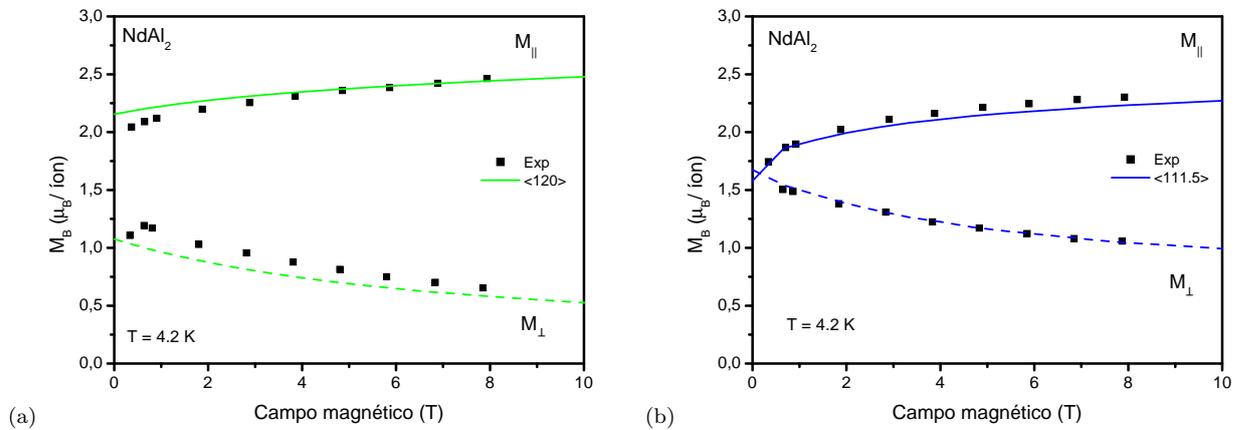
Legenda: Comparação entre os dados experimentais de $M_B \times B$ para $T = 4.2$ K e campo magnético aplicado nas três direções cristalográficas principais (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 110 \rangle$ e (c) $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018; BARBARA, 1975, p. 321; COCK, 1974, p. 845; PURWINS, 1990, p.309.

resultados teóricos estão em bom acordo com os dados experimentais para campo magnético a partir de 5 T. Na Figura 75(c) mostramos os resultados para $\langle 111 \rangle$. Nessa figura podemos observar que o comportamento da componente M_B obtida teoricamente, é semelhante ao apresentado nos dados experimentais. No entanto, observamos uma discrepância com os resultados experimentais reportados no artigo de Purwins (62).

É importante mencionar que no trabalho de Purwins (62), as direções mencionadas para o cálculo de $M_B \times B$ não são exatamente as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ e sim direções próximas a elas. Baseados nessa observação, realizamos cálculos da magnetização ao longo das direções $\langle 120 \rangle$ e $\langle 111.5 \rangle$. Os resultados estão apresentados na Figura 76. Nessa figura podemos observar que os nossos cálculos teóricos mostram um excelente acordo com os dados experimentais obtidos por Purwins, et al. Adicionalmente calculamos a componente perpendicular da magnetização em cada caso.

Figura 76 - $M_B \times B$ no $NdAl_2$ para $T = 4.2$ K e B nas direções $\langle 120 \rangle$ e $\langle 111.5 \rangle$.



Legenda: Componente M_B em função do campo magnético aplicado nas direções (a) $\langle 120 \rangle$ e (b) $\langle 111.5 \rangle$. As linhas sólidas representam a componente paralela M_{\parallel} e as tracejadas, a componente perpendicular M_{\perp} . Os símbolos representam dados experimentais tomados da referência (62).

Fonte: A autora, 2018; PURWINS, 1990, p.309.

Nas seções seguintes vamos apresentar o estudo sistemático que fizemos das propriedades magnéticas, termodinâmicas e o efeito magnetocalórico quando o campo magnético é aplicado nas diferentes direções cristalográficas.

4.2 Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$

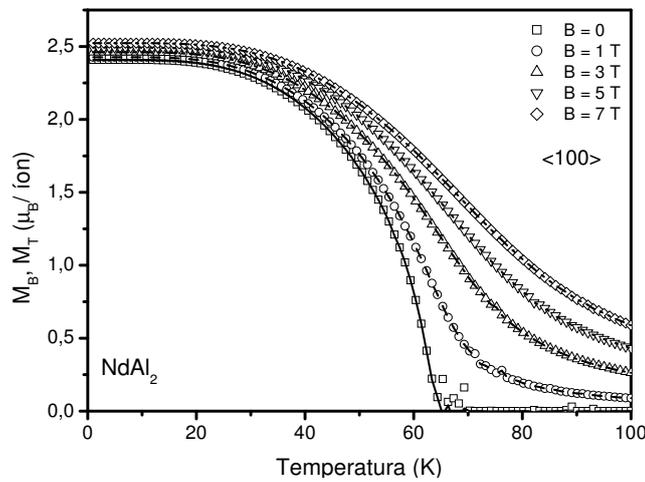
4.2.1 Magnetização, calor específico e entropia

Nesta seção apresentamos os resultados teóricos obtidos das grandezas magnéticas e termodinâmicas do composto $NdAl_2$ em função da temperatura, quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Na Figura 77 mostramos a magnetização total e a componente M_B em função da temperatura para alguns valores de campo magnético. Nessa figura podemos observar que $M = M_B$ em toda a faixa de temperatura, o que caracteriza a direção de fácil magnetização.

Na Figura 78 apresentamos a componente magnética do calor específico e o calor específico total para campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização. Para o cálculo, usamos um valor de $\Theta_D = 320$ K. Nessa figura podemos observar o comportamento usual caracterizado por um pico para $B = 0$ em torno da temperatura de ordenamento magnético. Para $B \neq 0$ esse pico sofre um alargamento conforme aumenta o campo magnético.

Na Figura 79 apresentamos a componente magnética da entropia em função da temperatura para alguns valores de campo magnético. Nessa figura podemos observar o comportamento

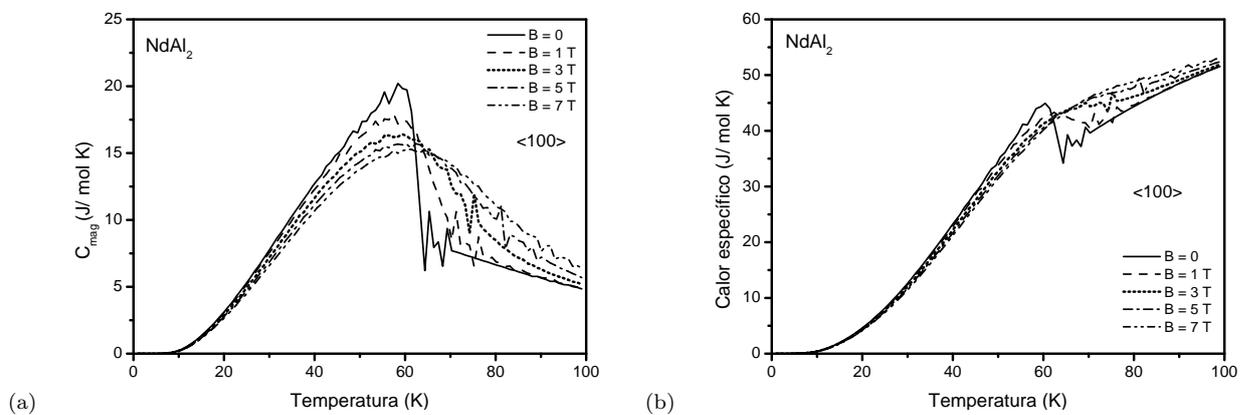
Figura 77 - Magnetização no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Magnetização total (símbolos) e componente M_B (linhas sólida e tracejadas) em função da temperatura, para campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 78 - Calor específico no $NdAl_2$ para B aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

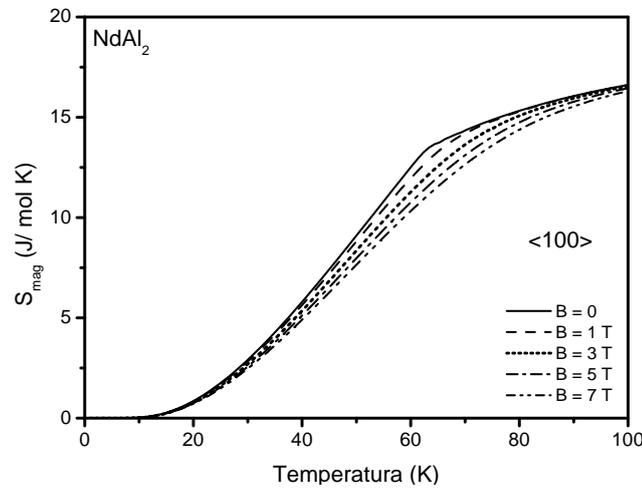


Legenda: Componente magnético do calor específico (a) e calor específico total (b) no $NdAl_2$ para campo magnético aplicado ao longo da direção de fácil magnetização.

Fonte: A autora, 2018.

característico para uma direção de fácil magnetização onde a entropia diminui quando o campo magnético é aplicado isotericamente.

Figura 79 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$



Legenda: Entropia magnética em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

4.2.2 Efeito magnetocalórico convencional

Nas Figuras 80(a) e 80(b) são apresentadas a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura respectivamente, para variação de campo magnético entre 1 e 7 T. Nessa figura podemos observar um comportamento convencional direto em todas as curvas obtidas, i.e., valores negativos de ΔS_{iso} e valores positivos de ΔT_{ad} para variações positivas de campo magnético. Na Figura 80(a) também apresentamos dados experimentais de ΔS_{iso} para $\Delta B = 7$ T, tomados do artigo de Patra et al. (47).

Note que para altas e baixas temperaturas os dados experimentais estão em bom acordo com nossos cálculos teóricos, no entanto, para temperaturas próximas de T_C os valores experimentais de ΔS_{iso} são menores que os obtidos teoricamente.

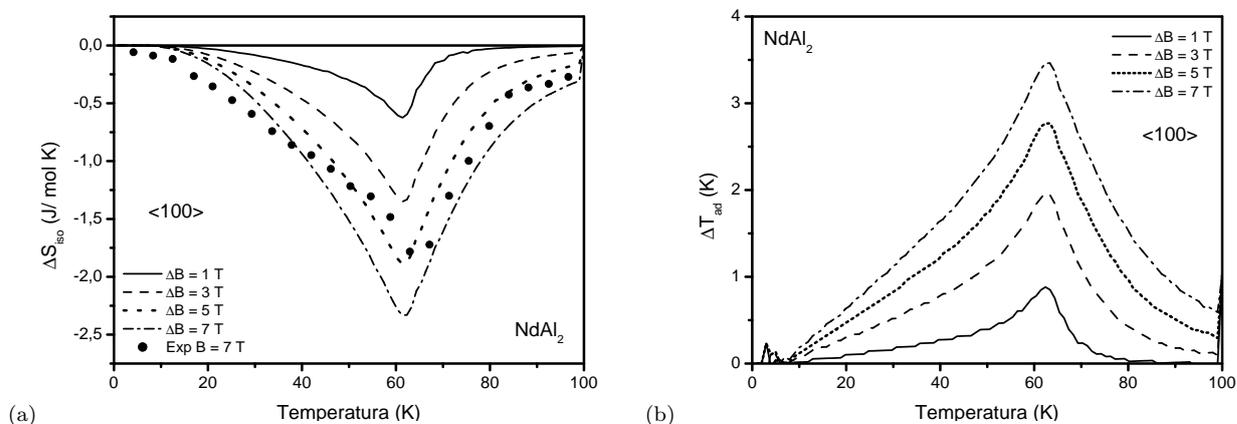
4.3 Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$

4.3.1 Magnetização, calor específico e entropia

Nesta seção vamos apresentar os resultados teóricos obtidos quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Na Figura 73 onde mostramos as curvas de $M_B \times B$, vimos que essa é uma direção de difícil magnetização. Na Figura 81 apresentamos a componente M_B e a magnetização total em função da temperatura, para as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$.

Na Figura 81(a) podemos ver que a reorientação de spin acontece para campo magnético

Figura 80 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$.

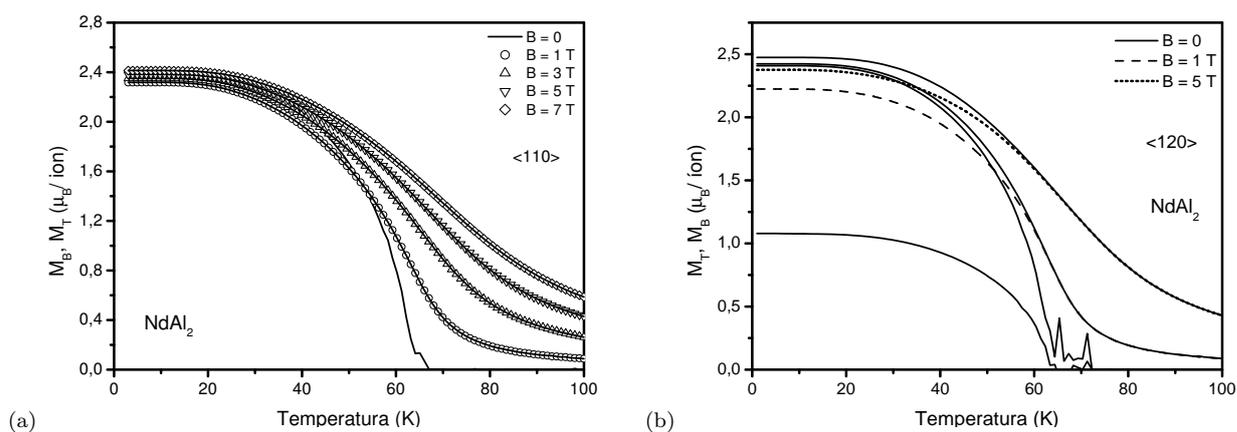


Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Os símbolos representam dados experimentais para $\Delta B = 7$ T tomados da referência (47).

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

muito próximo de zero. Na Figura 81(b) apresentamos o cálculo para campo magnético aplicado na direção próxima de $\langle 110 \rangle$ i.e., na direção $\langle 120 \rangle$. Nessa figura pode ser observado que, a temperatura onde acontece a reorientação de spin nessa direção, é muito próxima da temperatura de ordenamento magnético tanto para $B = 0$ quanto para 1 e 5 T.

Figura 81 - Magnetização no $NdAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$.



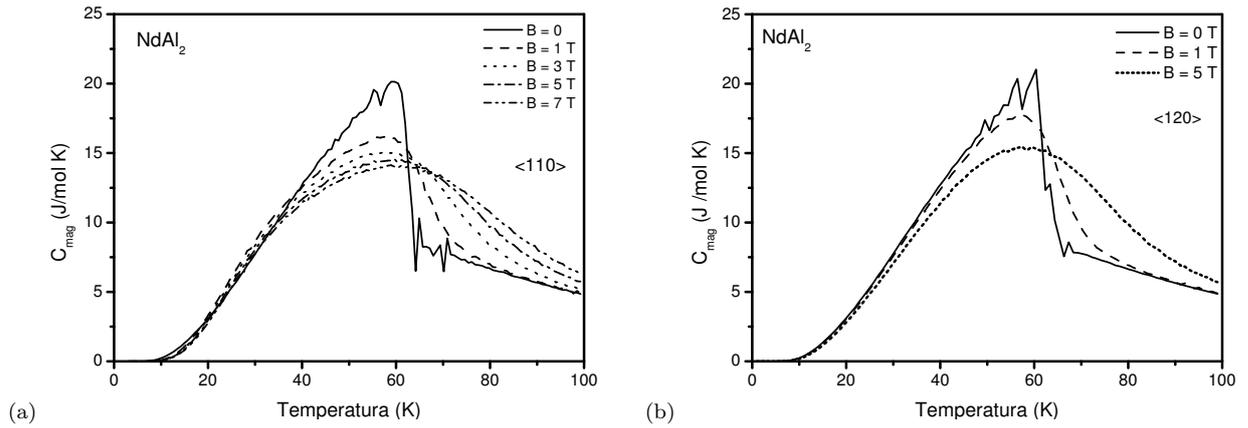
Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (símbolos e linhas tracejadas) para campo magnético aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$ e (b) $\langle 120 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 82 apresentamos a componente magnética do calor específico para as direções

$\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$. Na Figura 82(a) podemos observar que em baixas temperaturas existe um cruzamento entre as curvas para os diferentes valores de campo magnético aplicado, com a curva correspondente para $B = 0$. Na Figura 82(b), não é observado esse cruzamento. Na Figura 83 apresentamos as curvas de calor específico total para essas mesmas direções.

Figura 82 - $C_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$.



Legenda: Componente magnética do calor específico para campo magnético aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$ e (b) $\langle 120 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

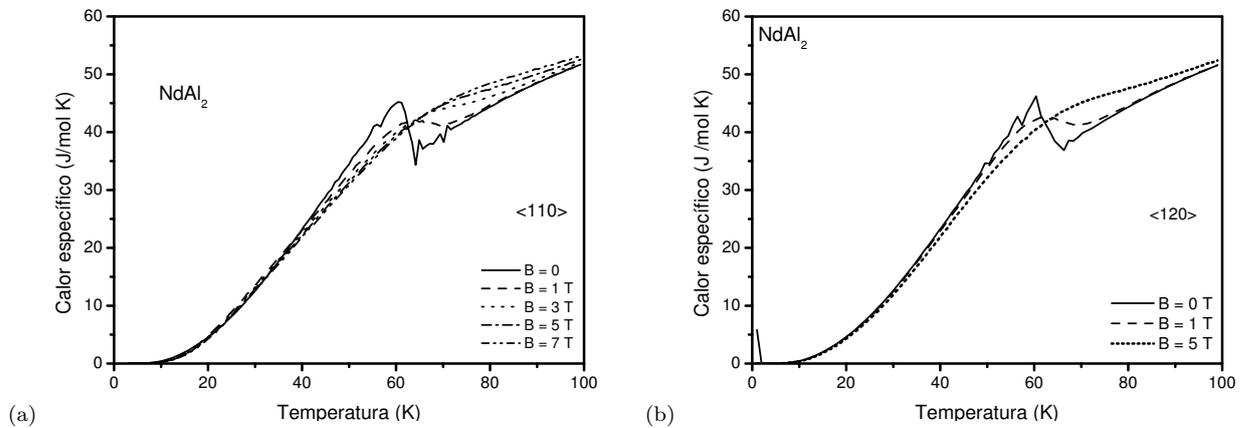
Note que, embora as direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$ sejam consideradas de difícil magnetização, não existe um pico extra nas curvas de calor específico, que indique o processo de reorientação de spin. Por outro lado, o cruzamento apresentado quando B é aplicado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ para um intervalo de temperatura de até 40 K, indica que existe um comportamento não convencional para essas temperaturas.

