

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO GERAL DO EFEITO MAGNETOELÁSTICO SIMPLIFICADO
NA VARIAÇÃO DE ENTROPIA MAGNÉTICA**

Por

JOSÉ ALMEIDA DA SILVA JÚNIOR

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristovão – Sergipe – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO GERAL DO EFEITO MAGNETOELÁSTICO SIMPLIFICADO
NA VARIAÇÃO DE ENTROPIA MAGNÉTICA**

JOSÉ ALMEIDA DA SILVA JÚNIOR

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física pela Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Área Física da Matéria Condensada.

Orientador: **Prof. Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza.**

**SÃO CRISTÓVÃO
2013**

Dedicatória

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus pelas graças alcançadas, aos meus pais, principalmente minha mãe, a minha companheira, a minha família e a todos que estiveram juntos nesta jornada.

Agradecimentos

O meu agradecimento:

a Deus, por me conceder mais uma graça alcançada, sendo companheiro e ouvinte nos meus lamentos e um excelente conselheiro nos momentos de dificuldades;

a minha família que sempre me apoiou nos meus estudos, em especial minha mãe “Clara”, a qual eu devo a vida, e minha irmã Joclécia, que sempre estiveram presentes nos momentos de dificuldades;

a minha namorada Késia pelo amor, companheirismo e paciência;

ao Profº Dr. Edison Jesús Ramírez Plaza, orientador e amigo; pela oportunidade e confiança concedida a mim ao compartilhar um pouco dos seus conhecimentos; por compreender minhas dificuldades e limitações; pela disposição, pela paciência, cobrança e incentivos nos momentos oportunos;

ao meu amigo Dante, pelas discussões, amizade e a moradia, obrigado.

a todos os meus amigos da graduação, Pedro (Gasparzinho), Claudiane, Tiago Viana, Karol, Bruno, assim como os colegas do grupo de pesquisa, Marcos Vinícios, Maria e Aline, pelo apoio nessa jornada;

aos meus colegas da sala 6a, Silvaneide, Diego, Leonardo, Fernanda Calvacante, Manassés, Rudson, Danilo e Ricardo Amorim, pelos momentos de descontração;

aos professores do DFI da UFS pela formação;

aos funcionários e técnicos do DFI da UFS;

ao apoio financeiro da CAPES com a concessão da bolsa de estudos e a FAPITEC/SE pelo apoio financeiro na pesquisa;

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, que Deus possa sempre abençoar seus caminhos.

*Tenho a impressão de ter sido uma criança
brincando à beira-mar, divertindo-me em
descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma
concha mais bonita que as outras, enquanto o
imenso oceano da verdade continua
misterioso diante de meus olhos.*

Isaac Newton

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iv
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação Trabalho.....	1
1.2. Estrutura deste Manuscrito.....	2
REFERÊNCIAS.....	4
2. Ordens Magnéticas em Sólidos Rígidos.....	6
2.1. Desordem Magnética.....	7
2.1.1. Paramagnetismo de Langevin.....	7
2.1.2. Paramagnetismo Quântico.....	9
2.2. Ordenamento Magnético.....	13
2.2.1. Interação de Troca e o Campo Molecular.....	14
2.2.2. Ferromagnetismo.....	16
REFERÊNCIAS.....	19
3. Aspectos Termodinâmicos Teóricos.....	21
3.1. Aspectos Termodinâmicos dos Efeitos Magnetotérmicos.....	21
3.2. Transição de Fase Magnética de Primeira Ordem.....	25
3.3. Formulação Analítica da Equação de Estado Magnético de Sistemas Elásticos.....	26
3.3.1. Modelo de Bean-Rodbel.....	26
3.3.2. Extensão do Modelo de Bean-Rodbell com um Termo Anarmônico Adicional.....	28
3.3.3. Extensão do Modelo de Bean-Rodbell considerando a Entropia da Rede: S_L	30
3.4. Determinando a Variação da Entropia Magnética.....	34
3.4.1. Entropia Magnética	34
3.4.2. Equação de Clausius-Clapeyron e a Relação de Maxwell	36
3.4.3. Limite Magnético	37
REFERÊNCIAS.....	39
4. Magnetização em Meios Elásticos.....	42
4.1. Efeito Magnetostritivo em Ferromagnéticos.....	42
4.2. Magnetostrição Gigante e Efeito Magnetocalórico.....	44
4.3. Descrição da Contribuição Adicional da Entropia de Troca.....	47

REFERÊNCIAS.....	50
5. Variação do Parâmetro de troca em Ferromagnetos.....	54
5.1. Introdução.....	55
5.2. Variação de $\eta(H, T)$ em Sistemas Ferromagnéticos.....	55
5.3. Resultados.....	59
5.3.1. $\eta = \eta(H)$	59
5.3.2. $\eta = \eta(T)$	63
5.3.3. $\eta = \eta(H, T)$	65
5.3.3.1. Confinando as Curvas de Magnetização.....	66
REFERÊNCIAS.....	71
6. Contribuição Adicional do Termo de Troca.....	73
6.1. Introdução.....	73
6.2. Procedimentos e Resultados.....	73
6.2.1. Contribuição Adicional Associado a η	73
6.2.2. Contribuição Adicional Devida a $\eta = \eta(T)$	76
6.2.2.1. Contribuição Vibracional	76
6.2.2.2. Contribuição da Compressibilidade.....	78
REFERÊNCIAS.....	82
7. Aspectos Teóricos Aplicados a Ferromanetos Elásticos.....	84
7.1. Interação RKKY Aplicada a Ferromagnetos Elásticos.....	84
7.1.1. Introdução.....	84
7.1.2. Interação RKKY(Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)	86
7.1.3. Procedimentos e Resultados.....	86
7.1.3.1. Inclusão do Termo RKKY na descrição da Energia Livre	86
7.1.3.2. Procedimento de Análise Numérica da Deformação	88
7.1.3.3. Análise Numérica das Propriedades Termodinâmicas.....	89
7.1.3.4. Modelo Generalizado do Parâmetro de Troca Linear	101
7.2. Efeito do Termo de Troca em Ferromagnetos Elásticos.....	106
7.2.1. Introdução.....	106
7.2.2. Hamiltoniana de Troca de Ordem Superior.....	107
7.2.3. Procedimentos e Resultados.....	109
7.2.3.1. Energia de Troca Generalizada	109
7.2.3.2. Energia de Troca Generalizada aplicada a Bean-Rodbell	110
7.2.3.3. Contribuição Termodinâmica Adicional	112

REFERÊNCIAS.....	116
8.Conclusões.....	118
Apêndice A.....	121
Apêndice B.....	124
Apêndice C.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de Publicações anuais ao longo dos últimos 80 anos que contenha a palavra “magnetocalórico”. Os valores para 2007(triângulo) são baseados no número de artigos publicados durante os primeiros três quartos do ano. Adaptado de [7].....	1
Figura 2: Desordem e Ordem Magnética	6
Figura 3: Função de Langevin. Adaptada de [3]	8
Figura 4: Susceptibilidade Paramagnética.....	9
Figura 5: Inverso da Susceptibilidade	9
Figura 6: a) Espaço Clássico. Adaptado de [3]; b) Espaço Quântico, com duas orientações possíveis. Adaptado de [3] e c) Espaço Quântico, com cinco orientações possíveis. Adaptado de [3].....	9
Figura 7: Curva de Magnetização para os sais Paramagnéticos:.....	12
Figura 8: Domínios Magnéticos desordenados. Adaptado da ref. [12].....	16
Figura 9: Regiões dos Domínios Magnéticos ordenados. Adaptado da ref. [12].....	16
Figura 10: Esquema da Entropia Total sem campo e com campo para materiais com transição magnética de primeira ordem. Adaptado da Ref. [5].	35
Figura 11: Variação da entropia magnética como uma função da Temperatura e da Pressão para MnAs em comparação com o Limite Magnético (Gama et al.,[9]).....	37
Figura 12: Rotação dos domínios magnéticos. Adaptado da referência [12].....	43
Figura 13: Deformação ($\Delta L / L$)como uma função do campo magnético aplicado. Adaptado da referência [12].....	43
Figura 14: Curvas da variação da entropia magnética no $Gd_5(Si_2Ge_2)$ obtidas pela relação de Maxwell	45
Figura 15: Curvas da variação da entropia em função da temperatura do composto $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ para campos 0-2T e 0-5T. Os pontos são deduções experimentais e as curvas contínuas são resultados teóricos. Adaptado de [38].....	46
Figura 16: Curvas da magnetização em função da temperatura para dois campos diferentes, H=0T e H=2T, considerando dois parâmetros de troca constantes e um que varia sigmoidalmente de $180-132T^2/meV$	55
Figura 17: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura aplicado a dois campos magnéticos, H=0T e H=2T, considerando dois parâmetros de troca constantes e um variável, sendo o limite magnético indicado por $R \ln(2J+1)$	56
Figura 18: Gráfico da variação da entropia em função da temperatura aplicado a dois η constantes e um variando sigmoidalmente para uma variação de campo magnético $\Delta H = 0 - 2T$. Os pontos representam o cálculo da variação da entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, através das curvas de magnetização e coincide com a soma das partes da equação (5.1).	57
Figura 19: Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros g=2, J=5/2 e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = 2(T / meV)$	59

- Figura 20:** Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 19, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^H)$ 59
- Figura 21:** Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = -2(T/meV)$ 60
- Figura 22:** Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 21, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^H)$ 60
- Figura 23:** Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = -4(T/meV)$ 61
- Figura 24:** Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 23, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^H)$ 61
- Figura 25:** Gráfico da entropia em função da temperatura para os casos convencional e corrigido para os campos magnéticos $H=0T$ e $H=5T$, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e o parâmetro de troca dado por $\eta(T) = 250 + \alpha_T T$ com $\alpha_T = -0.5(T^2/meV\cdot K)$ 62
- Figura 26:** Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 25, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} + \Delta S_{adic}^T)$ 63
- Figura 27:** Gráfico da variação de entropia em função da temperatura para $\alpha_T = -1(T^2/meV\cdot K)$ 63
- Figura 28:** Gráfico da variação de entropia, convencional e adicional, em função da temperatura para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 0 - 5T$, tendo como parâmetro $g=2$, $J=5/2$ e $\eta(H,T) = 250 + \alpha_T T + \alpha_H H$ com $\alpha_T = -1(T^2/meV\cdot K)$ e $\alpha_H = -4(T/meV)$ 64
- Figura 29:** Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, onde se compara a variação de entropia obtida pela relação de Maxwell e a soma das três contribuições presentes na Figura 28 65
- Figura 30:** As curvas da magnetização em função da temperatura obtidas com os parâmetros, $g=2$, $J=3/2$ e $\eta(H,T)$ indicado acima. A linha em $T=30,6$ K permite visualizar as contribuições de $\partial M / \partial T$ nos pontos evidenciados 66
- Figura 31:** Gráfico da entropia magnética convencional, para os campos magnéticos $H=0T$ e $H=5T$, calculada com os parâmetros indicados na Figura 30 67
- Figura 32:** Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, com as duas contribuições adicionais e a convencional 67
- Figura 33:** Gráfico da variação de entropia magnética a partir das curvas calculadas na Figura. 30 e a soma das contribuições obtidas na Figura 32 (indicamos a áreas para comparação) 68
- Figura 34:** Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, com as duas contribuições adicionais e a convencional aplicado a um $H=0-2T$ 69

Figura 35: Gráfico da variação da entropia magnética a partir das curvas calculadas na Figura. 30 pela relação de Maxwell e a soma das contribuições obtidas da Figura 34.....	69
Figura 36: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, referente aos casos magnético total, convencional e adicional para $\eta_o = 1440T^2/meV$ considerando o termo da energia vibracional.	77
Figura 37: Gráfico da magnetização em função da temperatura aplicado aos parâmetros, $g=2$, $J=3/2$, com a compressibilidade isotérmica variando com a temperatura através da relação $K = K_o + a_T T^2$	79
Figura 38: Gráfico da entropia magnética convencional, para os campos magnéticos $H=0T$ e $H=5T$, calculada com os parâmetros indicados.	80
Figura 39: Gráfico da variação de entropia magnética em função da temperatura, com a contribuição adicional, convencional e magnética total (Relação de Maxwell).	80
Figura 40: Interação de troca indireta entre os íons de X (d), mediado por portadores, acoplando-se ferromagneticamente.	84
Figura 41: Esquema da Interação RKKY	86
Figura 42: O ajuste polinomial do gráfico da deformação em função da magnetização.	88
Figura 43: Gráfico da interação de troca RKKY normalizada em função da deformação aplicada ao MnAs.	89
Figura 44: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1T$ e $H=0.5T$, $H=1.0T$, $H=2.0T$, $H=3.0T$ e $H=4.0T$, com $\eta_o = 15T^2/meV$, fator de Fase $\omega_o = 0.51$ e temperatura variando de 0 - 35K.	90
Figura 45: Gráfico da magnetização em função da temperatura para seis campos magnéticos $H=0.1T$, $H=0.5T$, $H=1.0T$, $H=2.0T$, $H=3.0T$ e $H=4.0T$, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15T^2/meV$, fator de fase $\omega_o = 0.51$	91
Figura 46: Deformação em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15T^2/meV$, fator de fase $\omega_o = 0.51$. Com temperatura variando de 0 - 35K.	92
Figura 47: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15T^2/meV$ e $\omega_o = 0.51$	93
Figura 48: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1T$, $0.5T$, $1.0T$ e $2.0T$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50T^2/meV$ e $\omega_o = 3.19$	94
Figura 49: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos $H=0.1T$, $0.5T$, $1.0T$, $2.0T$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50T^2/meV$ e $\omega_o = 3.19$	94
Figura 50: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1T$, $0.5T$, $1.0T$, $2.0T$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50T^2/meV$ e $\omega_o = 3.19$	95

Figura 51: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para dois campos magnéticos H=0.1T, 0.5T, 1.0T e 2.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50T^2/meV$ e $\omega_o = 3.19$	95
Figura 52: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos H=0.1T, 0.5T, 1.0T e 2.0T. Usamos parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$ e $\omega_o = 5.42$	96
Figura 53: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos H=0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$ e $\omega_o = 5.42$	97
Figura 54: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos H=0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$ e $\omega_o = 5.42$	97
Figura 55: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$ e $\omega_o = 5.42$	98
Figura 56: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos, H=0.01T, 0.02T, 0.1T, 0.5T e H=1.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$ e $\omega_o = 8.45$	98
Figura 57: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos H=0.01T, 0.02T, 0.1T, 0.5T e 1.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$ e $\omega_o = 8.45$	99
Figura 58: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos H=0.01T, 0.02T, 0.1T, 0.5T e 1.0T. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$ e $\omega_o = 8.45$	100
Figura 59: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$ e $\omega_o = 8.45$	100
Figura 60: Gráfico da interação RKKY em função da deformação com ajuste linear no entorno de cada fator de fase	101
Figura 61: Representação gráfica da região em análise para aproximação dos Modelos RKKY e Bean-Rodbell.....	102
Figura 62: Gráfico da magnetização em função da temperatura aplicado às formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de Tc correspondentes.....	103
Figura 63: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura nas formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de Tc correspondentes	103

Figura 64: Gráfico da deformação em função da temperatura às formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de Tc correspondentes.....	104
Figura 65: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para um campo magnético de 0.5T, nas formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de Tc correspondentes.....	104
Figura 66: Gráfico da variação de entropia magnética em função da temperatura para um campo magnético variando de 0- 0.5T aplicado ao modelo de Bean-Rodbell e o modelo RKKY. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de Tc correspondentes.....	105
Figura 67: Gráfico da magnetização em função da temperatura a campo 0T para diferentes energia de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.....	113
Figura 68: Gráfico da deformação em função da temperatura a campo 0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.....	114
Figura 69: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura a campo 0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.....	114
Figura 70: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura a campo 0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.....	115
Figura 71: Um cubo com aresta a e deformação Δa	127i

RESUMO

Nesta dissertação são apresentados os principais resultados das propriedades magnéticas de ferromagnetos elásticos baseados na análise de diferentes comportamentos do **parâmetro de troca η** (ou interação de troca).

Primeiramente, analisou-se a variação do parâmetro η com H e T , ou seja, $\eta(H)$, $\eta(T)$ e $\eta(H,T)$, obtendo-se uma contribuição adicional sem origem física definida, $-\Delta S_{adic}^{(H,T)}$, que ao ser somada à entropia convencional, $-\Delta S_{conv}$, resulta na variação de entropia total, $-\Delta S_{total}$, obtida a partir da relação de Maxwell.

Em seguida, nós implementamos um modelo que contém uma **energia vibracional** na aproximação de Einstein para altas temperaturas, e outro com a dependência quadrática da **compressibilidade isotérmica** com a temperatura pela relação $K(T) = K_o + a_r T^2$, de forma a obtermos contribuições adicionais com uma origem física definida. Tais contribuições adicionais são obtidas por meio do acoplamento magnetoelástico ao reescrever o sistema em termos de um parâmetro de troca η^* que ao ser aplicado no **modelo da entropia de troca** (proposta por Plaza-Campoy), apresentam as contribuições adicionais nas curvas de $-\Delta S \times T$.

Em uma terceira aproximação, formulamos o parâmetro η na fenomenologia RKKY, $\eta = \eta_o J_{RKKY} [\omega]$, e analisamos as propriedades magnéticas (magnetização, parâmetro de troca, deformação, entropia magnética) para regiões diferentes da curva oscilatória da interação RKKY. Nesta fenomenologia o parâmetro de troca varia de forma não linear com a deformação, porém quando nós aproximamos de uma região quase linear verificamos que o **modelo de Bean-Rodbell** se aproxima bem do **modelo RKKY**.

Por fim, partimos de uma **hamiltoniana de troca generalizada** e formulamos uma **energia de troca generalizada** que ao ser inserida na energia livre de Gibbs, promove uma contribuição adicional nas propriedades magnéticas, evidenciando a importância do fator $(1/4)$ na hamiltoniana de troca quando o parâmetro de troca depende das distâncias interatômicas.

ABSTRACT

In this dissertation we present the main results about the magnetic properties of **elastic ferromagnets** based on the analysis of different behaviours of the **exchange parameter** η (or exchange interaction).

Firstly, we analyzed the variation of exchange parameter η with H and T , i.e., $\eta(H)$, $\eta(T)$ and $\eta(H,T)$, obtaining an additional contribution without defined physically origin, $-\Delta S_{adie}^{(H,T)}$, which when added to the conventional entropy, $-\Delta S_{conv}$, results in the variation of total entropy, $-\Delta S_{total}$, obtained by Maxwell's relation.

In what follows, we implement a model that includes a **vibrational energy** in the Einstein approximation for high temperatures, and another with a quadratic dependence of the **isothermal compressibility** with the temperature by means of the relation $K = K_o + a_T T^2$, so that obtain an additional contribution with defined physically origin. These additional contributions are obtained by magnetoelastic coupling to rewrite the system in terms of the exchange parameter η^* that when applied to the **model entropy exchange** (proposal by Plaza-Campoy), leads to additional contributions to the $-\Delta S \times T$ curves.

In a third approximation, we formulate the η parameter within the RKKY fenomenology, $\eta = \eta_o J_{RKKY} [\omega]$, and analyse the magnetic properties (magnetization, exchange parameter, deformation, magnetic entropy, etc.) for different regions of the RKKY curve. In this fenomenology, the exchange parameter varies in a non linear form as a function of the deformation, although when we get closer to a linear region we verified that the **Bean-Rodbell model** approximates well the **RKKY model**.

Finally, we start from a **generalized exchange Hamiltonian** and formulate an **generalized exchange energy** that inserted in the Gibbs free energy, promotes an additional contribution to the magnetic properties, showing up the importance of the $(1/4)$ factor in the exchange hamiltonian when the exchange parameter depends on the interatomic distances.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação do Trabalho

A descoberta do Efeito Magnetocalórico (EMC), em 1881, por Emil Warburg [1] trouxe consigo um conceito termodinâmico inovador, acoplando propriedades magnéticas às térmicas, tendo como resultado fenômenos magnetotérmicos. A primeira aplicação do EMC foi sugerida em 1926 por Peter Debye [2] e em 1927 por William Giauque [3], que de forma independente, propuseram atingir temperaturas abaixo de 1K. Porém, só em 1933 Giauque e MacDougall conseguiram demonstrar a primeira operação de desmagnetização adiabática atingindo uma temperatura de 0.25K [4]. Desde então inúmeros avanços têm sido realizados com a finalidade de descobrir materiais que apresentem potencial aplicabilidade.

Desde a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG) no $Gd_5(Si,Ge)_4$ [5], em 1997, e nesse mesmo ano a apresentação do primeiro protótipo de refrigerador magnético funcionando próximo à temperatura ambiente (300K) [6], tem promovido uma busca incessante por materiais com comportamento similar ao do $Gd_5(Si,Ge)_4$, como podemos observar na Figura 1.

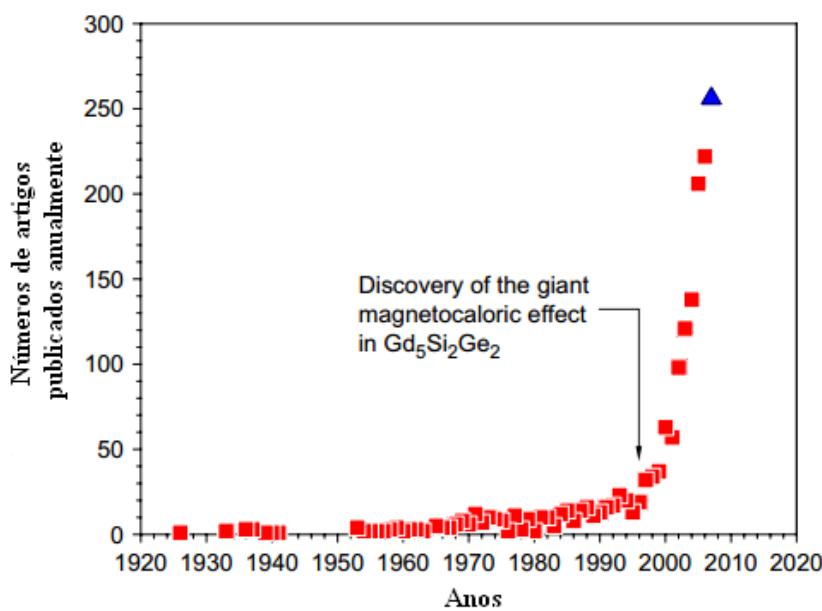


Figura 1: Número de Publicações anuais ao longo dos últimos 80 anos que contenha a palavra “magnetocalórico”. Os valores para 2007(triângulo) são baseados no número de artigos publicados durante os primeiros três quartos do ano.

Adaptado de [7].

A fim de se obter um grande valor do EMC à temperatura ambiente diversas pesquisas vêm sendo conduzidas, dentre eles destaca-se a aplicação de pressão externa, resultando na

possibilidade de um Efeito Magnetocalórico Colossal (EMCC) [8]. Junto com este efeito, uma série de discussões surgiram [9,10] para explicar a presença dos enormes picos anômalos (bem maiores que o EMCG). Estes picos foram denominados assim, pois a sua origem não era atribuída unicamente à entropia configuracional dos momentos magnéticos (convencional), mas a contribuições adicionais que poderiam estar associadas à entropia da rede, a interação de troca ou alguma outra origem.

É sob esta perspectiva que o nosso projeto de pesquisa está motivada, tendo por finalidade desenvolver implementações no modelo de Bean-Rodbell, que serve de base para estudar possíveis contribuições adicionais à entropia convencional, testar diferentes sugestões como a entropia da rede, a entropia adicional devido à troca e outras por meio do acoplamento magnetoelástico.

1.2. Estrutura deste Manuscrito

Esta dissertação está estruturada de forma que iniciamos o trabalho de pesquisa fundamentando os conhecimentos básicos sobre magnetismo e, por conseguinte, adicionamos de forma coesa os argumentos que firmam a apresentação dos resultados. Desta forma, dividimos este trabalho da seguinte maneira:

No capítulo 2 apresentamos o tipo fundamental ordem-desordem magnética, sendo a fase ordenada ferromagnética, e a fase desordenada paramagnética no que concerne ao magnetismo em meios rígidos.

No capítulo 3 discutimos as bases termodinâmicas do efeito magnetocalórico (EMC) obtendo como resultado o potencial termodinâmico isotérmico, ΔS_{mag} . Neste contexto, tratamos analiticamente a energia livre de Gibbs na formulação de Bean-Rodbell (aplicado a meios magnetoelásticos) para três casos e apresentamos as formas de obtenção da variação da entropia magnética assim como a proposição da idéia de limite magnético da entropia.

No capítulo 4 tratamos da magnetização em meios elásticos como um resultado do efeito magnetostritivo presente em ferromagnetos. Com este embasamento correlacionamos o *Efeito Magnetocalórico* com o *Efeito Magnetostritivo* e por fim detalhamos o modelo da entropia adicional da troca (Plaza-Campoy) para um parâmetro de troca variando com os parâmetros externos.

No capítulo 5 apresentamos os resultados referentes à variação do parâmetro de troca em três casos: $\eta(H)$, $\eta(T)$ e $\eta(H,T)$, mostrando que ao estabelecermos a dependência

deste com o campo magnético e com a temperatura uma contribuição adicional à entropia pode ser observada.

No capítulo 6 implementamos a energia livre de Bean-Rodbell com uma energia vibracional e consideramos uma dependência quadrática da compressibilidade isotérmica em função da temperatura e aplicamos em ambos os casos o modelo Plaza-Campoy observando como resultado a presença de uma contribuição adicional com origem física definida.

O capítulo 7 está dividido em duas seções de resultados: seção 7.1 – implementamos a interação RKKY no contexto da energia livre de Gibbs. Analisamos as propriedades magnéticas (magnetização, deformação, entropia magnética, etc.) para regiões diferentes da curva RKKY e mostramos que o Modelo RKKY, que correlaciona o parâmetro de troca (η) com a deformação (ω) de forma não linear, é o caso geral da correlação proposta por Bean-Rodbell. Na seção 7.2 – consideramos um termo de troca mais completo e o aplicamos no formalismo de Bean-Rodbell obtendo como resultado uma contribuição adicional à entropia.

No oitavo e último capítulo, temos uma conclusão geral do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. **13**, (1881) 141.
- [2] P. Debye, Ann. Physik **81**, (1926) 1154.
- [3] W.F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. **49**, (1927) 1864.
- [4] W.F. Giauque and D. P. MacDougall, Phys. Rev. **43**, (1933) 768.
- [5] K.A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky. “*Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects*”. Inter. Journ. Refrig. **31**, (2008), pg. 945-961
- [6] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, (1997) 4494.
- [7] C. B. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneidner, Jr., M. Osborne, and I. Anderson, Adv. Cryog. Eng. **43**, (1998) 1759.
- [8] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira. “*Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs*”. Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
- [9] P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra e N. A. de Oliveira. “*Theoretical description of the Colossal Entropic Magnetocaloric effect: Application to MnAs*”. Phys. Rev. B **73**, 014415 (2006).
- [10] G. J. Liu, R. Sun, J. Shen, B. Gao, H. W. Zhang, F. X. Hu e B. G. Shen. “*Determination of the Entropy Changes in the Compounds with a First-Order Magnetic Transition*”. Appl. Phys. Lett. **90**, 032507 (2007).

Capítulo 2

*O mundo é um lugar perigoso de se viver,
não por causa daqueles que fazem o mal,
mas sim por causa daqueles que observam e
deixam o mal acontecer.*

Albert Einstein

2. Ordens Magnéticas em Sólidos Rígidos

A origem do magnetismo está associada aos momentos orbitais e de spin dos elétrons, bem como as relações interacionais dos elétrons uns com os outros. Há diversas formas de se caracterizar os diferentes tipos de magnetismo: um deles é a resposta magnética à aplicação de um campo externo, onde tal resposta pode ser mais intensa em alguns materiais do que em outros definindo a sua susceptibilidade; outro é a classificação sob o aspecto de ordem e desordem magnética, os quais podem diferenciar como ordem magnética (Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, Ferrimagnetismo, etc.) e como desordem magnética (Paramagnetismo).

A grandeza macroscópica, chamada magnetização, M , é definida como o número de momentos magnéticos por unidade de volume:

$$M = \frac{1}{V} \sum_i m_i \quad (2.1)$$

onde m_i é o valor do momento magnético do i -ésimo átomo da rede, e V é o volume da região considerada. Dizemos então que um material está magneticamente ordenado ou possui ordem magnética em uma região de volume V se a magnetização for diferente de zero.