Na Figura 84 apresentamos a entropia magnética para campo magnético aplicado ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$. Na Figura 84(a) pode ser observado um cruzamento entre as curvas para $B = 0$ e para $B = 1$ T, quando o campo magnético é aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Para os outros valores de campo magnético, o comportamento é o usual. Para B aplicado na direção $\langle 120 \rangle$ (Fig.84(b)), o comportamento obtido foi o usual.

4.3.2 Efeito magnetocalórico convencional

Na Figura 85 apresentamos as grandezas magnetocalóricas convencionais ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para variação de campo magnético entre 1 e 7 T, aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Na Figura 85(a) podemos observar um comportamento misto para 1 e 3 T e um comportamento direto para 5 e 7 T. Note também uma assinatura de reorientação de spin para baixas temperaturas, em torno de 20 K. Nessa figura também são apresentados dados experimentais para $\Delta B = 7$ T

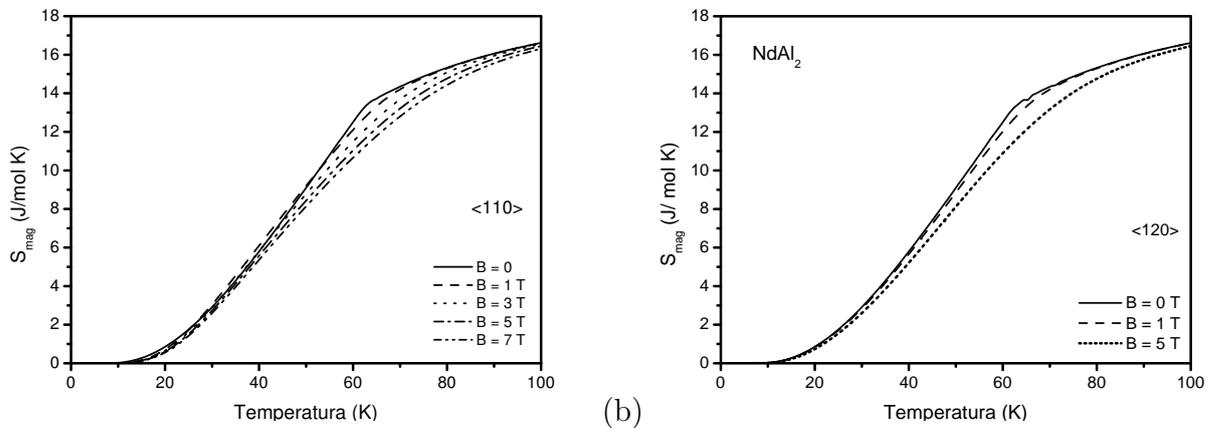
Figura 83 - Calor específico total $NdAl_2$, para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$.



Legenda: Calor específico total em função da temperatura, para campo magnético aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$ e (b) $\langle 120 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 84 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$, para B nas direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 120 \rangle$.



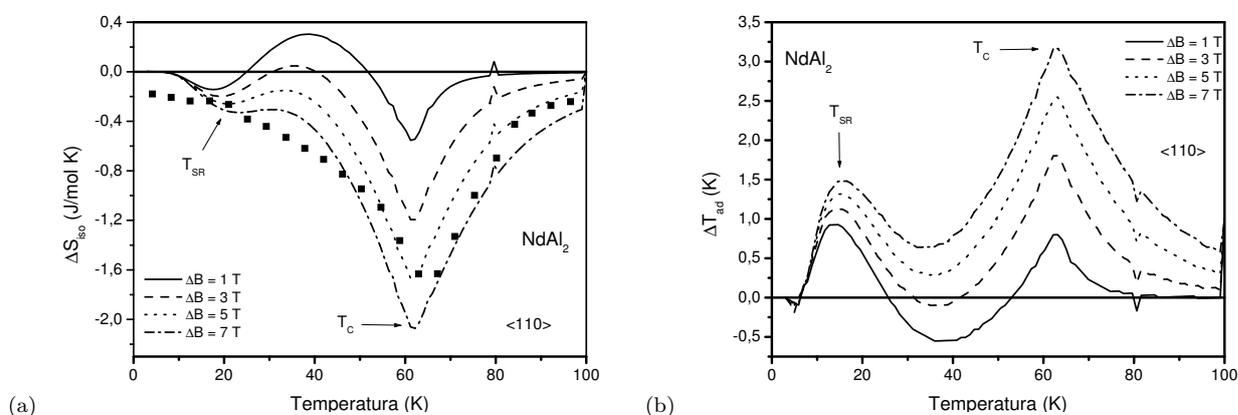
Legenda: Entropia magnética para campo magnético aplicado nas direções (a) $\langle 110 \rangle$ e (b) $\langle 120 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

tomados da referência (47). Observe um bom acordo entre teoria e experimento para baixas e altas temperaturas e um desvio em torno da temperatura de ordenamento magnético. Na Figura 85(b) onde apresentamos os resultados de ΔT_{ad} , também é observada a anomalia para 1 e 3 T e os picos correspondentes à reorientação de spin.

Na Figura 86 apresentamos as curvas de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para a direção $\langle 120 \rangle$. Diferentemente do observado no caso anterior, essas curvas não apresentam o comportamento misto.

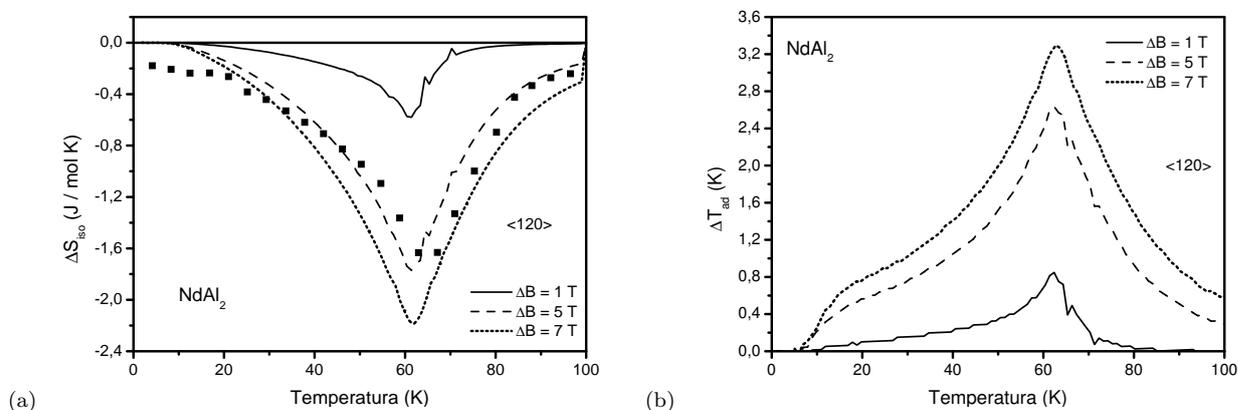
Figura 85 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$, para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Os símbolos na Figura (a) são dados experimentais para $\Delta B = 7$ T(47).

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

Figura 86 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$, para ΔB na direção $\langle 120 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 120 \rangle$. Os símbolos em (a) são dados experimentais para $\Delta B = 7$ T(47).

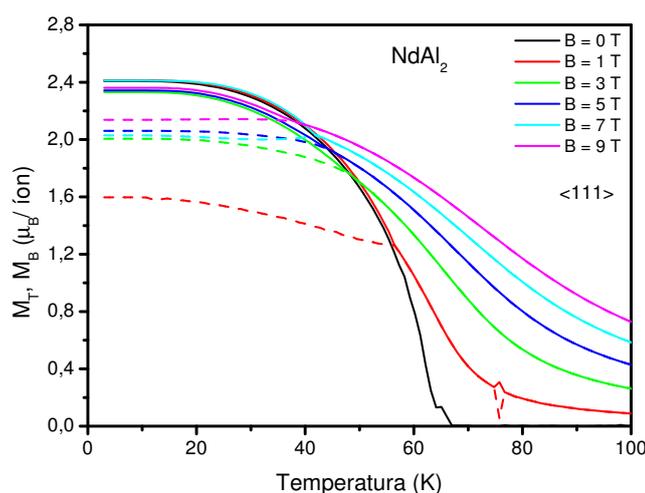
Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

4.4 Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$

4.4.1 Magnetização, calor específico e entropia

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Na Figura 87 mostramos a componente da magnetização ao longo do campo magnético e a magnetização total, em função da temperatura. Nesta direção, a componente M_B é menor que a magnetização total até uma dada temperatura. Nessa temperatura, chamada de temperatura de reorientação de spin (T_{SR}), $M_B = M_T$. Note também que, a temperatura de reorientação de spin para $B = 0$ é muito próxima da temperatura de ordenamento magnético. Também podemos observar que T_{SR} diminui quando o campo magnético aumenta. Uma quebra de sistemática é observada entre 5 e 7 T, onde a componente M_B é ligeiramente maior para 5 T (linha azul) em comparação com o resultado para 7 T.

Figura 87 - Magnetização no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



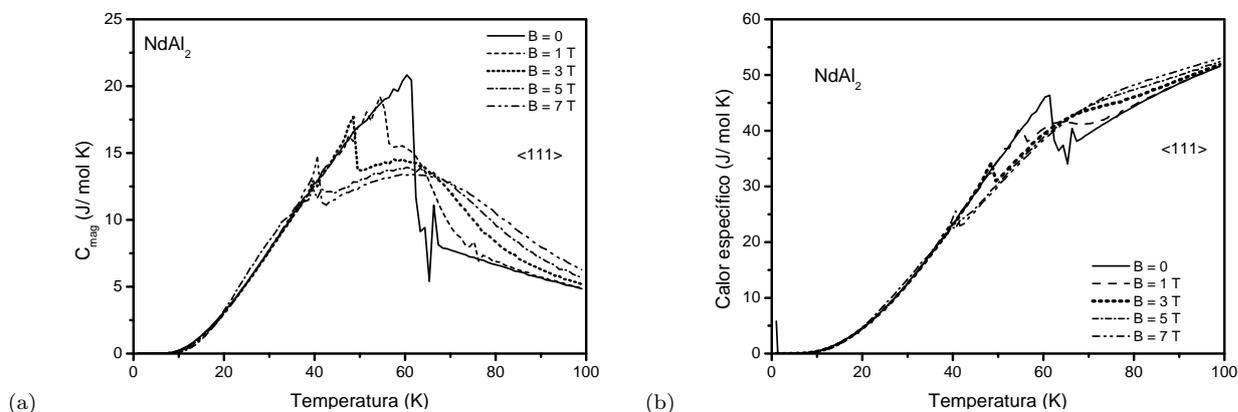
Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) para campo magnético aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 88 apresentamos o calor específico magnético e o calor específico total. Nessa figura podemos observar um pico que pode ser associado à reorientação de spin para $B \neq 0$. Esse pico é deslocado para temperaturas menores quando o campo magnético aumenta. Nessa figura também podemos observar o comportamento não usual no calor específico para 5 T (linha ponto-traço), já que em baixas temperaturas existe um cruzamento da curva para esse campo com a curva para $B = 0$.

Com a finalidade de observar melhor o comportamento da entropia magnética na região onde existe o cruzamento, apresentamos na Figura 89(a) as curvas dessa grandeza para $B = 0, 1, 3, 5$ e 7 T, no intervalo de temperatura de 0 até 100 K. Na Figura 89(b) mostramos essas

Figura 88 - Calor específico no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$

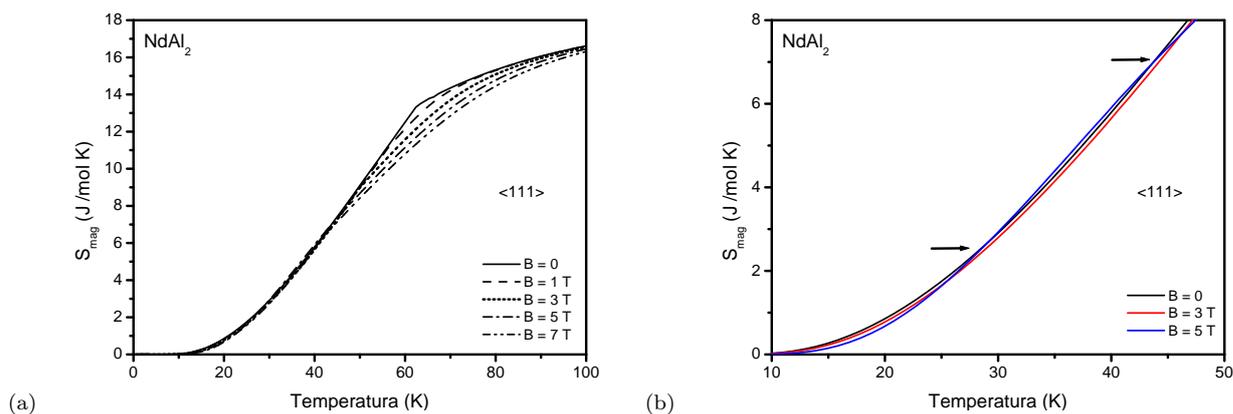


Legenda: Calor específico magnético (a) e calor específico total (b) para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

mesmas curvas em um intervalo entre 10 e 50 K. Note que para 3 T (linha vermelha) o comportamento apresentado é o usual, i.e., $S_{mag}(0) > S_{mag}(3T)$, enquanto que para 5 T (linha azul), existe um cruzamento entre as curvas em dois valores de temperatura diferentes.

Figura 89 - $S_{mag} \times T$ no $NdAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$



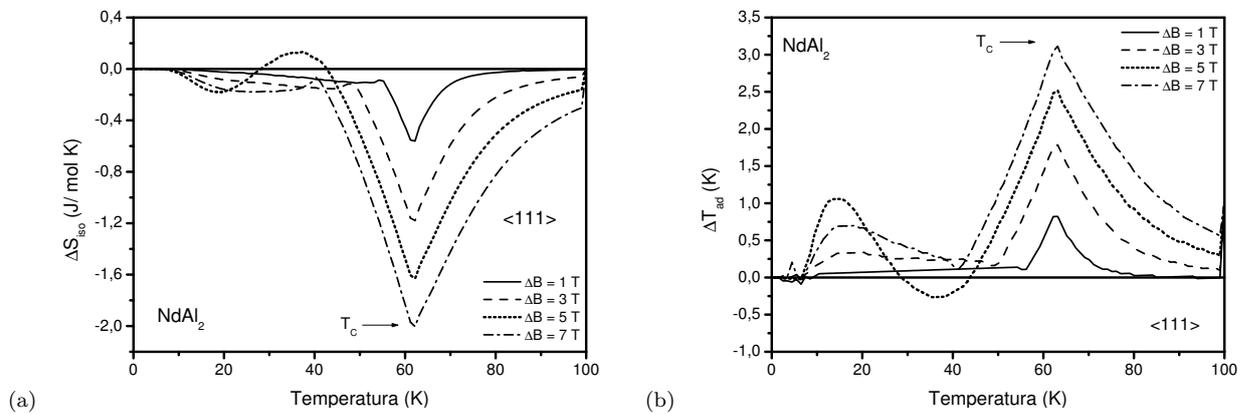
Legenda: Entropia magnética para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. As setas na Figura (b) indicam o intervalo de temperatura onde ocorre o cruzamento das curvas para $B = 0$ e para $B = 5$ T.

Fonte: A autora, 2018.

4.4.2 Efeito magnetocalórico convencional

Nesta subseção apresentamos os resultados do efeito magnetocalórico convencional. Nas Figura 90(a) e 90(b) mostramos as grandezas magnetocalóricas ΔS_{iso} e ΔT_{ad} respectivamente, para variação de campo magnético entre 1 e 7 T. Nessas figuras podemos observar dois comportamentos. Para baixas temperaturas e para campo de 1, 3 e 7 T observamos uma corcova que pode ser associada ao processo de reorientação de spin. Para 5 T podemos ver que a reorientação de spin está acompanhada por uma troca de sinal no mesmo intervalo de temperatura. O cruzamento das curvas observado nas figuras de entropia magnética e de calor específico para 5 T, tem como consequência o comportamento que estamos chamando de misto.

Figura 90 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $NdAl_2$ para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. A seta indica a temperatura de ordenamento magnético (T_C).

Fonte: A autora, 2018.

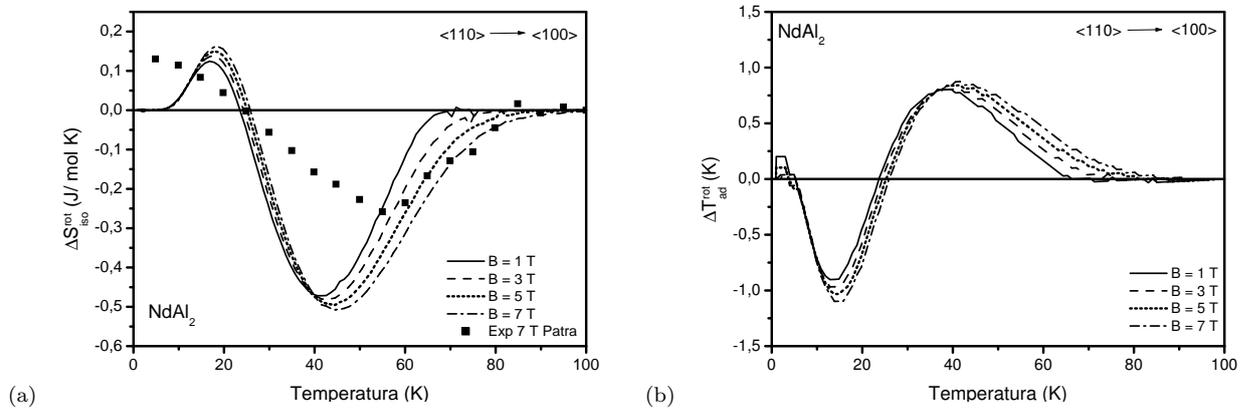
4.5 Efeito Magnetocalórico Girante no $NdAl_2$

Para estudar o efeito magnetocalórico girante no $NdAl_2$, calculamos as grandezas magnetocalóricas girantes ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} quando o campo magnético gira da seguinte forma: [1] da direção de difícil magnetização $\langle 110 \rangle$ para a direção de fácil magnetização $\langle 100 \rangle$, [2] da direção de difícil magnetização $\langle 111 \rangle$ para a direção de fácil magnetização $\langle 100 \rangle$ e [3] entre as duas direções de difícil magnetização, i.e., de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$.

4.5.1 Campo magnético girando de $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$

Nesta seção mostramos os resultados quando o campo magnético gira da direção $\langle 110 \rangle$ para a direção $\langle 100 \rangle$. Na Figura 91(a) apresentamos ΔS_{iso}^{rot} para alguns valores de campo magnético. Também são apresentados dados experimentais para 7 T tomados do artigo de Patra (47). Nas curvas teóricas podemos ver um comportamento inverso para baixas temperaturas com valores positivos dessa grandeza, que aumenta quando o campo magnético varia de 1 até 7 T. Conseqüentemente podemos ver uma troca de sinal (comportamento misto) para uma temperatura intermediária. A temperatura onde ocorre a troca de sinal é deslocada para valores ligeiramente maiores quando a variação de campo magnético aumenta.

Figura 91 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$. Os símbolos na Figura (a) são dados experimentais para $B = 7$ T (47).

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

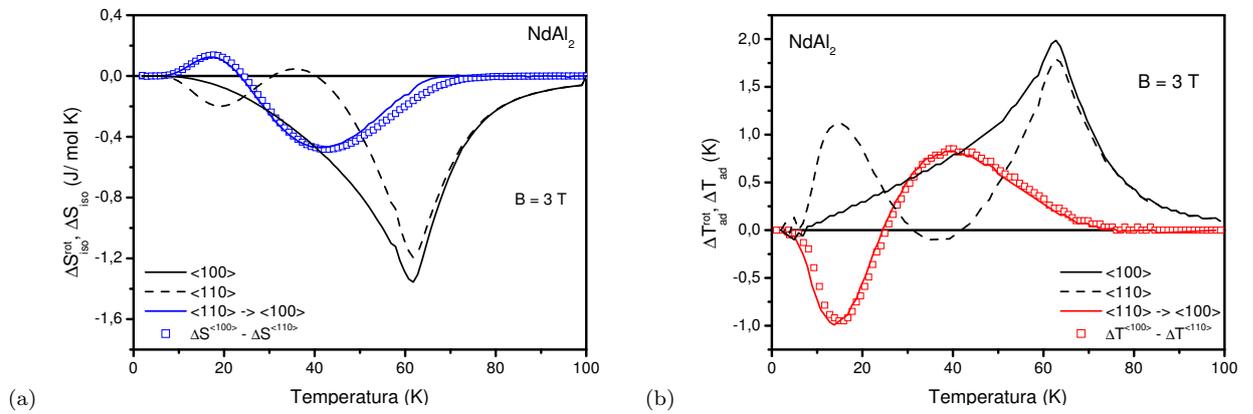
Note que os dados experimentais também apresentam valores positivos de ΔS_{iso}^{rot} para baixas temperaturas, embora não seja observado um pico bem definido para esse valor de campo magnético. Para altas temperaturas, há um bom acordo entre nossos resultados teóricos e os dados experimentais. Na Figura 91(b) são apresentados os resultados de ΔT_{ad}^{rot} . Nessa figura podemos ver que os valores onde a grandeza apresenta o comportamento inverso, são comparáveis em módulo com os valores onde se apresenta o comportamento direto.

4.5.1.1 Cálculo alternativo

Na seção anterior apresentamos as grandezas magnetocalóricas girantes calculadas utilizando a entropia total. Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos através da diferença das grandezas magnetocalóricas convencionais. Na Figura 92(a) apresentamos ΔS_{iso}^{rot} para $B = 3$

T, calculada utilizando a diferença das grandezas convencionais como foi definido na Eq.(23). Para fins de comparação, nessa figura também mostramos as curvas das grandezas convencionais ΔS_{iso} para as duas direções envolvidas na rotação. Na Figura 92(b) mostramos os resultados de ΔT_{ad}^{rot} , calculada usando a Eq.(29). Nessa figura também apresentamos ΔT_{ad} para cada direção. Note que em ambas as figuras as grandezas girantes são comparáveis com as grandezas convencionais em um intervalo de temperatura entre 10 e 40 K. Para temperaturas entre 40 e 61 K a grandeza girante é menor.

Figura 92 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção.

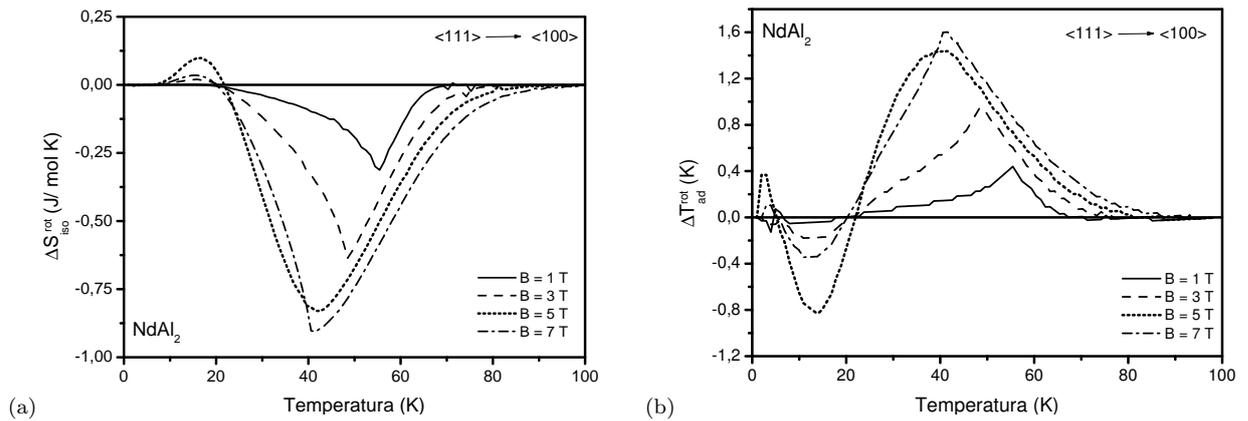
Fonte: A autora, 2018.

4.5.2 Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$

Nesta seção apresentamos os resultados do efeito magnetocalórico girante quando o campo magnético gira da direção $\langle 111 \rangle$ para a direção $\langle 100 \rangle$. Na Figura 93(a) e 93(b) apresentamos os resultados de ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} respectivamente. Nessas figuras, podemos observar um comportamento inverso para baixas temperaturas nas duas grandezas magnetocalóricas girantes. Na Figura 93(a) também podemos ver que para campo magnético de 5 T, os valores positivos de ΔS_{iso}^{rot} são maiores que os obtidos para os outros valores de B , quebrando novamente a sistemática dos resultados. Esse comportamento pode ser associado à quebra de sistemática observada na curva da grandeza convencional ΔS_{iso} para $\Delta B = 5$ T quando a variação de campo magnético foi aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Após a troca de sinal, podemos observar que a temperatura de pico é deslocada para valores menores conforme aumenta o campo magnético

aplicado. A diminuição da temperatura de pico acontece sistematicamente da mesma forma que diminui a temperatura onde ocorre a reorientação de spin, quando o campo é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Figura 93 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$.

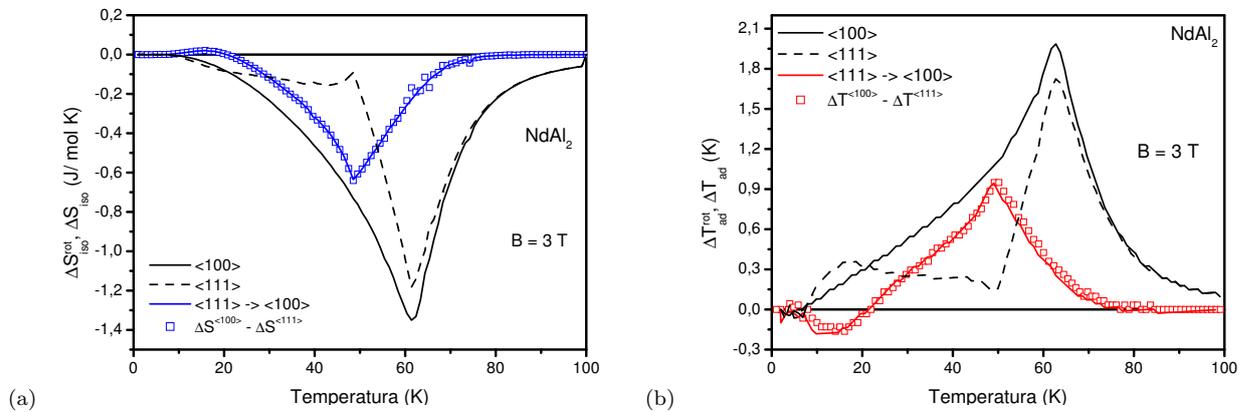
Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 93(b) podemos ver que ΔT_{ad}^{rot} para baixas temperaturas também apresenta o comportamento inverso. É importante ressaltar que a quebra de sistemática entre 5 e 7 T nas grandezas girantes nesta rotação, é uma consequência do comportamento anômalo observado nas curvas de $S \times T$, quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

4.5.2.1 Cálculo alternativo

Na Figura 94(a) apresentamos as curvas de ΔS_{iso}^{rot} para $B = 3$ T, calculadas usando a entropia total (linha sólida azul) e usando a diferença das grandezas convencionais como foi definido na Eq.(23) (símbolos). Note que os dois cálculos de ΔS_{iso}^{rot} realizados pelos diferentes métodos, produzem resultados equivalentes. Para fins de comparação, também apresentamos as curvas das grandezas convencionais para $\Delta B = 3$ T. Na Figura 94(b) mostramos os resultados de ΔT_{ad}^{rot} calculadas via entropia e os obtidos usando a Eq.(29). Note que as grandezas girantes calculadas pelos dois métodos são menores que as grandezas convencionais.

Figura 94 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção.

Fonte: A autora, 2018.

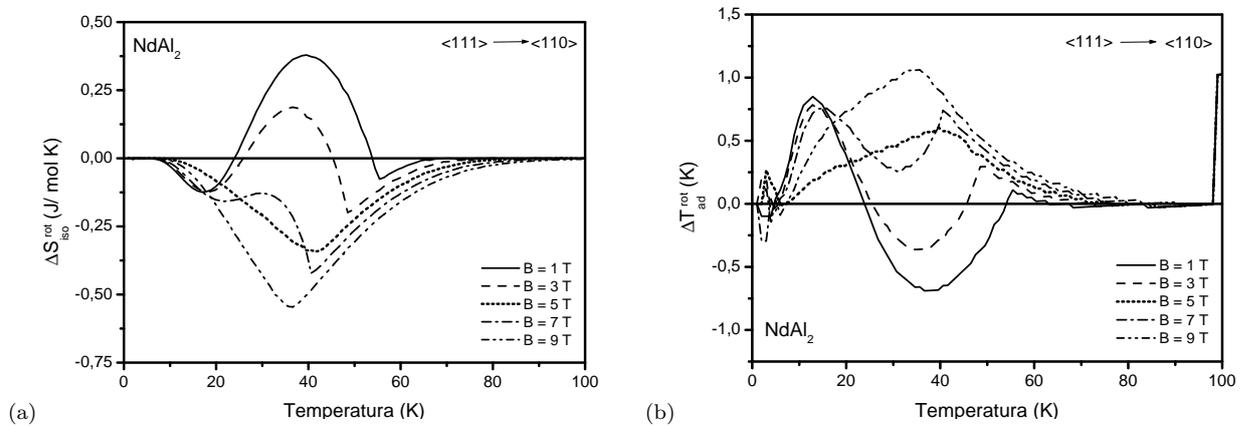
4.5.3 Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos das grandezas magnetocalóricas girantes quando o campo magnético gira entre as duas direções de difícil magnetização. Na Figura 95(a) mostramos a grandeza girante ΔS_{iso}^{rot} para alguns valores de campo magnético entre 1 e 9 T. Nessa figura podemos observar diferentes comportamentos. Por um lado, vemos uma troca de sinal para 1 e 3 T. Como foi mencionado, esse é um comportamento misto das grandezas magnetocalóricas girantes. Note também que os valores positivos de ΔS_{iso}^{rot} são maiores para um intervalo de temperatura entre 30 e 50 K. Para 5 T não é observada essa anomalia. Por outro lado, para 7 T aparece uma corcova na curva de ΔS_{iso}^{rot} (linha traço-ponto) para baixas temperaturas, enquanto que para 9 T o comportamento observado é o direto ($\Delta S_{iso}^{rot} < 0$). Na Figura 95(b) podemos observar que para $B = 1$ e 3 T, o módulo da grandeza magnetocalórica girante ΔT_{ad}^{rot} , é maior em um intervalo de temperatura entre 0 e 20 K. Para 5 T, essa grandeza tem valores comparáveis de pico em duas temperaturas diferentes. Para campo magnético entre 7 e 9 T, essa grandeza apresenta valores maiores para temperaturas próximas de 40 K.

4.5.3.1 Cálculo alternativo

Nas Figuras 96(a) e 96(b) apresentamos ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} calculadas usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente, quando o campo magnético gira entre as duas direções de difícil magne-

Figura 95 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$

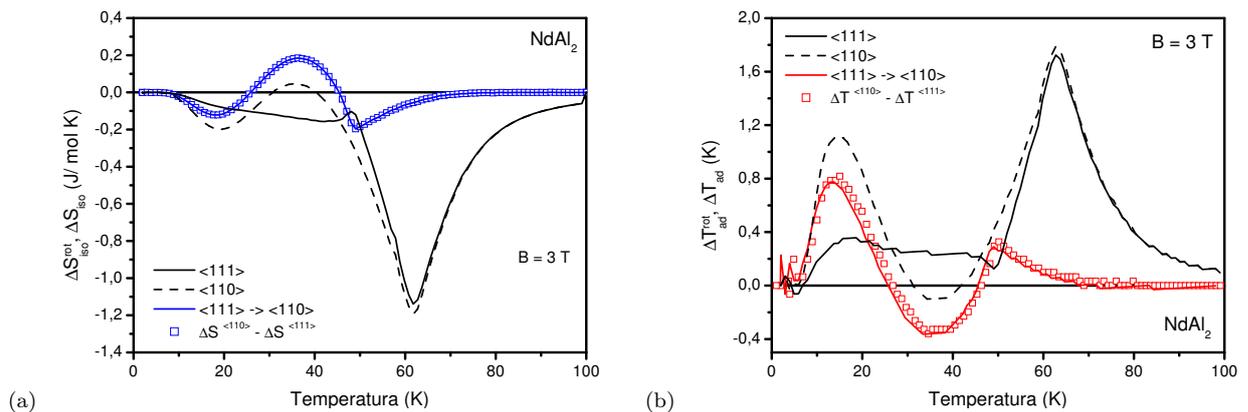


Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

tização. Também mostramos as curvas de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção. Note que as curvas calculadas através das relações mencionadas, são equivalentes às obtidas usando diretamente as curvas de entropia. Note também que os valores das grandezas girantes são menores que as grandezas convencionais.

Figura 96 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



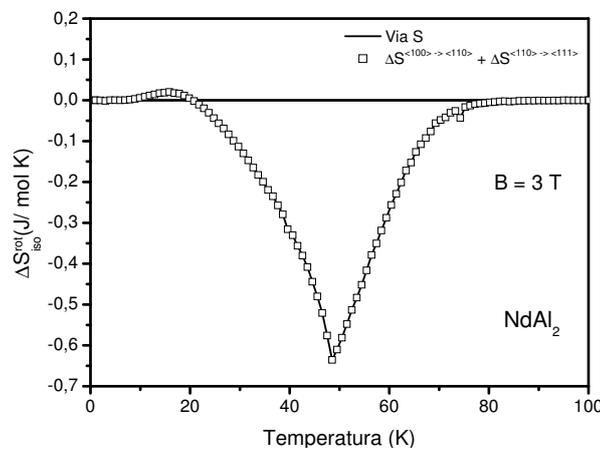
Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção.

Fonte: A autora, 2018.

4.5.3.2 Cálculo alternativo em termos das grandezas girantes

Finalmente, calculamos as grandezas magnetocalóricas girantes ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} para o giro entre as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, usando as Eqs. (33) e (40). Essas curvas são apresentadas com a finalidade de mostrar que as grandezas magnetocalóricas girantes para a rotação $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$ no $NdAl_2$, também podem ser calculadas através da soma das grandezas girantes encontradas para as rotações $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ e $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$. Para esse cálculo, fixamos um campo magnético de 3 T. Os resultados estão apresentados nas Figuras 97 e 98 respectivamente.

Figura 97 - Cálculo alternativo de ΔS_{iso}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$.