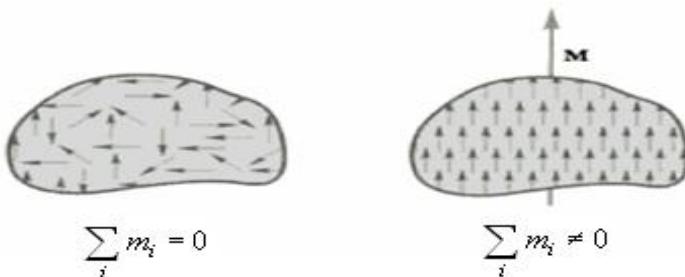


Figura 2: Desordem e Ordem Magnética

A partir dessa definição vemos que existem duas possibilidades para que M seja zero, vide a Figura 2: a primeira possibilidade é que a soma sobre os momentos magnéticos m_i seja nula; a segunda é que cada momento m_i se anule individualmente (ausência de momento intrínseco). O estado em que os átomos possuem momento magnético, ou seja, $m_i \neq 0$, mas M igual a zero, é chamado de *estado paramagnético*. O estado em que $m_i \neq 0$ com $M \neq 0$, o mais fascinante do ponto de vista magnético, corresponde a uma fase *magneticamente ordenada*. Este é, por exemplo, o caso do ferro metálico que apresenta propriedades *ferromagnéticas*. Neste trabalho trataremos apenas das propriedades Paramagnéticas e Ferromagnéticas, visando enriquecer a abordagem teórica das transições magnéticas entre essas duas fases magnéticas em sistemas magnetoelásticos.

2.1. Desordem Magnética

2.1.1. Paramagnetismo de Langevin

O Estado de desordem magnética está associado a materiais do tipo Paramagnético. Para entendermos melhor este tipo de material podemos contextualiza-lo de duas formas, Clássica, conforme a Teoria de Langevin, ou Quântico baseado na quantização espacial, sendo esta de fundamental importância em nosso trabalho.

Classicamente, Langevin propôs que os momentos magnéticos atômicos seriam idênticos e não interagentes, estando eles na ausência de campo magnético orientados aleatoriamente de modo a cancelar uns aos outros e gerando uma magnetização resultante nula. No entanto, ao se aplicar o campo magnético, haveria uma orientação na direção do campo. Caso não houvesse nenhuma força oposta agindo sobre o sistema, os momentos magnéticos atômicos se alinhariam completamente, podendo produzir um grande momento magnético total. Porém, em sistemas reais a agitação térmica dos átomos se opõe a essa tendência orientacional na direção do campo, conduzindo-os ao estado randômico, resultando em apenas um alinhamento parcial na direção do campo magnético e, portanto, uma susceptibilidade pequena. O aumento da temperatura consequentemente aumenta o comportamento randômico devido à agitação térmica gerando uma diminuição da susceptibilidade.

Ao se aplicar o campo magnético a energia potencial de um dipolo do sistema é:

$$\begin{aligned} E_p &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \\ E_p &= -\mu \cos \theta H \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde $-\mu \cos \theta$ é a projeção do momento magnético na direção do campo H .

Para um sistema de N_a partículas em um estado de equilíbrio térmico a uma temperatura T , sob a aplicação de um campo magnético na direção do eixo z, a resposta magnética será definida como:

$$M = N_a \langle \mu^z \rangle_T = N_a \mu \langle \cos \theta \rangle_T. \quad (2.3)$$

Onde a média térmica, $\langle \cos \theta \rangle_T$, fornece uma nova forma para a resposta magnética, sendo

agora em termos da intitulada Função de Langevin $L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x}$:

$$M = N_a \langle \mu^z \rangle_T = N_a \mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right), \text{ com, } x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (2.4)$$

Onde H é campo magnético, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura. O termo $N_a\mu$ é a máxima magnetização que o material pode ter, correspondendo ao alinhamento de todos os momentos magnéticos atômicos na direção do campo, ou seja, o estado de saturação. Devido a isto, o chamaremos de magnetização de saturação M_s , tendo então:

$$\frac{M}{M_s} = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (2.5)$$

Expandindo a função de Langevin, por série de Taylor, para $x \leq 1$, teremos:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - \dots \quad (2.6)$$

A função de Langevin $L(x)$ como função de x é calculado na Figura 3. Onde se observa que, para grandes valores de $x \gg 1$, $L(x)$ tende para 1; e para valores de $x < 0.5$ é praticamente uma reta de coeficiente angular ($1/3$), como vemos abaixo:

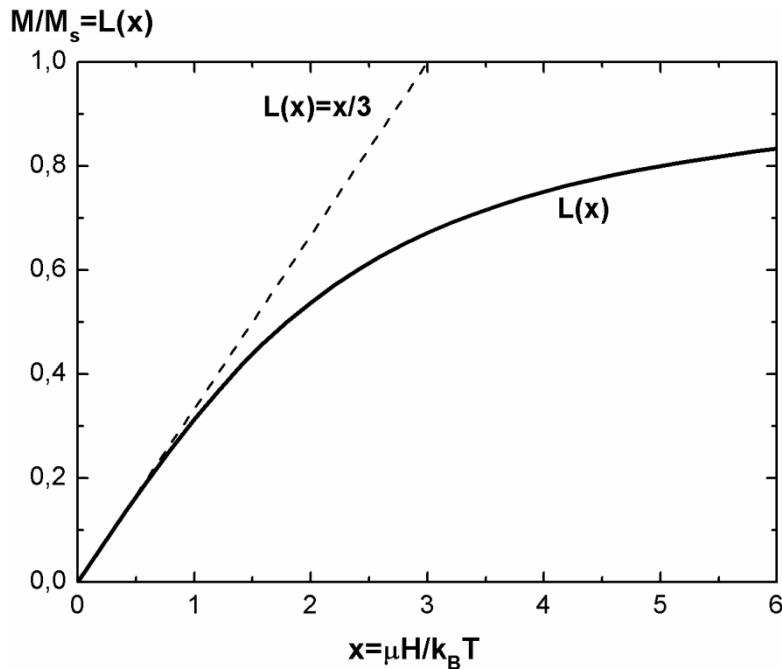


Figura 3: Função de Langevin. Adaptada de [3]

Se limitarmos a Função de Langevin para $x < 0.5$, em primeira aproximação, a Eq.(2.4) resulta:

$$M = \frac{N\mu x}{3} = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (2.7)$$

Isto significa que a magnetização é proporcional ao fator (H/T) . A susceptibilidade é, portanto, dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

Assim encontramos que a susceptibilidade é inversamente proporcional a temperatura absoluta. Esta relação é conhecida como a Lei de Curie, onde $C = N\mu^2/3k_B$ é a Constante de Curie. As figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os gráficos da Susceptibilidade Paramagnética χ e do Inverso da Susceptibilidade Paramagnética χ^{-1} em função da temperatura para $C = 0.13$.

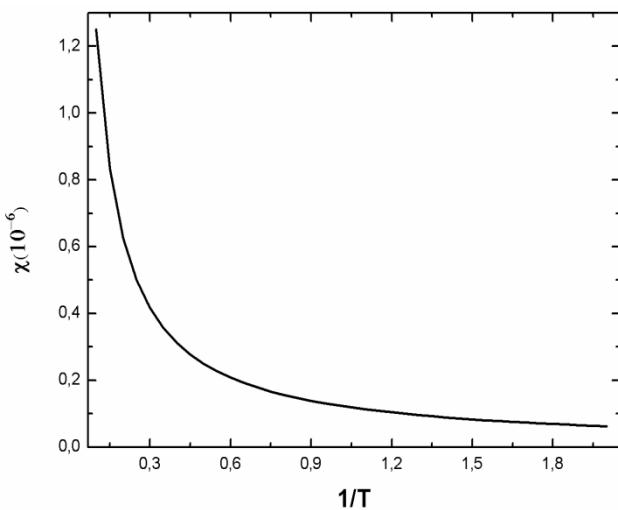


Figura 4: Susceptibilidade Paramagnética

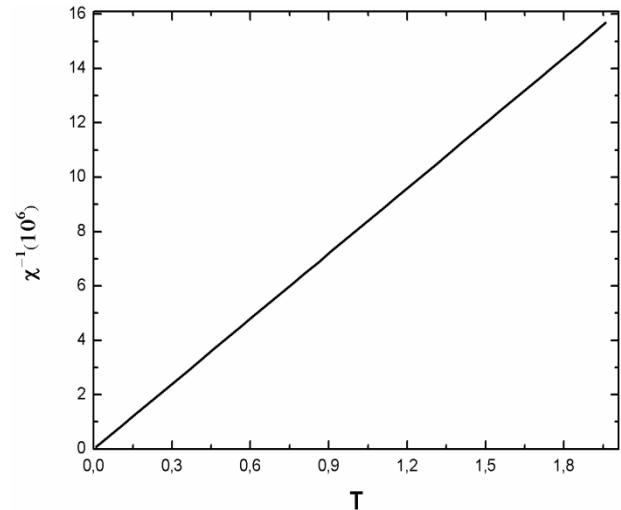


Figura 5: Inverso da Susceptibilidade Paramagnética

2.1.2. Paramagnetismo Quântico

Na análise acima, foi suposto que o spin pode adotar todas as orientações, formando um espaço contínuo. Mas na realidade, um spin pode ter apenas orientações discretas gerando uma quantização do espaço, ou seja, o ângulo de orientação do momento angular possui valores bem definidos. A Figura 6 a) representa o caso Clássico, onde os momentos podem assumir qualquer direção, e as Figuras 6 b) e c) o caso Quântico, em que os momentos magnéticos atômicos são restringidos a duas e cinco orientações possíveis correspondentes a um momento angular total $J = 1/2$ e 2 , respectivamente [3].

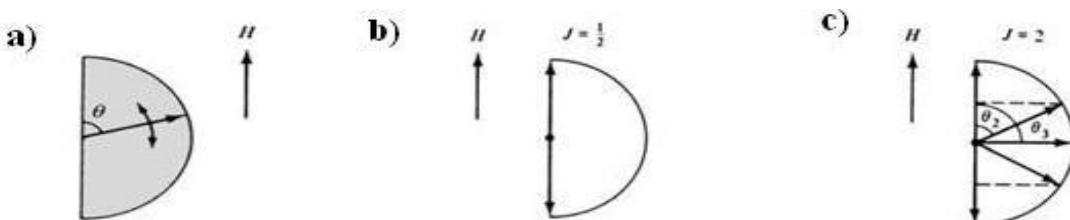


Figura 6: a) Espaço Clássico. Adaptado de [3]; b) Espaço Quântico, com duas orientações possíveis. Adaptado de [3] e c) Espaço Quântico, com cinco orientações possíveis. Adaptado de [3].

É instrutivo tratar o caso quântico para o Paramagnetismo [2,4]. Para isto, consideremos um sistema com N átomos não interagentes a uma temperatura T e aplica-se um campo magnético externo H na direção do eixo z (eixo de quantização). A energia magnética de um átomo (ou íon) magnético será:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}, \quad (2.9)$$

em que, $\vec{\mu}$ é o momento magnético atômico do átomo. Este momento é proporcional ao momento angular total \vec{J} do átomo, sendo escrito convencionalmente por:

$$\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J}, \quad (2.10)$$

onde, g é o fator de Landé e μ_B o magnéton de Bohr definido como ($\mu_B \equiv e\hbar/2m_e$).

Substituindo a eq. (2.10) na eq.(2.9), obtemos:

$$E_{mag} = -g\mu_B \vec{J} \cdot \vec{H} = -g\mu_B H J_z. \quad (2.11)$$

Na Mecânica Quântica, os valores que J_z pode assumir são discretos e definidos como $J_z = m$, onde m assume valores entre $-J$ e $+J$, ou seja,

$$m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J. \quad (2.12)$$

Assim, concluímos que J_z pode assumir $(2J+1)$ valores possíveis de m , que correspondem às possíveis projeções do vetor momento angular total na direção do eixo z . Devido a isso, a energia magnética do átomo será dada por:

$$E_{mag} = -g\mu_B H m. \quad (2.13)$$

De acordo com a estatística de Boltzmann (consideramos partículas distinguíveis), a probabilidade P_m de um átomo ter uma energia E_{mag} é proporcional a $P_m \propto e^{-\beta E_{mag}} = e^{\beta g\mu_B H m}$.

Definindo a componente do momento magnético na direção do eixo z pode-se, portanto, determinar o momento magnético médio como sendo:

$$\overline{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_B H m} (g\mu_B m)}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_B H m}} \quad (2.14)$$

Escrevendo o numerador da eq.(2.14) como uma derivada em relação ao campo magnético externo, ou seja, $\sum_{m=-J}^J e^{\beta g\mu_B H m} (g\mu_B m) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial H}$, onde Z_a é a função de partição:

$$Z_a \equiv \sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_B H m}. \quad (2.15)$$

Podemos expressar a eq.(2.14) como:

$$\overline{\mu_z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H}. \quad (2.16)$$

Para facilitar o cálculo de Z_a , utilizaremos um parâmetro x , definindo-o como:

$$x \equiv \beta g \mu_B H = \frac{g \mu_B H}{k_B T} \quad (2.17)$$

Este parâmetro adimensional x representa a medida da razão da energia magnética $g \mu_B H$, que tende a alinhar os momentos magnéticos, pela energia térmica $k_B T$, que tende a desalinear os momentos magnéticos. Expandindo a função de partição em termos do parâmetro x , obtemos $Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{xm} = e^{-xJ} + e^{-x(J-1)} + \dots + e^{xJ}$, que é uma série geométrica finita. Esta adota a forma simplificada:

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{xm} = \frac{e^{-xJ} - e^{x(J+1)}}{1 - e^x} \quad \text{ou de forma}$$

$$\text{apropriada } Z_a = \frac{e^{-x(J+\frac{1}{2})} - e^{x(J+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{1}{2}x} - e^{\frac{1}{2}x}}, \text{ isto é:}$$

$$Z_a = \frac{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{\sinh\frac{1}{2}x} \quad (2.18)$$

Mediante a função de partição da eq.(2.18) e o parâmetro x da eq.(2.17), vamos redefinir a componente do momento magnético médio na direção z , como sendo:

$$\overline{\mu_z} = g \mu_B \frac{\partial \ln Z_a}{\partial x},$$

obtendo, portanto:

$$\overline{\mu_z} = g \mu_B \left[\frac{\left(J + \frac{1}{2}\right) \cosh\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)x} - \frac{\frac{1}{2} \cosh\left(\frac{1}{2}\right)x}{\sinh\left(\frac{1}{2}\right)x} \right]$$

Ou

$$\overline{\mu_z} = g \mu_B J B_J(x). \quad (2.19)$$

Sendo

$$B_J(x) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) x - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} x \right], \quad (2.20)$$

a conhecida função de Brillouin.

Por fim, podemos obter a magnetização do sistema, como sendo o produto do número de átomos por unidade de volume N_a vezes a componente do momento magnético médio na direção do eixo z , definida na eq.(2.19), obtendo assim:

$$\overline{M_z} = N_a \overline{\mu_z} = N_a g \mu_B J B_J(x). \quad (2.21)$$

A forma funcional de $B_J(x)$ é similar à função de Langevin quando fazemos $J \rightarrow \infty$.

O comportamento de $B_J(x)$ para pequenos e grandes valores do parâmetro x é bem conhecida na literatura (vide, por exemplo Ref. [2, secção 7.8]). A comparação dos dados experimentais com os dados obtidos pela eq.(2.21) são em muitos casos satisfatórios. A Figura 7 exemplifica o caso de três sais paramagnéticos baseados nos íons Cr^{3+} , Fe^{3+} e Gd^{3+} .

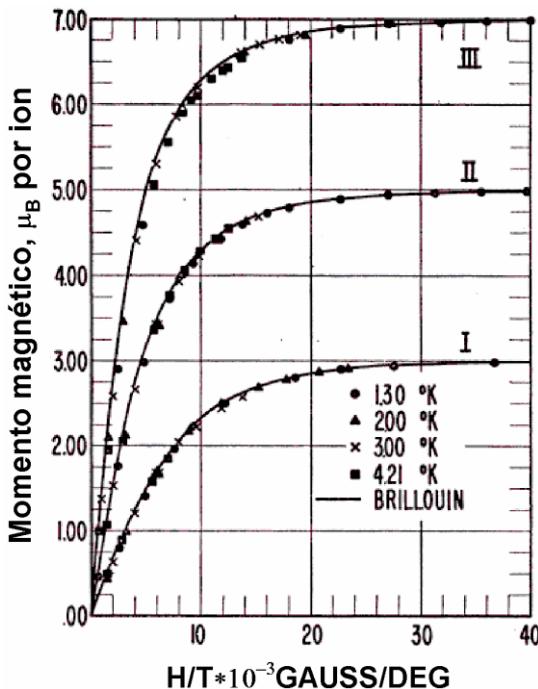


Figura 7: Curva de Magnetização para os sais Paramagnéticos:

$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (III), $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (II) e $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (I). Adaptada da ref.[5]

Experimentos com amostras paramagnéticas indicam que os valores de $x = g\mu_B JH / k_B T$ são normalmente pequenos, e para $x \ll 1$ a função $B_J(x)$ pode ser aproximada por uma expansão em série [6]:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{\left[(J+1)^2 + J^2\right](J+1)}{90J^3}x^3 + \dots \quad (2.22)$$

Então a função de Brillouin para pequenos valores de x se reduz a:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x. \quad (2.23)$$

Neste limite ($x \ll 1$), percebemos que a magnetização é proporcional a x o que nos permite uma melhor análise física comportamental do sistema paramagnético. Desta maneira, como $M = \overline{M_z} = N_a g \mu_B J \cdot \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{g \mu_B J H}{k_B T} = \frac{N_a g^2 \mu_B^2 J (J+1) H}{3k_B T}$, a susceptibilidade paramagnética, isto é, a razão M/H , assume a forma, mais simplificada, dada por:

$$\chi = N_a \frac{g^2 \mu_B^2 J (J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.24)$$

onde C é a constante da Lei de Curie para o caso quântico, semelhante à constante para o caso clássico. Outra região de interesse corresponde a $x \gg 1$, o qual permite obter o que definiremos como *Magnetização de Saturação* dada por:

$$M_s = g \mu_B J. \quad (2.25)$$

Junto ao comportamento paramagnético simples apresentado acima, temos outros tipos de paramagnetismo, como por exemplo, o *paramagnetismo de Pauli* [7], o *superparamagnetismo* [8] e o *paramagnetismo de Van Vleck* [9].

2.2. Ordenamento Magnético

Em um material do tipo paramagnético à temperatura T , ao aplicarmos um campo magnético externo é promovido o alinhamento dos momentos magnéticos atômicos, surgindo uma magnetização, e ao retirarmos o campo os momentos voltam a apontar para direções aleatórias, e a magnetização desaparece. Porém no caso dos materiais que possuem ordem magnética intrínseca, como o *Fe* metálico, por exemplo, abaixo de uma temperatura crítica¹, os momentos magnéticos atômicos (em regiões volumétricas) encontram-se orientados paralelamente uns aos outros, mesmo na ausência de campo magnético externo, indicando uma magnetização permanente ou espontânea.

¹ Temperatura critica no caso ferromagnético é definida como sendo o ponto de transição de uma fase magnética (ferromagnética) para outra fase (paramagnética).

Um mecanismo para o aparecimento da magnetização espontânea foi primeiramente proposta por P. Weiss em 1907 [10]. Onde ele assumiu que nos materiais ferromagnéticos havia um campo efetivo que ele chamou de *campo molecular*, que era gerado pela interação do spin de um sítio com os spins vizinhos. A Origem de tal interação entre os spins atômicos foi mostrada por Heisenberg em 1928, como consequência da indistinguibilidade das partículas perante a troca delas, sendo atribuído o termo *Interação de Troca*.

2.2.1. Interação de Troca e o Campo Molecular

A origem quântica da magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos deve-se a interação de troca entre os spins ou interação de Heisenberg, que será definida partindo do Hamiltoniano de troca, dada por:

$$\hat{H}_{Troca} = -\sum_{i,j} \left(I_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + I'_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j)^2 + \dots \right). \quad (2.26)$$

Analizando apenas a interação bilinear entre os spins dos sítios vizinhos, nossa Hamiltoniana de Troca se reduz a [11]:

$$\hat{H}_{Troca} = -\sum_{i,j} I_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j, \quad (2.27)$$

onde I_{ij} representa a integral de troca entre os dois íons localizados nos sítios i e j ; \vec{J}_i e \vec{J}_j são os momentos angulares dos íons localizados nos sítios i e j , respectivamente.

Devido à dificuldade de calcular a energia de troca na eq.(2.27), consideraremos uma simplificação importante denominada *aproximação de campo médio*. Para isso, definiremos a flutuação do momento angular total do i -ésimo sítio como sendo:

$$\Delta \vec{J}_i = \vec{J}_i - \langle \vec{J}_i \rangle \text{ e } \Delta \vec{J}_j = \vec{J}_j - \langle \vec{J}_j \rangle, \quad (2.28)$$

onde $\langle \vec{J}_i \rangle$ ($\langle \vec{J}_j \rangle$) é o valor médio termodinâmico de \vec{J}_i (\vec{J}_j). Reescrevendo a eq.(2.27) em termos das relações eq.(2.28), obtemos:

$$\hat{H}_{Troca} = -\sum_{i,j} I_{ij} \left(\Delta \vec{J}_i \cdot \Delta \vec{J}_j + \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \Delta \vec{J}_j + \langle \vec{J}_j \rangle \cdot \Delta \vec{J}_i + \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \langle \vec{J}_j \rangle \right). \quad (2.29)$$

Como a magnetização é uma média sobre todos os momentos angulares totais, ao se fazer a hipótese de que cada spin da rede esteja submetido a um campo proporcional à magnetização da amostra, faz-se necessário desprezar o produto das flutuações espaciais, isto é, $\Delta \vec{J}_i \cdot \Delta \vec{J}_j$, de modo a obtermos:

$$\boxed{H_{Troca} = -\sum_{i,j} I_{ij} \left(\langle \vec{J}_i \rangle \cdot \Delta \vec{J}_j + \langle \vec{J}_j \rangle \cdot \Delta \vec{J}_i + \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \langle \vec{J}_j \rangle \right)}. \quad (2.30)$$

Substituindo $\Delta \vec{J}_i$ por $\vec{J}_i - \langle \vec{J}_i \rangle$ e $\Delta \vec{J}_j$ por $\vec{J}_j - \langle \vec{J}_j \rangle$ na equação acima, temos:

$$\boxed{H_{Troca} = -\sum_{i,j} I_{ij} \left(\langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_j + \langle \vec{J}_j \rangle \cdot \vec{J}_i - \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \langle \vec{J}_j \rangle \right)}. \quad (2.31)$$

Uma vez que a soma é feita sobre todos os pares podemos escrever:

$$\boxed{H_{Troca} = -2 \sum_{i,j} I_{ij} \langle \vec{J}_j \rangle \cdot \vec{J}_i + \sum_{i,j} I_{ij} \langle \vec{J}_j \rangle \cdot \langle \vec{J}_i \rangle}. \quad (2.32)$$

Como os sítios magnéticos são equivalentes ($\langle J_i \rangle = \langle J_j \rangle$), da eq.(2.32) obtemos:

$$\boxed{H_{Troca} = -2 \sum_i \left(\sum_j I_{ij} \right) \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_i + \sum_i \left(\sum_j I_{ij} \right) \langle \vec{J}_i \rangle^2}. \quad (2.33)$$

O segundo termo da eq.(2.33) pode ser ignorado, pois corresponde a um deslocamento em energia, chegando-se, portanto à expressão:

$$\boxed{H_{Troca} = -2 \sum_i \left(\sum_j I_{ij} \right) \langle \vec{J}_i \rangle \cdot \vec{J}_i}. \quad (2.34)$$

Reescrevendo a Hamiltoniana de Troca para um único íon com momento angular total orientado na direção do eixo z teremos:

$$\boxed{H_{Troca,ion} = - \left(\sum_j I_{ij} \right) 2 \langle \vec{J}_z \rangle \vec{J}_z}. \quad (2.35)$$

Definindo o campo molecular H_{molec} como sendo:

$$\boxed{H_{molec} = \frac{2}{g\mu_B} \left(\sum_j I_{ij} \right) \langle \vec{J}_z \rangle}, \quad (2.36)$$

a Hamiltoniana pode, então, ser reescrita em termos do campo molecular:

$$\boxed{H_{Troca,ion} = -g\mu_B J_z H_{molec}}. \quad (2.37)$$

Estando cada íon da rede submetido a um campo H_{molec} proporcional à magnetização da amostra, podemos definir este campo como sendo o produto da magnetização por uma constante, ou seja,

$$\boxed{H_{molec} = \eta M}, \quad (2.38)$$

onde η o parâmetro de troca² e M , a magnetização, são definidas respectivamente por:

$$\eta = \frac{2}{g^2 \mu_B^2} \left(\sum_j I_{ij} \right) \quad \text{e} \quad \langle M \rangle = g \mu_B \langle J_z \rangle. \quad (2.39)$$

Mediante as considerações feitas nas eq.(2.38) e eq.(2.39), podemos reescrever a Hamiltoniana de Troca, eq.(2.37), em termos da magnetização, tal que:

$$H_{Troca} = -\eta \langle M \rangle \cdot M. \quad (2.40)$$

Sendo assim, podemos escrever a Hamiltoniana de um Ferromagnético submetido ao campo magnético externo, como sendo:

$$H = -\eta \langle M \rangle \cdot M - H M, \quad (2.41)$$

onde o segundo termo da equação acima é o termo da energia Zeeman.

A energia magnética U de um Ferromagneto com magnetização M e campo molecular H_{molec} , dado pela eq.(2.38) é definida como:

$$U = - \int_0^M \eta M dM = -\frac{1}{2} \eta M^2. \quad (2.42)$$

2.2.2. Ferromagnetismo

O termo *ferromagnetismo* [13] é utilizado para caracterizar um forte comportamento magnético na ausência de um campo magnético externo. A origem desse forte magnetismo deve-se à presença de uma magnetização espontânea, em pequenas regiões denominadas de *domínios magnéticos*, figuras 8 e 9, gerada por um campo interno ou *campo molecular*. Esse campo proposto por P. Weiss, como observado na (secção 2.2.1), considera o campo molecular como sendo o campo efetivo sentido por um spin devido à interação deste spin com os demais vizinhos. A intensidade do campo molecular é definida na eq.(2.38) como sendo proporcional à magnetização.



Figura 9: Domínios Magnéticos desordenados.
Adaptado da ref [12].



Figura 8: Regiões dos Domínios Magnéticos ordenados.
Adaptado da ref [12].

² O parâmetro de troca, em meios rígidos, comporta-se de maneira constante.

Quando um campo magnético externo \vec{H} é aplicado em um material ferromagnético, o campo total agindo no material é definido como sendo a soma do campo magnético externo com o campo molecular \vec{H}_{molec} , ou seja,

$$\vec{H}_{Total} = \vec{H} + \vec{H}_{molec} = \vec{H} + \eta \vec{M}. \quad (2.43)$$

Mediante a consideração do campo molecular no campo total, a eq.(2.17) definida para o caso paramagnético, será redefinida agora para o ferromagneto, obtendo-se, portanto,

$$x^* = \frac{g\mu_B H_{Total}}{k_B T} = \frac{g\mu_B}{k_B T} (H + \eta M). \quad (2.44)$$

A componente do momento magnético médio na direção do eixo z , eq.(2.19), em termos do campo molecular é dada por:

$$\overline{\mu_z} = g\mu_B J B_J \left(\frac{g\mu_B}{k_B T} (H + \eta M) \right). \quad (2.45)$$

A magnetização média associada ao momento magnético médio na direção do eixo z , eq.(2.45), é dada por:

$$\overline{M_z} = N_a \overline{\mu_z} = N_a g\mu_B J B_J (x^*). \quad (2.46)$$

Utilizando-se a aproximação ($x \ll 1$), aferida à função de Brillouin para o caso do paramagnetismo quântico, eq.(2.23), a magnetização para um material ferromagnético é reescrita como:

$$M = \frac{C}{T} (H + \eta M). \quad (2.47)$$

onde C é a constante de Curie.