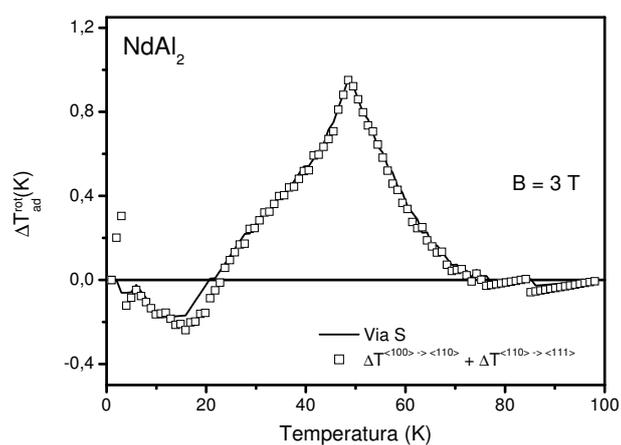
Legenda: Variação isotérmica da entropia no $NdAl_2$, para campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$. A linha representa o cálculo via a entropia e os símbolos representam ΔS_{iso}^{rot} calculada através da Eq.(33).

Fonte: A autora, 2018.

Note que, os resultados apresentados em ambas as figuras, mostram que o cálculo realizado mediante as expressões (33) e (40), produzem o mesmo resultado que o encontrado através das curvas de entropia como foi definido na seção 1.3.1.3.

Como conclusão, podemos ressaltar que o efeito magnetocalórico girante neste composto apresenta um comportamento misto nos três giros mencionados. Esse comportamento é caracterizado por uma troca de sinal para alguns valores de campo magnético aplicado. Neste composto, o efeito magnetocalórico girante é menor que o efeito magnetocalórico convencional nas diferentes direções cristalográficas.

Figura 98 - Cálculo alternativo de ΔT_{ad}^{rot} no $NdAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$.



Legenda: Variação adiabática da temperatura no $NdAl_2$, para campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$. A linha representa o cálculo via a entropia e os símbolos representam ΔT_{ad}^{rot} calculada através da Eq.(40).

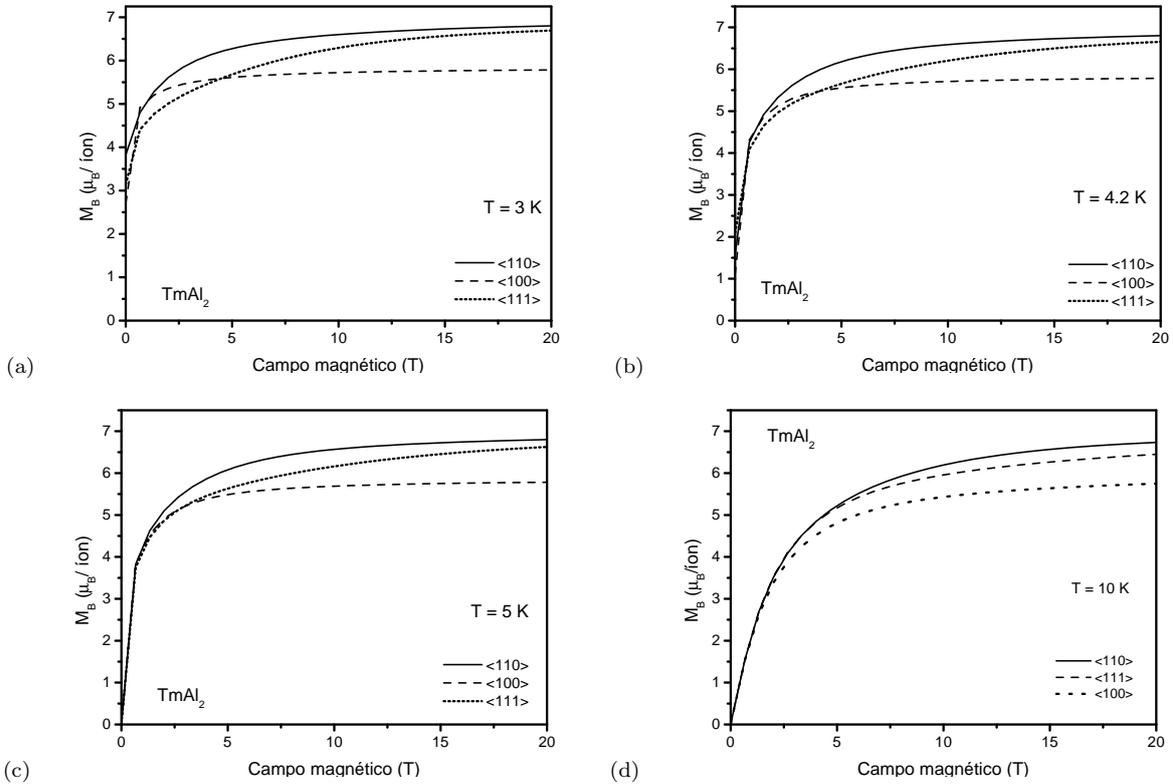
Fonte: A autora, 2018.

5 EFEITO MAGNETOCALÓRICO NO COMPOSTO $TmAl_2$

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados teóricos das grandezas magnéticas, termodinâmicas e magnetocalóricas do composto $TmAl_2$. Para efetuar nossos cálculos utilizamos os seguintes parâmetros: $J = 6$, $g = 7/6$ (extraídos da regra de Hund), $\mathcal{J}_0 = 0.040$ meV, $x = 0.48$, $W = 0.034$ meV, $F_4 = 60$ e $F_6 = 7560$ (62).

Figura 99 - $M_B \times B$ no $TmAl_2$ para algumas temperaturas.



Legenda: Componente M_B da magnetização em função do campo magnético aplicado nas três direções cristalográficas, para temperaturas de (a) 3 K, (b) 4.2 K, (c) 5 K e (d) 10 K.

Fonte: A autora, 2018.

Para encontrar a direção de fácil magnetização neste composto, calculamos a componente M_B da magnetização em função do campo magnético para as direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Na Figura 99 apresentamos essa componente para diferentes valores de temperatura. Dessas curvas podemos observar que a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 110 \rangle$. Também podemos ver que a medida que aumenta a temperatura, a direção $\langle 100 \rangle$ torna-se a direção de mais difícil de magnetização. Nas seções seguintes apresentamos os resultados da magnetização, calor específico, entropia magnética e o efeito magnetocalórico para campo

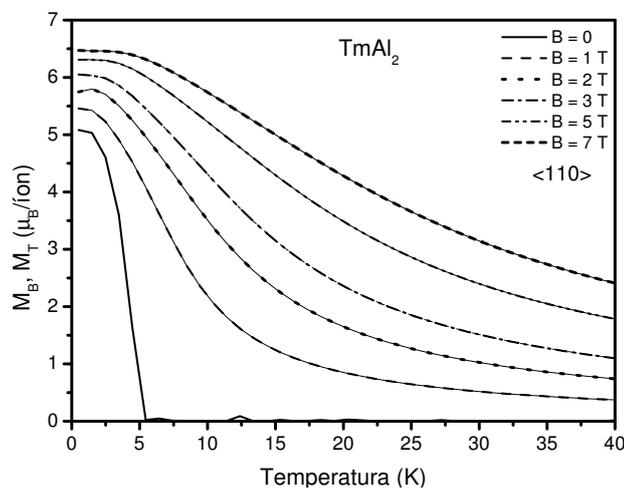
magnético aplicado ao longo dessas direções cristalográficas.

5.2 Campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$

5.2.1 Magnetização, calor específico e entropia

Nesta seção vamos apresentar os resultados numéricos obtidos para o $TmAl_2$ quando o campo magnético é aplicado na direção de fácil magnetização, i.e., ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

Figura 100 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Magnetização total (linhas sólidas) e componente M_B (linhas tracejadas) para campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$.

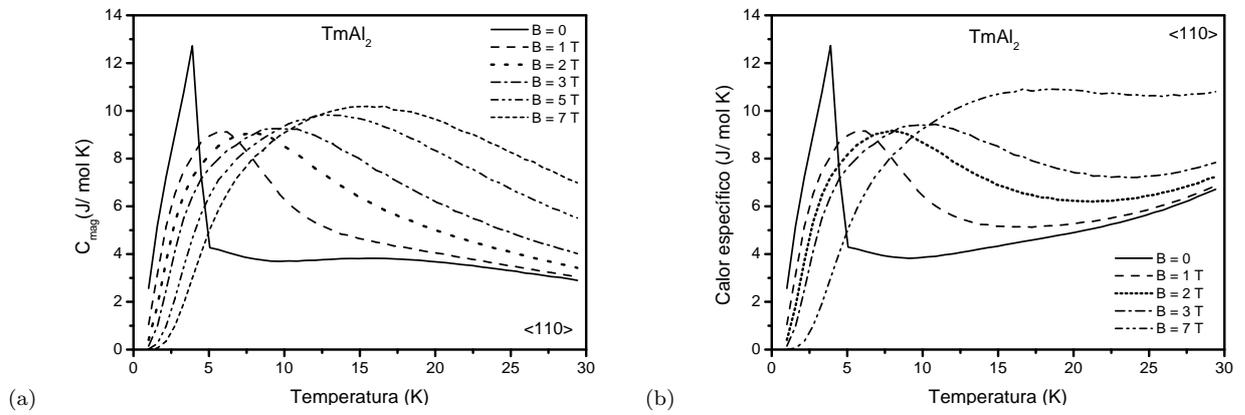
Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 100 apresentamos as curvas da magnetização em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Nessa figura podemos observar o comportamento característico da direção de fácil magnetização onde M_B coincide com M_T em todo o intervalo de temperatura.

Na Figura 101 apresentamos a componente magnética do calor específico e o calor específico total para alguns valores de campo magnético. Nessa figura podemos observar o pico característico para $B = 0$ e um alargamento das curvas para os outros valores de campo magnético.

Na Figura 102 mostramos a entropia magnética e a entropia total para alguns valores de campo magnético aplicado ao longo da direção de fácil magnetização. Nessa figura podemos observar que para uma determinada temperatura, essas grandezas apresentam o comportamento usual, onde seu valor diminui conforme aumenta o campo magnético aplicado.

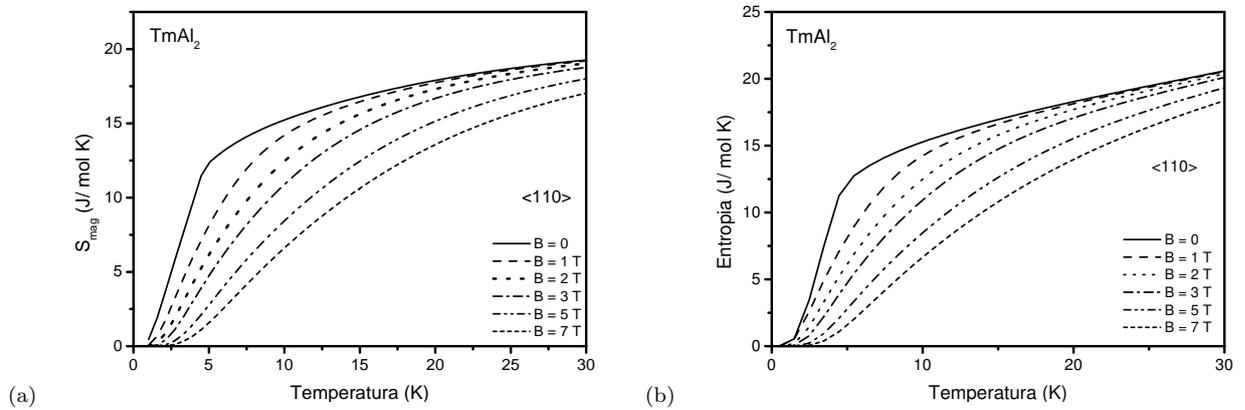
Figura 101 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Componente magnética do calor específico (a) e calor específico total (b) para campo magnético aplicado ao longo da direção de fácil magnetização.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 102 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Entropia magnética (a) e entropia total (b) para campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização.

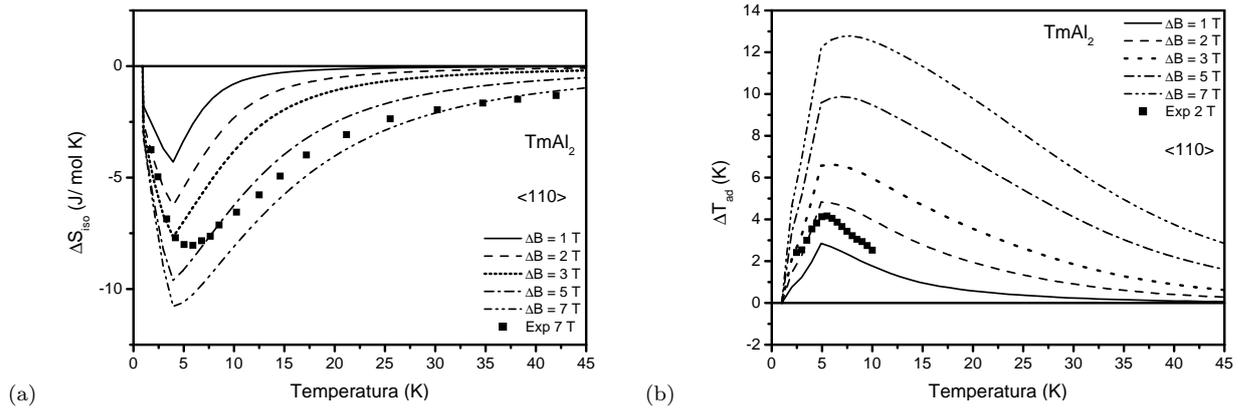
Fonte: A autora, 2018.

5.2.2 Efeito magnetocalórico convencional

Na Figura 103 apresentamos as curvas de ΔS_{iso} e de ΔT_{ad} para variação de campo magnético aplicado na direção de fácil magnetização, $\langle 110 \rangle$. Nessas curvas podemos observar o comportamento convencional direto em que $\Delta S_{iso} < 0$ e $\Delta T_{ad} > 0$ para $\Delta B > 0$, em todo o intervalo de temperatura. Na Figura 103(a) também apresentamos dados experimentais para $\Delta B = 7$ T extraídos da referência (47). Podemos observar para essa variação de campo magnético, que

ossos cálculos para ΔS_{iso} estão em bom acordo para baixas e altas temperaturas. No entanto, para temperaturas próximas à temperatura crítica o acordo entre os dados experimentais e os nossos cálculos não é tão bom. Da Figura 103(b) podemos observar um bom acordo entre os resultados teóricos para ΔT_{ad} e os dados experimentais para $\Delta B = 2$ T.

Figura 103 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$, para ΔB na direção $\langle 110 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Os símbolos na Figura (a) são dados experimentais para $\Delta B = 7$ T e na Figura b para $\Delta B = 2$ T (47).

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

5.3 Campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$

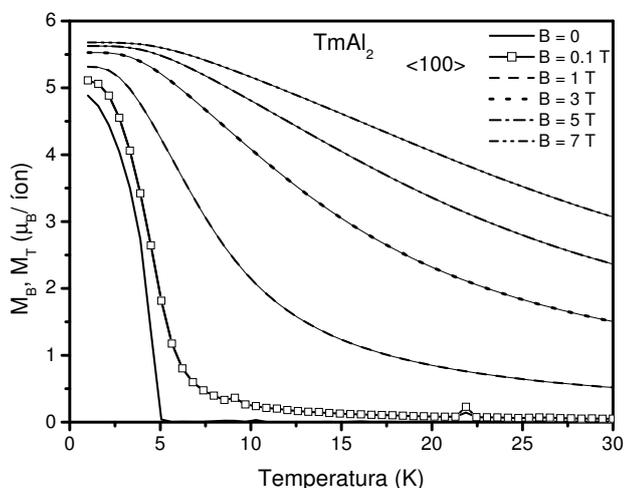
5.3.1 Magnetização, calor específico e entropia

Mudando agora a direção de aplicação do campo magnético para a direção de difícil magnetização $\langle 100 \rangle$, fizemos as curvas da magnetização em função da temperatura. Essas curvas são apresentadas na Figura 104. Note que as curvas de M_T e M_B coincidem para todo o intervalo de temperatura e para todos os valores de campo magnético aplicado. Esse fato indica que para os campos magnéticos mostrados na figura, a temperatura de reorientação de spin é próxima de zero.

As curvas do calor específico magnético e do calor específico total estão apresentadas nas Figuras 105(a) e (b) respectivamente. Nessa figura podemos observar o pico correspondente ao ordenamento magnético para campo nulo, em torno de 5 K. Esse pico sofre um alargamento quando o campo magnético aumenta de 1 até 7 T.

Nas Figuras 106(a) e 106(b) apresentamos as curvas da entropia magnética e da entropia total respectivamente, em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Nessas figuras observamos que tanto a entropia magnética quanto a entropia

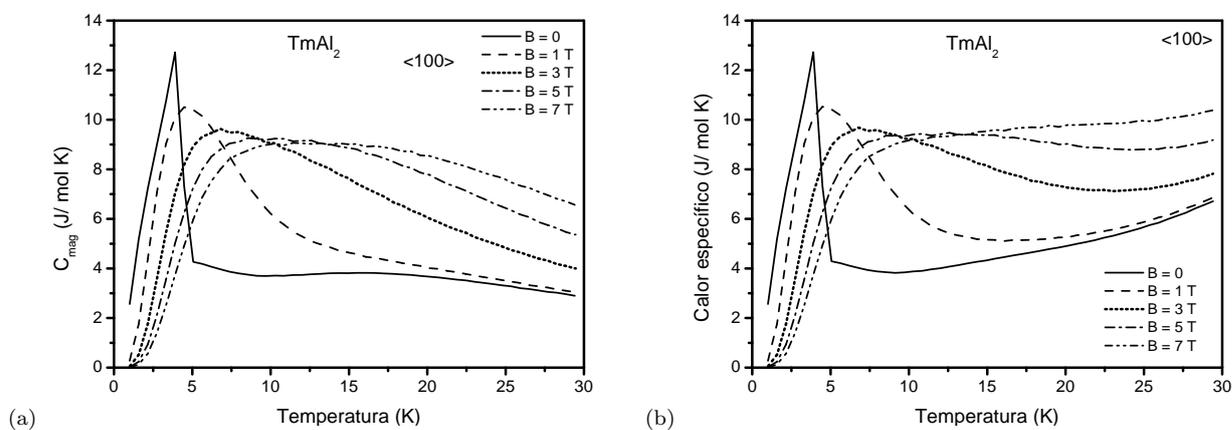
Figura 104 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Componente da magnetização ao longo do campo magnético e magnetização total, em função da temperatura, para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 105 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.

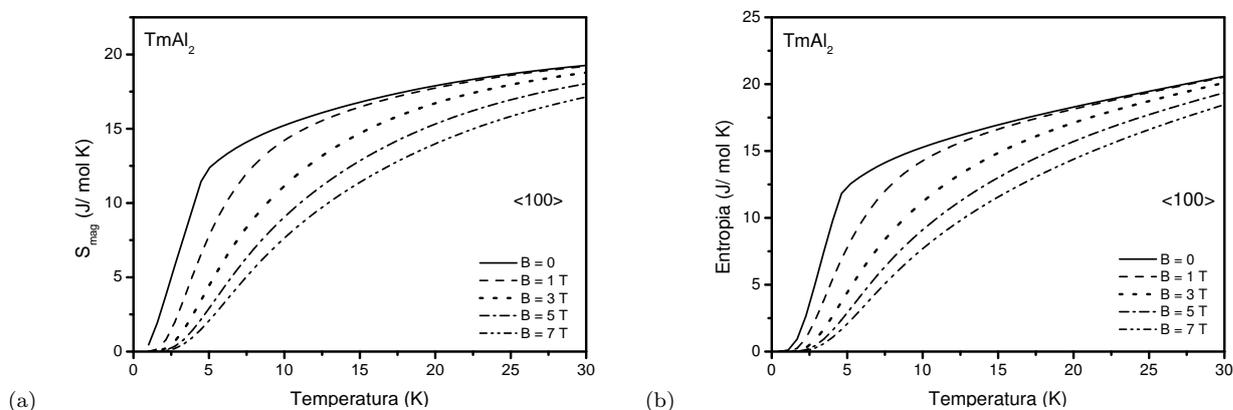


Legenda: Calor específico magnético (a) e calor específico total (b) em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

total também apresentam o comportamento usual, no qual elas diminuem quando o campo magnético é aplicado isotermicamente.

Figura 106 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Entropia magnética (a) e entropia total (b) para campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

5.3.2 Efeito magnetocalórico convencional

Nas Figuras 107(a) e 107(b) apresentamos a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura, respectivamente, para variação de campo magnético entre 1 e 7 T. Na Figura 107(a) também apresentamos dados experimentais para uma variação de campo magnético de 7 T (47). Note o bom acordo entre os resultados teóricos e os dados experimentais para altas e baixas temperaturas. No entanto, como já foi mencionado no caso anterior, existe uma discrepância em torno da temperatura de ordenamento magnético.

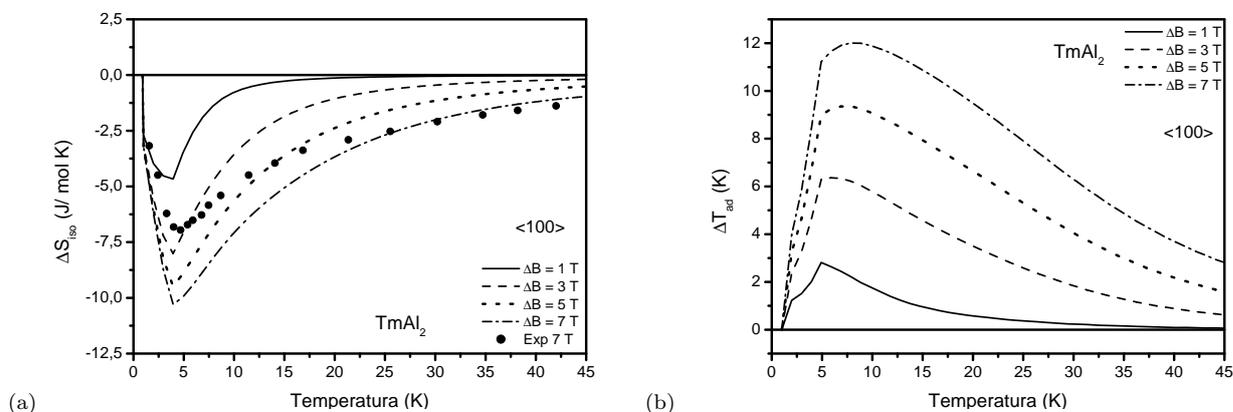
5.4 Campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$

5.4.1 Magnetização, calor específico e entropia

Na Figura 108 apresentamos a magnetização total e a componente M_B em função da temperatura, quando o campo magnético é aplicado ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Nessa figura podemos observar o processo de reorientação de spin para valores de B entre 1 e 7 T. Note que, para $B \neq 0$, a temperatura de reorientação de spin (T_{SR}) diminui conforme aumenta o campo magnético. Esse comportamento na magnetização também foi observado no $HoAl_2$ para campo magnético aplicado ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ e no $NdAl_2$ na direção $\langle 111 \rangle$.

Na Figura 109 apresentamos a componente magnética do calor específico e o calor específico total, para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Nessa figura podemos ver o processo de reorientação de spin caracterizado por um pico extra para temperaturas menores que a temperatura de ordenamento magnético. Esse pico é deslocado para temperaturas meno-

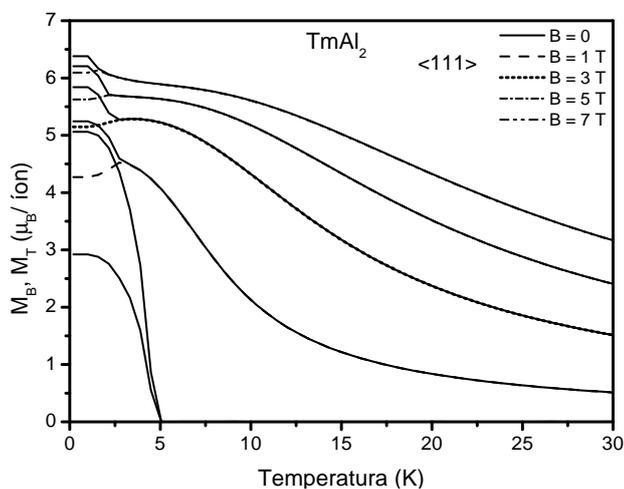
Figura 107 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$ para ΔB na direção $\langle 100 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo magnético aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Os símbolos na Figura (a) representam dados experimentais para $\Delta B = 7$ T(47).

Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

Figura 108 - Magnetização no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$.



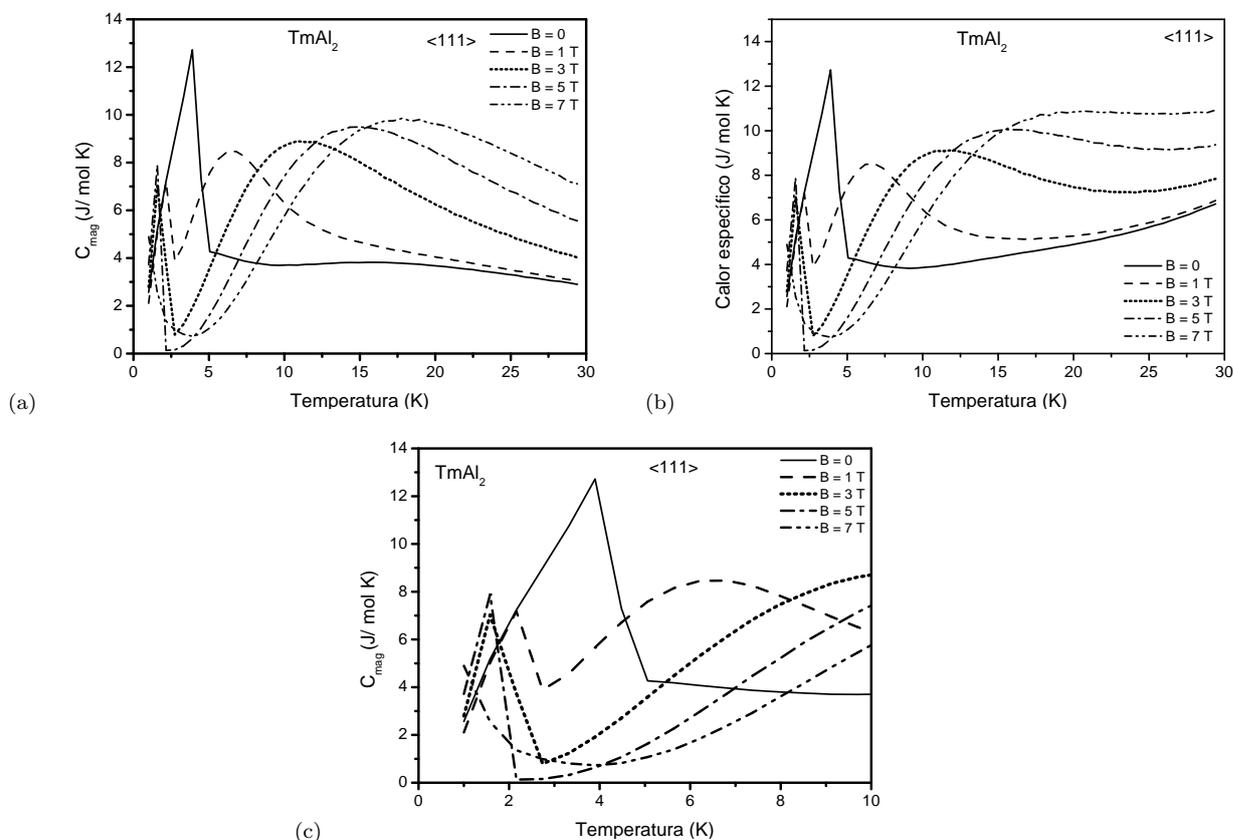
Legenda: Magnetização total e componente M_B em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

res conforme aumenta o campo magnético aplicado. Na Figura 109(c) apresentamos C_{mag} em um intervalo de temperatura entre 0 e 10 K para observar melhor o comportamento dos picos correspondentes à reorientação de spin.

Na Figura 110 apresentamos a componente magnética da entropia para campo magnético

Figura 109 - Calor específico no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Calor específico magnético (a) e calor específico total (b) em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Na Figura (c) mostramos com maior detalhe, os picos correspondentes à reorientação de spin.

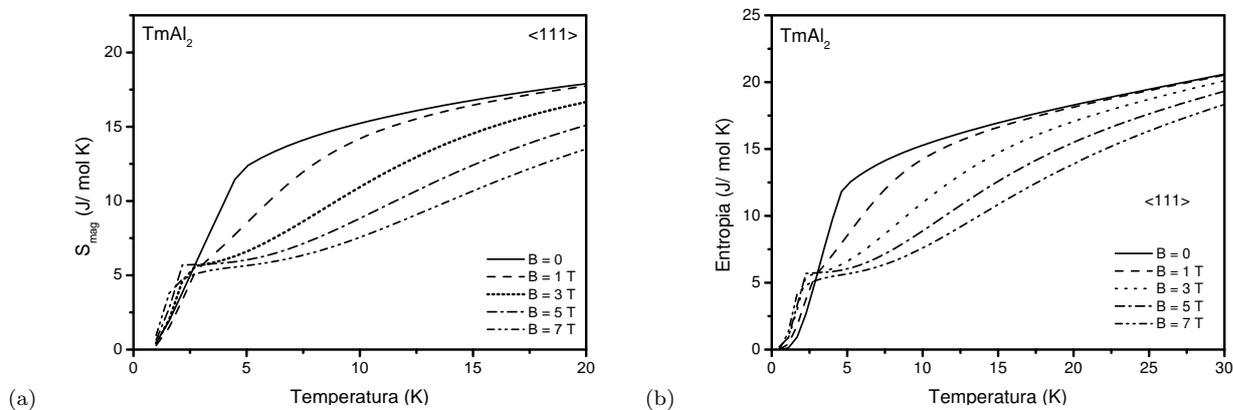
Fonte: A autora, 2018.

aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Nessa figura podemos observar que, para campo magnético de 1 T (linha tracejada), o comportamento da entropia magnética é o usual pois a curva apresenta valores menores que os correspondentes para campo magnético nulo em todo o intervalo de temperatura. No entanto, para os outros valores de campo magnético, é observado um comportamento misto em baixas temperaturas, em que a entropia magnética em presença de campo magnético, é maior que a entropia para $B = 0$. Esse comportamento terá reflexo nas grandezas magnetocalóricas como já foi observado no $HoAl_2$ e no $NdAl_2$. Esses resultados serão apresentados na próxima seção.

5.4.2 Efeito magnetocalórico convencional

Nas Figuras 111(a) e 111(a) apresentamos a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura, respectivamente, para variação de campo magnético entre 1 e 7 T.

Figura 110 - Entropia no $TmAl_2$ para B na direção $\langle 111 \rangle$.

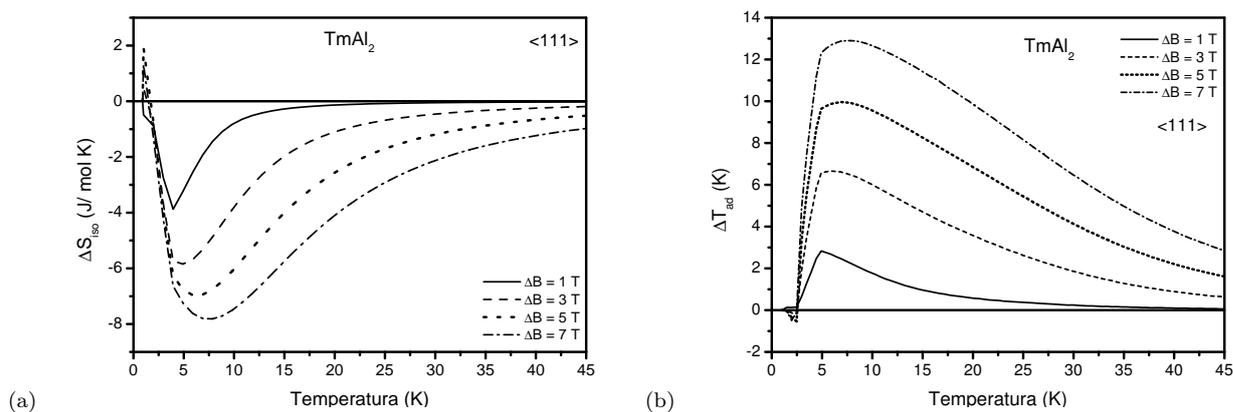


Legenda: Entropia magnética (a) e entropia total (b) em função da temperatura para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 111(a) podemos observar o processo de reorientação de spin para baixas temperaturas acompanhado do comportamento misto que foi encontrado anteriormente nas curvas de calor específico e entropia. Na Figura 111(b) podemos ver que as curvas de ΔT_{ad} apresentam o comportamento inverso para baixas temperaturas e que a partir de 3 K, o comportamento dessa grandeza é o convencional direto.

Figura 111 - ΔS_{iso} e ΔT_{ad} no $TmAl_2$, para ΔB na direção $\langle 111 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para variação de campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

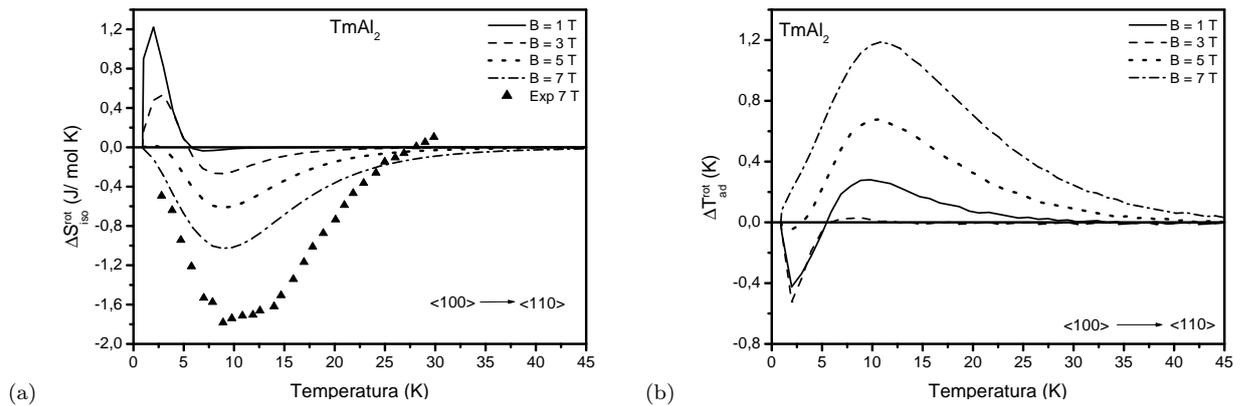
5.5 Efeito Magnetocalórico Girante no $TmAl_2$

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos das grandezas magnetocalóricas girantes ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} girando o campo magnético das direções de difícil magnetização para a direção de fácil magnetização, i.e., de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ e de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$. Também calculamos o efeito magnetocalórico girante entre as direções de difícil magnetização, de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.

5.5.1 Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$

Nesta subseção mostramos os resultados das grandezas magnetocalóricas girantes quando o campo magnético gira da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 110 \rangle$. Essas grandezas foram calculadas usando diretamente o diagrama de $S \times T$. Nas Figuras 112(a) e 112(b) apresentamos as curvas de ΔS_{iso}^{rot} e de ΔT_{ad}^{rot} respectivamente.