Reescrevendo a eq.(2.47) obtemos a seguinte expressão:

$$M = \frac{CH}{(T - C\eta)} \quad (2.48)$$

Mediante a eq.(2.48), podemos calcular a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} = \frac{C}{(T - C\eta)}, \quad (2.49)$$

obtendo assim, a relação mais conhecida como a **lei de Curie-Weiss**, a qual descreve a forma como a susceptibilidade magnética depende da temperatura para $T > T_c$. Note que $T_c = C\eta$,

estabelece uma relação entre o parâmetro de troca η (constante de Weiss) e a *temperatura de Curie* T_c , dada por:

$$T_c = C\eta = \frac{N_a g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \eta \quad (2.50)$$

REFERÊNCIAS

- [1] Oliveira, Ivan S. “*Física Moderna: para iniciados, interessados e aficionado*”s. **Volume 2**- São Paulo: Editora Livraria da Física, 2009.
- [2] Reif, F. “*Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*”. McGraw-Hill Science, 1965.
- [3] Cullity, B. D., Graham, C. D., “*Introduction to Magnetic Materials*”. Second Edition. A John Wiley & Sons, 2009.
- [4] Guimarães, A. P., Oliveira, I. S., “*Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*”. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [5] Warren E. Henry, “*Spin Paramagnetism of Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, and Gd⁺⁺⁺ at Liquid Helium Temperatures and in Strong Magnetic Fields*”. Phys. Rev. **88**, 559 (1952).
- [6] Buschow, K. H. J., Boer, F. R., “*Physics of Magnetism and Magnetic Materials*”. Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [7] Ye-Ryoung Lee *et al.* “*Pauli paramagnetism of an ideal Fermi gas*”. Cornell University Library.arXiv:1301.1139v1.
- [8] C. P. Bean and J. D. Livingston, “*Superparamagnetism*”. J. Appl. Phys. **30**, S120 (1959).
- [9] J.H. Van Vleck, “*The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*”, Oxford University Press, 1932, p. 226.
- [10] M. Pierre Weiss, “*L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*”. J. Phys. Theor. Appl. **6**, p. 661-690 (1907).
- [11] Barbara, B., Gignoux, D., Vettier, C., “*Lectures on Modern Magnetism*”. Science Press Beijing, 1988.
- [12] <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/magnetacademy/magnets/page2.html>. 20/03/2013.
- [13] Chikazumi, Soshin, “*Physics of Ferromagnetism*”, Oxford Science Publications. International Series of Monographs on Physics.

Capítulo 3

*Penso noventa e nove vezes e nada
descubro; deixo de pensar,
mergulho em profundo silêncio - e
eis que a verdade se revela.*

Albert Einstein

3. Aspectos Termodinâmicos Teóricos

3.1. Aspectos Termodinâmicos dos Efeitos Magnetotérmicos

Para descrever as grandezas magnetotérmicas dos materiais magnéticos é preciso introduzir três funções termodinâmicas: a *Energia Interna* U , a *Energia Livre de Helmholtz* F e a *Energia Livre de Gibbs* G .

A energia interna de um sistema pode apresentar-se como uma função da entropia S , do volume V e do campo magnético H [1]:

$$U = U(S, V, H), \quad (3.1)$$

ou como uma função de S, V e do momento magnético M :

$$U = U(S, V, M). \quad (3.2)$$

A diferencial total de U para as duas formas apresentadas é respectivamente,

$$dU = TdS - PdV - MdH \quad (3.3)$$

$$dU = TdS - PdV + HdM \quad (3.4)$$

onde P é a pressão e T é a temperatura. O campo magnético H normalmente é usado como um parâmetro externo nas energias livres de Helmholtz e de Gibbs.

A energia livre de Helmholtz é uma função de T, V e H , sendo esta usada para sistemas com volume constante e definida como:

$$F = U - TS \quad (3.5)$$

Fazendo a diferencial total da eq.(3.5), obtemos:

$$dF = dU - SdT - TdS \quad (3.6)$$

onde dU é dado pela eq.(3.3), resultando assim na expressão:

$$dF = -SdT - PdV - MdH \quad (3.7)$$

A energia livre de Gibbs é uma função de T, P e H , sendo esta usada para sistemas sob pressão constante e definida como:

$$G = U - TS + PV - MH \quad (3.8)$$

onde a diferencial total é dada por:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP - MdH - HdM \quad (3.9)$$

Substituindo dU , dado pela eq.(3.4), na eq.(3.9), obtemos por fim:

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (3.10)$$

Mediante a diferenciação total de ambas as energias livres F e G , constatamos que cada energia é constituída de parâmetros internos e variáveis externas. No caso da energia livre de Helmholtz, eq.(3.7), as grandezas S, P e M são definidas como parâmetros internos

e T , V e H como variáveis externas. O mesmo critério é adotado para a energia livre de Gibbs, eq.(3.10), sendo V , S e M os parâmetros internos e P , T e H variáveis externas, permitindo assim obtermos as equações de estado a partir de ambas as energias livres.

As equações de estado para a energia livre de Gibbs são:

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (3.11)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P, T} \quad (3.12)$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H, T} \quad (3.13)$$

Caso a magnetização M seja escolhida em G como uma variável externa, ao invés do campo magnético, então a equação de estado magnético correspondente a H será:

$$H(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, P} . \quad (3.14)$$

Com as equações de estado da energia livre de Gibbs podemos obter as conhecidas *Relações de Maxwell*. A primeira relação é obtida ao derivar-se parcialmente a eq.(3.11) em relação a H e a segunda eq.(3.12) em relação a T , obtendo-se assim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} . \quad (3.15)$$

A segunda relação é obtida derivando-se parcialmente a eq.(3.11) em relação a P e a eq.(3.13) em relação a T , obtendo-se:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, P} . \quad (3.16)$$

Por fim, a terceira relação é obtida ao derivar-se parcialmente a eq.(3.11) em relação a M e a eq.(3.14) em relação a T , resultando assim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T, P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M, P} . \quad (3.17)$$

A capacidade térmica, sob um processo a campo magnético constante e volume constante, no que concerne a segunda lei da termodinâmica é definida como sendo:

$$C_{H, P}(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P} . \quad (3.18)$$

Com a eq.(3.18), podemos obter a entropia em função da temperatura:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_{H,P}}{T} dT. \quad (3.19)$$

O coeficiente de expansão térmica $\alpha_T(T, H, P)$ pode ser definido como:

$$\alpha_T(T, H, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,P}, \quad (3.20)$$

ou, em termos da entropia, através da segunda relação de Maxwell, eq.(3.16),

$$\alpha_T(T, H, P) = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,H}. \quad (3.21)$$

A integração dessas relações termodinâmicas permite-nos compreender alguns comportamentos observados em sistemas macroscópicos, dentre eles, ressalta-se a mudança de temperatura de um material magnético mediante a variação do campo magnético aplicado (efeito magnetocalórico). Este efeito é caracterizado por dois potenciais magnetocalóricos: ΔT_{ad} (*variação de temperatura adiabática*) e ΔS_{iso} (*variação de entropia isotérmica*). A variação de entropia isotérmica é obtida quando submete-se o sistema a um processo isotérmico-isobárico, ou seja $dT = 0$ e $dP = 0$, obtendo (será abordado na secção 3.4.1):

$$\Delta S_{iso}(\Delta H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.22)$$

Já a variação de temperatura adiabática é obtida experimentalmente quando submete-se o sistema a um processo adiabático-isobárico, ou seja $dS = 0$ e $dP = 0$, obtendo-se:

$$dT = - \frac{T}{C_{H,P}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (3.23)$$

Integrando a eq. (3.23) para um campo magnético variando de H_1 até H_2 , temos:

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{H,P}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (3.24)$$

Existem outros processos aos quais podemos submeter os sistemas magnéticos, tais como:

1. *Variação Adiabático-Isocórica* ($dS = 0, dV = 0$), dada por:

$$dT = - \frac{T}{C_{H,P}} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} - \kappa \alpha_T \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} \right] dH \quad (3.25)$$

O segundo termo desta equação deve-se às tensões internas por magnetoestrição derivadas da variação do estado magnético do sistema, sob pressão constante, κ é o módulo de elasticidade volumétrica, definido como:

$$\frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H} \quad (3.26)$$

2. *Variação Adiabático-Isobárica da Magnetização* ($dS = 0, dP = 0$), dada por:

$$dT = \frac{T}{C_{M,P}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,P} dM \quad (3.27)$$

Para se obter propriedades mais concretas de um sistema como propriedades magnetotérmicas, por exemplo o calor específico:

$$c_{P,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,V} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \quad (3.28)$$

é necessário conhecer a forma das funções termodinâmicas F ou G .

Estas funções são estabelecidas através dos seus potenciais termodinâmicos $\phi(T, H, M, P, V)$ em condição de desequilíbrio, na qual os parâmetros internos M e V ou P são tidos como variáveis independentes. Para se obter a energia livre de Gibbs G ou a energia livre de Helmholtz F em equilíbrio, minimiza-se ϕ com relação a M e V ou M e P , respectivamente:

$$G(T, H, P) = \min_{M,V} \phi(T, H, M, P, V) \quad (3.29)$$

$$F(T, H, V) = \min_{M,P} \phi(T, H, M, P, V) \quad (3.30)$$

A construção de ambas as energias livres citadas acima se dará conforme o sistema que se deseja analisar. Neste trabalho utilizaremos a energia livre de Gibbs, assim como algumas relações termodinâmicas, objetivando obter algumas propriedades termodinâmicas do sistema magnético em estudo.

No que se refere aos potenciais magnetocalóricos, eq.(3.22) e eq.(3.24), algumas informações podem ser obtidas:

1. A magnetização a campo constante em ambos os casos, paramagnéticos e ferromagnéticos, diminui com o aumento da temperatura, ou seja, $(\partial M / \partial T)_H < 0$.

Isto implica que a $\Delta T_{ad}(\Delta H, T)$ deve ser positiva, enquanto $\Delta S_m(\Delta H, T)$ deve ser negativa para uma variação positiva do campo.

2. Em ferromagnéticos, o valor absoluto da derivada da magnetização em relação à temperatura, $(\partial M / \partial T)_H$, é máximo em T_c , e portanto $\Delta S_m(\Delta H, T)$ deve mostrar um pico em $T = T_c$.
3. Para o mesmo valor de $\Delta S_m(\Delta H, T)$, o valor de $\Delta T_{ad}(\Delta H, T)$ será maior quando estiver sob condições de altas temperaturas e baixa capacidade térmica.
4. Em paramagnéticos o valor de $\Delta T_{ad}(\Delta H, T)$ é apenas significante a temperaturas próximas do zero absoluto, uma vez que $(\partial M / \partial T)_H$ também é pequena. Apenas quando a capacidade térmica for muito pequena (da ordem de $(\partial M / \partial T)_H$), é que se pode obter um valor razoável da $\Delta T_{ad}(\Delta H, T)$. O comportamento significativo do efeito magnetocalórico em altas temperaturas é apenas possível em sólidos que apresentam um ordenamento espontâneo.

3.2. Transição de Fase Magnética de Primeira Ordem

O Calor Específico definido em (3.28) e o calor latente são grandezas termodinâmicas utilizadas na descrição das transições de fases magnéticas. As transições magnéticas normalmente são caracterizadas por dois tipos: *Transição Contínua* e *Transição Descontínua*.

Esses dois tipos de transições são descritas inicialmente por Ehrenfest como sendo associadas às derivadas parciais da energia livre em relação ao parâmetro de ordem, onde a descontinuidade da primeira derivada parcial da energia livre caracteriza uma ***transição de primeira ordem*** e a descontinuidade da segunda derivada parcial da energia livre caracteriza uma ***transição de segunda ordem***. Atualmente, se a transição é caracterizada por um calor latente se diz descontínua; caso contrário se diz contínua.

Em sistemas ferromagnéticos, por exemplo, a grandeza termodinâmica que qualifica o parâmetro de ordem magnético é a magnetização M que distingue a fase magnética ($M \neq 0$) da fase não magnética ($M = 0$). Como descrevemos na eq.(3.12), a magnetização é definida como sendo a derivada da energia livre de Gibbs em relação ao campo magnético. Portanto, uma mudança abrupta no parâmetro de ordem M implica uma descontinuidade na derivada primeira da energia livre de Gibbs – evidenciando uma Transição de Primeira Ordem. Em contrapartida, se M é contínua na região da transição de fase, estaremos nos referindo provavelmente a uma transição de segunda ordem.

Neste contexto, a procura de materiais que apresentam o Efeito Magnetocalórico Gigante em consequência das transições de primeira ordem tem sido intensificada [8,19,20,22,24,25] devido à possibilidade de obter grandes picos de $\Delta S_m(\Delta H, T)$. As contribuições magnéticas dos materiais podem ser divididas em dois tipos de momentos magnéticos: *momentos magnéticos localizados e momentos magnéticos itinerantes*. O magnetismo localizado normalmente está associado aos *íons magnéticos* ($3d, 4f$) na rede cristalina, enquanto o magnetismo itinerante está associado aos *elétrons na banda de condução*. Nesse trabalho nos referiremos ao magnetismo localizado com transições ordem-desordem de primeira ou segunda ordem acoplada ao *Efeito Magnetoelástico*.

Além da magnetização, o volume e a entropia comportam-se de maneira diferente dependendo da ordem da transição magnética.

3.3. Formulação Analítica da Equação de Estado Magnético de Sistemas Elásticos.

3.3.1. Modelo de Bean-Rodbell

O Modelo de Bean-Rodbell [2] correlaciona o forte efeito magnetoelástico com a ocorrência de transições magnéticas de primeira ordem, tendo como idéia central que a interação de troca ou a temperatura de Curie, dependam das distâncias interatômicas. A descrição fenomenológica desta dependência é definida pela relação entre a temperatura de Curie T_c e a variação do volume ω da seguinte forma:

$$T_c = T_o(1 + \beta\omega), \quad (3.31)$$

onde $\omega = (V - V_o)/V_o$, V é o volume, V_o o volume na ausência da deformação, T_o a temperatura de Curie na ausência de deformação e β o parâmetro que representa a inclinação da dependência da temperatura de Curie com a deformação.

Na aproximação do campo molecular, o comportamento de um sistema ferromagnético pode ser analisado com base na energia livre de Gibbs, descrita pela *energia da interação de troca*, a *energia Zeeman* ou *energia magnética*, a *energia elástica* e o termo da *entropia*, sendo dada por:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} - TS, \quad (3.32)$$

onde $\eta = \eta_o(1 + \beta\omega)$ (segundo eq.(3.31)). Para obtermos a energia livre de Gibbs (3.32) em termos da deformação (ω) e da magnetização normalizada (σ), precisamos considerar as equações abaixo:

$$M = M_s \sigma = gJ\mu_B N_a \sigma, \quad (3.33)$$

$$\eta = \frac{3k_B T_c}{N_a g^2 \mu_B^2 J(J+1)}, \quad (3.34)$$

M_s é a magnetização de saturação, η o parâmetro de troca, k_B a constante de Boltzmann, N_a o número de Avogadro, g o fator giromagnético e J o momento angular total.

Substituindo as equações (3.33) e (3.34) na eq.(3.32), chegamos à energia livre de Gibbs específica por unidade de volume à pressão constante, $P = 0$, dada por:

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_c \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{\omega^2}{2K} - TS, \quad (3.35)$$

onde T_c é definido pela eq.(3.31) e K é a compressibilidade isotérmica (constante).

Para obtermos a equação de estado magnético, com a qual podemos calcular a magnetização do sistema, primeiramente minimizaremos a energia livre (3.35) em termos da deformação: $(\partial G / \partial \omega)_\sigma = 0$, onde $G = G_{(\sigma, \omega)}$.

$$\begin{aligned} G &= -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B [T_0(1 + \beta\omega)] \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{\omega^2}{2K} - TS \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_\sigma &= -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 + \frac{\omega}{K} = 0 \\ \omega &= \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B T_0 \beta \sigma^2. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Tendo obtido a deformação (ω) em função da magnetização normalizada (σ), eq.(3.36), substitui-se esta na eq.(3.35):

$$\begin{aligned} G_{(\sigma, \omega)} &= -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B \left[T_0 \left(1 + \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B T_0 \beta^2 \sigma^2 \right) \right] \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma \\ &\quad + \frac{1}{2K} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B T_0 \beta \sigma^2 \right]^2 - TS, \end{aligned} \quad (3.37)$$

e minimiza-se a eq.(3.37) em relação à magnetização normalizada à entropia constante, $(\partial G / \partial \sigma)_S = 0$, onde $G = G_{(\sigma, \omega)}$, obtendo-se assim:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S = & -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma - 9 \left(\frac{J}{J+1} \right)^2 N_a^2 K k_B^2 T_0^2 \beta^2 \sigma^3 - Hg \mu_B J N_a \\ & + \frac{1}{2K} \left[9 \left(\frac{J}{J+1} \right)^2 N_a^2 K^2 k_B^2 T_0^2 \beta^2 \sigma^3 \right] - T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_S, \end{aligned} \quad (3.38)$$

onde o último termo da eq.(3.38) se anula. Simplificando a eq.(3.38), obtemos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S = -3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma - 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \beta \omega \sigma - Hg \mu_B J N_a. \quad (3.39)$$

Tendo obtido a derivada parcial da energia livre de Gibbs em relação à magnetização normalizada, eq.(3.39), o argumento da função de Brillouin pode ser obtido segundo:

$$x = -\frac{1}{N_a k_B T} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S. \quad (3.40)$$

Portanto:

$$x = \frac{1}{T} \left[\frac{Hg \mu_B J}{k_B} + 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) T_0 (1 + \beta \omega) \sigma \right]. \quad (3.41)$$

A dedução da eq.(3.40) é apresentada no Apêndice A.

3.3.2. Extensão do Modelo de Bean-Rodbell com um Termo Anarmônico Adicional

Este Modelo foi proposto por J. D. Zou e seus colaboradores [3] a fim de justificar a discrepância observada entre os dados teóricos (aproximação do campo médio) e experimentais (via relação de Maxwell) nas curvas de variação de entropia magnética em função da temperatura para o composto $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$. Esta discrepancia foi atribuída à variação na entropia da rede devido a contração dos parâmetros de rede na região de transição magnética. O modelo proposto apresenta um termo de distorção associado ao termo da energia elástica, ou seja:

$$G_{(\sigma, \omega)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_c \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{\omega^2}{2K} + \frac{B \omega^3}{3K} - TS \quad (3.42)$$

onde T_c já foi definido na eq.(3.31).

Para obtermos a equação de estado magnético, substituímos a eq.(3.31) na eq.(3.42) e minimizamos a energia livre de Gibbs em relação à deformação sob magnetização normalizada constante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_\sigma &= -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma^2 + \frac{\omega}{K} + \frac{B \omega^2}{K} = 0. \\ -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B \beta T_0 \sigma^2 + \omega + B \omega^2 &= 0. \end{aligned} \quad (3.43)$$

As soluções da eq.(3.43) são:

$$\omega_1 = \frac{1}{2B} \left[\sqrt{1 + 6B \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B \beta T_0 \sigma^2} - 1 \right] \quad (3.44)$$

$$\omega_2 = -\frac{1}{2B} \left[\sqrt{1 + 6B \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B \beta T_0 \sigma^2} + 1 \right]. \quad (3.45)$$

Em virtude da indeterminação verificada em ω_2 quando aplicamos $\lim_{B \rightarrow 0} \omega_2 = \infty$, usaremos a solução ω_1 fazendo-se uma mudança de variável, onde definiremos o parâmetro Z , dado por:

$$Z = 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a K k_B \beta T_0, \quad (3.46)$$

logo ω_1 será:

$$\omega_1 = \frac{1}{2B} \left[\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2} - 1 \right]. \quad (3.47)$$

Seguindo o mesmo processo adotado para o modelo de Bean-Rodbell sem o termo anarmônico, ou seja, sendo $\omega_1 = \omega$, substituímos a eq.(3.47) na energia livre de Gibbs eq.(3.42) e minimizamos em relação à magnetização normalizada obtendo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S &= -3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \beta \left[\frac{\sigma}{B} \left(\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2} - 1 \right) + \frac{Z\sigma^3}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right] \\ &\quad - Hg \mu_B J N_a + \frac{1}{2K} \left[\frac{Z\sigma}{B} \left(\frac{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2} - 1}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right) \right] + \frac{B}{3K} \left[\frac{3Z\sigma}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \left(\frac{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2} - 1}{2B} \right)^2 \right]. \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S &= -3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_a k_B T_0 \beta \sigma}{B} \left(\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_a k_B T_0 \beta \sigma}{B} \\ &\quad - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \beta Z \sigma^3 \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right) - Hg \mu_B J N_a + \frac{Z\sigma}{2KB} - \frac{Z\sigma}{2KB} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right) \\ &\quad + \frac{Z\sigma}{2KB} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right) + \frac{Z^2 \sigma^3}{2K} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 2BZ\sigma^2}} \right) - \frac{Z\sigma}{2KB} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Para simplificação susbtituiremos Z , eq.(3.46), na eq.(3.48) obtendo assim:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S &= -3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_A k_B T_0 \sigma - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B} \left(\sqrt{1+2BZ\sigma^2} \right) \\ &+ \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B} - \frac{9}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right)^2 \frac{N_A^2 K k_B^2 T_0^2 \beta^2 \sigma^3}{\sqrt{1+2BZ\sigma^2}} - Hg \mu_B J N_A \\ &+ \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B} - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B \sqrt{1+2BZ\sigma^2}} + \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B \sqrt{1+2BZ\sigma^2}} \\ &+ \frac{9}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right)^2 \frac{N_A^2 K k_B^2 T_0^2 \beta^2 \sigma^3}{\sqrt{1+2BZ\sigma^2}} - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \frac{N_A k_B T_0 \beta \sigma}{B} \end{aligned}$$

Simplificando chegamos à expressão:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S = -3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \sigma - Hg \mu_B J N_a - 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_0 \beta \sigma \left[\frac{1}{2B} \left[\sqrt{1+2BZ\sigma^2} - 1 \right] \right] \quad (3.49)$$

Substituindo a eq.(3.49) na eq.(3.40) obtendo-se assim o argumento da função de Brillouin:

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{T} \left[3 \left(\frac{J}{J+1} \right) T_0 \sigma + \frac{gJ\mu_B H}{k_B} + 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) T_0 \beta \omega \sigma \right], \\ x &= \frac{1}{T} \left[\frac{gJ\mu_B H}{k_B} + 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) T_0 (1 + \beta \omega) \sigma \right]. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Onde $\omega = \omega_1$.

3.3.3. Extensão do Modelo de Bean-Rodbell considerando a Entropia da Rede: S_L .

Este modelo foi proposto por P. J. von Ranke e colaboradores [4] tendo por finalidade acoplar a entropia da rede à entropia magnética através da deformação magnetoelástica (via $\Theta_D = \Theta_D^0 (1 - \gamma \omega)$ como descrito abaixo). A Energia Livre de Gibbs é definida por:

$$G_{(\sigma, \omega)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N_a k_B T_C \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P\omega - T(S_M + S_L) \quad (3.51)$$

onde $\sigma = M/g\mu_B J N$ é a magnetização normalizada à temperatura absoluta T , g o fator de Landé, H o campo magnético externo, K a compressibilidade, S_M a entropia magnética e S_L a entropia da rede.

Para um sistema constituído de íons magnéticos com spin igual a $1/2$, a eq.(3.51) adota a forma:

$$G_{(\sigma,\omega)} = -\frac{1}{2} N_a k_B T_C \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P\omega - T(S_M + S_L) \quad (3.52)$$

As entropias da rede e magnética para a energia livre de Gibbs acima são dadas, respectivamente, pelas relações [15]:

$$S_L = -3R \ln \left[1 - e^{\left(-\Theta_D/T \right)} \right] + 12R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \frac{v_0 \alpha}{K} \omega, \quad (3.53)$$

$$S_M = R \left[\ln(2) - \ln(1-\sigma) - \frac{(1+\sigma)}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right]. \quad (3.54)$$

onde R é a constante universal dos gases e α o coeficiente de expansão térmica. Os dois primeiros termos da eq.(3.53) correspondem a um processo isocórico e o terceiro termo corresponde à variação do volume na entropia da rede, obtido através do calor específico a volume e pressão constante.

Para $T > \Theta_D$, a entropia da rede, eq.(3.53), pode ser aproximada por:

$$S_L = 3R \left[\ln T - \ln \Theta_D + 4/3 \right] + \frac{v_0 \alpha}{K} \omega. \quad (3.55)$$

Reescrevendo a entropia da rede, eq.(3.55), por unidade de volume v_o , temos:

$$S_L^* = \frac{S_L}{v_o} = \frac{3R}{v_o} \left[\ln T - \ln \Theta_D + 4/3 \right] + \frac{\alpha}{K} \omega. \quad (3.56)$$

Minimizando a energia livre de Gibbs, eq.(3.52), em termos da deformação (ω) resulta:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_\sigma = 0 = \left[-\frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 \right] + \frac{\omega}{K} + P - T \left(\frac{\partial S_M}{\partial \omega} + \frac{\partial S_L^*}{\partial \omega} \right)_\sigma, \quad (3.57)$$

em que:

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial \omega} \right)_\sigma = 0. \quad (3.58)$$

A derivada parcial da entropia magnética, se anula, pois a entropia magnética não depende explicitamente da deformação. No entanto, a entropia da rede, vide eq.(3.55), depende da deformação de maneira implícita no primeiro termo, pois Θ_D é dado por:

$$\Theta_D = \Theta_D^0 (1 - \gamma \omega) \quad (3.59)$$

e explicitamente pelo segundo termo. Logo a derivada parcial da entropia da rede é dada por:

$$\left(\frac{\partial S_L^*}{\partial \omega} \right)_\sigma = \frac{3R\gamma}{v_o(1-\gamma\omega)} + \frac{\alpha}{K} \quad (3.60)$$

Substituindo $(\partial S_M / \partial \omega)_\sigma = 0$ na eq.(3.57), temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 + \frac{\omega}{K} + P - \frac{3R\gamma T}{v_0(1-\gamma\omega)} - \frac{\alpha}{K} T &= 0 \\ \frac{\omega}{K} - \frac{3R\gamma T}{v_0(1-\gamma\omega)} &= \frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 - P + \frac{\alpha}{K} T \\ \frac{\omega}{K} - \frac{3R\gamma T(1-\gamma\omega)^{-1}}{v_0} &= \frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 - P + \frac{\alpha}{K} T. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Expandindo $(1-\gamma\omega)^{-1}$ em potências até primeira ordem para $1 > \gamma\omega > -1$, obtendo então:

$$(1-\gamma\omega)^{-1} \approx 1 - (-\gamma\omega) \approx (1+\gamma\omega) \quad (3.62)$$

Substituindo a eq.(3.62) na eq.(3.61), temos:

$$\frac{\omega}{K} - \frac{3RT\gamma}{v_0} - \frac{3RT\gamma^2\omega}{v_0} = \frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \sigma^2 - P + \frac{\alpha}{K} T \quad (3.63)$$

Multiplica-se a equação acima por K , obtendo assim:

$$\begin{aligned} \omega - \frac{3RKT\gamma^2\omega}{v_0} &= \frac{1}{2} N_a K k_B T_0 \beta \sigma^2 + \alpha T + \frac{3RKT\gamma}{v_0} - PK \\ \omega &= \frac{1}{1 - (3RK\gamma^2/v_0)T} \left[\frac{1}{2} N_a K k_B T_0 \beta \sigma^2 + \left(\alpha + \frac{3RK\gamma}{v_0} \right) T - PK \right] \\ \omega &= \frac{1}{D} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 + \left(\alpha + \frac{3RK\gamma}{v_0} \right) T - PK \right] \end{aligned} \quad (3.64)$$

onde $D = [1 - (3RK\gamma^2/v_0)T]$ e $\eta = (3/2)N_a K k_B T_0 \beta^2$.

Para se obter uma expressão analítica para a equação de estado magnético correspondente ao sistema de spin 1/2, é necessário primeiramente, estabelecer algumas considerações, tais como: a pressão (P) que deve ser considerada igual a 0, os coeficientes de expansão térmica (α) e o parâmetro de Gruneisen (γ) iguais a 0, implicando que a entropia da rede independe da deformação (ω). Levando em consideração tais condições na eq.(3.64), teremos:

$$\omega = \frac{1}{D} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 \right] \quad e \quad D = 1. \quad (3.65)$$

Substituindo a eq.(3.31) e os resultados presente na eq.(3.65) e na eq.(3.52), para $g = 2$ e $J = 1/2$ teremos:

$$G = -\frac{1}{2}N_a k_B T_0 \sigma^2 - \frac{1}{2}N_a k_B T_0 \beta \omega \sigma^2 - Hg \mu_B J N_a \sigma + \frac{1}{2K} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 \right]^2 - T(S_M + S_L). \quad (3.66)$$

Minimizando a Energia Livre de Gibbs acima em relação ao σ , obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \sigma} = 0 &= -N_a k_B T_0 \sigma - H \mu_B N_a - \frac{1}{2} N_a k_B T_0 \beta \frac{\partial}{\partial \sigma} (\omega \sigma^2) \\ &\quad \square * \\ &+ \frac{1}{2K} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^2 \right]^2 - T \left(\frac{\partial S_M}{\partial \sigma} + \frac{\partial S_L}{\partial \sigma} \right) . \end{aligned} \quad (3.67)$$

A resolução das derivadas parciais (*) e (**) são simples. Portando, esboçaremos apenas a solução das derivas parciais em (**). A derivada parcial da entropia da rede, $(\partial S_L / \partial \sigma)$ se anula, pois a entropia da rede dada na eq.(3.53) independe da magnetização normalizada (σ). No entanto, a entropia magnética dada na eq.(3.54) depende explicitamente de σ . Logo a derivada parcial da entropia magnética é dada por:

$$\frac{\partial S_M}{\partial \sigma} = R \left[-\frac{\partial}{\partial \sigma} \ln(1-\sigma) - \left(\frac{\partial}{\partial \sigma} \frac{(1+\sigma)}{2} \right) \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) - \frac{(1+\sigma)}{2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right]. \quad (3.68)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_M}{\partial \sigma} &= R \left[-\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right], \\ \frac{\partial S_M}{\partial \sigma} &= -\frac{R}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$ou \quad \frac{\partial S_M}{\partial \sigma} = \frac{R}{2} \ln \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right).$$

Substituindo as soluções das derivadas presentes na eq.(3.67), teremos:

$$-N_a k_B T_0 \sigma - H \mu_B N_a - N_a k_B T_0 \beta \left(\frac{\eta}{3\beta} \right) \sigma^3 - N_a k_B T_0 \beta \omega \sigma + \frac{2}{K} \left(\frac{\eta}{3\beta} \right)^2 \sigma^3 + \frac{TR}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) = 0 \quad (3.70)$$

Como $\eta = (3/2) N_a K k_B T_0 \beta$, substituindo na equação acima, obtemos:

$$\frac{TR}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) = N_a k_B T_0 \sigma + H \mu_B N_a + N_a k_B T_0 \beta \omega \sigma . \quad (3.71)$$

Multiplicando a eq.(3.71) por $1/RT$ e lembrando que $1/k_B = N_a/R$ a nossa nova expressão será:

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) = \frac{H\mu_B}{k_B T} + \frac{T_0}{T} (1+\beta\omega)\sigma \quad (3.72)$$

Colocando ambos os termos da equação acima como argumentos da função trigonométrica da tangente hiperbólica, teremos:

$$\tanh \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right] = \tanh \left[\frac{H\mu_B}{k_B T} + \frac{T_0}{T} (1+\beta\omega)\sigma \right]. \quad (3.73)$$

Fazendo uma mudança de variável para o primeiro termo da eq.(3.73) e aplicando a relação trigonométrica da tangente hiperbólica como proposto abaixo:

$$x = \frac{\ln y}{2} \quad e \quad y = \frac{1+\sigma}{1-\sigma}, \text{ onde } \tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}. \quad (3.74)$$

Portanto, teremos a equação de estado magnético:

$$\sigma = \tanh \left[\frac{H\mu_B}{k_B T} + \frac{T_0}{T} (1+\beta\omega)\sigma \right], \quad (3.75)$$

onde σ é a magnetização normalizada, sendo válida se o termo vibracional independe da deformação (ω).