Figura 112 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. Os símbolos em (a) representam dados experimentais para $B = 7$ T (47).

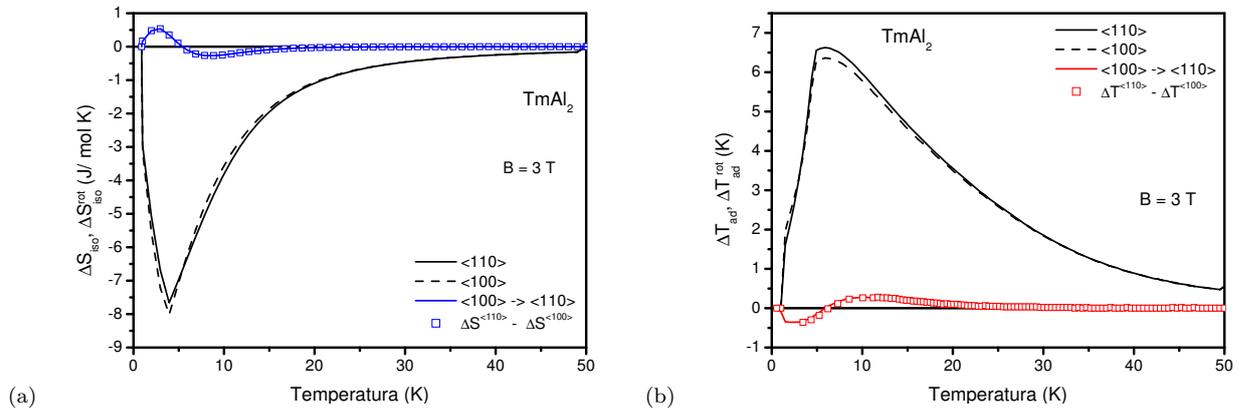
Fonte: A autora, 2018; PATRA, 2012, p. 55.

Na Figura 112(a) podemos observar que, para campo magnético de 1, 3 e 5 T, ΔS_{iso}^{rot} apresenta um comportamento misto onde ocorre uma troca de sinal em torno de 5 K. Para campo magnético de 7 T essa anomalia não é mais observada. Nessa figura também são apresentados dados experimentais para 7 T tomados da referência (47). Na Figura 112(b) onde são apresentadas as curvas de ΔT_{ad}^{rot} também é observada a troca de sinal para os mesmos valores de campo magnético.

5.5.1.1 Cálculo alternativo

Na subseção anterior, as grandezas magnetocalóricas girantes foram calculadas usando diretamente as curvas de entropia. Nesta subseção apresentamos os resultados de ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} calculados através da diferença das grandezas magnetocalóricas convencionais ΔS_{iso} e ΔT_{ad} respectivamente, como foi definido na Seção 1.3.1. Na Figura 113(a) apresentamos as curvas da variação isotérmica da entropia no efeito girante, via a diferença das grandezas convencionais para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (símbolos), para um campo magnético de 3 T. Para fins de comparação, também são apresentadas a curva de ΔS_{iso}^{rot} calculada diretamente do diagrama $S \times T$ (linha azul) e as curvas de ΔS_{iso} para cada direção (linhas sólida preta e tracejada). Note que os dois diferentes métodos de cálculos produzem resultados iguais.

Figura 113 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 110 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos, usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam as grandezas convencionais para cada direção.

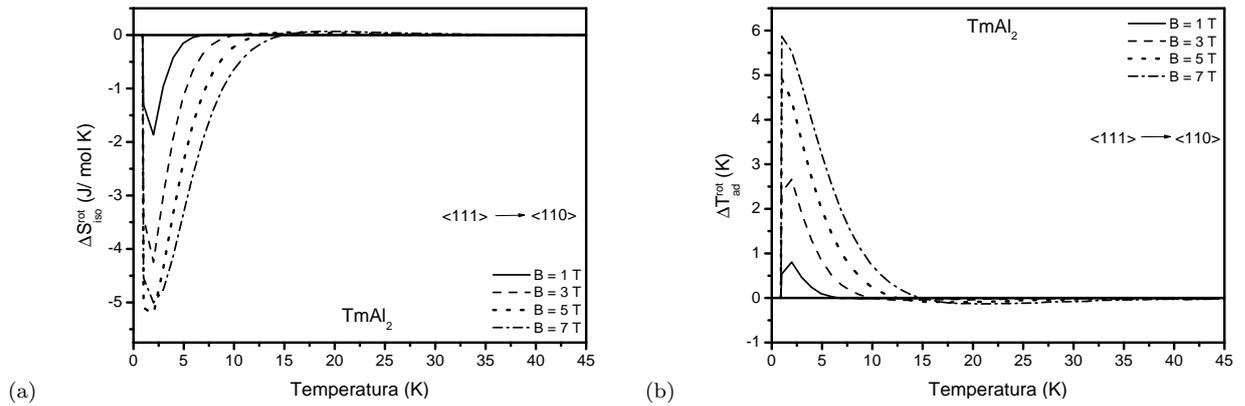
Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 113(b) apresentamos os resultados da variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante, calculada via a diferença das grandezas convencionais. Nessa figura podemos observar que o cálculo realizado através da diferença de ΔT_{ad} para as duas direções mencionadas (símbolos), também produz um resultado equivalente ao obtido usando as curvas de entropia (linha vermelha).

5.5.2 Campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$

Nesta subseção apresentamos os resultados obtidos de ΔS_{iso}^{rot} e de ΔT_{ad}^{rot} para campo magnético girando de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$. As curvas de ΔS_{iso}^{rot} são mostradas na Figura 114(a). Nessa figura podemos observar que para baixas temperaturas, essa grandeza apresenta valores negativos. Para uma intervalo de temperatura a partir de 5 K, o comportamento passa a ser inverso com $\Delta S_{iso}^{rot} > 0$. Note que a temperatura onde ocorre a troca de sinal, aumenta conforme aumenta o campo magnético. Na Figura 114(b) mostramos as curvas correspondentes de ΔT_{ad}^{rot} . Nessa figura observamos valores positivos para baixas temperaturas e valores negativos, para temperaturas a partir de 5 K. Note também que os valores onde aparece o comportamento direto das grandezas girantes, são maiores.

Figura 114 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$



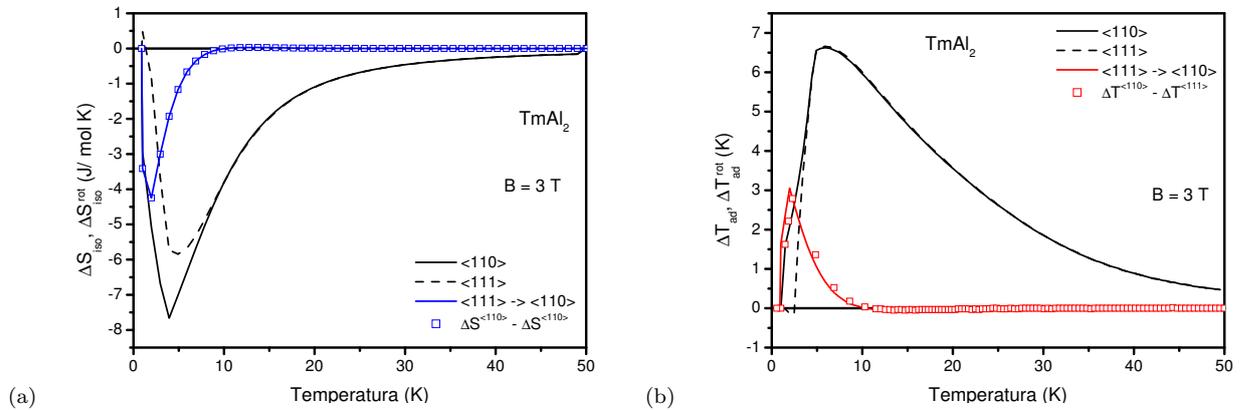
Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) girando o campo magnético da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

5.5.2.1 Cálculo alternativo

Nesta subseção apresentamos as curvas de ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} calculadas usando a diferença das grandezas convencionais. Na Figura 115(a) mostramos as curvas de ΔS_{iso}^{rot} calculada utilizando a diferença das grandezas convencionais para as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (símbolos), assim como a calculada através da entropia (linha azul). Note que os dois cálculos produzem resultados equivalentes. Nessa figura também apresentamos as curvas de ΔS_{iso} para as duas direções mencionadas, e para um campo magnético de 3 T. Na Figura 115(b) apresentamos as curvas de ΔT_{ad}^{rot} obtidas mediante a diferença das grandezas convencionais, como foi definido na seção 1.3.1.2, Eq.(29). Nessa figura também mostramos as curvas da grandeza convencional ΔT_{ad} para as duas direções envolvidas na rotação (linhas preta sólida e tracejada).

Figura 115 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção.

Fonte: A autora, 2018.

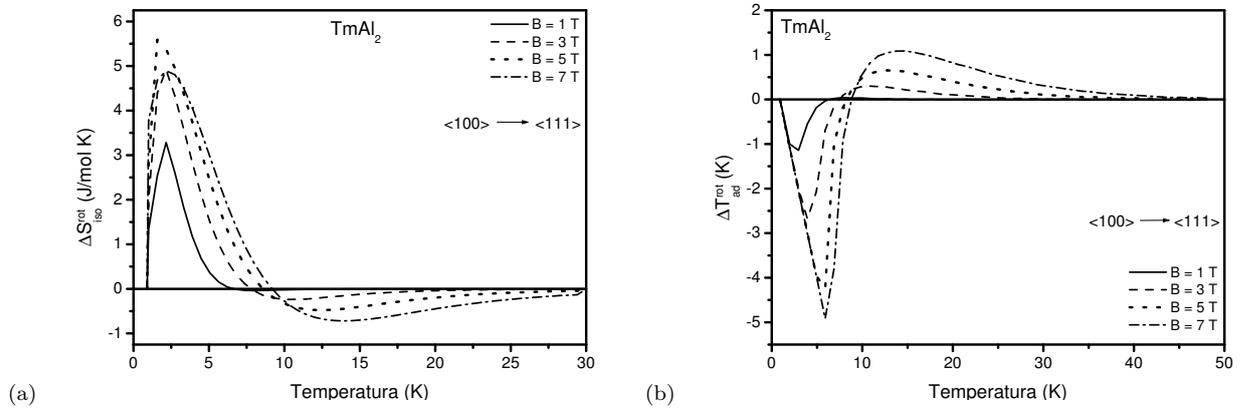
Note que as grandezas magnetocalóricas girantes são menores que as grandezas magnetocalóricas convencionais.

5.5.3 Campo magnético girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$

Para estudar o efeito magnetocalórico girante no $TmAl_2$ envolvendo as duas direções de difícil magnetização, calculamos ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. Os resultados são mostrados nas Figuras 116(a) e 116(b) respectivamente.

Na Figura 116(a) podemos observar que a grandeza girante ΔS_{iso}^{rot} apresenta um comportamento inverso para baixas temperaturas, i.e., valores positivos dessa grandeza. Também é possível ver uma anomalia (ou mudança de sinal) a partir de 6 T. Note também que a temperatura onde ocorre a anomalia, aumenta conforme aumenta o campo magnético. Nas curvas de ΔT_{ad}^{rot} mostradas na Figura 116(b) podemos ver valores negativos dessa grandeza, caracterizando o comportamento inverso do efeito magnetocalórico girante para um intervalo de temperatura entre 0 e 10 K.

Figura 116 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$.

Fonte: A autora, 2018.

5.5.3.1 Cálculo alternativo

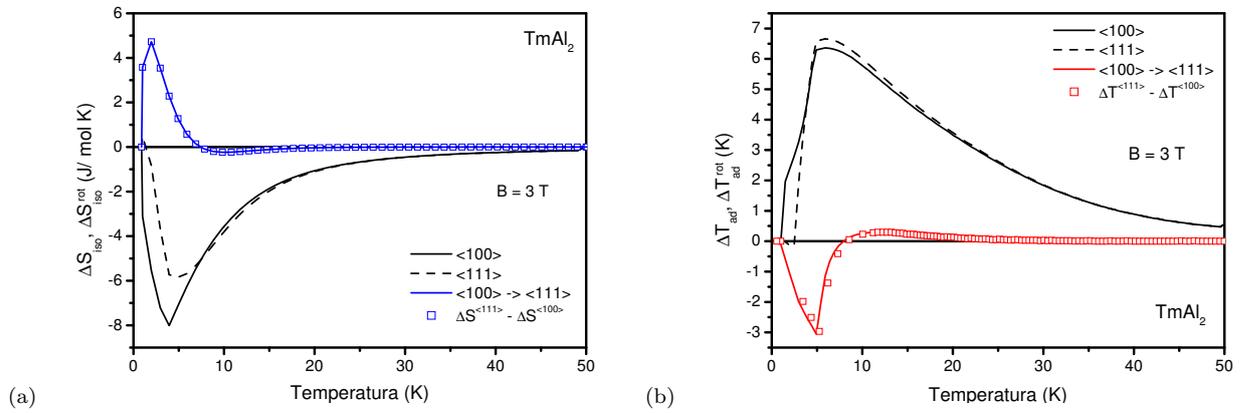
Nesta subseção apresentamos os resultados das grandezas girantes calculadas em termos da diferença de duas grandezas convencionais, quando o campo magnético é aplicado entre as duas direções de difícil magnetização. Para esse cálculo utilizamos as relações definidas na seção 1.3.1.

Na Figura 117(a) apresentamos as curvas de ΔS_{iso}^{rot} para $B = 3$ T, calculadas via a diferença de ΔS_{iso} (símbolos) e via entropia (linha azul). Note que os dois cálculos geram o mesmo resultado. Para fins de comparação, também apresentamos nessa figura as curvas das grandezas convencionais para as duas direções mencionadas. Na Figura 117(b) apresentamos os resultados da variação adiabática da temperatura no efeito girante utilizando a diferença das grandezas convencionais. Nessa figura podemos observar que o cálculo obtido através da entropia (linha vermelha) é equivalente ao realizado usando a diferença de ΔT_{ad} (símbolos). Nessas figuras podemos observar que os resultados das grandezas girantes são menores que as grandezas convencionais.

5.5.3.2 Cálculo alternativo em termos das grandezas girantes

Nesta subseção apresentamos os resultados das grandezas girantes ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} calculadas usando a grandezas girantes para outros dois giros, como foi definido nas Eqs.(33) e (40). Fizemos o cálculo para um campo magnético de 3 T. Essas curvas são apresentadas para mostrar que as grandezas magnetocalóricas girantes ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} para o giro do campo magnético de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$, podem ser calculadas através da soma das grandezas magnetocalóricas girantes

Figura 117 - ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, calculadas através de ΔS_{iso} e ΔT_{ad} .



Legenda: Variação isotérmica da entropia (a) e variação adiabática da temperatura (b) para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$. As linhas sólidas coloridas representam o cálculo usando a entropia e os símbolos usando as Eqs.(23) e (29) respectivamente. As linhas sólidas pretas e tracejadas representam ΔS_{iso} e ΔT_{ad} para cada direção.

Fonte: A autora, 2018.

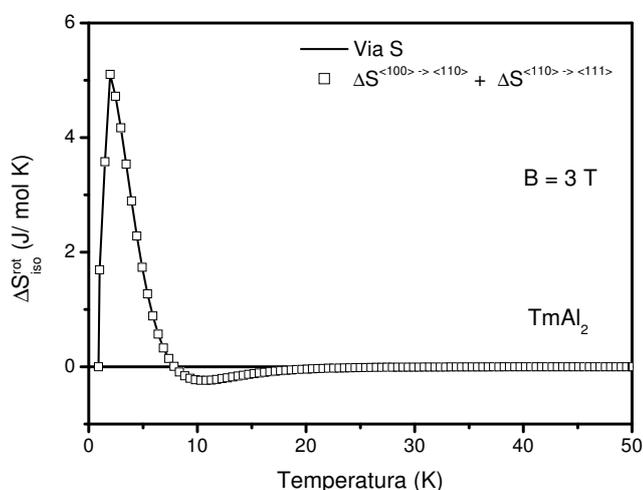
para os giros de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ e de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$. Na Figura 118 mostramos o resultado obtido da variação isotérmica da entropia para o cálculo mencionado. Dessa figura podemos ver que o resultado obtido mediante a entropia é equivalente ao obtido usando a soma de duas grandezas magnetocalóricas girantes, definida na relação (33).

Na Figura 119 apresentamos a variação adiabática da temperatura no efeito magnetocalórico girante, para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle$ para a direção $\langle 111 \rangle$, calculada através da soma de duas grandezas girantes como foi definido pela relação (40). Nessa figura também apresentamos a curva da grandeza girante calculada através do diagrama de entropia em função da temperatura. Note que as duas curvas são coincidentes, indicando que os dois cálculos utilizados produzem resultados equivalentes.

A partir dos resultados obtidos do efeito magnetocalórico girante para o $TmAl_2$ podemos fazer as seguintes conclusões:

- Para o giro do campo magnético entre as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ existe uma troca de sinal nas grandezas girantes caracterizando o comportamento misto. A temperatura onde ocorre essa troca, diminui conforme o campo magnético aumenta de 1 até 5 T. Para 7 T esse comportamento não é mais observado.
- Quando o giro do campo magnético é realizado de $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$, a troca de sinal nas grandezas magnetocalóricas girantes ocorre para um intervalo de temperatura entre 5 e 35 K. No entanto, os valores positivos de ΔS_{iso}^{rot} (negativos de ΔT_{ad}^{rot}) que caracterizam o comportamento inverso observado em altas temperaturas, são muito pequenos.