3.4. Determinando a Variação da Entropia Magnética

3.4.1. Entropia Magnética

A **Entropia Magnética** (S_M) está associada à idéia de desordem magnética. Porém, é importante ressaltar que a entropia de um sistema magnético ainda é constituída de pelo menos outras duas contribuições: **Entropia da Rede** (S_L) e a **Entropia Eletrônica** (S_E).

Considerando-se a temperatura absoluta T , a pressão P e o campo magnético externo H , a entropia total $S_T = S(T, P, H)$ de um material magnético, no caso ferromagnético com origem magnética atribuída aos momentos magnéticos localizados, é dada pela simples soma das três contribuições:

$$S_T = S(T, P, H) = S_E(T, P, H) + S_L(T, P, H) + S_M(T, P, H). \quad (3.76)$$

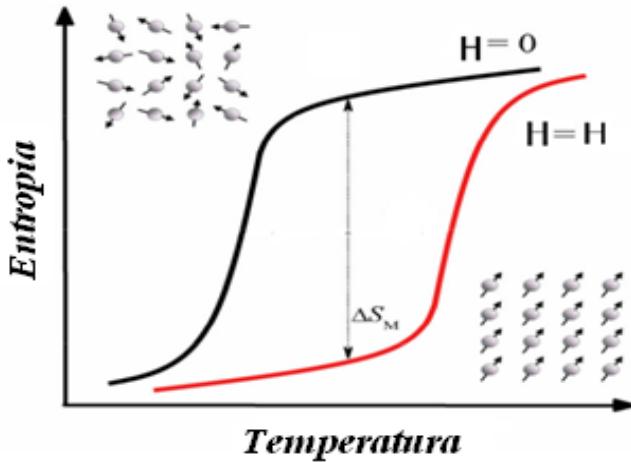


Figura 10: Esquema da Entropia Total sem campo e com campo para materiais com transição magnética de primeira ordem.
Adaptado da Ref. [5].

Neste trabalho estudaremos a contribuição magnética da entropia, sendo esta, dentre as três contribuições, a mais fortemente afetada pelo campo magnético, enquanto as outras duas são praticamente independentes de H .

Fazendo-se uma diferencial total de (3.76) obtemos:

$$dS(T, P, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} dH. \quad (3.77)$$

Considerando que o sistema estudado está condicionado pelas transformações isotérmico-isobáricas, ou seja, $dP = 0$ e $dT = 0$, a diferencial total da entropia total é resumida a:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} dH. \quad (3.78)$$

Para um campo magnético variando de H_i para H_f , a variação da entropia total será dada pela integração de (3.78), obtendo-se assim:

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H_f) - S(T, H_i) = \Delta S_M(T, \Delta H). \quad (3.79)$$

Se combinarmos (3.78) com a primeira relação de Maxwell dada abaixo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P},$$

e integrarmos esta última derivada parcial obtemos a variação da entropia do sistema, em função da variação do campo magnético ΔH e da temperatura:

$$\Delta S_T(T)_{\Delta H} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (3.80)$$

Esta integral permite que a variação isobárica e isotérmica da entropia seja calculada a partir de medidas da magnetização.

Como a magnetização por átomo de um material ferromagnético, na aproximação de campo molecular, é definida como sendo:

$$M = gJ\mu_B B_J(x) \text{ e } x = \frac{g\mu_B H_{Total}}{k_B T} = \frac{g\mu_B}{k_B T} (H + \eta M),$$

podemos concluir que a magnetização é função da temperatura de maneira implícita. Ao resolvemos a diferencial da magnetização presente em (3.80) e realizarmos uma mudança de variável, obteremos a entropia magnética ou *Entropia Convencional*, dada por:

$$S_M = R \left(\ln \left(\frac{\sinh \left[1 + \frac{1}{2J} \right] x}{\sinh \left[\frac{1}{2J} \right] x} \right) - x B_J(x) \right) = R (\ln Z - x B_J(x)) \quad (3.81)$$

A priori, a entropia magnética obtida a partir da relação de Maxwell é válida apenas para transições de fase magnéticas de segunda ordem, ou seja, em que as grandezas termodinâmicas – magnetização, volume e entropia – são definidos pela derivada da energia livre de Gibbs como contínuas. Para transições de primeira ordem, onde ocorre descontinuidade na derivada primeira da energia livre de Gibbs, tal aplicação não seria recomendada (supondo dados experimentais mostrando descontinuidade).

3.4.2. Equação de Clausius-Clapeyron e a Relação de Maxwell

Para resolver este problema, Giguère [6] e Liu [7] sugeriram que a equação de *Clausius-Clapeyron* magnética fosse utilizada nos casos de transições de primeira ordem. Esta equação é expressa por:

$$\Delta S = \Delta M \left(\frac{\partial H}{\partial T_c} \right)_P \quad (3.82)$$

No entanto, Sun e seus colaboradores [8] mostraram que esta é apenas um caso especial das relações de Maxwell integradas, podendo ser obtida através da relação de Maxwell original como:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= - \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \\ \Delta S_M &= \int_{T_c(0)}^{T_c(H_{\max})} \Delta M \delta(T - T_c) \left(\frac{dT_c}{dH} \right)^{-1} dT_c \end{aligned}$$

$$\Delta S_M = \Delta H \frac{\Delta M}{\Delta T_c} \quad (3.83)$$

Onde se considera $(\partial M / \partial T)_H = -\Delta M \delta(T - T_c)$ e $dT_c/dH = \Delta T_c / \Delta H$, sendo $\delta(x)$, a função Delta de Dirac ($\int \delta(T - T_c) dT_c = 1$ se $T = T_c$, caso contrário 0).

A validade do uso da relação de Maxwell ou da equação de Clausius-Clapeyron no cálculo da variação da entropia magnética para transições de fase de primeira ordem podem ser analisados fundamentando-se na contextualização do limite magnético.

3.4.3. Limite Magnético

A idéia de *limite magnético* enfatizou-se quando, em 2004, Gama e seus colaboradores [9] sugeriram o denominado *efeito magnetocalórico colossal* para as ligas de *MnAs*, Figura 11. A variação de entropia para as ligas de *MnAs* atingiram valores de $-267 J/Kg \cdot K$ para um campo variante no intervalo de $0 - 5T$ na presença de uma pressão constante de $0.23 GPa$. Tal valor supera as limitações teóricas definidas pela variação de entropia magnética máxima por íons magnéticos livres, dada por:

$$-\Delta S_M^{\max} = R \ln(2J+1), \quad (3.84)$$

onde J é o momento magnético angular total por íons livres, R é a constante universal dos gases.

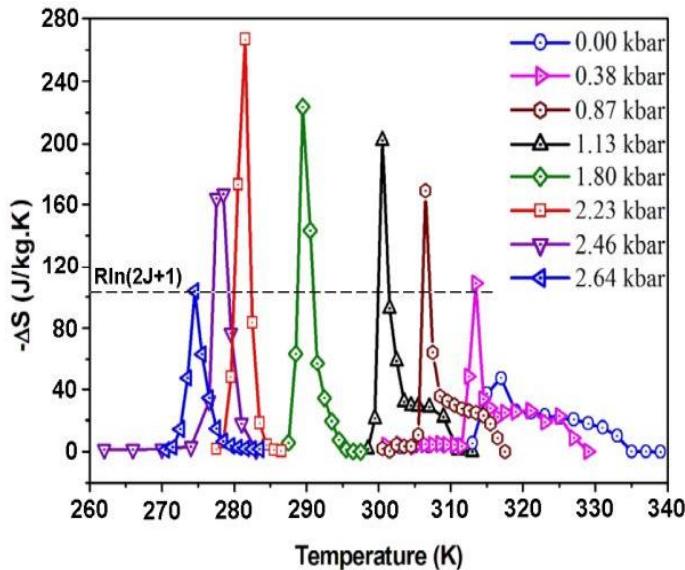


Figura 11: Variação da entropia magnética como uma função da Temperatura e da Pressão para MnAs em comparação com o Limite Magnético (Gama et al.,[9]).

É importante destacar que essas curvas foram obtidas através da relação integral de Maxwell e como resultado característico, as curvas de variação da entropia exibem um pico

intenso (amplamente discutido na literatura e tido como espúrio [8]). Os picos presentes na variação de entropia foram reportados em uma série de compostos como $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ [6,10], $MnAs_{1-x}Sb_x$ [11], $La_{1-x}Pr_xFe_{11.5}Si_{1.5}$ [7].

Objetivando explicar tais picos, em 2006 von Ranke *et al.* [12], fundamentado-se no modelo de Bean-Rodbell, apresentaram uma justificativa para o EMCC, atribuindo a entropia da rede como sendo um fator de grande contribuição na variação de entropia magnética. Dada a intensidade dos picos da variação da entropia (EMCC), surgiu o questionamento quanto a validade da aplicação da relação de Maxwell a sistemas com transição de fase magnética de primeira ordem. Assim, Liu *et al.* [7] afirmaram que o EMCC reportado nas ligas $Mn_{1-x}Fe_xAs$ [13] eram incorretas devido à aplicação inadequada da relação de Maxwell pela coexistência das fases paramagnéticas e ferromagnéticas.

Atrelado a essa discussão, outro impasse era enfático na validação da relação de Maxwell e da equação de Clausius-Clapeyron aplicada às transições magnéticas de primeira ordem. Este impasse está associado a taxa de variação da magnetização com a temperatura $(\partial M / \partial T)_H$ ser finita ou não em T_c . Pesquisadores como Giguère *et al.* [6] argumentam que $(\partial M / \partial T)_H$ é infinito durante uma transição magnética de primeira ordem, sendo assim, a relação de Maxwell não seria aplicável na obtenção ΔS_M em tais casos. Entretanto, Gschneidner *et al.* [14] e Sun *et al.* [8] afirmam que $(\partial M / \partial T)_H$ é finito em um material real podendo assim ser usada, uma vez que a equação de Clausius-Clapeyron é considerada um caso específico da relação de Maxwell. Embora se ressalte que a equação de Clausius-Clapeyron implica em uma ausência de variação de entropia abaixo de T_c nas transições de primeira ordem, o que diverge com as medidas da variação da temperatura adiabática obtida através das medidas calorimétricas realizadas em alguns materiais magnetocalóricos em uma larga faixa de temperatura abaixo de T_c [4,15].

REFERÊNCIAS

- [1] Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I., “*The Magnetocaloric Effect and its Applications*”. IoP(Institute of Physics), 2003. **P.4-28**, (Series in Condensed Matter Physics).
- [2] C. P. Bean and D. S. Rodbell. “*Magnetic disorder as a First-Order Phase Transformation*”. Phys. Rev. **126**, (1962) 104.
- [3] J. D. Zou, B. G. Shen and J. R. Sun. “*Role of Lattice Contraction in the Magnetocaloric Effect in LaFe_{11.5}Si_{1.5}*”. J. Phys. Condens. Matter **19**, 196220 (2007).
- [4] P.J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho, and S. Gama. “*Analytical Model toUnderstand the Colossal Magnetocaloric Effect*”. Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).
- [5] Trung, N.T., “*First-order phase transitions and giant magnetocaloric effect*”. 2010. **130f**. Tese de PhD in Physics. Technische Universiteit Delft. Netherlands. 2010.
- [6] A. Giguèrè, M Földeàki, B. R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, A. Frydman, J.A. Barclay. “*Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in Gd₅Si₂Ge₂*”. Phys. Ver. Lett. **83**, 2262 (1999).
- [7] G.J. Liu, R. Sun, J. Shen, B. Gao, H.W. Zhang, F.X. Hu e B.G. Shen. “*Determination of the Entropy Changes in the Compounds with a First-Order Magnetic Transition*”. Appl. Phys Lett. **90**, 032507 (2007).
- [8] J.R. Sun, F.X. Hu and B.G. Shen. “*Comment on ‘Direct Measurement of the Giant Adiabatic Temperature Change in Gd₅Si₂Ge₂*’”. Phys. Rev. Lett. **85**, 4191 (2000)
- [9] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F.C.G. Gandra, P.J. Von Ranke, N.A. de Oliveira. “*Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs*” Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
- [10] V.K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. “*Giant Magnetocaloric Effec in Gd₅Si₂Ge₂*” . Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [11] H. Wada and Y. Tanabe. “*Giant Magnetocaloric Effect of MnAs_{1-x}Sb_x*”. Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).

- [12] P.J. Von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra, e N. A. de Oliveira. “*Theoretical description of the Colossal Entropic Magnetocaloric effect: Application to MnAs*”. Phys. Rev. B **73**, 014415 (2006).
- [13] A. de Campos, D.L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gam, L. M. Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P.J. von Ranke, N. A. de Oliveira. “*Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect Tuned by Composition in $Mn_{1-x}Fe_xAs$* ”. Nature Materials **5**, 802 (2006).
- [14] K. A. Gschneidner, Jr, V.K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Duijn, E. M. Levin. “*Comment on Direct Measurement of the Giant Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$* ”. Phys. Rev. Lett. **85**, 4190 (2000).
- [15] E. Brück, M. Ilyn, A.M. Tishin, O. Tegus. “*Magnetocaloric Effect in $MnFeP_{1-x}As_x$ based Compounds*” J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 8 (2005).

Capítulo 4

“Ser suficiente artista é ter capacidade de desenhar a imaginação. A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado. A imaginação envolve ao mundo.”

Albert Einstein

4. Magnetização em Meios Elásticos

4.1. Efeito Magnetostritivo em Ferromagnéticos

O Efeito Magnetostritivo pode ser descrito como sendo a deformação de um corpo em resposta a variação da sua magnetização (momento magnético por unidade de volume), podendo esta variação dar-se de duas formas: (i) variando a temperatura ou (ii) aplicando um campo magnético. Este efeito foi descoberto por James Joule, em 1842 [1], quando este observou que ao se aplicar um campo magnético na direção uniaxial de uma barra de ferro esta experimentava um acréscimo no seu comprimento.

A magnetostrição (MS) é uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos, sendo sua magnitude associada à intensidade do acoplamento magnetoelástico (magnetoelasticidade) presente nesses materiais, em especial nos ferromagnéticos. A Magnetostrição Gigante (MSG) é uma das manifestações do forte acoplamento magnetoelástico presente em alguns materiais, como por exemplo *MnAs* e alguns Terras-Raras. Outra manifestação do forte acoplamento magnetoelástico está associada a uma grande variação do módulo de elasticidade (Efeito- ΔE) seguida da variação na magnetização [2].

A Magnetoelasticidade é o acoplamento entre as propriedades de elasticidade e da deformação conectadas ao magnetismo, em outras palavras, é o acoplamento entre os regimes magnético e elástico [3]. Este acoplamento pode gerar dois tipos de magnetostrição: ***Magnetostrição Joule***, descrita como a variação na dimensão linear de um material ferromagnético devido à aplicação de um campo magnético relativamente pequeno ($\square 10^{-4} T$); ***Magnetostrição de Volume*** descrita como a variação no volume do material devido a uma expansão (contração) homogênea em todas as direções quando um alto campo magnético é aplicado.

Associado a MS, vários outros efeitos são observados, podemos citar: ***Efeito Villari*** ou ***Efeito Magnetomecânico*** [4], ***Efeito- ΔE*** [5,6], ***Efeito Wiedemann*** [7,8], ***Efeito Wiedemann Inverso*** ou ***Efeito Matteucci*** [9,10], entre outros.

A origem física da MS, geralmente, é atribuída à rotação dos pequenos domínios magnéticos presentes nos materiais ferromagnéticos devido à aplicação de um campo magnético. Em outras palavras, a rede cristalina interna de cada domínio magnético é deformada na direção do campo magnético aplicado até atingir um máximo, o qual se denomina de Magnetostrição de Saturação, λ_s , de modo que, os eixos magnéticos são rotacionados gerando assim uma deformação, como pode ser observado na Figura 12 (a) e (b).

A relação entre a deformação magnetostritiva e o campo magnético é exemplificada na Figura 13.

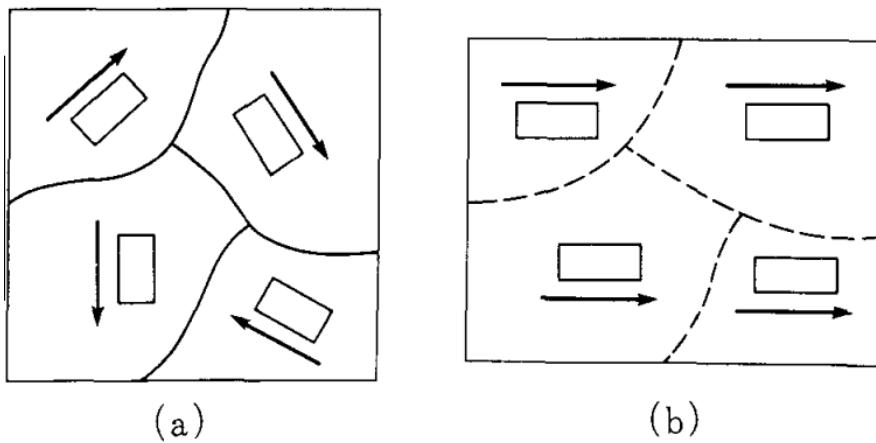


Figura 12: Rotação dos domínios magnéticos. Adaptado da referência [12]

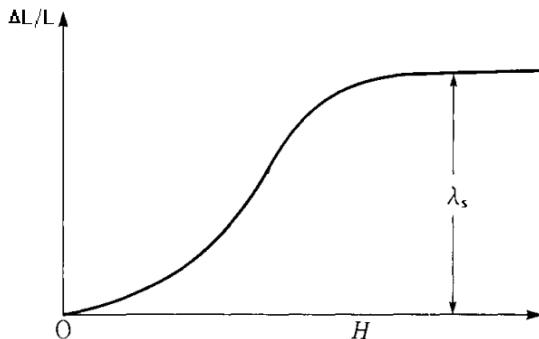


Figura 13: Deformação ($\Delta L / L$) como uma função do campo magnético aplicado. Adaptado da referência [12].

As rotações dos pequenos domínios são motivadas de forma diferente a depender do material em questão. Nos magnetos baseados em “Terras-Rarras”, o acoplamento spin-órbita, LS , é forte e a rotação do momento angular total, $J = L + S$, força simultaneamente a rotação dos momentos orbitais, resultando não apenas em uma grande anisotropia magnetocristalina, mas também em uma deformação da rede cristalina. Entretanto, para os metais de transição “3d” a rotação dos domínios tem como provável motivação a anisotropia na parte orbital, pois a grande extensão das funções de onda-3d estabelece uma forte interação com o campo elétrico cristalino, provocando um “quenching” do momento orbital. Como o acoplamento spin-órbita é relativamente fraco nos íons-3d ($\approx 0.015\text{eV} / \text{átomo}$), e com a ajuda da forte interação de troca ($\approx 0.1\text{eV}$), os momentos de spins são facilmente rotacionados na direção do campo aplicado, de forma que os momentos orbitais ficam inalterados, produzindo assim uma anisotropia e magnetostrição pequenas[11].

Tendo em vista a análise do fenômeno magnetostritivo nos materiais, novos compostos magnetostritivos foram produzidos visando um uso prático, porém a sua aplicabilidade requereria uma magnetostrição de saturação muito grande, por exemplo, da ordem de 10^{-2} . Este valor foi evidenciado em alguns metais terras-raras, em especial o *Dy* e *Tb* na região de baixas temperaturas [13] e no Terfenol-D a temperatura ambiente. Este efeito apresentado por estes compostos denominou-se de **Magnetostrição Gigante**.

O Terfenol-D é intitulado assim devido a sua composição específica, onde **Ter** – Térbio, **fe** – Ferro, **nol** – representa as siglas do Naval Ordnance Laboratory (USA) pelo seu pioneirismo na pesquisa e **D** – denotando o Disprósio. Este composto é formado pela combinação do $TbFe_2$ [15] (anisotropia magnetocristalina negativa) e $DyFe_2$ [15] (anisotropia magnetocristalina positiva) formando um composto pseudobinário da forma $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ por exemplo, $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$. A combinação destes dois compostos tinha como objetivo obter à temperatura ambiente uma anisotropia mínima, uma vez que ambos possuem anisotropia magnetocristalina de sinais opostos [14].

4.2. Magnetostrição Gigante e Efeito Magnetocalórico

O fenômeno Magnetostritivo Gigante manifesta-se em compostos do tipo RT_2 , onde *R* é um metal Terra-rara e *T* corresponde aos elementos de transição *Fe* [20] ou *Co* [21]. Além destes, há também o composto $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ (Terfenol-D) de grande uso industrial por apresentar magnetostrição gigante (1200ppm) à temperatura ambiente para campos magnéticos relativamente pequenos em virtude da compensação das anisotropias magnéticas do Disprósio e Térbio [17].

A magnetostrição gigante dos compostos $RR'Co_2$ (onde *R* e *R'* correspondem às terras-raras: *Tb, Dy, Er, Ho*), em específico $Tb_{1-x}Dy_xCo_2$, apresenta nas regiões de baixa temperatura uma transição da fase ferromagnética para a paramagnética [16], acompanhada de um intenso Efeito Magnetocalórico [18,19].

As Investigações magnéticas destas ligas indicam que a ocorrência de Transições Metamagnéticas de primeira ordem para $ErCo_2 (T_c = 33.6K)$, $HoCo_2 (T_c = 75K)$, $DyCo_2 (T_c = 140K)$ e de segunda ordem para o $TbCo_2 (T_c = 227K)$ [16].

Com a descoberta, em 1997, do *Efeito Magnetocalórico Gigante* (EMCG) no $Gd_5(Si_2Ge_2)$ à temperatura ambiente [22] e, com a possibilidade de um *Efeito Magnetocalórico Colossal* (EMCC) no $MnAs$ sob pressão [30], uma interessante questão foi levantada: É possível superar o limite magnético da entropia? Esta questão pode ser entendida ao se evidenciar a presença de um pico anômalo na curva da variação da entropia magnética, ΔS_M , próxima à temperatura de transição, como se pode constatar na Figura 14, na qual são comparadas as curvas de ΔS_M para o $Gd_5(Si_2Ge_2)$, obtidas pela relação de Maxwell e pelas medidas térmicas de calor específico.

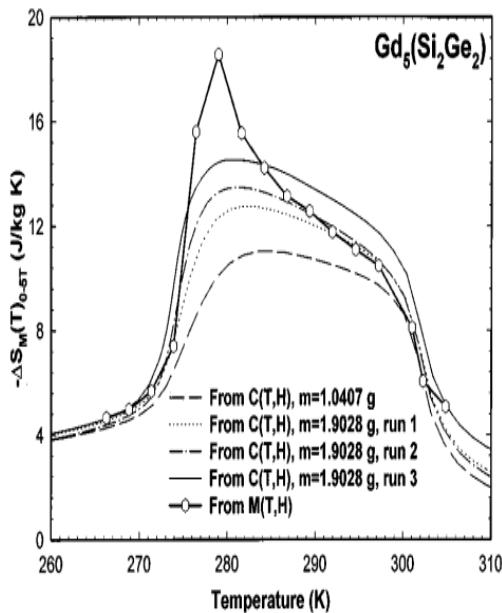


Figura 14: Curvas da variação da entropia magnética no $Gd_5(Si_2Ge_2)$ obtidas pela relação de Maxwell e pelas curvas calor específico à campo nulo e diferente de zero. Reproduzido de [40].

Estes picos anômalos são, normalmente, observados em sistemas magnéticos que apresentam Transição Magnetoestrutural (TMS) acompanhada de uma transição magnética de primeira ordem, como $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [22], $MnFeP_{1-x}As_x$ [23], $MnAs_{1-x}Sb_x$ [24,25], $Tb_5Si_2Ge_2$ [26] e $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$ [27], tendo sua origem atribuída à transição estrutural de primeira ordem observada nestes. Por outro lado, o EMC intenso em certos materiais, a campos $\Delta H \approx 2T$, pode estar correlacionado ao efeito magnetostritivo sofrido por estes. Porém, o papel desempenhado pela *magnetostrição de volume* [28] no EMC ainda não é bem compreendido e a sua complexidade intensifica-se quando na presença da TMS.

O limite magnético está associado à máxima variação da entropia magnética, para íons livres com momento magnético angular total J , sendo dado por: $-\Delta S_M^{\max} = R \ln(2J+1)$ [29,31]. Na Figura 15 temos um exemplo da superação do limite magnético (representado pela linha horizontal pontilhada) como foi reportado para o composto $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ (sob pressão de 5.2 kbar [38]) para variação de campo magnético de 0-2T e 0-5T. Observamos que em ambas as variações de campo magnético o limite magnético seria superado.

Para explicar a natureza física das intensas anomalias que acompanham os picos Magnetocalóricos de materiais que apresentam os intitulados EMCG e EMCC, em consequência da transição magnetoestrutural, algumas hipóteses foram lançadas. O Professor von Ranke e seus colaboradores estenderam as idéias de Bean-Rodbell para o caso do EMCG [32,33,34], e também para o caso do EMCC [35,36,37], propondo que a entropia da rede contribui na descrição dos intensos picos, comportamento este indiretamente avaliado por meio de medidas magnéticas pelo Professor Sergio Gama e seus colaboradores [30].

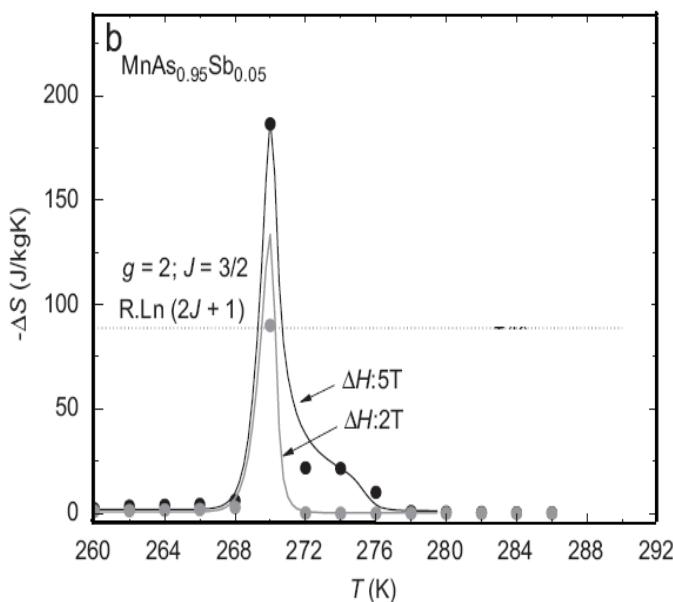


Figura 15: Curvas da variação da entropia em função da temperatura do composto $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ para campos 0-2T e 0-5T. Os pontos são deduções experimentais e as curvas contínuas são resultados teóricos. Adaptado de [38].

Outras hipóteses foram propostas para explicar a origem dos picos anômalos, como a hipótese da variação da constante de troca, implicando em uma **contribuição adicional da entropia de troca** [39], a qual será discutida e testada em diferentes situações no presente trabalho.

4.3. Descrição da Contribuição Adicional da Entropia de Troca

A magnetização de um sistema ferromagnético rígido é descrita pela função de Brillouin, $B_J(x)$, como sendo $M = Yk_B B_J(x)$, onde $Y = gJ\mu_B/k_B$ e $x = Y(H+h)/T$, com campo molecular constante $h = \eta M$. A entropia magnética convencional deste sistema (ou entropia configuracional dos spins) é definida como [38,39]:

$$S_{conv}(H,T) = R \int x \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} dx \quad (4.1)$$

onde R é a constante dos gases ideais.

A expressão equivalente, presente na literatura, da eq.(4.1) é dada por $S_{conv} = R[\ln Z + \langle E \rangle / k_B T]$, onde Z é a função de partição, $\langle E \rangle$ é energia média do sistema. A variação de entropia magnética deste sistema é $\Delta S_{conv} = S_{conv}(H_{final}) - S_{conv}(H_{inicial})$, sendo $\Delta S_{conv}^{\max} = R \ln(2J+1)$ a variação de entropia magnética máxima (limite magnético) quando submetemos o sistema a campos extremos. Em meios elásticos, Bean e Rodbell definiram, fenomenologicamente, T_c (Temperatura de Curie) ou η dependentes do volume, $\omega(H,T,P)$, porém não consideraram a constante de troca explicitamente dependente dos parâmetros externos (campo magnético e temperatura). Ao estabelecermos essa dependência explícita, constata-se que a variação de entropia magnética total constitui-se de duas contribuições: ΔS_{conv} (convencional) e ΔS_{exch} (adicional).

Para evidenciarmos a contribuição adicional da “constante de troca”, η , em função dos parâmetros externos, consideremos a entropia de troca como sendo função da magnetização M e do campo molecular h , ou seja, $S_{exch} = S_{exch}(M, h)$. A diferencial exata da entropia de troca é dada por:

$$\begin{aligned} dS_{exch} &= \left(\frac{\partial S_{exch}}{\partial M} \right)_h dM + \left(\frac{\partial S_{exch}}{\partial h} \right)_M dh, \text{ como } h = \eta M \\ dS_{exch} &= \left(\frac{\partial S_{exch}}{\partial M} \right)_h dM + M \left(\frac{\partial S_{exch}}{\partial h} \right)_M d\eta \end{aligned} \quad (4.2)$$

Aplicando as Relações de Maxwell na entropia de troca S_{exch} à pressão constante, obtemos: $(\partial S_{exch}/\partial M)_h = -(\partial h/\partial T)_M$ e $(\partial S_{exch}/\partial h)_M = (\partial M/\partial T)_h$. Considerando o parâmetro de troca e a magnetização com as seguintes dependências, $\eta(H, T, P)$ e $M(H, T, P)$,

respectivamente, ao substituirmos as relações obtidas e as diferenciais exatas do parâmetro de troca e da magnetização, para T e P constante, na eq.(4.2), obtemos:

$$dS_{exch} = M \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH \quad (4.3)$$

onde a entropia de troca, $S_{exch}(H, T, P)$, estabelece uma dependência explícita com os parâmetros externos, possibilitando reescrever a eq.(4.3) como:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{exch} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{exch} = M \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) \quad (4.4)$$

Com esta nova representação, eq.(4.4), pode-se obter a variação de entropia adicional com os dados da magnetização e da forma do parâmetro de troca $\eta(T, H)$.

Também pode ser estabelecida uma relação para a entropia convencional (configuração dos spins). Considerando-se ηM constante, temos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{conv} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{conv} = \left(-Yk_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \right)_{conv} \quad (4.5)$$

A eq.(4.5) quando integrada fornece a variação de entropia convencional, que na região de altas temperaturas corresponde à máxima variação de entropia indicando o limite magnético. Porém, quando calculamos $(\partial M / \partial T)$ de um ferromagneto elástico, considerando ηM variando com os parâmetros externos, T e H , observamos uma contribuição adicional associada ao parâmetro de troca, possibilitando assim, uma possível superação do limite magnético.

O cálculo analítico da variação de entropia magnética, ΔS_{total} , para um sistema com ηM variando com os parâmetros externos é apresentado no apêndice (B). Com estes cálculos podemos provar que a variação de entropia magnética total de um ferromagneto elástico é constituída de duas contribuições:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{exch}, \quad (4.6)$$

onde ΔS_{conv} é a variação de entropia magnética convencional associada à configuração de spin e ΔS_{exch} é a variação de entropia adicional associada à variação do parâmetro de troca. Com esta nova proposição uma nova vertente é lançada para explicar a presença dos picos anômalos presentes em alguns materiais, os quais são intitulados de materiais com EMC Gigante ou o possível EMC Colossal.

REFERÊNCIAS

- [1]J. Joule. (1842). “On a new class of magnetic forces”. *Annals of Electricity, Magnetism, and Chemistry* **8**: 219-224.
- [2]A. E. Clark, J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, and J. F. Lindberg. “Magnetoelastic Coupling and ΔE -Effect in Tb_xDy_{1-x} Single Crystals”. *J. Appl. Phys.* **73**, 6150 (1993).
- [3]Göran Engdahl, “Handbook of Giant Magnetostrictive Materials: Physics and Device Applications”. Ed. Academic Press: A Harcourt Science and Technology Company.
- [4]D. C. Jiles. “Theory of the Magnetomechanical Effect”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1537.
- [5]B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, (Wiley, New Jersey, 2009), p. **270-271**.
- [6]Marcelo J. Dapino, Ralph C. Smith, Alison B. Flatau. “A Model for the ΔE Effect in Magnetostrictive Transducers”. <http://www.ncsu.edu/crsc/reports/ftp/pdf/crsc-tr00-05.pdf>
- [7]D. V. Malyugin. “On the Theory of Wiedemann Effects”. *J. Magn. Magn. Mater.* **97**, (1991) 193-197.
- [8]I. R. Smith and K. J. Overshott. “The Wiedemann Effect”: a theoretical and experimental comparison”. *Br. J. Appl. Phys.* **16**, 1247 (1965).
- [9]A. Hernando and J. Barandiarán. “The initial Matteucci Effect”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 1975.
- [10]Roman Skórski. “Matteucci Effect: Its Interpretation and Its Use for the Study of Ferromagnetic Matter”. *J. Appl. Phys.* **35**, 1231 (1964).
- [11]K. H. J. Buschow. “Handbook of Magnetic Materials”. Ed. Elsevier, volume **14**.
- [12]S. Chikazumi. “Physics of Ferromagnetism”. Segunda Edição, Editora Oxford University Press, 1997.
- [13]Clark A. E, Savage B. F., Bozorth R. “Anamalous thermal expansion and magnetostriiction of single crystal dysprosium”. *Phys. Rev.* 1965, **138(1A)**: A216-A224.
- [14]Rodney D. G. and Michael P. S. “Magnetostriction: Materials and Applications”. Department of Applied Physics, University of Hull.
- [15]A. E. Clark, R. Abbundi, H. T. Savage. “Magnetostriction of Rare Earth- Fe_2 Laves Phase Compounds”. *Physica* **86-88B** (1977) 73-74.

- [16] N. H. Duc, D. T. Kim Anh, and P.E. Brommer. “*Metamagnetism, Giant Magnetoresistance and Magnetocaloric Effects in RCO_2 -based Compounds in the Vicinity of the Curie Temperature.*” *Physica B* **319**, (2002), 1-8.
- [17] G. S. Burkhanov, I. S. Tereshina, G. A. Politova, O. D. Chistyakov, G. Drulis, and A. Zaleski. “*Magnetocaloric Effect in Compounds Exhibiting Gigantic Magnetostriction*”. *Doklady Physics*, vol. **56**, No. 10, 2011.
- [18] Kunming Gu, Junqin Li, Weiqin Ao, Yongxi Jian, Jiaoning Tang. “*The Magnetocaloric effect in $(Dy,Tb)Co_2$ Alloys*”. *Journal of Alloys and Compounds* **441**, (2007) 39-42.
- [19] Zhuang Yinghong, Chen Xiang, Zhou Kaiwen, Li Kefeng and Ma Chunhua. “*Phase Structure and Magnetocaloric Effect of $(Tb_{1-x}Dy_x)Co_2$ Alloys*”. *Journal of Rare Earths*, Vol. **26**, No. 5, 2008, p.749.
- [20] N. C. Koon, A. L. Schindler and F. L. Carter. “*Giant Magnetostriction in Cubic Rare Earth-Iron Compounds of the Type RFe_2* ”. *Physics Lett.* **37A**, No. 5, 1971.
- [21] A. del. Moral and D. Melville. “*Magnetostriction os some cubic Rare Earth- Co_2 Compounds in High Magnetic Fields*”. *J. Phys. F: Metal Phys.* Vol. **5**, 1767.
- [22] V. K. Pecharsky and k. A. Gschneidner, Jr. “*Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* ”. *Jr. Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [23] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Nature* **415** (2002) 73.
- [24] H. Wada, Y. Tanabe. “*Giant Magnetocaloric Effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$* ”. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- [25] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige. “*Giant Magnetocaloric Effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ in the vicinity of First-Order Magnetic Transition*”. *Physica B* **328**, 114-116, 2003.
- [26] L. Morellon, Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenco, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra and J. Kamarad. “*Pressure Enhacemente of the Giant Magnetocaloric Effect in $Tb_5Si_2Ge_2$* ”. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137201 (2004).
- [27] Tapas Samanta, Igor Dubenko, Abdiel Quetz, Shane Stadler and Naushad Ali. “*Giant Magnetocaloric effects near room Temperature in $Mn_{1-x}Cu_xCoGe$* ”. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 242405 (2012).

- [28]R. Smoluchowsky. “*On the Theory of Volume Magnetostriiction*”. Phys. Rev. **59**, 309 (1941).
- [29]A. M. Tishin, Y. I. Spichkin. “*The Magnetocaloric Effect and Its Applications*”. Inst. of Phys(IOP). Series in Condensed Matter Physics, 2003.
- [30]Sergio Gama, Adelino A. Coelho, Ariana de Campos, A. Magnus G. Carvalho, Flávio C. G. Gandra, Pedro J. von Ranke and Nilson A. de Oliveira. “*Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs*”. Phys. Ver. Lett. **93**, 237202 (2004).
- [31]A. M. Tishin. “*Magnetocaloric Effect in Lanthanide Materials*”. J. Alloys Compd. **250** (1997) 635.
- [32]P. J. von Ranke, A. de Campos, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama and N. A. de Oliveira. “*Calculation of the Giant Magnetocaloric Effect in the MnFeP_{0.45}As_{0.55} Compound*”. Phys. Rev. B, **70**, 094410 (2004).
- [33]P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, S. Gama. “*Theoretical investigations on Giant Magnetocaloric Effect in MnAs_{1-x}Sb_x*”. Phys. Lett. A, **320**, 302-306 (2004).
- [34] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, S. Gama. “*Understanding the influence of the First-order Magnetic Phase Transition on the Magnetocaloric Effect: Application to Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄*”. J. Magn. Magn. Mater. **277**, 78 (2004).
- [35]P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho, S. Gama. “*Analytical Model to Understand the Colossal Magnetocaloric Effect*”. Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).
- [36] P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, F. C. G. Gandra and N. A. de Oliveira. “*Theoretical description of the Colossal Entropic Magnetocaloric Effect: Application to MnAs*”. Phys. Rev. B **73**, 014415 (2006).
- [37]Ariana de Campos, Daniel L. Rocco, Alexandre Magnus G. Carvalho, Luana Caron, Adelino A. Coelho, Sergio Gama, Luzeli M. da Silva, Flávio C. G. Gandra, Adenilson O. dos Santos, Lisandro P. Cardoso, Pedro J. von Ranke and Nilson A. de Oliveira. “*Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect tuned by Composition in Mn_{1-x}Fe_xAs*”. Nature Mat. Vol.**5**, 803 (2006).
- [38]E. J. R. Plaza, J. C. P. Campoy. “*Magnetocaloric Effect: Overcoming the Magnetic Limit*”. J. Magn. Magn. Mater. **321**, 446-449 (2009).

- [39] E. J. R. Plaza and J. C. P. Campoy. “*Exchange Constant Variation Effect in Magnetocaloric and Barocaloric Isothermal Potentials*”. Phys. Rev. B **75**, 174419 (2007).
- [40] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. “*Heat capacity near first order phase transitions and the magnetocaloric effect: An analysis of the errors, and a case study of $Gd_5(Si_2Ge_2)$ and Dy.*” J. Appl. Phys. **86**, 6315 (1999).

Capítulo 5

“Quando examino a mim mesmo e aos meus métodos de pensar, chego à conclusão que o dom da fantasia significa muito mais para mim que qualquer outro talento para pensar positiva e abstractamente.”

Albert Einstein

5. A Variação do Parâmetro de Troca em Ferromagnéticos

5.1. Introdução

A importância do EMC em alguns materiais ferromagnéticos está associado à capacidade de apresentar grandes variações de entropia magnética, $-\Delta S_{mag}$, ao redor da temperatura de transição magnética. Como exemplo, pode-se mencionar Gd , $Gd_{1-x}R_x$ ($R = Dy, Ho, Er$), $GdAl_2$, $HoAl_2$, etc.

Com a descoberta do $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ apresentando EMC Gigante (EMCG) [1], tendo como característica principal a presença de altos picos nas curvas de $-\Delta S_{mag}$, uma nova discussão emergiu tendo como tema principal “O limite magnético”. Limite este definido por Tishin [2] como sendo: $-\Delta S_{mag}^{\max} = R \ln(2J+1)$, em que R é a constante universal dos gases e J é o momento angular total. Associado a este contexto, foi proposto um novo efeito o qual se denominou de EMC Colossal (EMCC) e que seria observado em alguns compostos derivados do $MnAs$.

Para explicar estes efeitos, em especial o EMCC, algumas hipóteses foram propostas dentre elas, “A variação do parâmetro de troca η com H e T ”, no modelo proposto por Plaza e Campoy [3], e cujas bases serão apresentadas neste capítulo.

Tendo em vista que o parâmetro de troca, η , corresponde à medida da frequência com que os elétrons trocam de posição entre os íons magnéticos próximos na rede cristalina, supondo troca direta, podemos esperar que este dependa principalmente das distâncias interatômicas. Assim, considerar η como um parâmetro fixo é suspeito devido à dilatação térmica e efeitos magnetostritivos. A suposição de que $\eta = \eta(T)$ ou $\eta = \eta(H)$ pode nos conduzir a resultados interessantes.

5.2. Variação de $\eta(H,T)$ em Sistemas Ferromagnéticos

Quando consideramos um ferromagneto como um paramagneto sujeito a um campo $H_{molec} = \eta M$, a entropia magnética, denominada de convencional, é dada por (4.1):

$$S_{conv} = R \int x \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} dx = R \left\{ \ln \sum_n e^{-\varepsilon_n/k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \right\}.$$

Isto deve-se ao fato que $dx/dT = -x/T$. Porém, esta relação não resulta válida quando consideramos H_{molec} dependente da temperatura. Neste caso, ao considerar a função de

Brillouin, $B_J(x)$, com argumento dado por $x = Y(H + H_{molec})/T$, onde $Y = gJ\mu_B/k_B$ e campo molecular dependente da temperatura, uma expressão diferente da relação (4.5), é obtida:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{Y^3 k_B^2 \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{B_J(x)}{T} \frac{\partial \eta}{\partial T} - Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T}}{1 - Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T}} \dots \quad (5.1)$$

A fim de analisar o comportamento do parâmetro de troca constante em relação ao variante, calculamos curvas da magnetização em função da temperatura considerando $J = 3/2$ e $g = 2$. Definimos dois parâmetros de troca constantes, 132 e $180T^2/meV$ e um parâmetro que varia sigmoidalmente entre $180 - 132T^2/meV$.

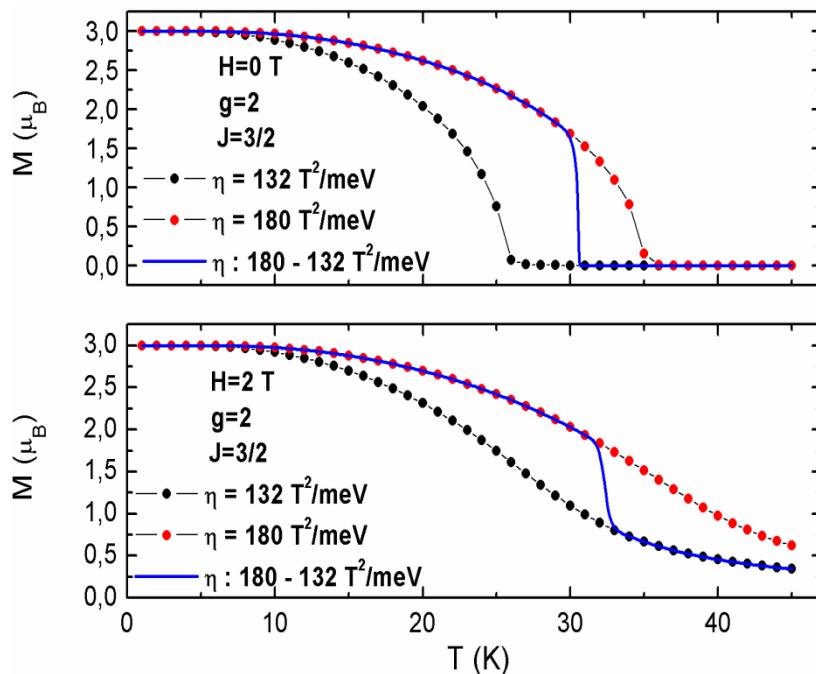


Figura 16: Curvas da magnetização em função da temperatura para dois campos diferentes, $H=0\text{T}$ e $H=2\text{T}$, considerando dois parâmetros de troca constantes e um que varia sigmoidalmente de $180-132\text{T}^2/\text{meV}$.

Como podemos observar na Figura 16, verificamos que ao considerar a variação do parâmetro de troca, uma mudança abrupta, embora contínua, em $M(T)$ é observada. Este mesmo comportamento pode ser verificado ao calcular a entropia magnética em função da temperatura usando a eq.(4.1), para dois campos magnéticos diferentes, $H = 0T$ e $H = 2T$, como podemos verificar na Figura 17.

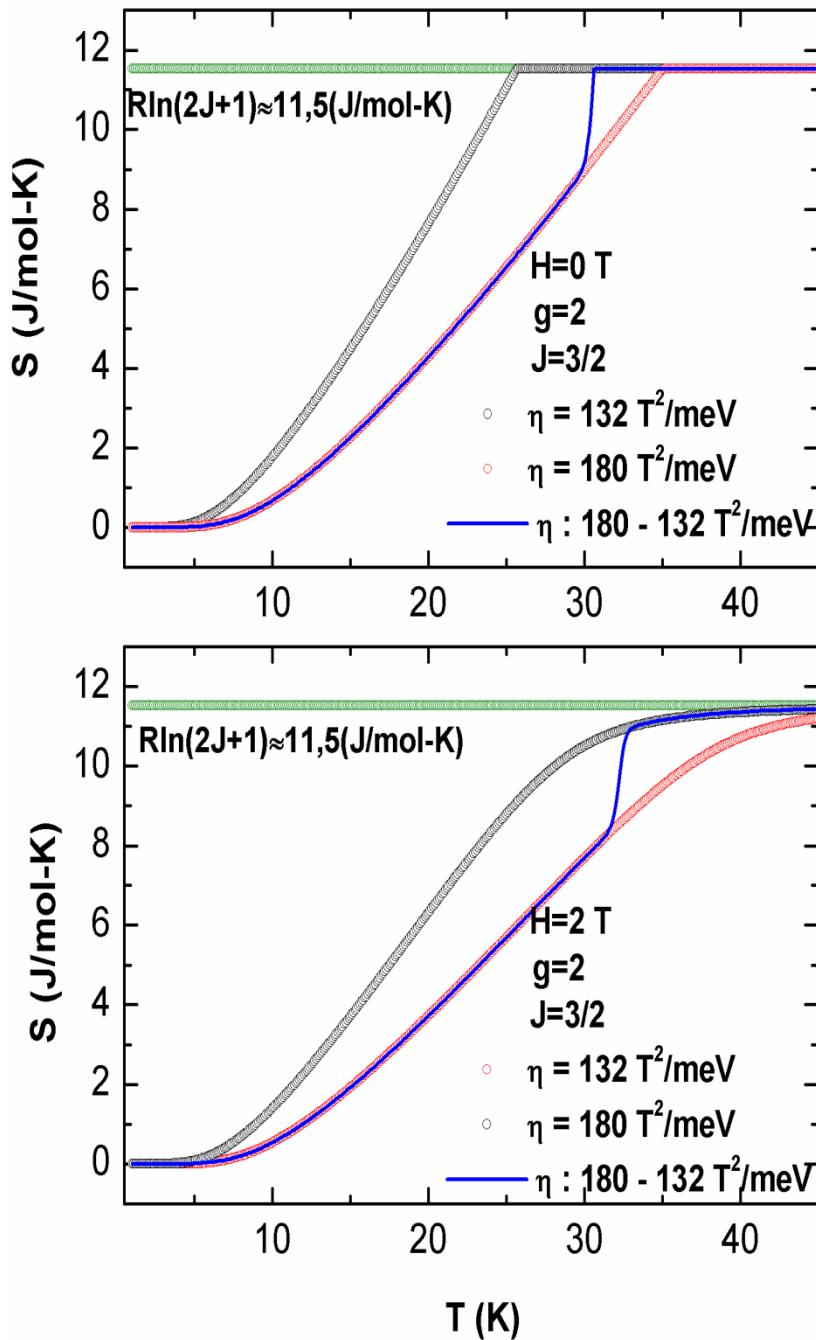


Figura 17: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura aplicado a dois campos magnéticos, $H=0\text{T}$ e $H=2\text{T}$, considerando dois parâmetros de troca constantes e um variável, sendo o limite magnético indicado por $R \ln(2J+1)$.

Por outro lado, ao usarmos a relação de Maxwell, eq.(3.15), podemos obter a variação da entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, por meio dos dados da magnetização. Na Figura 18, mostramos os resultados da variação da entropia em função da temperatura para três contribuições, duas com parâmetros de troca constante e uma correspondente à eq.(5.1).

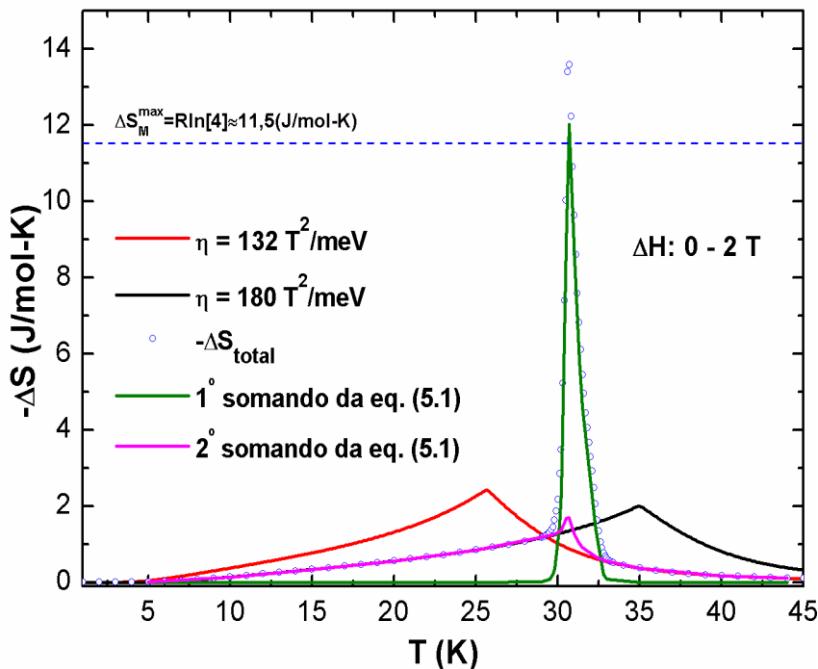


Figura 18: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura aplicado a dois η constantes e um variando sigmoidalmente para uma variação de campo magnético $\Delta H = 0 - 2T$. Os pontos representam o cálculo da variação de entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, através das curvas de magnetização e coincide com a soma das partes da equação (5.1).

Na Figura 18, podemos evidenciar a superação do limite magnético, $-\Delta S_{conv}^{\max} \approx 11,5 (J/mol.K)$, quando calculamos a variação de entropia utilizando a relação de Maxwell, o que não é observado, como esperado, nas curvas de variação de entropia obtidas por meio das entropias convencionais, Figura 17. Porém quando consideramos o parâmetro de troca variando com a temperatura, eq.(5.1), verificamos que a primeira parte da equação (linha verde) apresenta uma boa concordância, com os resultados calculados pela relação de Maxwell, na região $T \approx T_c$, já a segunda parte da equação (linha rosa) apresenta uma concordância com a relação de Maxwell, nas regiões $T < T_c$ e $T > T_c$ (exceto numa região ao redor de T_c), de forma que quando somadas (1^a e 2^a parte) obtemos a curva $-\Delta S_{total}$.

Com estes resultados, podemos concluir que a consideração da dependência do parâmetro η com as variáveis externas (T, H) conseguem justificar a curva $-\Delta S_{total}$ obtida dos dados de magnetização. Para compreendermos melhor como a variação de η com a temperatura e com o campo magnético contribuem nas propriedades termodinâmicas (entropia magnética e variação da entropia magnética) analisaremos nas seções seguintes $\eta(H)$, $\eta(T)$ e $\eta(H,T)$.

5.3. Resultados

5.3.1. $\eta = \eta(H)$

Antes de analisarmos o caso mais complexo, onde verificamos a presença de uma entropia adicional, detalhada analiticamente na secção 4.3, vamos avaliar o comportamento do parâmetro de troca dependendo unicamente do campo magnético, $\eta = \eta(H)$. Por simplicidade, estabelecemos a relação linear, $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$, onde $\eta(T^2/meV)$, $\alpha_H = 2(T/meV)$, com $g = 2$ e $J = 5/2$.

Com base no modelo proposto por Plaza e Campoy [3], sabemos que a variação de entropia magnética, ΔS_{total} , de um sistema é composta por uma variação de entropia convencional, ΔS_{conv} , somada a uma variação de entropia adicional, ΔS_{adic} , dada por:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{adic}.$$

Com base nas deduções apresentadas no Apêndice B, verificamos que à contribuição adicional é representada por:

$$dS_{adic} = M \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (5.2)$$

No caso em análise, com η variando apenas com o campo magnético externo, ou seja $\partial \eta / \partial T = 0$, a contribuição adicional é atribuída exclusivamente a $\eta(H)$, de modo que a eq.(5.2) é simplificada obtendo-se uma contribuição adicional dada por:

$$\begin{aligned} dS_{adic}^H &= -M \frac{\partial M}{\partial T} \frac{\partial \eta}{\partial H} dH, \\ dS_{adic}^H &= -M \frac{\partial M}{\partial T} d\eta. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Tendo em vista as considerações apresentadas, calculamos o gráfico de entropia em função da temperatura à campo nulo e para um campo magnético aplicado de $5T$, como podemos observar na Figura 19. As entropias convencionais, S_{conv} , foram calculadas por meio da eq. (4.1) e a entropia corrigida, S_{corr} , por meio da eq.(5.3). Nesta figura podemos ainda verificar que o limite magnético dado por: $S_{conv}^{\max} \approx 14,8(J/mol.K)$, não é superado.

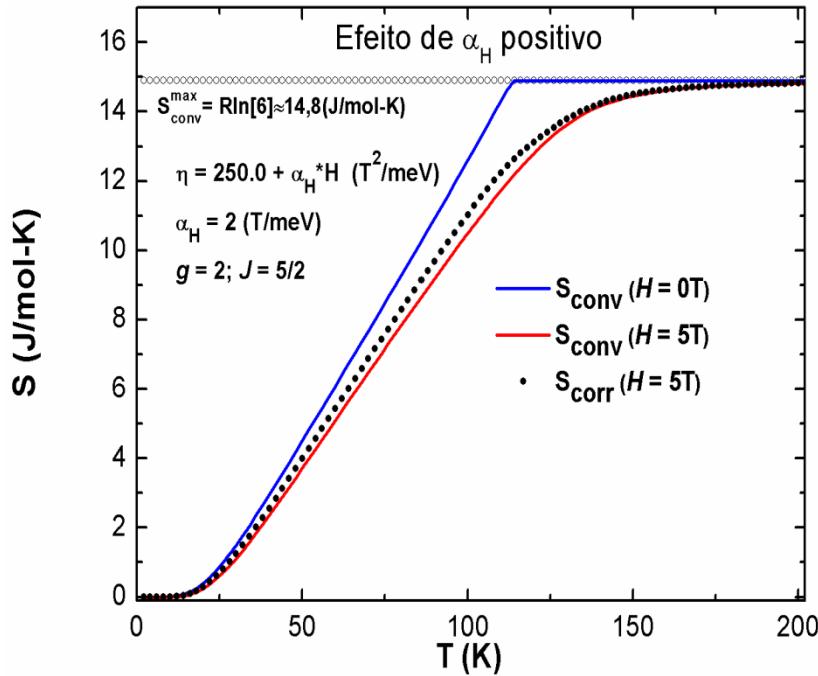


Figura 19: Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = 2(T/\text{meV})$.