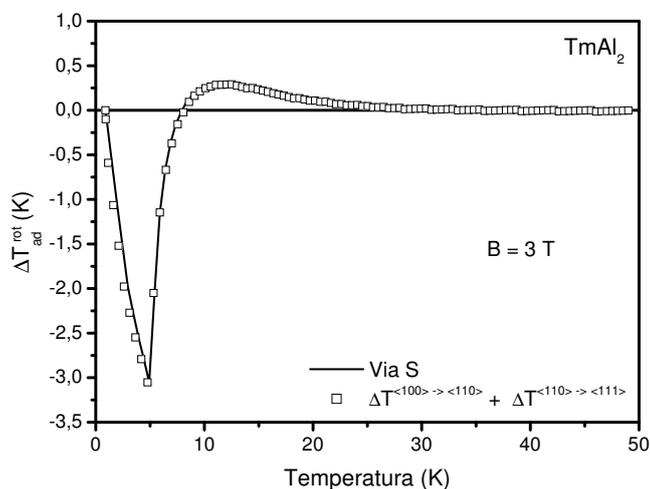
Figura 118 - Cálculo alternativo de ΔS_{iso}^{rot} no $TmAl_2$, para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.



Legenda: Variação isotérmica da entropia para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. A linha sólida representa o cálculo via a entropia e os símbolos, representam os resultados obtidos através da Eq.(33).

Fonte: A autora, 2018.

Figura 119 - Cálculo alternativo de ΔT_{ad}^{rot} no $TmAl_2$, para B girando de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$.



Legenda: Variação adiabática da temperatura para campo magnético girando da direção $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$. A linha sólida representa o cálculo via a entropia e os símbolos, representam os resultados obtidos através da Eq.(40).

Fonte: A autora, 2018.

- Quando o campo magnético gira entre as duas direções de difícil magnetização, i.e., de $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$, a troca de sinal nas grandezas magnetocalóricas ocorre em um intervalo de

temperatura entre 5 e 30 K. Neste caso os valores inversos das grandezas magnetocalóricas ($\Delta S_{iso}^{rot} > 0$ e $\Delta T_{ad}^{rot} < 0$) apresentados em baixas temperaturas, são mais significativos que os que caracterizam o comportamento direto.

CONCLUSÕES

Nessa tese estudamos sistematicamente as propriedades magnéticas, termodinâmicas e o efeito magnetocalórico convencional e girante. Os nossos resultados mostraram que, quando o campo magnético foi aplicado em uma direção de difícil magnetização, aparece uma assinatura do processo de reorientação de spin. Por exemplo, encontramos que o campo magnético de reorientação de spin, B_{SR} , diminui conforme aumenta a temperatura. Por outro lado, foi mostrado que a temperatura de reorientação de spin T_{SR} , diminui conforme aumenta o campo magnético aplicado. Nós mostramos que as grandezas magnetocalóricas girantes podem ser estimadas via as grandezas magnetocalóricas convencionais. Também mostramos que elas também podem ser obtidas combinando os valores das grandezas girantes calculadas em outras direções. Nos parágrafos seguintes, apresentamos as conclusões específicas para cada composto estudado.

No caso do $HoAl_2$, o processo de reorientação de spin foi observado nas direções de difícil magnetização $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Entretanto, também foi observada uma assinatura de reorientação de spin espontânea em $T = 21$ K para $B = 0$. Quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 100 \rangle$, foi observado no calor específico e em baixas temperaturas, um cruzamento entre as curvas para $B = 0$ e para $B \neq 0$. Um comportamento semelhante foi observado na entropia. Consequentemente, o cruzamento nas curvas de entropia produz o efeito magnetocalórico misto para todas as variações de campo magnético aplicado. No entanto, quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, não foi observado cruzamentos na entropia, e portanto, as curvas das grandezas magnetocalóricas não apresentaram troca de sinal. Nesse caso, o processo de reorientação de spin aparece como um platô para um intervalo de temperatura entre 10 e 21 K. Dos resultados do efeito magnetocalórico girante encontramos que os valores máximos de ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} se apresentam em torno da temperatura de reorientação de spin. Também observamos que o efeito magnetocalórico girante misto, se apresenta quando uma das direções de rotação envolvida é a direção $\langle 100 \rangle$. Por outro lado vimos que essa anomalia é maior quando o giro do campo magnético é realizado entre as duas direções de difícil magnetização.

Para o $NdAl_2$, quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, foi observada reorientação de spin para B próximo de zero. Nesse caso, as grandezas magnetocalóricas convencionais apresentaram troca de sinal para variação de campo magnético entre 1 e 3 T. Para ΔB entre 5 e 7 T, o processo de reorientação de spin foi caracterizado por um platô em um intervalo de temperatura entre 10 e 40 K. Para campo magnético aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, a magnetização apresentou uma temperatura de reorientação de spin para cada valor de campo magnético aplicado. Também observamos uma quebra de sistemática para $\Delta B = 5$ T nas grandezas termodinâmicas e consequentemente, nas grandezas magnetocalóricas convencionais ΔS_{iso} e ΔT_{ad} . Dos resultados do efeito magnetocalórico girante, observamos que os valores máximos das grandezas ΔS_{iso}^{rot} e ΔT_{ad}^{rot} ocorrem em um intervalo de temperatura entre 10 e 60 K. Também vimos que o efeito misto nas grandezas girantes aparece em todas as rotações de campo magnético realizadas.

No $TmAl_2$, embora a direção $\langle 110 \rangle$ seja considerada de difícil magnetização, não foi observado o processo de reorientação de spin. Portanto, nessa direção, o comportamento observado nas grandezas magnetocalóricas convencionais foi o direto. Por outro lado, quando o campo magnético foi aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, observamos reorientação de spin próximo da temperatura de ordenamento magnético, i.e., em torno de 5 K. Também observamos cruzamentos entre as curvas de calor específico para $B = 0$ e para $B \neq 0$. Esse cruzamento também apareceu nas curvas de entropia. Esse comportamento não usual teve, novamente, reflexo nas grandezas magnetocalóricas convencionais, onde foi observada uma troca de sinal para baixas temperaturas. Por outro lado, as grandezas magnetocalóricas girantes também apresentaram o efeito misto. Nesse cenário, para a o giro do campo magnético entre as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ a anomalia acontece para baixas temperaturas. Para os giros de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$ e de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$, a anomalia aparece para temperaturas maiores que a temperatura de ordenamento magnético.

Devido aos processos de reorientação de spin, os compostos RAl_2 apresentam valores significativos das grandezas magnetocalóricas girantes em temperaturas diferentes da temperatura de ordenamento magnético.

REFERÊNCIAS

- 1 GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY V. K. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J. Mag. Matt.*, [s.l.], v.200, p. 44-56, 1999.
- 2 GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY V. K. Magnetic refrigeration materials (invited). *J. App. Phys.*, [s.l.], v.85, n. 8, p. 5365, 1999.
- 3 VON RANKE, P. J. *Desmagnetização Adiabática: opção econômica e ecológica para refrigeração*. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, v.26, n.155, p.34, 1999.
- 4 TISHIN, A.M.; SPICHKIN Y.I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Bristol: Philadelphia: Institute of Physics, 2003.
- 5 BRÜKE, E. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D: Applied Physics*, [s.l.], v.38, p.381-391, 2005.
- 6 REIS, M. A. A reinvenção da geladeira. *Scientific American Brasil*, São Paulo, n.34, p.44-49, 2005.
- 7 OLIVEIRA, N.A. O frio do futuro. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro. v.46, n.271, p.46-50, 2010.
- 8 GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY V. K.; TSOKOL A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, [s.l.], v.68, n.6, p. 1479-1539, 2005.
- 9 GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY V. K. Rare Earth and Magnetic Refrigeration. *J. Rare Earth*, [s.l.], v.24, p. 641-647, 2006.
- 10 OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Phys. Rep.*, [s.l.], v.489, n.4, p.89-159, 2010.
- 11 OLIVEIRA, N. A.; VON RANKE, P. J.; TROPER, A. *Magnetocaloric and barocaloric effects: Theoretical description and trends*. *Int. J. Refrig.* [s.l.], v.37, p.237-248, 2014.
- 12 LYUBINA, J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Jour. Phys. D*, [s.l.], v. 50, p. 053002, 2017.
- 13 BALLI, M. *Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects*. *App. Phys. Rev.*, [s.l.], v. 4, p. 021305, 2017.
- 14 BUSCHOW, K.H.J. *Handbook of magnetic materials*, Great Britain, North Holland, v.22, p.203-316, 2014.
- 15 WARBURG, E. Ueber einige Wirkungen der Coërcitivkraft. *Ann. Phys. Chem.*, [s.l.], v.13, p.141, 1881.
- 16 SMITH, A. Who discovered the magnetocaloric effect? *The E. Phys. J. H*, [s.l.], n.38, p.507-517, 2013.
- 17 WEISS, P.; PICCARD, A. Le phenomene magnetocalorique. *J. Phys. (Paris)*, 5th Ser. v.7, p.103-109, 1917.

- 18 WEISS, P.; PICCARD, A. Sur un nouveau phenomene magnetocalorique. *Comptes Rendus*, [s.l.], v.166, p. 352-354, 1918.
- 19 DEBYE, P.; Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. *Ann. Phys.*, Leipzig, v.386, p. 1154-1160, 1926.
- 20 GIAUQUE, W.F.; A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1 Absolute. *J. Am. Chem. Soc.*, [s.l.], v.49, p. 1864-1870, 1927.
- 21 BROWN, G.V. Magnetic heat pumping near room temperature, *J. Appl. Phys.*. [s.l.], v.47, p. 3673-3680, 1976.
- 22 PECHARSKY V. K.; GSCHNEIDNER Jr., K. A., Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Phys. Rev. Lett.*, [s.l.], v.78, n.23, p.4494-4497, 1997
- 23 TEGUS, O. et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, [s.l.], v.415, p.150-152, 2002.
- 24 WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$. *Appl. Phys. Lett.*, [s.l.], v.79, n.20, p.3302-3304, 2001.
- 25 FUJITA, A. et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. *Phys. Rev. B*, [s.l.], v.67, p.104416, 2003.
- 26 GAMA, S. et al. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in $MnAs$. *Phys. Rev. Lett.*, [s.l.], v.93, p.237202, 2004
- 27 CAMPOS, A. et al. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$. *Nature Materials*, [s.l.], v.5, p.802-804, 2006.
- 28 BENNETT, L.H. et al. *The magnetocaloric effect: The role of magnetic anisotropy*. *J. Appl. Phys.*, [s.l.], v.73, n.10, p.6507-65-09, 1993.
- 29 KUZ'MIN, M.D.; TISHIN, A.M. *Magnetic refrigerants for the 4.2-20 K region: garnets or perovskites?*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, [s.l.], v.24, p.2039, 1991.
- 30 VON RANKE, P.J. et al. *Magnetocaloric effect due to spin reorientation in the crystalline electrical field: Theory applied to $DyAl_2$* . *Phys. Rev. B*, [s.l.], v.75, p.184420, 2007.
- 31 VON RANKE, P.J. et al. *Theoretical investigation on the anisotropic magnetocaloric effect: Application to $DyAl_2$* . *Journ. Magn. Magn. Mat.*, [s.l.], v.320, n.14, p.e143-e146, 2008.
- 32 VON RANKE, P.J. et al. The giant anisotropic magnetocaloric effect in $DyAl_2$, *J. Appl. Phys.*, [s.l.], v.104, p.093906, 2008.
- 33 PLAZA, E.J.R. et al. *The anisotropic magnetocaloric effect described by Maxwell formulation: Application to $DyAl_2$ and $TbNi_2$* . *Journ. Alloys Comp.*, [s.l.], v.503, n.2, p.277-280, 2010.
- 34 KAŠTIL, J.; JAVORSKÝ, P.; POSPÍŠIL J. Anisotropic magnetocaloric effect in $TbNiAl$. *Journ. Alloys Comp.*, [s.l.], v.509, n.20, 5931, 2011.

- 35 KIM, M.S. et al. Giant reversible anisotropic magnetocaloric effect in an antiferromagnetic $EuFe_2As_2$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, [s.l.], v.98, p.172509, 2011.
- 36 NIKITIN, S.A. et al. Giant Rotating Magnetocaloric Effect in the Region of Spin-Reorientation Transition in the $NdCo_5$ Single Crystal. *Phys. Rev. Lett.*, [s.l.], v.105, p.137205, 2010.
- 37 JIN, J.-L. et al. Giant anisotropy of magnetocaloric effect in $TbMnO_3$ single crystals. *Phys. Rev. B*, [s.l.], v.83, p.184431, 2011.
- 38 JIN, J.-L. et al Rotating field entropy change in hexagonal $TmMnO_3$ single crystal with anisotropic paramagnetic response. *Phys. Rev. B*, [s.l.], v.85, p.214426, 2012.
- 39 BALLI, M. et al. Anisotropy-enhanced giant reversible rotating magnetocaloric effect in $HoMn_2O_5$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, [s.l.], v.104, p.232402, 2014.
- 40 CARO PATIÑO, J.; OLIVEIRA, N.A. Rotating magnetocaloric effect in $HoAl_2$ single crystal. *Intermetallics*, [s.l.], v.64, p.59-62, 2015.
- 41 NÓBREGA, P. E. *Influência do Campo Elétrico Cristalino No Efeito Magnetocalórico em Intermetálicos com Terras-Raras*. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- 42 CAMPOY, J. P. C. et al. Magnetoresistivity as a probe to the field-induced change of magnetic entropy in RAl_2 compounds ($R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$). The American Physical Society, *Phys. Rev. B*, [s.l.], v.74, p.134410, 2006.
- 43 SOUSA, V. S. R. de *O efeito magnetocalórico anisotrópico nos compostos RAl_2 ($R = Dy, Er, Ho, Nd, Tb$)*. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 44 PATHAK, A. K. et al. Low temperature crystal structure and magnetic properties of RAl_2 . Elsevier, *J. Appl. Phys.*, [s.l.], v.115, p.17E109, 2014.
- 45 MONTEIRO, J. C. B; *Medidas diretas do efeito magnetocalórico convencional e anisotrópico por medida do fluxo de calor com dispositivos Peltier*. 2016. 187 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- 46 CARO PATIÑO, J. *Efeito da Anisotropia Sobre as Propriedades Magnetocalóricas de Compostos Metálicos: Um Estudo Sistemático*. 89 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- 47 PATRA, M. et al. *Magnetocaloric effect in RAl_2 ($R = Nd, Sm, and Tm$): Promising for cryogenic refrigeration close to liquid helium temperature*. *J. Alloys Compd.*, [s.l.], v.531, p.55-58, 2012.
- 48 PATRA, M. et al. Magnetic, magnetocaloric and magnetoresistive properties of cubic Laves phase $HoAl_2$ single crystal. *J. Phys.: Condens. Matter*, [s.l.], v.26, p.046004+07, 2014.

- 49 KRENKE, T. et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature materials*. [s.l.], n.4, p.450-454, 2005.
- 50 LINGWEI, L. A.; KATSUHIKI N. A.; HUTCHISON, W.D. Magnetic properties and large inverse magnetocaloric effect in single crystal antiferromagnetic $TbNiAl_4$. *Sol. Sta. Comm.*, [s.l.], v.149, p.932-936, 2009.
- 51 VON RANKE, P. J. et al. Anomalous magnetocaloric effect in $YbAs$ associated with the giant quadrupolar interaction. *Phys. Rev. B*, [s.l.], v. 63, p.024422, 2000
- 52 LIMA, A.L. et al. Magnetic properties of single crystal $DyAl_2$. *Phys. Rev. B.*, [s.l.], v.72, n. 1 p.024403, 2005.
- 53 REIF, F. *Fundamental of Statistical and Thermal Physics*. London, McGraw-Hill, p.237, 1965.
- 54 ASCHROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, p.146, 1976.
- 55 RUDERMAN, M.A.; KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Phys. Rev.*, [s.l.], v.96, n.1, p.99, 1954.
- 56 YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.*, [s.l.], v.106, n.5, p.893, 1957.
- 57 HUTCHINGS, M.T. Point charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid State Physics*, [s.l.], v.16, p.227-274, 1964.
- 58 STEVENS, K.W.H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of The Physical Society, Section A*, [s.l.], v.65, p.209-215, 1951.
- 59 SAKURAI, J.J. *Modern Quantum Mechanics*. Reading: Addison-Wesley. 1994. p.152.
- 60 LEA, K.R.; LEASK, M.J.M.; WOLF, W.P. The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields. *J. Phys. Chem. Solids*, [s.l.], v.23, p.1381-1405, 1962.
- 61 BAK, P. Magnetic properties of $NdAl_2$. *J. Phys. C: S.S.Phys.*, [s.l.], v.7, n.22, p.4097-4103, 1974.
- 62 PURWINS, H-G.; LESON, A. Magnetic properties of (rare Earth) Al_2 intermetallic compounds. *Advances in Physics*, [s.l.], v.39, p.309-405, 1990.
- 63 BARBARA, B.; ROSSIGNOL, M. F.; BOUCHERLE, J. X. Magnetic behavior of $HoAl_2$ single crystal. *Physics Letters*, [s.l.], v.55A, p.321-322, 1975.
- 64 HILL, W. et al. First order reorientation in $HoAl_2$. *J. Solid State Chem.*, [s.l.], v.8, p.364-, 1973.
- 65 MONTEIRO, J. C. B; GANDRA, F. G. Direct measurements of conventional and anisotropic magnetocaloric effect in binary RAl_2 single crystals. *J. Apl. Phys.*, [s.l.], v.121, p.213904, 2017.