Com os resultados obtidos na figura 19, calculou-se a variação de entropia convencional, $-\Delta S_{\text{conv}} = S(5\text{T}) - S(0\text{T})$. A variação de entropia adicional, ΔS_{adic}^H , foi obtida por meio da eq.(5.3). Com esses dois resultados calculou-se a variação de entropia corrigida sendo esta dada por: $-\Delta S_{\text{corr}} = -(\Delta S_{\text{conv}} - \Delta S_{\text{adic}}^H)$, como mostrado na figura 20.

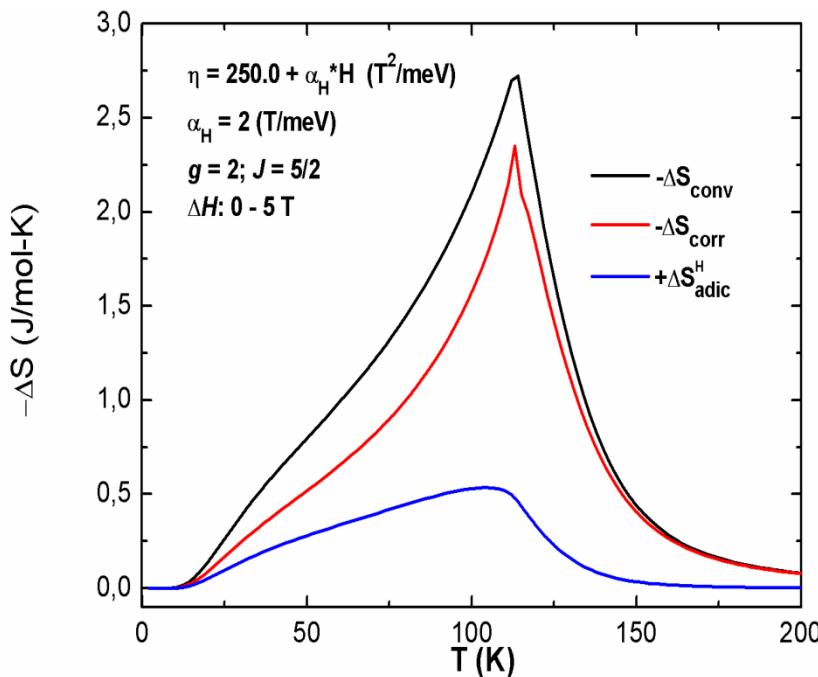


Figura 20: Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 19, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{\text{corr}} = -(\Delta S_{\text{conv}} - \Delta S_{\text{adic}}^H)$.

Uma análise similar foi realizada, agora considerando a constante $\alpha_H = -2(T/meV)$, como podemos verificar nas Figuras 21 e 22.

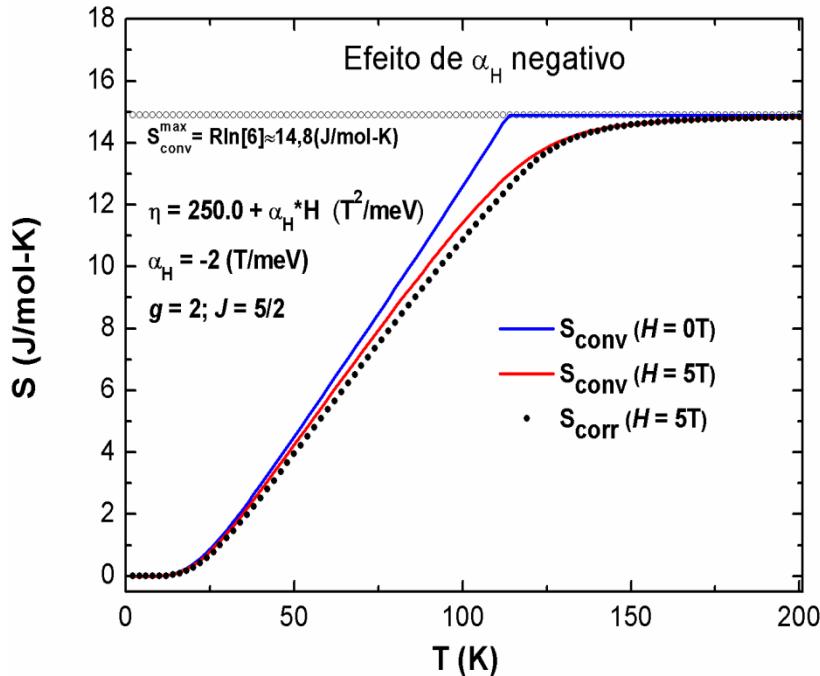


Figura 21: Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = -2(T/meV)$.

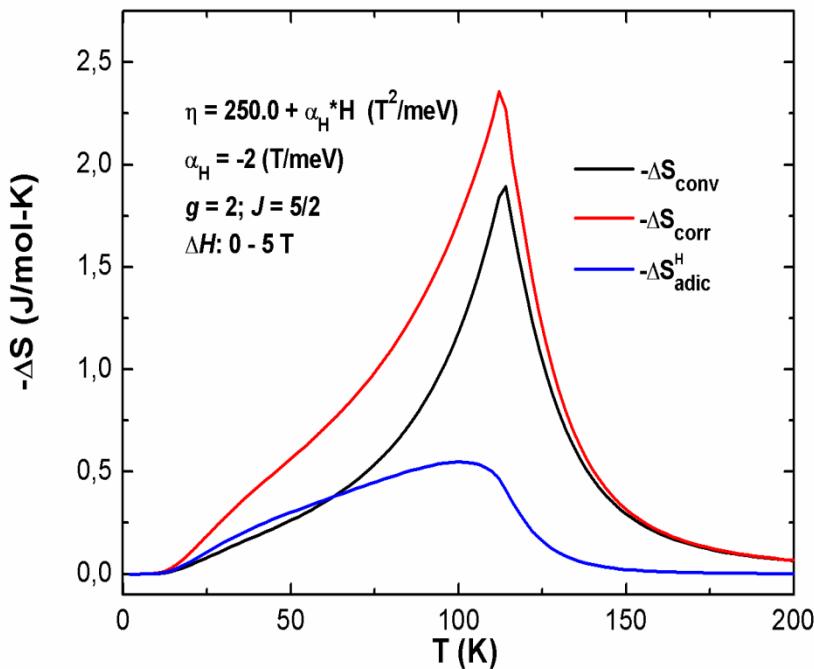


Figura 22: Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 21, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^H)$.

Com os resultados apresentados nas Figuras (19 a 22), podemos concluir que a depender do sinal de α_H um aumento ou uma redução no valor do pico e da área sob a curva

da variação de entropia corrigida, $-\Delta S_{corr}$, é observada. Para comprovar está conclusão, realizamos os mesmo calculos considerando $\alpha_H = -4(T^2/meV)$, como podemos observar nas Figuras 23 e 24. Onde verificamos que o limite magnético manteve-se inviolado, embora observemos um aumento do pico na área sob a curva da variação de entropia corrigida.

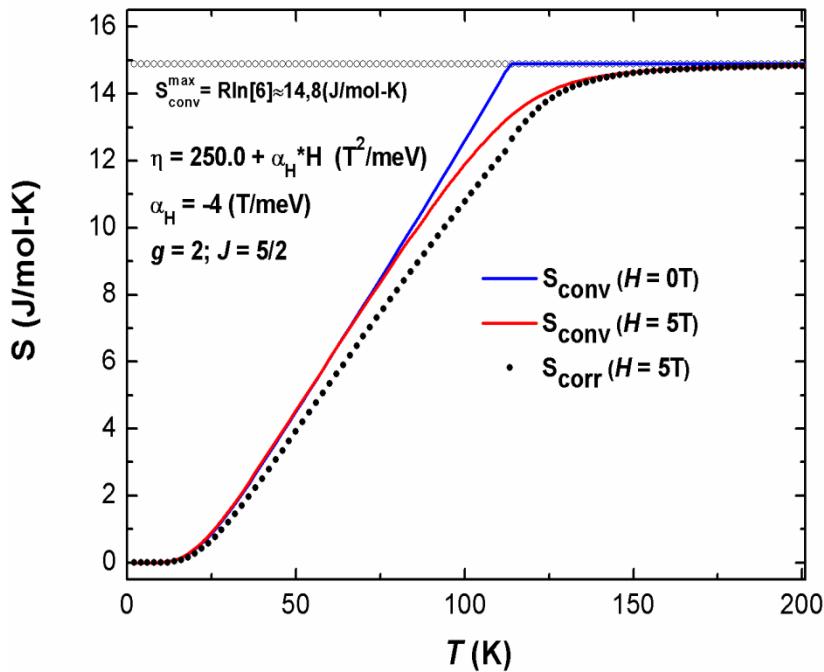


Figura 23: Comportamento da entropia nos casos convencionais e corrigido, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e parâmetro de troca $\eta(H) = 250 + \alpha_H H$ com $\alpha_H = -4(T/meV)$.

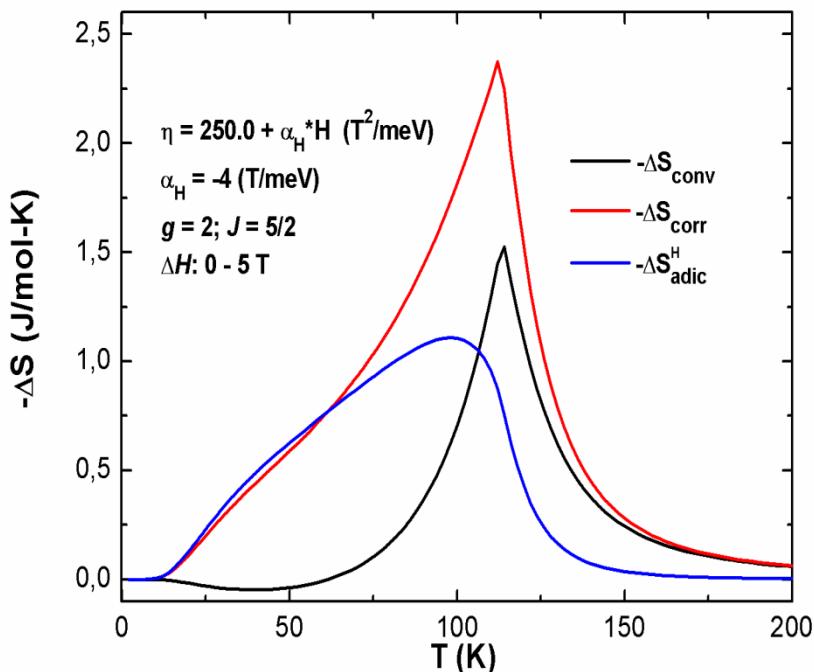


Figura 24: Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 23, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^H)$.

Na Figura 24 observamos ainda a formação de um ombro em $-\Delta S_{corr}$, entre 10 e 60 K, característico em curvas de variação de entropia magnética e associado à parte negativa em $-\Delta S_{conv}$.

5.3.2. $\eta = \eta(T)$

Consideraremos o parâmetro de troca variando agora unicamente com a temperatura, $\eta = \eta(T)$, através da relação linear, $\eta(T) = 250 + \alpha_T T$, com $\alpha_T = -0,5(T^2/meV\cdot K)$, $g = 2$ e $J = 5/2$. Ao considerarmos o parâmetro de troca dependendo exclusivamente da temperatura, a derivada parcial $\partial\eta/\partial H = 0$, de forma que a eq.(5.2) é reduzida a expressão abaixo:

$$dS_{adic}^T = M \frac{\partial\eta}{\partial T} dM \quad (5.4)$$

Sendo esta a contribuição adicional atribuída à variação de η com T .

Para verificarmos a contribuição adicional devido à temperatura, calculamos o gráfico da entropia em função da temperatura para dois campos magnéticos diferentes, $H = 0T$ e $H = 5T$, Figura 25. Onde verificamos uma contribuição considerável de $\approx 50(T^2/meV)$ para η até os primeiros 100 graus Kelvin, assim como a superação do limite magnético.

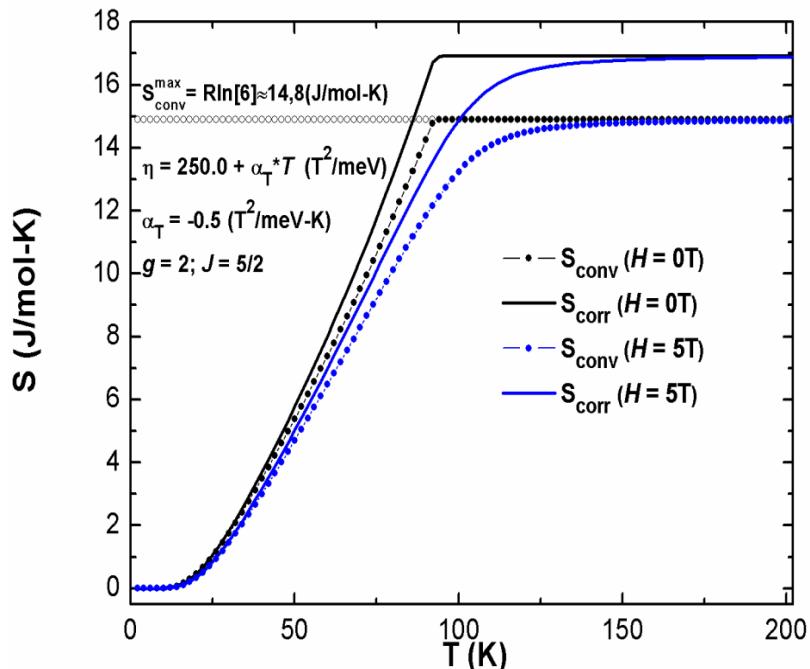


Figura 25: Gráfico da entropia em função da temperatura para os casos convencional e corrigido para os campos magnéticos $H=0T$ e $H=5T$, tendo como parâmetros $g=2$, $J=5/2$ e o parâmetro de troca dado por $\eta(T) = 250 + \alpha_T T$ com

$$\alpha_T = -0.5(T^2/meV\cdot K).$$

Com os resultados obtidos na Figura 25, calculou-se a variação de entropia convencional e corrigida por diferença entre as entropias em $5T$ e $0T$, Figura 26. A variação de entropia adicional, $-\Delta S_{adic}^T$, foi obtida por meio da eq.(5.4). Com esses resultados verificou-se que a variação de entropia corrigida é dada por: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} + \Delta S_{adic}^T)$.

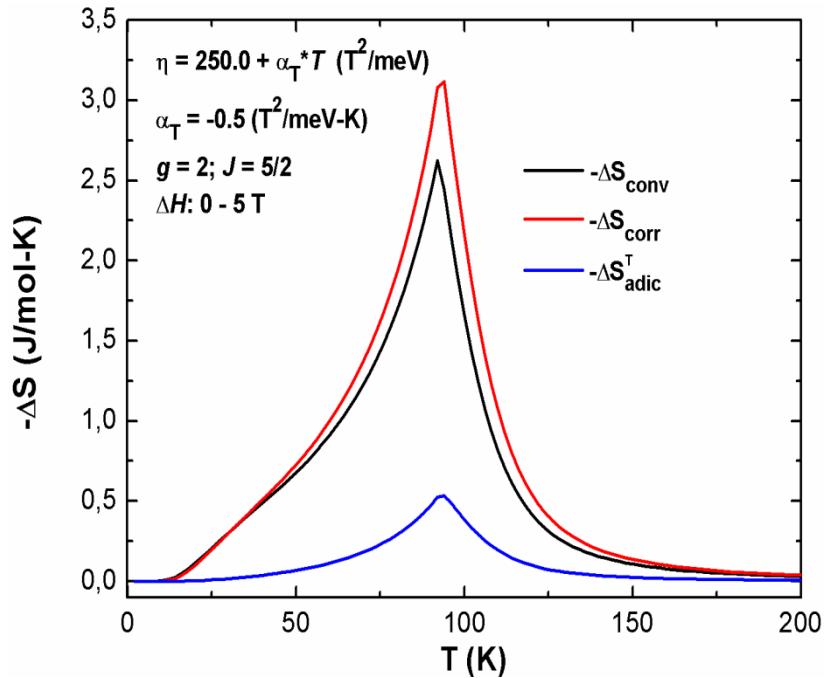


Figura 26: Gráfico da variação de entropia, $-\Delta S$, em função da temperatura, referente ao caso convencional presente na Figura 25, assim como a contribuição adicional e a variação de entropia corrigida: $-\Delta S_{corr} = -(\Delta S_{conv} + \Delta S_{adic}^T)$.

Um cálculo similar foi realizado considerando agora $\alpha_T = -1(T^2/meV\cdot K)$, Figura 27.

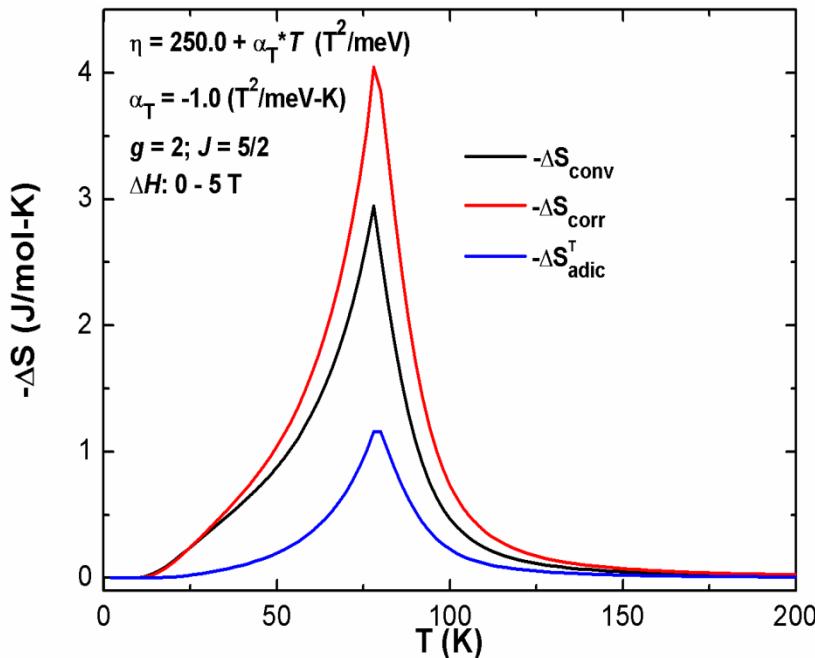


Figura 27: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura para $\alpha_T = -1(T^2/meV\cdot K)$.

Ao comparar as Figuras 26 e 27, podemos verificar que a diminuição do valor do parâmetro α_T de -0.5 para $-1.0(T^2/meV\cdot K)$, implicou em uma contribuição adicional, ΔS_{adic}^T , maior e consequentemente, um aumento no pico e na área sob a curva da variação de entropia corrigida, $-\Delta S_{corr}$.

5.3.3. $\eta = \eta(H, T)$

Nesta análise, consideraremos as duas contribuições, $\eta = \eta(H, T)$, tal que, $\eta(H, T) = 250 + \alpha_T T + \alpha_H H$, sendo $\alpha_T = -1.0(T^2/meV\cdot K)$, $\alpha_H = -4.0(T/meV)$, $g = 2$ e $J = 5/2$. Ao estabelecer esta consideração, a variação de entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, passa a ser constituída de três contribuições, $-\Delta S_{conv}$ (4.1), $-\Delta S_{adic}^H$ (5.3) e $-\Delta S_{adic}^T$ (5.4).

A fim de verificar as contribuições atribuídas a cada um dos termos, mostramos na Figura 28, o gráfico da variação de entropia em função da temperatura para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 0 - 5T$.

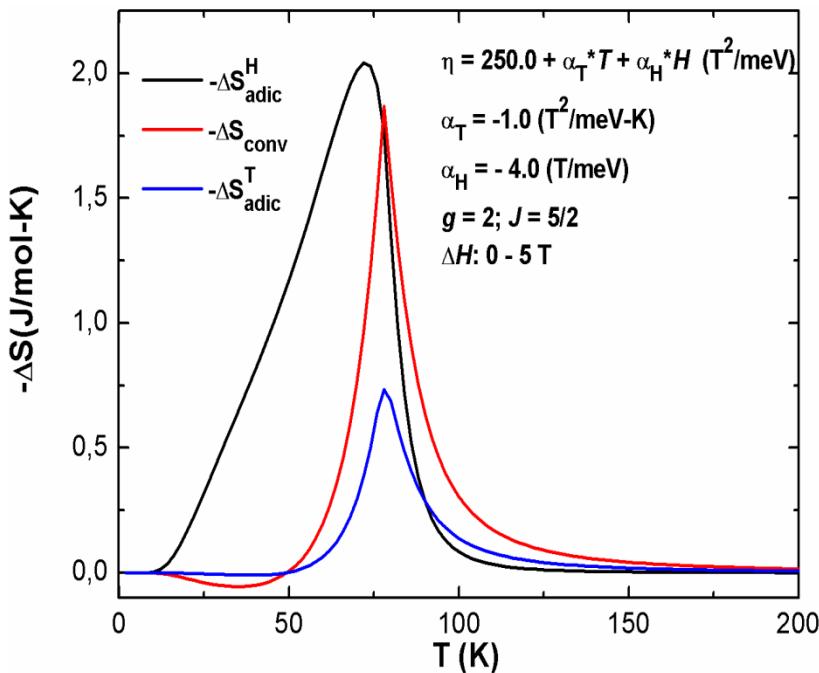


Figura 28: Gráfico da variação de entropia, convencional e adicional, em função da temperatura para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 0 - 5T$, tendo como parâmetro $g=2$, $J=5/2$ e $\eta(H, T) = 250 + \alpha_T T + \alpha_H H$ com $\alpha_T = -1(T^2/meV\cdot K)$ e $\alpha_H = -4(T/meV)$.

Com os resultados obtidos na Figura 28, verificamos que a soma das três contribuições, $(-\Delta S_{conv}, -\Delta S_{adic}^H, -\Delta S_{adic}^T)$, apresenta-se de forma equivalente à curva da variação de entropia

magnética obtida por meio das curvas de magnetização utilizando a relação de Maxwell, equação (3.80) como podemos observar na Figura 29.

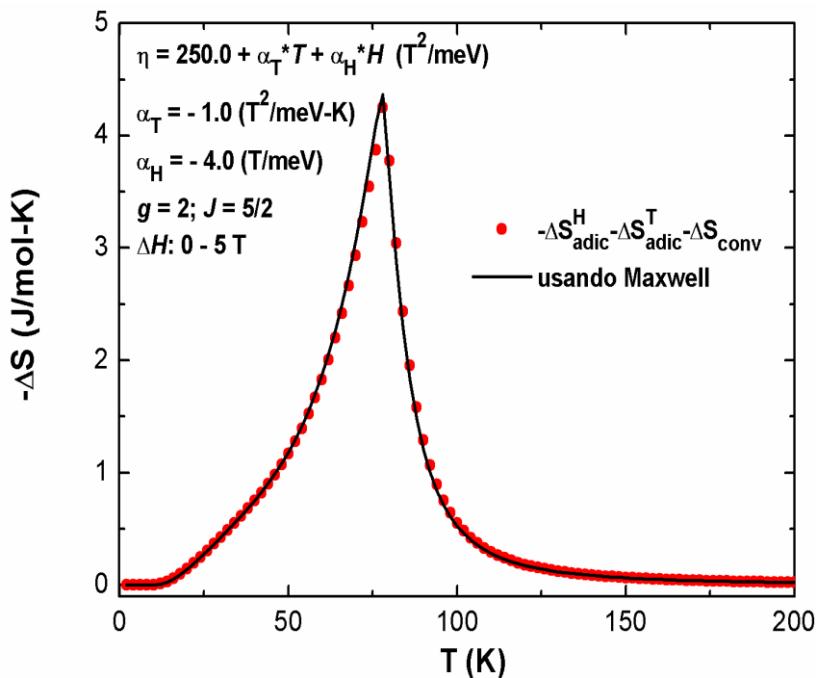


Figura 29: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, onde se compara a variação de entropia obtida pela relação de Maxwell e a soma das três contribuições presentes na Figura 28.

Tendo em vista o resultado obtido na Figura 29, podemos concluir que a variação de entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, calculada pela relação de Maxwell, é a soma das contribuições adicionais juntamente com a variação de entropia convencional, isto é,

$$-\Delta S_{mag} = -\Delta S_{adic}^H - \Delta S_{adic}^T - \Delta S_{conv} \quad (5.5)$$

Os picos presentes nas curvas de variação de entropia, em sistemas com transições magnéticas de segunda ordem, não são muito intensos ocorrendo em um grande intervalo de temperatura, como observado na Figura 29, porém para sistemas que apresentam, transição magnética de primeira ordem, como por exemplo, a liga $Ni_{2,19}Mn_{0,81}Ga$, observamos um pico intenso na região de transição, em um pequeno intervalo de $2K$, para um campo variando entre 0,2 a 1,5T [4]. Este pequeno intervalo de temperatura pode ser mudado dependendo da estequiometria do material ou por meio da aplicação de uma pressão externa adequada. Para analisarmos a relação entre os pequenos intervalos de temperatura, na região de transição, e os intensos picos presentes nas curvas de variação de entropia por meio da magnetização, visualizaremos na seguinte secção “confinamento das curvas de magnetização”.

5.3.3.1. Confinamento das Curvas de Magnetização

Para simularmos uma situação de confinamento das curvas de magnetização em um intervalo estreito de temperatura, de 1K, consideraremos o parâmetro de troca (η) como função de H e de T , ou seja $\eta = \eta(H, T)$, tal que: $\eta(H, T) = 132 + 48.05(1 + e^{(T - \tau_H)/0.214})^{-1}$ em que $\tau_H = 30.49 + 0.1276 \cdot e^{H/0.7505}$.

O comportamento do parâmetro de troca foi convenientemente escolhido com base nas curvas de magnetização obtidas experimentalmente para o composto, $Mn(As, Sb)$, submetido a uma pressão externa. Na Figura 30, apresentamos uma forma simplificada do deduzido para a reprodução das curvas experimentais da magnetização referentes ao composto $Mn(As, Sb)$ sob pressão[5], o qual apresentaria o Efeito Magnetocalórico Colossal (EMCC), tendo como parâmetros $g = 2$ e $J = 3/2$ para um campo magnético variando de $0T$ a $3,25T$. A linha traçada na vertical paralelamente ao eixo da magnetização na temperatura de $30,6K$ define a idéia de confinamento, sendo esta temperatura escolhida em virtude de apresentar contribuições importantes da $\partial M / \partial T$ na região de baixos campos magnéticos.

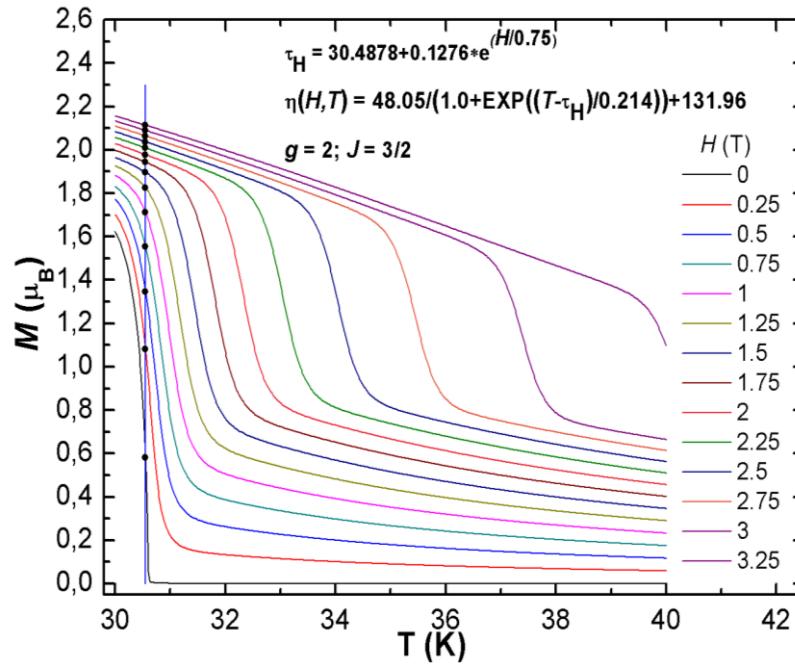


Figura 30: As curvas da magnetização em função da temperatura obtidas com os parâmetros, $g=2$, $J=3/2$ e $\eta(H, T)$ indicado acima. A linha em $T=30,6$ K permite visualizar as contribuições de $\partial M / \partial T$ nos pontos evidenciados.