- 66 KHAN, M.; GSCHNEIDNER Jr., K. A.; PECHARSKY, V. K. Spin reorientation in $Ho_{1-x}Dy_xAl_2$ alloys. American Institute of Physics, *J. Appl. Phys.*, [s.l.], v.110, p.103912(1-6), 2011.
- 67 VON RANKE, P. J. et al. Anomalous behavior of the magnetic entropy in $PrNi_5$. *P. Rev. B.* [s.l.], v.58, n.21, p.14436, 1998.
- 68 COCK, G. J. et al. High field magnetization of $NdAl_2$ single crystals interpreted with crystal field theory. *Solid. St. Commun.*, [s.l.], v.15, p.845-847, 1974.
- 69 CARO PATIÑO, J.; OLIVEIRA, N.A.; VON RANKE, P.J. Anisotropy effect on the caloric properties of $NdAl_2$ single crystal. *Journ. Mag. Mag. Mat.*, [s.l.], v.393, p.88-91, 2015.
- 70 CARO PATIÑO, J.; OLIVEIRA, N.A. and VON RANKE, P.J. Anisotropic magnetocaloric effect in $TmAl_2$ single crystal. *J. Appl. Phys.*, [s.l.], v.116, p.203905(1-4), 2014.

APÊNDICE A – Relação de Maxwell $\left[\frac{\partial S(T,B)}{\partial B}\right]_T = \left[\frac{\partial M(T,B)}{\partial T}\right]_B$.

Para obter a relação de Maxwell entre a entropia e a magnetização vamos considerar a energia livre do sistema F definida como:

$$F = E - TS \quad (113)$$

Tomando a diferencial dessa energia obtemos:

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (114)$$

Considerando que um campo magnético é aplicado, temos que $dE = TdS - MdB$. Logo substituindo essa expressão na equação 114 obtemos para dF

$$dF = -SdT - MdB \quad (115)$$

Em um processo reversível, se a energia livre depende da temperatura e do campo magnético externo, i.e., $F(T, B)$, então a diferencial dF pode ser escrita como:

$$dF(T, B) = \left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_B dT + \left[\frac{\partial F}{\partial B}\right]_T dB \quad (116)$$

Das equações 115 e 116 vemos que:

$$S(T, B) = - \left[\frac{\partial F}{\partial T}\right]_B \quad (117)$$

e

$$M(T, B) = - \left[\frac{\partial F}{\partial B}\right]_T \quad (118)$$

Calculando a derivada da expressão 117 em relação ao campo magnético, obtemos:

$$\frac{\partial S(T, B)}{\partial B} = - \left[\frac{\partial^2 F}{\partial B \partial T}\right]_{V, B} \quad (119)$$

e calculando a derivada da expressão 118 em relação a temperatura, obtemos:

$$\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} = - \left[\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial B} \right]_{V, B} \quad (120)$$

Considerando que a energia livre é uma função continua quando derivada em relação à temperatura e ao campo magnético, podemos calcular a segunda derivada obtendo:

$$\left[\frac{\partial^2 F}{\partial B \partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial B} \right]_V \quad (121)$$

Comparando essas duas relações, podemos escrever a seguinte relação de Maxwell:

$$\left[\frac{\partial S(T, V, B)}{\partial B} \right]_{T, V} = \left[\frac{\partial M(T, V, B)}{\partial T} \right]_{V, B} \quad (122)$$

APÊNDICE B – Expansão de Sommerfeld.

O cálculo da contribuição eletrônica ao calor específico a volume constante de um metal, está dada pela seguinte expressão:

$$C = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) \quad (123)$$

Levando em consideração que a função de Fermi depende de \vec{k} através dos estados de energia ε ,

$$u = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})) \quad (124)$$

Calculando a derivada em coordenadas esféricas e k para ε ,

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) F(\varepsilon) \quad (125)$$

onde $g(\varepsilon)$ é a densidade de estados.

A densidade de energia interna e o número de ocupação eletrônica são:

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \quad (126)$$

e

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (127)$$

Em geral a solução das integrais (126) e (127) tem uma forma complexa. Entretanto, existe uma expansão sistemática que explora o fato que todas as temperaturas de interesse em metais são muito menores que a temperatura de Fermi. Assim, o procedimento de resolver uma integral da forma $\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$ difere da sua forma a temperatura zero $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} H(\varepsilon) d\varepsilon$ dependendo da forma de $H(\varepsilon)$ em $\varepsilon = \mu$. Com essas considerações, $H(\varepsilon)$ pode ser substituída pelos primeiros termos na expansão de Taylor para $\varepsilon = \mu$:

$$H(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{d\varepsilon^n} H(\varepsilon)|_{\varepsilon=\mu} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!} \quad (128)$$

Para detalhes do cálculo da expansão vide o apêndice C da referência (54). O resultado é a serie

da forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon)|_{\varepsilon=\mu} \quad (129)$$

que é conhecida como a expansão de Sommerfeld. a_n são constantes adimensionais da ordem da unidade. As funções H tem maior variação numa escala de energia da ordem de μ e geralmente $(d/d\varepsilon)^n H(\varepsilon)|_{\varepsilon=\mu}$ é da ordem de $H(\mu)/\mu^n$. Com essas considerações, sucessivos termos da expansão são da ordem de $\mathcal{O}(10^{-4})$ a temperatura ambiente. Consequentemente, somente permanecem no cálculo o primeiro e segundo termo da expansão, i.e.,

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H' + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + \mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 \quad (130)$$

Para calcular o calor específico de um metal a temperaturas baixas comparadas com a temperatura de Fermi T_F , aplicamos a expansão de Sommerfeld à energia eletrônica e a densidade das equações (126) e (127):

$$u = \int_0^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + \mathcal{O}(T)^4, \quad (131)$$

$$n = \int_0^{\mu} g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \mathcal{O}(T)^4 \quad (132)$$

Para termos da ordem T^2 , μ pode ser substituído por ε_F , logo

$$u = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon + \varepsilon_F \left\{ (\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \right\} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T)^4 \quad (133)$$

$$n = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon)d\varepsilon + \left\{ (\mu - \varepsilon_F)g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_F) \right\}. \quad (134)$$

A independência da temperatura dos primeiros termos das equações (133) e (134) são seus respectivos valores no estado fundamental. Lembrando que estamos calculando o calor específico numa densidade constante, n é independente da temperatura e com isto, os termos entre chaves da Eq.133 é zero, a densidade de energia é:

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) \quad (135)$$

onde u_0 é a densidade de energia no estado fundamental. Finalmente o calor específico do gás de elétrons é:

$$C = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F) \quad (136)$$

Essa relação tem a forma

$$C = \gamma T \quad (137)$$

onde $\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 g(\varepsilon_F)}{3}$ é o coeficiente de Sommerfeld.

APÊNDICE C – Harmônicos esféricos e tesserais.

Para simplificar o cálculo do hamiltoniano de campo elétrico cristalino \mathcal{H}_{CEC} , o potencial elétrico V_{CEC} pode ser escrito em termo dos harmônicos esféricos. O método é baseado no teorema da adição dos harmônicos esféricos. Este método expressa o ângulo entre os vetores \vec{r} e \vec{R} em termos das suas coordenadas polares θ_i, φ_i e θ_j, φ_j .

$$\begin{aligned}
 V(r, \theta, \varphi) &= \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_j|} \\
 &= \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R_j^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta, \varphi) \\
 &= \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta, \varphi),
 \end{aligned} \tag{138}$$

onde

$$\gamma'_{nm} = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{q_j}{R_j^{(n+1)}} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) \tag{139}$$

Afim de evitar o uso de grandezas imaginarias, são definidos os harmônicos tesserais

$$\begin{aligned}
 Z_{n0} &= Y_n^0; \\
 Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m]; \\
 Z_{nm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m],
 \end{aligned} \tag{140}$$

para $m > 0$. Escrevendo os harmônicos tesserais em termos dos polinômios de Laguerre

$$\begin{aligned}
 Z_{n0} &= Y_n^0 \\
 Z_{nm}^c &= \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos m\phi}{\sqrt{\pi}} \\
 Z_{nm}^s &= \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^m(\cos \theta) \frac{\sin m\phi}{\sqrt{\pi}}
 \end{aligned} \tag{141}$$

ou ainda

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\vec{r}) Z_{n\alpha}(\vec{R}), \quad (142)$$

Se $V(r, \theta, \varphi)$ é gerado por uma carga q_j na posição \vec{R}_j , temos que:

$$V(r, \theta, \varphi) = q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{(n+1)}} \sum_{\alpha} \frac{4\pi}{(2n+1)} Z_{n\alpha}(\theta_j, \varphi_j) Z_{n\alpha}(\theta, \varphi), \quad (143)$$

e para k cargas temos:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \varphi), \quad (144)$$

sendo

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{(n+1)}}. \quad (145)$$

No caso do sistema com simetria cúbica, veremos que apenas os seguintes harmônicos tesserais são necessários,

$$\begin{aligned} Z_{00} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}; \\ Z_{40} &= \frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 3 \cos^2 \theta + 3); \\ Z_{60} &= \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5); \\ Z_{44}^c &= \frac{3}{16} \left(\frac{35}{\pi}\right)^{1/2} \sin^4 \theta \cos 4\varphi; \\ Z_{64}^c &= \frac{3}{32} \left(\frac{91}{\pi}\right)^{1/2} (11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos 4\varphi. \end{aligned} \quad (146)$$

Para cada distribuição (cúbica, octaédrica ou tetraédica) são calculados os respectivos valores de $\gamma_{n\alpha}$ e conseqüentemente, são definidos os coeficientes D_4 e D_6 que estão apresentados na tabela 6. Com esses valores, é reescrito o potencial elétrico $V(r, \theta, \varphi)$ e finalmente, calculado o hamiltoniano de campo elétrico cristalino \mathcal{H}_{CEC} .

Tabela 6 - Coeficientes D_4 e D_6

	D_4	D_6
Simetria cúbica	$-\frac{56\sqrt{\pi}}{27} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{32}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{qq'r^6}{d^7}$
Simetria octaédrica	$\frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{qq'r^6}{d^7}$
Simetria tetraédrica	$-\frac{28\sqrt{\pi}}{27} \frac{qq'r^4}{d^5}$	$\frac{16}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{qq'r^6}{d^7}$

Fonte: HUTCHINGS, 1964, p. 245.

APÊNDICE D – Entropia da rede cristalina, S_{lat} .

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

$$F_{lat} = -k_B T \ln \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \quad (147)$$

onde $\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i$. Para obter a energia total utilizamos a expansão

$$\varepsilon_{n_1, \dots, n_{3N}} = \sum_i^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i \quad (148)$$

que pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{n_1, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_i^{3N} n_i \hbar \omega_i \quad (149)$$

onde $-N\eta = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i$. Substituindo (149) na função partição, obtemos:

$$Z_{lat} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta[-N\eta + n_1 \hbar \omega_1 + n_2 \hbar \omega_2 + \dots + n_{3N} \hbar \omega_{3N}]} \quad (150)$$

Portanto,

$$Z_{lat} = e^{-\beta N\eta} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \hbar \omega_1} \right) \dots \left(\sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{3N} \hbar \omega_{3N}} \right). \quad (151)$$

Cada termo pode ser escrito na forma da soma de uma progressão geométrica:

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \varepsilon_r} = 1 + e^{-\beta \varepsilon_r} + e^{-2\beta \varepsilon_r} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad (152)$$

Substituindo esta expressão na função partição, obtém-se:

$$Z_{lat} = e^{\beta N\eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_1}} \right) \dots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{3N}}} \right). \quad (153)$$

Para calcular a energia livre, substituímos a expressão anterior na definição $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$. Assim, temos:

$$F_{lat} = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta N \eta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_1}} \right) \cdots \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{3N}}} \right) \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{e^{\beta N \eta}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) \quad (154)$$

Logo,

$$F_{lat} = -\frac{1}{\beta} \left[\beta N \eta - \sum_{i=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i} \right) \right], \quad (155)$$

Para um sistema contínuo podemos trocar o sumatório por uma integral, obtemos então:

$$F_{lat} = -N \eta + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sigma(\omega) d\omega, \quad (156)$$

onde $-N \eta = \sum_i \hbar \omega_i$ e $\sigma(\omega)$ é a densidade de frequências de fónons. Agora, a entropia pode ser obtida usando a relação termodinâmica $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$. Usando regra da cadeia, obtemos:

$$S_{lat} = -\frac{\partial F_{lat}(\beta)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (157)$$

Como $\beta = 1/k_B T$ podemos escrever:

$$S_{lat} = -\frac{\partial F_{lat}(\beta)}{\partial \beta} (-k_B \beta^2) = (k_B \beta^2) \frac{\partial F_{lat}(\beta)}{\partial \beta} \quad (158)$$

Efetuada a derivada da Eq.(156) obtemos:

$$F_{lat} = -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \sigma(\omega) d\omega, \quad (159)$$

Simplificando, temos:

$$F_{lat} = -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega. \quad (160)$$

Substituindo (159) em (158), obtemos:

$$S_{lat} = k_B \beta^2 \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \sigma(\omega) d\omega + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega \right\} \quad (161)$$

Simplificando,

$$S_{lat} = -k_B \int_0^\infty \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \sigma(\omega) d\omega + k_B \beta \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega \quad (162)$$

No modelo de Debye a densidade de estados $\sigma(\omega)$ é definida como:

$$\sigma(\omega) = \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (163)$$

Para $\omega < \omega_D$ e $\sigma(\omega) = 0$ para $\omega > \omega_D$, onde $\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \left(\frac{N}{V}\right)$. Substituindo esses valores na Eq.(162), obtém-se:

$$S_{lat} = -k_B \int_0^{\omega_D} \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}] \left(\frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3}\right) d\omega + k_B \beta \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \left(\frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3}\right) d\omega \quad (164)$$

Fazendo a seguinte mudança de variável $x_D = \beta \hbar \omega_D = \frac{\theta_D}{T}$, obtemos:

$$\begin{aligned} S_{lat} = & - k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\right) \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right) dx + \\ & + k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right) dx \end{aligned} \quad (165)$$

Tendo que $\omega^2 = x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)$ e $\omega_D^3 \frac{V}{N} = 6\pi^2 v^3$, obtemos:

$$\begin{aligned} S_{lat} = & \frac{3}{3} \left\{ -k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\right) \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right) dx + \right. \\ & \left. + k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right) dx \right\} \end{aligned} \quad (166)$$

Simplificando,

$$S_{lat} = -\frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{x_D} \ln [1 - e^{-x}] x^2 dx + \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (167)$$

Utilizando integração por partes na primeira integral, onde

$$u = \ln [1 - e^{-x}]; \quad du = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \frac{1}{e^x - 1} dx \quad (168)$$

e

$$dv = x^2 dx; \quad v = \frac{x^3}{3} \quad (169)$$

obtemos:

$$\begin{aligned}
 S_{lat} = & - 3Nk_B \ln [1 - e^{-x_D}] + \frac{3Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \\
 & + \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx
 \end{aligned} \tag{170}$$

Fatorando e simplificando, obtemos:

$$S_{lat} = -3Nk_B \ln [1 - e^{-x_D}] + 12Nk_B \left(\frac{1}{x_D^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{171}$$

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

$$S_{lat} = -3R \ln [1 - e^{-\Theta_D/T}] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \tag{172}$$

APÊNDICE E – Calor específico da rede cristalina, C_{lat} .

O calor específico da rede cristalina pode ser obtido usando a seguinte relação termodinâmica:

$$C_{lat}(T, B, \theta) = T \frac{\partial S_{lat}(T, B, \theta)}{\partial T} \quad (173)$$

Pela dependência dessa grandeza com a temperatura, usamos a regra da cadeia para calcular a derivada,

$$C_{lat}(T, B, \theta) = T \frac{\partial S_{lat}(T, B, \theta)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (174)$$

onde

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B \beta^2 \quad (175)$$

Utilizando a Eq.162, calculamos a derivada parcial de S_{lat} em termos de β

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{lat}}{\partial \beta} = & -k_B \int_0^\infty \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \sigma(\omega) d\omega + k_B \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega + \\ & + k_B \beta \int_0^\infty \frac{-\hbar\omega (\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega})}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (176)$$

logo,

$$\frac{\partial S_{lat}}{\partial \beta} = -k_B \beta \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega \quad (177)$$

Substituindo as Eqs.175 e 177 na Eq.174, temos:

$$C_{lat} = T \left(-k_B \beta \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega \right) (-k_B \beta^2) \quad (178)$$

ou,

$$C_{lat} = k_B \int_0^\infty \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} \sigma(\omega) d\omega \quad (179)$$

No modelo de Debye, a densidade de estados é definida como:

$$\sigma_D(\omega) = \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (180)$$

logo, na aproximação de Debye, o calor específico da rede é escrito como:

$$C_{lat} = k_B \int_0^\infty \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} \left(\frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) d\omega \quad (181)$$

assumindo a seguinte mudança de variável $x_D = \beta\hbar\omega_D = \frac{\Theta_D}{T}$, temos:

$$C_{lat} = k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{[e^x - 1]^2} \omega^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx \quad (182)$$

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

$$C_{lat} = \frac{3}{3} \left\{ k_B \left(\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{[e^x - 1]^2} x^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) dx \right\} \quad (183)$$

simplificando temos:

$$C_{lat} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (184)$$

fazendo as seguintes substituições:

$$u = x^4 \implies du = 4x^3 dx \quad (185)$$

e

$$dv = \frac{e^x}{[e^x - 1]^2} dx \implies v = -\frac{1}{[e^x - 1]} \quad (186)$$

integramos por partes e obtemos que:

$$C_{lat} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left\{ -x_D^4 \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right] - \int_0^{x_D} - \left[\frac{1}{e^x - 1} \right] 4x^3 dx \right\} \quad (187)$$

logo,

$$C_{lat} = \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left[4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 x_D^4 \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right] \quad (188)$$

simplificando essa equação, temos:

$$C_{lat} = 9Nk_B \left(\frac{1}{x_D} \right)^3 \left[4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - 9Nk_B x_D \left[\frac{1}{e^{x_D} - 1} \right] \quad (189)$$

Desse modo, sendo $\mathcal{R} = Nk_B$ e $x_D = \frac{\Theta_D}{T}$, o calor específico da rede cristalina, na aproximação de Debye, é:

$$C_{lat} = 9\mathcal{R} \left\{ \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] - \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{1}{(e^{\Theta_D/T} - 1)} \right\} \quad (190)$$