Com $g = 2$, $J = 3/2$ e $\eta(T, H)$ reproduzindo $T_c = 30,6K$, calculamos o gráfico de entropia magnética convencional para os campos magnéticos, $H = 0T$ e $H = 5T$, no qual

verificamos o limite magnético, $S_M^{\max} \approx 11.5 \text{ (J/mol-K)}$, como podemos observar na Figura 31. Na Figura 32 mostramos resultados dos cálculos com $\eta(T, H)$ obtendo as contribuições adicionais, $-\Delta S_{\text{adic}}^H$, $-\Delta S_{\text{adic}}^T$, assim como a variação de entropia convencional, $-\Delta S_{\text{conv}} = S_{\text{conv}}(5) - S_{\text{conv}}(0)$.

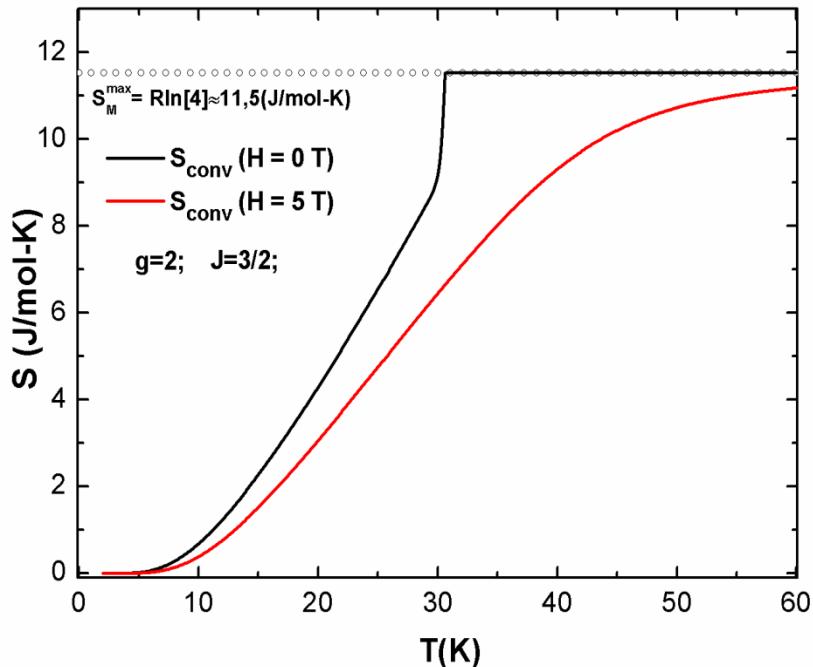


Figura 31: Gráfico da entropia magnética convencional, para os campos magnéticos $H=0\text{T}$ e $H=5\text{T}$, calculada com os parâmetros indicados na Figura 30.

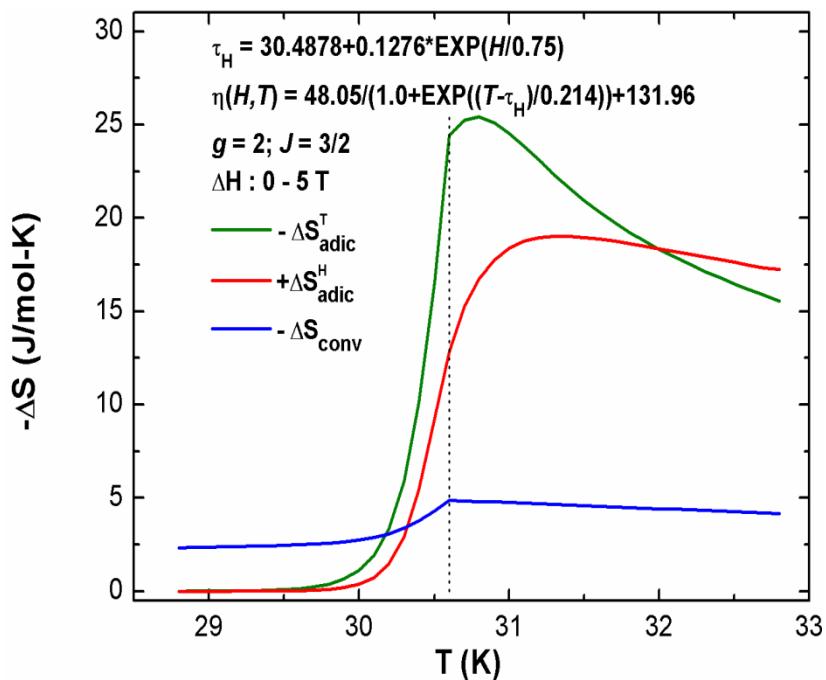


Figura 32: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, com as duas contribuições adicionais e a convencional.

Com os resultados obtidos na Figura 32, verificamos que a soma das três contribuições, $(-\Delta S_{conv}, -\Delta S_{adic}^H, -\Delta S_{adic}^T)$, apresentam-se de forma equivalente à curva da variação de entropia magnética, $-\Delta S_{total}$, como podemos observar na Figura 33.

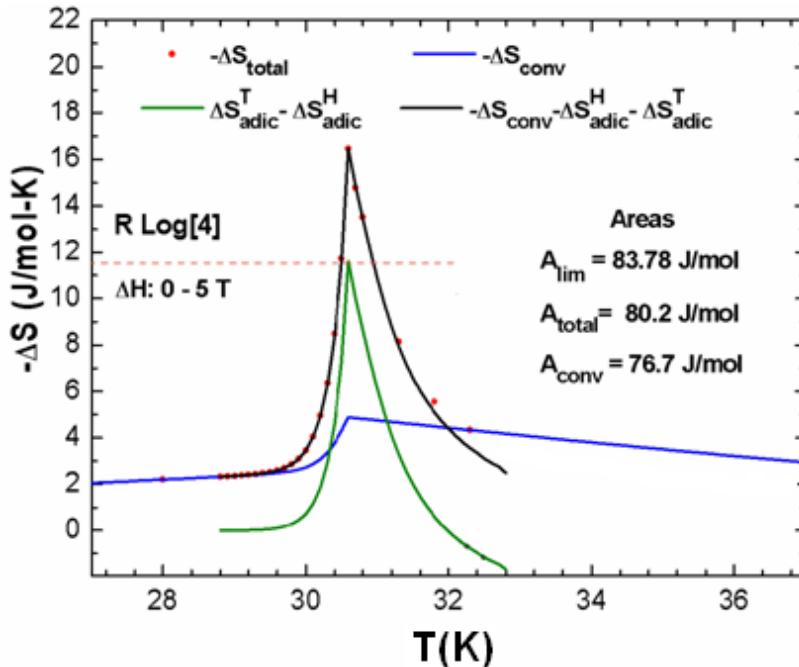


Figura 33: Gráfico da variação de entropia magnética a partir das curvas calculadas na Figura. 30 e a soma das contribuições obtidas na Figura 32 (indicamos a áreas para comparação).

Com os resultados obtidos na Figura 33, podemos verificar que o limite magnético foi superado, comportamento esse contrário ao esperado para a variação de entropia convencional. Observamos que o limite das áreas, $A_{lim} = M_o \cdot \Delta H$ (onde M_o magnetização espontânea e ΔH variação do campo magnético), não é violado, já que $A_{lim} \geq A_{total} \geq A_{conv}$. Este resultado nos garante que as curvas calculadas são reais.

Tendo em vista estes resultados, podemos concluir que a violação do limite magnético, evidenciada nas curvas de variação de entropia obtidas pela relação de Maxwell, é justificada quando consideramos de forma adicional as contribuições associadas à variação do parâmetro de troca η com os parâmetros externos (H, T).

A fim de certificarmos a correção observada na Figura 33, entre $-\Delta S_{total}$ e a soma das três contribuições $(-\Delta S_{conv}, -\Delta S_{adic}^H, -\Delta S_{adic}^T)$, realizamos cálculos similares aos das Figuras 32 e 33, tendo agora uma variação de campo magnético, $\Delta H = 0 - 2T$, como podemos observar nas Figuras 34 e 35.

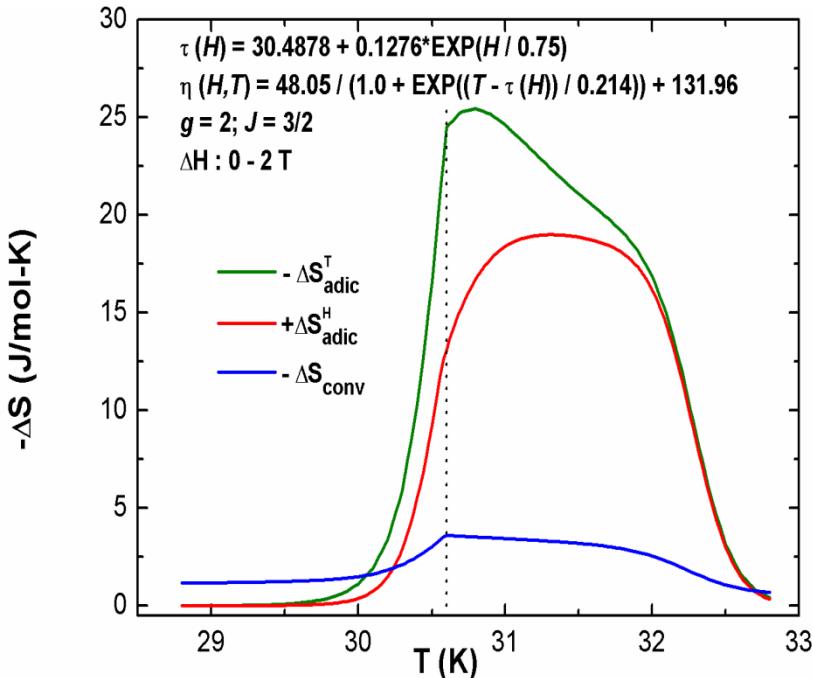


Figura 34: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, com as duas contribuições adicionais e a convencional para uma variação de campo magnético, $\Delta H = 0 - 2T$.

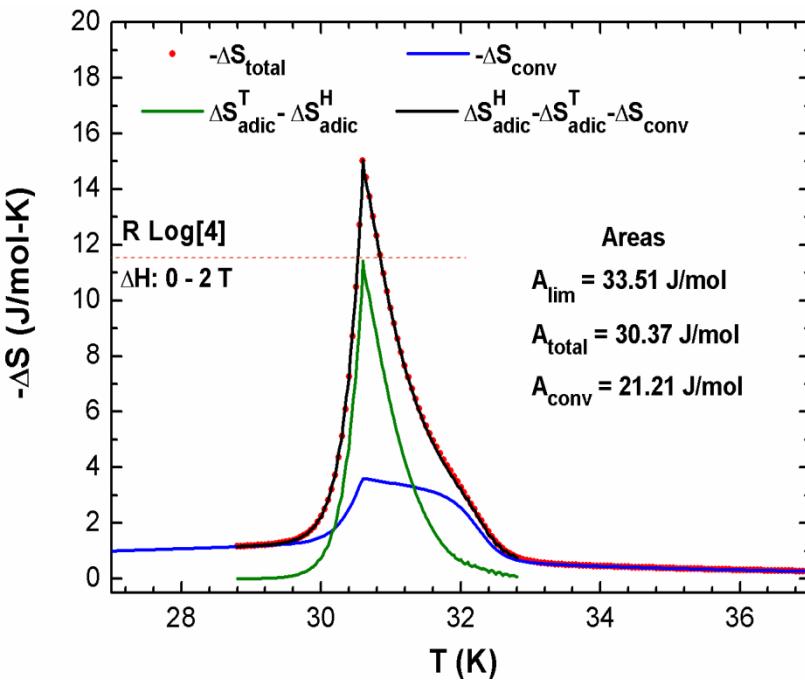


Figura 35: Gráfico da variação da entropia magnética a partir das curvas calculadas na Figura. 30 pela relação de Maxwell e a soma das contribuições obtidas da Figura 34.

Verificamos, portanto, a correlação entre as curvas da variação de entropia obtidas pela relação de Maxwell com a curva associada à soma das três contribuições, mencionadas anteriormente, ou seja:

$$-\Delta S_{total} = -\Delta S_{conv} - \Delta S_{adic}^T - \Delta S_{adic}^H \quad (5.6)$$

Ao compararmos as Figuras 33 e 35, observamos que os baixos campos contribuem preferencialmente na construção do pico da curva da variação de entropia, pico este importante na evidênciação do efeito magnetocalórico gigante ou colossal, enquanto que os campos maiores contribuem nas regiões de temperaturas acima do pico.

REFERÊNCIAS

- [1] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr. “*Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290K*”. Appl. Phys. Lett. **70**, 3299-3301 (1997).
- [2] Tishin, Alexander M. “*Magnetocaloric effect in lanthanide materials*” J. Alloys Comp. **250**, 635-641 (1997).
- [3] E. J. R. Plaza and J. C. P. Campoy. “*Exchange Constant Variation Effect in Magnetocaloric and Barocaloric Isothermal Potentials*”. Phys. Rev. B **75**, 174419 (2007).
- [4] L. Paresi, M. Solzi, F. Albertini, and A. Paoluzi, “*Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the NiMnGa Heusler alloy*”. Eur. Phys. J. B **32**, 303-307 (2003).
- [5] E.J.R. Plaza and J.C.P. Campoy. “*Magnetocaloric Effect: Overcoming the magnetic limit*”. Journ. Magn. Magn. Mater. **321**, (2009) 446-449.

Capítulo 6

O mundo observado é apenas uma aparência; na realidade, nem sequer existe. A filosofia dos Vedas tentou ilustrar este seu dogma fundamental através de várias metáforas.

Erwin Schrödinger

6. Contribuição Adicional do Termo de Troca

6.1. Introdução

No capítulo 4 discutimos a presença de picos anômalos nas curvas de ΔS de alguns materiais magnetocalóricos, os quais são denominados de EMC Gigante e EMC Colossal. O comportamento destes picos com os parâmetros externos tem sido estudada de forma enfática por nós, como pode observar no capítulo 5, onde verificamos que a variação de entropia total, ΔS_{total} , pode ser definida como a soma das variações de entropia convencional e adicional, ΔS_{conv} e ΔS_{adic} , embora não tenhamos definido uma origem física para esta contribuição adicional.

Neste capítulo mostraremos duas extensões do modelo proposto por Bean-Rodbell [1], aplicado a materiais ferromagnéticos elásticos, tendo como objetivo obter contribuições adicionais com uma origem física definida.

6.2. Procedimentos e Resultados

6.2.1. Contribuição Adicional Associado a η

Para verificarmos a contribuição adicional atribuída ao parâmetro de troca, η , usaremos como referência um trabalho clássico proposto por Bean e Rodbell, aplicado a ferromagnetos elásticos, com a finalidade de explicar as transições magnéticas de primeira ordem acompanhadas de uma transformação estrutural. A idéia principal deste trabalho foi estabelecer uma forte correlação entre o parâmetro de troca e as distâncias interatômicas entre os íons magnéticos. Esta correlação foi estabelecida como sendo: $\eta = \eta_o(1 + \beta\omega)$ (ou $T_c = T_o(1 + \beta\omega)$).

A energia livre de Gibbs por unidade de volume na formulação de Bean-Rodbell, submetido à pressão constante, $P = 0$, é dada por:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} - TS \quad (6.1)$$

$$\eta = \eta_o(1 + \beta\omega) \quad (6.2)$$

sendo η_o o parâmetro de troca na ausência de deformação.

Para avaliarmos a contribuição do termo de troca é necessário acoplarmos o efeito magnetoelástico ao termo de troca. Isto é obtido substituindo a eq.(6.2) na eq.(6.1) e minimizando a energia livre com relação à deformação, $\partial G_{(M,\omega)} / \partial \omega = 0$, obtendo-se assim:

$$\omega = \frac{1}{2} K \beta \eta_o M^2 \quad (6.3)$$

Tendo obtido a deformação, eq.(6.3), substituímo-la juntamente com a eq.(6.2) na eq.(6.1), de maneira que:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta_o \left(1 + \frac{1}{2} K \beta^2 \eta_o M^2 \right) M^2 - HM + \frac{1}{2K} \left(\frac{1}{2} K \beta \eta_o M^2 \right)^2 - TS. \quad (6.4)$$

Expandindo a eq.(6.4), obtemos;

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta_o M^2 - \frac{1}{4} \eta_o^2 \beta^2 K M^4 - HM + \frac{1}{8} \eta_o^2 \beta^2 K M^4 - TS. \quad (6.5)$$

Simplificando a eq.(6.5):

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta_o M^2 - \frac{1}{8} \eta_o^2 \beta^2 K M^4 - HM - TS \quad (6.6)$$

Rearranjando o segundo termo da eq.(6.6), temos:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta_o M^2 - \frac{1}{4} \eta_o \beta \left(\frac{1}{2} K \beta \eta_o M^2 \right) M^2 - HM - TS. \quad (6.7)$$

A eq.(6.7) pode ser reescrita desta forma:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{4} \eta_o M^2 + \left(-\frac{1}{4} \eta_o M^2 - \frac{1}{4} \eta_o \beta \omega M^2 \right) - HM - TS. \quad (6.8)$$

Simplificando o termo entre parênteses da eq.(6.8), obtemos assim:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{4} \eta_o M^2 - \frac{1}{4} M^2 \underbrace{\eta_o (1 + \beta \omega)}_{\eta} - HM - TS \quad (6.9)$$

que pode ser reescrita como:

$$G_{(M,\omega)} = -M^2 \left(\frac{\eta_o + \eta}{4} \right) - HM - TS. \quad (6.10)$$

Considerando

$$\eta^* \equiv \frac{\eta_o + \eta}{2} = \frac{\eta_o}{2} + \frac{\eta_o}{2} + \frac{\eta_o \beta \omega}{2},$$

$$\eta^* \equiv \eta_o + \frac{\eta_o \beta \omega}{2},$$

$$\eta^* \equiv \eta_o \left(1 + \frac{\beta \omega}{2} \right). \quad (6.11)$$

A energia livre de Gibbs, eq.(6.10), é reescrita em termos de η^* :

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{\eta^* M^2}{2} - HM - TS. \quad (6.12)$$

Ao compararmos a eq.(6.12) com eq.(6.1) concluímos que o ganho em energia elástica é interpretada como a perda de 50% na variação da energia de troca com a deformação, no caso $\beta > 0$.

O termo η^* estabelece o acoplamento do efeito magnetoelástico associado à interação de troca. Com essa relação podemos aplicar o modelo de Plaza e Campoy para avaliar a contribuição adicional, dada em termos de η^* :

$$dS_{exch} = M \left(\frac{\partial \eta^*}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta^*}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (6.13)$$

Como:

$$\frac{\partial \eta^*}{\partial T} = \frac{1}{2} \eta_o \beta \frac{\partial \omega}{\partial T} \text{ e } \frac{\partial \eta^*}{\partial H} = \frac{1}{2} \eta_o \beta \frac{\partial \omega}{\partial H} \quad (6.14)$$

onde:

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = \eta_o \beta K M \frac{\partial M}{\partial T} \text{ e } \frac{\partial \omega}{\partial H} = \eta_o \beta K M \frac{\partial M}{\partial H} \quad (6.15)$$

Substituindo as derivadas parciais (6.14) e (6.15) na contribuição adicional eq.(6.13), obtemos:

$$dS_{exch} = \frac{M^2 \beta^2 \eta_o^2 K}{2} \left(\underbrace{\frac{\partial M}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H}}_0 - \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) = 0 \quad (6.16)$$

Verifica-se, assim uma contribuição nula, resultado este coerente uma vez que no modelo de Bean-Rodbell a deformação varia com o quadrado da magnetização.

Esta mesma análise foi realizada para a energia livre de Gibbs proposta por J. D. Zou e seus colaboradores [2] com a finalidade de explicar a mudança da entropia magnética devido à contração dos parâmetros de rede na região da transição magnética, tendo como diferencial a presença de uma distorção adicional no termo da energia elástica, dada por:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} + \frac{B\omega^3}{3K} - TS, \quad (6.17)$$

onde:

$$\omega = \frac{1}{2B} \left[\sqrt{1 + 2B\eta_o \beta K M^2} - 1 \right]. \quad (6.18)$$

Pode se verificar que a contribuição adicional do termo de troca para esta energia livre também é nula, $dS_{exch} = 0$. Estes resultados nos levam a concluir que a ausência da contribuição adicional é atribuída ao fato da deformação depender exclusivamente da magnetização, como podemos observar nas equações (6.3) e (6.18). Porém, nem sempre isto é observado, em algumas situações a deformação pode apresentar uma dependência adicional em relação à temperatura, ou até mesmo com o campo magnético como mostraremos na próxima seção.

6.2.2. Contribuição Adicional Devida a $\eta = \eta(T)$

6.2.2.1. Contribuição Vibracional

Para enfatizar a contribuição dos fônonos na descrição do possível efeito magnetocalórico colossal (EMCC), von Ranke [3] considera a entropia total do sistema representada pela soma da entropia magnética e da entropia da rede. Neste capítulo propomos uma estensão do modelo de Bean-Rodbell incorporando um termo de *energia livre Vibracional*, obtendo assim:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2}\eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} + N_v k_B T \log(1 - e^{-\Theta/T}) - TS, \quad (6.19)$$

onde N_v é o número de osciladores, Θ é a temperatura de Debye e η o parâmetro de troca. A correlação entre a temperatura de Debye e o parâmetro de troca em relação às distâncias interatômicas é definida, respectivamente, como:

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_o(1 + \beta\omega), \\ \Theta &= \Theta_o(1 + \gamma\omega), \end{aligned} \quad (6.20)$$

onde Θ_o é a Temperatura de Debye na ausência de deformação e γ parâmetro de Grüneisen [4] e [5].

Para simplificarmos o termo da energia vibracional, que corresponde a um espectro de fônonos, usamos a aproximação de Einstein na região de altas temperaturas, $T > \Theta$. Aplicando um procedimento similar ao realizado no modelo de Bean-Rodbell na seção 6.2.1, verificamos que existe uma contribuição adicional que pode ser atribuída a vibração da rede.

A fim de verificarmos a presença desta contribuição adicional, calculamos o gráfico da variação de entropia convencional, $-\Delta S_{conv}$, magnética total, $-\Delta S_{total}$, e adicional, $-\Delta S_{adic}$ (sendo definida pela diferença entre a entropia magnética total e convencional), para dois campos magnéticos, $H = 0T$ e $H = 2T$. A $-\Delta S_{total}$ foi obtida por meio da já conhecida

relação de Maxwell (3.15), enquanto a variação de entropia convencional é obtida por: $-\Delta S_{conv} = S(2T) - S(0T)$. Os parâmetros utilizados nesta análise foram: $J = 3/2$, $\beta = 8.0$, $\gamma = 2$, $\Theta_o = 150K$, $T_o = 280K$, $\eta_o = 1440T^2/meV$.

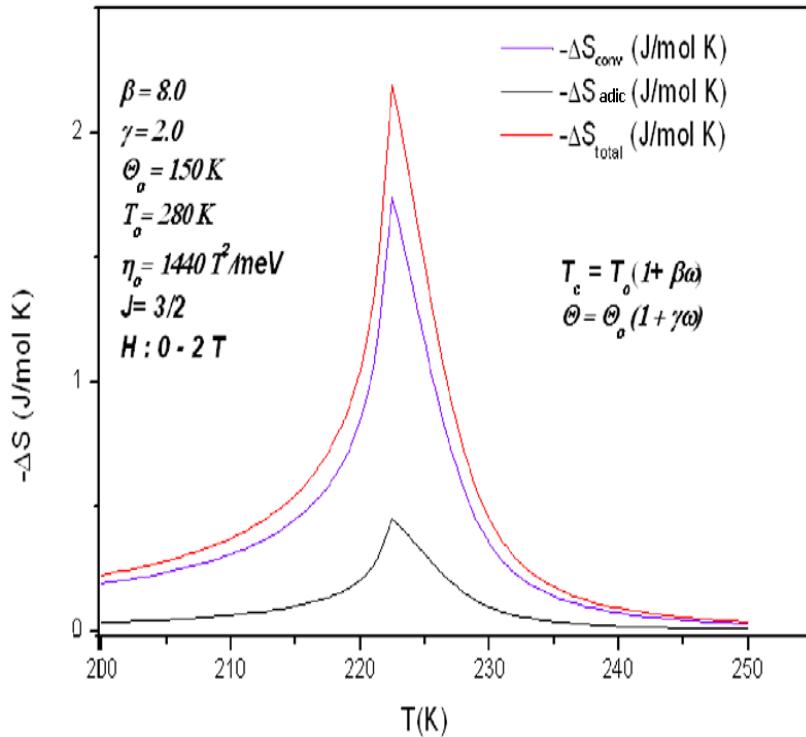


Figura 36: Gráfico da variação de entropia em função da temperatura, referente aos casos magnético total, convencional e adicional para $\eta_o = 1440T^2/meV$ considerando o termo da energia vibracional.

A fim de determinar a origem física da contribuição adicional da variação de entropia observada na Figura 36, obtemos a entropia vibracional como sendo:

$$S_v = -N_v k_B \frac{\partial}{\partial T} \left(T \log \frac{\Theta}{T} \right). \quad (6.21)$$

Com a eq.(6.21) calculamos a variação de entropia vibracional para campo nulo e campo magnético aplicado de $2T$, $-\Delta S_v = S_v(2T) - S_v(0T)$, obtendo-se uma curva similar a curva da variação de entropia adicional. Este resultado nos possibilitou concluir que a contribuição adicional está associada à vibracional da rede. Como no caso descrito na secção 6.2.1, calculamos $\eta(T, H)$ e obtemos $-\Delta S_{adic}$ usando a eq.(4.3). Assim como na eq.(6.12), neste caso a energia vibracional define o comportamento do parâmetro de troca.

6.2.2.2. Contribuição da Compressibilidade

Uma outra contribuição interessante está associada ao coeficiente de compressibilidade isotérmica, K . Este coeficiente é definido como a derivada parcial do volume em relação à pressão, e mede o quanto o volume varia para uma variação na pressão, à temperatura constante, ou seja:

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Leftrightarrow -KV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (6.22)$$

O sinal negativo na definição indica que as variações do volume e da pressão estão sempre em sentidos opostos, de forma que o aumento da pressão provoca uma diminuição do volume.

O coeficiente de compressibilidade isotérmico, K , correlaciona-se com o **Módulo de Volume**, B , que é a capacidade de um objeto se deformar em todas as direções uniformemente, sendo o inverso do módulo de volume, ou seja:

$$K = \frac{1}{B} \Leftrightarrow B = \frac{1}{K} \quad (6.23)$$

Geralmente o coeficiente K é definido como sendo constante, estando presente no termo da energia elástica por meio da relação (6.23), tal que [6]:

$$U_{elastic} = \frac{1}{2} B \omega^2 \Leftrightarrow U_{elastic} = \frac{\omega^2}{2K}. \quad (6.24)$$

Consideramos a energia livre de Gibbs:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta M^2 - HM + \frac{\omega^2}{2K} - TS, \quad (6.25)$$

Com o parâmetro $\eta = \eta_o(1 + \beta\omega)$ e um coeficiente de compressibilidade isotérmico dependente da temperatura, $K = K(T)$, através da relação quadrática, $K(T) = K_o + a_T T^2$, os cálculos foram realizados considerando $K_o = 2.21 \cdot 10^{-4} \text{ mol/J}$, $a_T = -0.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J-K}$, $g = 2$, $\beta = 3$, $J = 3/2$ e $T_o = 40K$.

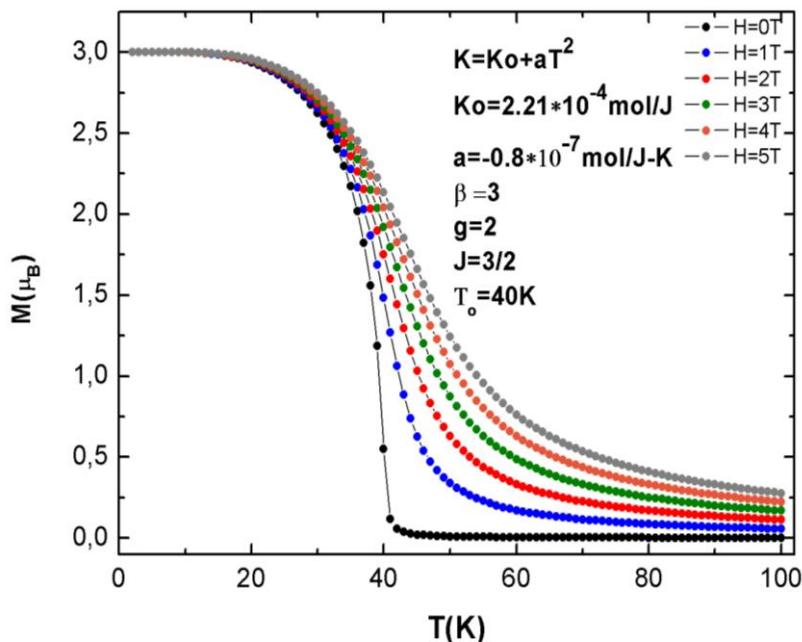
A minimização da energia livre de Gibbs (6.25) em relação à deformação é dada por:

$$\omega(M, T) = \frac{1}{2} K_o \beta \eta_o M^2 + \frac{1}{2} a_T T^2 \beta \eta_o M^2. \quad (6.26)$$

Substituindo a deformação na eq.(6.25) e minimizando agora em relação à magnetização, temos o argumento da função de Brillouin:

$$x = \frac{1}{T} \left(\frac{H}{k_B N_a} + \frac{M \eta o}{k_B N_a} + \frac{KM^3 \beta^2 \eta o^2}{2k_B N_a} + \frac{a_T T^2 M^3 \beta^2 \eta o^2}{2k_B N_a} \right) \quad (6.27)$$

Ao considerarmos a constante de compressibilidade dependente da temperatura, verificamos que a deformação não depende explicitamente apenas da magnetização, mas também da temperatura. Isto implica em uma possível contribuição adicional na variação da entropia. Para verificar a contribuição adicional devida à temperatura, calculamos um gráfico da magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, $H = 0T$, $1T$, $2T$, $3T$, $4T$ e $5T$, como podemos observar na Figura 37.



Com base nos parâmetros indicados na Figura 37, calculamos o gráfico da entropia convencional para os campos magnéticos, $H = 0T$ e $H = 5T$. Verificamos que o limite magnético, $S_M^{\max} = 11,526(J/mol - K)$, não é violado como podemos observar na Figura 38.

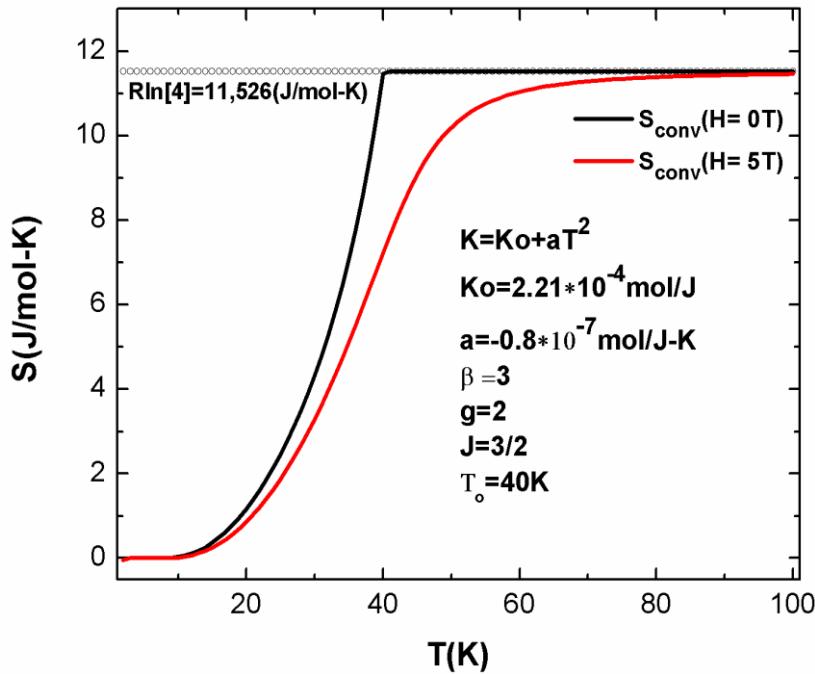


Figura 38: Gráfico da entropia magnética convencional, para os campos magnéticos $H=0T$ e $H=5T$, calculada com os parâmetros indicados.

A contribuição adicional, $-\Delta S_{adic}^T$ (contribuição devida à temperatura), assim como a variação de entropia convencional e a total, $-\Delta S_{conv}$, $-\Delta S_{total}$, são apresentados na Figura 39, com base nos parâmetros já indicados, aplicado a uma variação de campo, $\Delta H = 0 - 5T$.

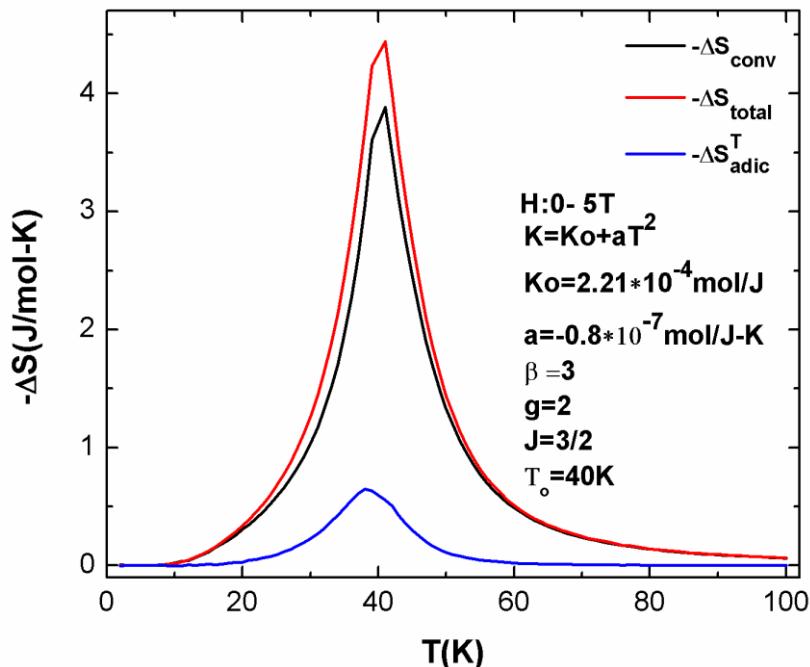


Figura 39: Gráfico da variação de entropia magnética em função da temperatura, com a contribuição adicional, convencional e magnética total (Relação de Maxwell).

Com o resultado apresentado na Figura 39 podemos constatar uma contribuição adicional devida à dependência quadrática da compressibilidade isotérmica com a

temperatura. Isto é coerente se considerarmos a compressibilidade como sendo uma propriedade que está associada à capacidade do material se comprimir (ou se expandir caso K seja positivo) e que, evidentemente, deve depender de parâmetros externos como a temperatura.

Neste caso, o cálculo de $\eta(T, H)$ permite obter a contribuição adicional e novamente, com o efeito elástico com compressibilidade dependente de T, podemos reduzir a energia livre para conter termos somente magnéticos (como na eq.(6.12)).

REFERÊNCIAS

- [1] C.P. Bean and D.S. Rodbell. “*Magnetic disorder as a First-Order Phase Transformation*”. Phys. Rev. **126**, (1962) 104.
- [2] J. D. Zou, B. G. Shen and J. R. Sun, “*Role of lattice contraction in the magnetocaloric effect in LaFe_{11.5}Si_{1.5}*”. J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 196220.
- [3] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, C. Mello, A. Magnus G. Carvalho, and S. Gama, “*Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect*”. Phys. Rev. B **71**, 054410 (2005).
- [4] E. Grüneisen, Ann. Phys. 39, 257 (1912).
- [5] J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald. “*The Thermal Expansion of Solids*”. Phys. Rev. 89, 832 (1953).
- [6] Kittel, Charles. “*Introduction to Solid State Physics*”. 8th ed., 2005, pag.

Capítulo 7

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.”

Galileu Galilei

7. Aspectos Teóricos Aplicados a Ferromagnetos Elásticos

7.1. Interação RKKY Aplicada a Ferromagnetos Elásticos

7.1.1. Introdução

Sistemas constituídos de momentos magnéticos localizados em compostos metálicos normalmente tem seu ordenamento magnético associado à *Interação de Troca* entre tais momentos. Sendo esta interação mediada pelos elétrons de condução, denomina-se de *Interação de Troca Indireta*. De acordo com este modelo, os spins da camada incompleta *d* dos metais de transição estão fortemente acoplados com os spins dos elétrons *s* da banda de condução, de forma que uma polarização uniforme seria realizada. Isto é um pouco distante da realidade, pois é esperado que à medida que o elétron de condução se afastasse do íon magnético localizado a polarização dos elétrons mudasse de forma não uniforme.

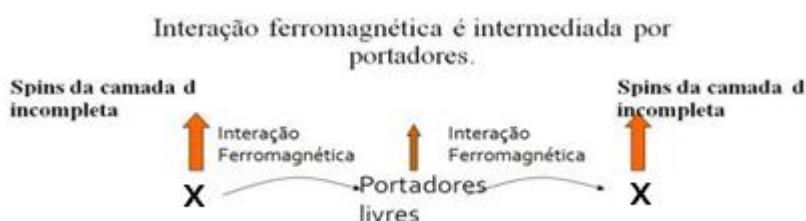


Figura 40: Interação de troca indireta entre os íons de X (d), mediado por portadores, acoplando-se ferromagneticamente.

A fim de resolver esta incoerência, Ruderman e Kittel [1] assim como Kasuya [2] e Yosida [3] propuseram um modelo mais aperfeiçoadão, intitulado de **Interação RKKY**, que considerasse perturbações de segunda ordem, rendendo como resultado um parâmetro de troca J_{ij} proporcional ao vetor de onda da superfície de Fermi e às distâncias interatômicas entre os momentos localizados.

Com a fundamentação desse modelo, diversos tipos de interação puderam ser explicadas. Podemos destacar a interação de troca entre duas camadas magnéticas separadas por uma camada não magnética [4,5].

Nas últimas décadas, foram desenvolvidos diversos trabalhos nos quais o Modelo RKKY foi aplicado sendo necessário ser modificado para adequar-se ao sistema em análise. Dentre estes trabalhos podemos destacar: a análise investigatória da competição entre o efeito Kondo e a interação RKKY modificada na presença da concentração de cobre [6], a interação RKKY aplicado em sistema de forte regime de localização [7], a construção de um diagrama de fases do estado fundamental de um sistema magnético diluído com interação RKKY

modificada na presença de um campo magnético externo [8], a interação RKKY aplicada a sistemas com redes bipartidas [9] que prevê o acoplamento efetivo da troca como sendo sempre Ferromagnético intra-subrede e Antiferromagnético inter-subredes, assim como o estudo avaliativo da interação elétron-elétron na interação RKKY aplicada ao Grafeno [10], etc.

Neste capítulo discutiremos a aplicação da interação de troca RKKY em sistemas ferromagnéticos elásticos. Porém antes de discorrermos sobre esta análise, fundamentaremos o estudo analítico do RKKY.

7.1.2. Interação RKKY(Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)

Pode-se considerar que os elétrons de condução funcionam como mensageiros da interação de troca entre íons magnéticos vizinhos, tornando-se assim fundamentais para o surgimento da ordem magnética em compostos magnéticos. Este mecanismo de interação indireta entre íons vizinhos via elétrons de condução é intitulada de interação RKKY, em referência aos nomes Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida.

O Hamiltoniano de Troca usada nos metais $3d$ é descrito pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H_{Exchange} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j. \quad (7.1)$$

onde o parâmetro de troca no modelo RKKY é escrito como [11]:

$$J_{ij} = \frac{9\pi n^2 \Gamma^2}{2\Omega^2 E_f} F(2k_f |\vec{R}_i - \vec{R}_j|). \quad (7.2)$$

sendo n o número de elétrons por unidade de volume, Γ uma constante de acoplamento spin iônico-spin eletrônico, Ω o volume atômico, E_f a energia do nível de Fermi e k_f o raio da esfera de Fermi. A função $F(2k_f R_{ij})$ é dada por:

$$F(2k_f R_{ij}) = \frac{\sin(2k_f R_{ij}) - (2k_f R_{ij}) \cos(2k_f R_{ij})}{(k_f R_{ij})^4} \quad (7.3)$$

Pode-se observar que a interação decai com R_{ij}^3 para grandes valores de R_{ij} e oscila com período $(2k_f)^{-1}$, o que significa que a polarização induzida nos elétrons de condução não é uniforme. Sendo essa polarização repetida todas as vezes que os elétrons de condução passam pelos sítios magnéticos, gerando assim um comportamento oscilatório no cristal como observado na Figura 41.

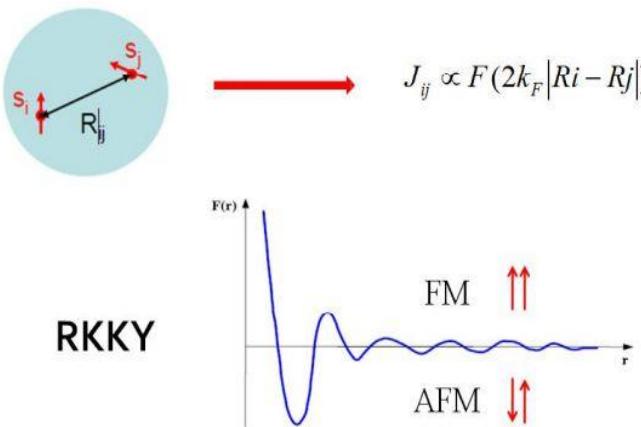


Figura 41: Esquema da Interação RKKY

O caráter oscilatório da Interação RKKY permitiu-nos ter ordenamentos magnéticos diferentes a depender do sinal do parâmetro de troca. Se $J_{ij} > 0$ tem-se um ordenamento Ferromagnético, obtendo assim spins localizados orientados paralelamente. Caso $J_{ij} < 0$, temos um ordenamento Antiferromagnético com spins localizado orientados antiparalelamente.

7.1.3. Procedimentos e Resultados

7.1.3.1. Inclusão do Termo RKKY na descrição da Energia Livre

O modelo fenomenológico proposto por Bean-Rodbell é baseado na aproximação do campo médio tendo como idéia central uma temperatura de Curie (ou interação de troca) fortemente acoplado às distâncias interatômicas. A dependência da temperatura de Curie com a variação de volume já foi definida na secção 3.3.1 como sendo:

$$T_c = T_o \left[1 + \beta (V - V_o) / V_o \right]. \quad (7.4)$$

Neste modelo a interação de troca, na aproximação de campo médio, considera que um spin localizado em um determinado sítio da rede cristalina interage com um campo magnético médio, chamado de campo molecular, gerado pelos demais spins localizados nos sítios vizinhos, gerando assim a ordem magnética.

No entanto, quando aplicamos a fenomenologia RKKY, ou seja, consideramos uma interação de troca entre os spins localizados via elétrons de condução, tratamos de um modelo com interação de troca que depende do espaçamento interatômico expresso, no modelo de

Bean-Rodbell, pela deformação (ω). A formulação analítica do parâmetro de troca oscilante será representada por:

$$\eta = \eta_o J_{RKKY} [\omega], \quad (7.5)$$

onde η é o parâmetro de troca, η_o o parâmetro de troca na ausência de deformação e o pré-fator $J_{RKKY} [\omega]$ é a função que correlaciona a interação de troca indireta com as distâncias interatômicas.

Com uma nova abordagem interacional, o comportamento do sistema magnético passa a ser analisado com base na energia livre de Gibbs, dada por:

$$G_{(\omega, \sigma)} = -\frac{1}{2} \eta N_a g^2 J^2 \mu_B^2 \sigma^2 - H g J \mu_B N_a \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P \omega - TS, \quad (7.6)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia de troca. Aqui $\sigma = M/g\mu_B J N_a$ é a magnetização normalizada com a temperatura absoluta T , g é o fator de Landé, H é o campo magnético externo aplicado, $K = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_{T,H}$ é a compressibilidade (considerada constante), P é a pressão aplicada e S é a entropia magnética do sistema.

A função $J_{RKKY} [\omega]$ normalizada, presente implicitamente no primeiro termo da energia livre de Gibbs, atribui ao sistema a fenomenologia RKKY como a responsável pela definição da ordem magnética sendo dada por (Apêndice C):

$$J_{RKKY} [\omega] = \frac{\sin \left[z \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right] - z \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \cos \left[z \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right]}{\left(\frac{z}{2} \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right)^4} \quad (7.7)$$

onde $z = 2k_f r_o$, sendo k_f o raio da esfera de Fermi e r_o o raio atômico, ω é a deformação e ω_o um fator de fase.

As propriedades termodinâmicas, como magnetização, deformação, entropia, parâmetro de troca, são obtidas mediante a construção da equação de estado magnético, procedimento este realizado na secção 3.3, para o Modelo de Bean-Rodbell.

Para obtermos a equação de estado magnético segundo a fenomenologia RKKY, vamos minimizar a energia livre de Gibbs em termos da deformação à pressão constante, $P=0$, obtendo assim:

$$\omega = -\frac{1}{2} \eta_o K N_a g^2 J^2 \mu_B^2 \sigma^2 \left(\frac{\partial J_{RKKY}[\omega]}{\partial \omega} \right). \quad (7.8)$$

A derivada parcial de $J_{RKKY}[\omega]$, na eq.(7.7), em função de ω , nos fornece uma combinação de senos e cossenos tendo ω como parâmetro. Ao aplicarmos este resultado na eq.(7.8) obtém-se a deformação em termos dessas funções trigonométricas gerando assim uma equação transcendental, o que impossibilita o desenvolvimento analítico da deformação. Este problema pode ser resolvido fazendo-se uma análise numérica através do processo de auto-consistência.

7.1.3.2. Procedimento de Análise Numérica da Deformação

As equações transcendentais têm como característica principal a ausência de solução analítica. Visando eliminar este problema, alguns métodos numéricos ou gráficos são propostos.

Nesta análise, para obtermos a solução de como a deformação se comporta com a magnetização, foi necessário aplicarmos o método numérico, o qual consiste em encontrar os pontos de intersecção entre as duas grandezas, de forma a construir um gráfico da deformação em função da magnetização normalizada, como na Figura 42:

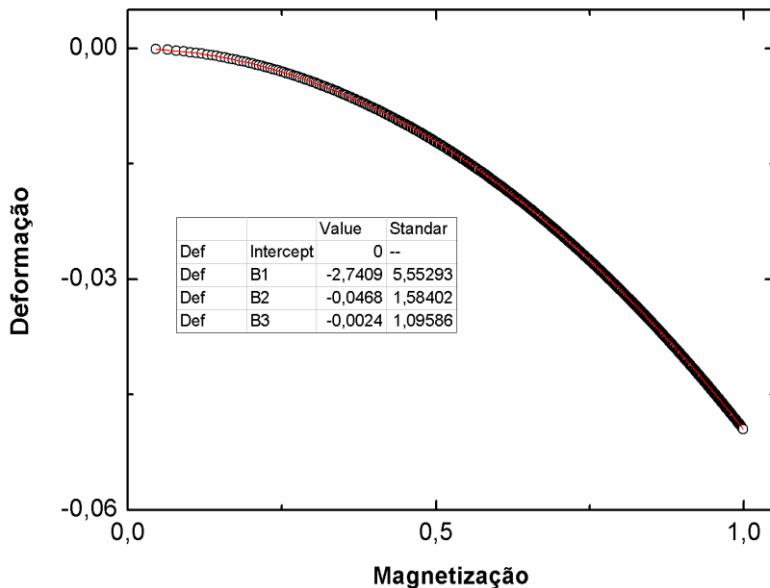


Figura 42: O ajuste polinomial do gráfico da deformação em função da magnetização.

Mediante a construção do gráfico, aplica-se um ajuste polinomial para se obter a solução da deformação (ω) em termos da magnetização normalizada (σ):

$$\omega(\sigma) = a + b\sigma + c\sigma^2 + d\sigma^3 + \dots \quad (7.9)$$

onde a, b, c e d são os coeficientes obtidos ao realizar o ajuste.

A fim de obtermos o argumento da função de Brillouin, substituimos a equação (7.9) na energia livre de Gibbs segundo a fenomenologia RKKY (7.6) e por fim minimizamos esta energia em termos da magnetização normalizada, ressaltando-se que todo este procedimento foi numérico, utilizando um programa computacional realizado no Wolfram Mathematica 7.0.

7.1.3.3. Análise Numérica das Propriedades Termodinâmicas.

As propriedades em análise são: magnetização, deformação, entropia e parâmetro de troca. Tendo em vista o comportamento oscilatório presente na Interação RKKY, Figura 41, propôs-se então avaliar os comportamentos dessas propriedades em quatro pontos diferentes na região ferromagnética, objetivando saber como essas propriedades se comportam com o aumento das distâncias interatômicas.

Para definir os pontos, plotamos a curva correspondente a eq.(7.7), para um valor fixo de $J_{RKKY}[\omega]$, e escolhemos quatro pontos em diferentes regiões da curva, como mostra a Figura 43.

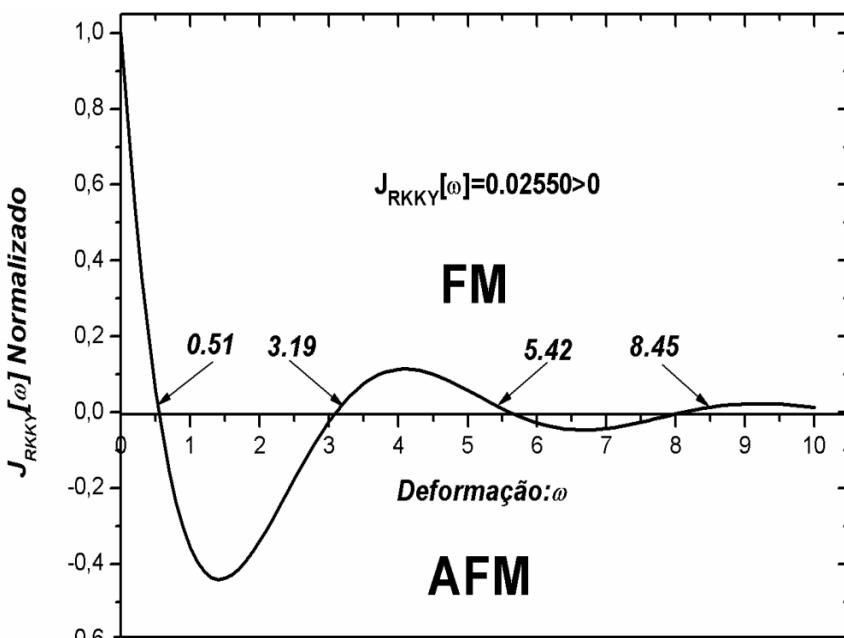


Figura 43: Gráfico da interação de troca RKKY normalizada em função da deformação aplicada ao MnAs.

Como o propósito é avaliar a influência da interação RKKY em ferromagnéticos elásticos, o pré-fator de troca escolhido foi $J_{RKKY}[\omega] = 0.02550 > 0$ (região ferromagnética).

Tendo como referência base os dados do MnAs, simulamos o comportamento das quatro propriedades termodinâmicas em cada ponto. Essa análise regional da curva é facilitada por

meio do fator de fase ω_o presente na equação (7.7), que representará o ponto inicial a partir do qual serão analisadas as propriedades de interesse.

O primeiro ponto considerado foi $\omega_o = 0.51$, como mostra a Figura 43. Nesta região aplicamos o procedimento numérico proposto na secção 6.1.3.2, obtendo como resultado uma deformação variando de maneira não linear com a magnetização normalizada sendo representada por um polinômio do terceiro grau:

$$\omega(\sigma) = -0.01824\sigma - 0.05044\sigma^2 - 0.10383\sigma^3 \quad (7.10)$$

Substituindo-se a eq.(7.10) na relação (7.6) e minimizando esta em relação à magnetização normalizada obtemos a equação de estado magnético, que estabelece uma relação matemática entre as grandezas (temperatura, pressão, volume, energia interna e entropia) de interesse, possibilitando assim descrever as propriedades do sólido em análise.

Os parâmetros utilizados, como a compressibilidade K , o fator giromagnético g e o momento angular total J , são fixos em todas as regiões analisadas.

- Caso $\omega_o = 0.51$:

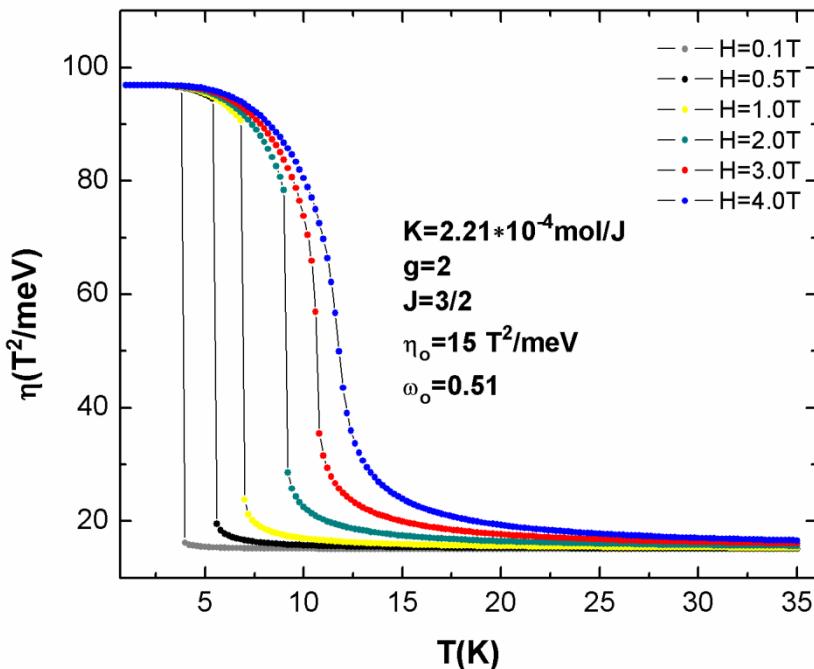


Figura 44: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1\text{T}$ e $H=0.5\text{T}$, $H=1.0\text{T}$, $H=2.0\text{T}$, $H=3.0\text{T}$ e $H=4.0\text{T}$, com $\eta_0 = 15\text{T}^2/\text{meV}$, fator de Fase $\omega_0 = 0.51$ e temperatura variando de 0 - 35K.

O gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura foi obtido para os campos magnéticos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T, 3.0T$ e $4.0T$, considerando $\eta_0 = 15T^2/\text{meV}$, como mostra a Figura 44. Neste gráfico constatamos que o parâmetro de troca η diminui com o

aumento da temperatura. O parâmetro η correlaciona a interação de troca indireta entre os momentos magnéticos localizados, via elétrons de condução, com o ordenamento magnético, de forma que, ao atingir a temperatura de Curie T_c o mesmo sofre uma mudança abrupta para os campos magnéticos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T, 3.0T$ e uma mudança contínua para o campo $H = 4.0T$. A variação do parâmetro de troca, seja ela descontínua ou contínua, nesse gráfico, provoca uma transição magnética de uma fase ordenada para uma fase desordenada, embora nesta última ainda persista uma fraca interação entre os íons magnéticos localizados. Como a deformação, o parâmetro de troca e a entropia estão relacionados aos dados da magnetização, explicita ou implicitamente, observaremos que os demais resultados apresentam um comportamento similar, embora cada um tenha suas peculiaridades.

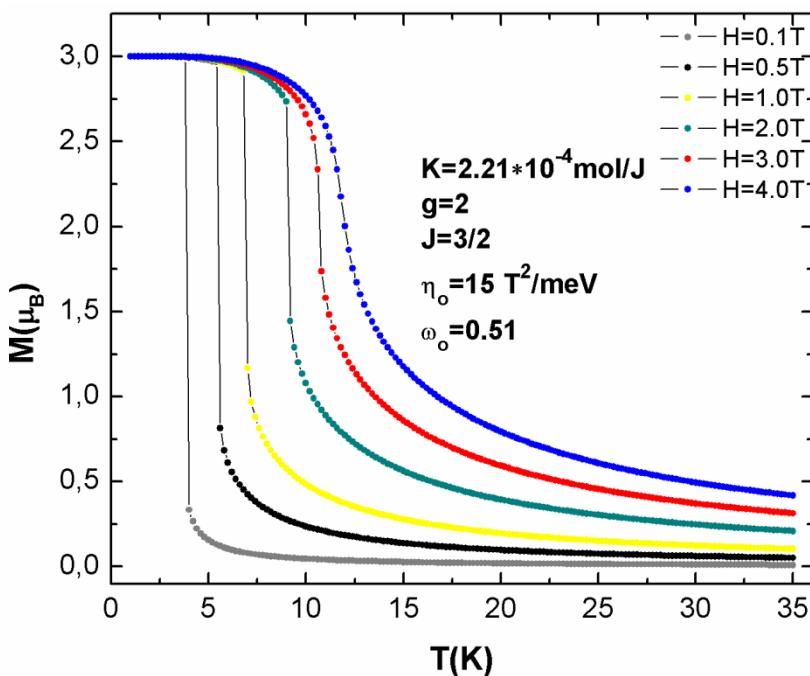


Figura 45: Gráfico da magnetização em função da temperatura para seis campos magnéticos $H=0.1T, H=0.5T, H=1.0T, H=2.0T, H=3.0T$ e $H=4.0T$, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15 T^2/meV$, fator de fase $\omega_o = 0.51$.

A magnetização em função da temperatura foi calculada para os mesmos seis campos magnéticos mostrados acima, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15 T^2/meV$ (na ausência de deformação), como mostra a Figura 45. O momento angular total $J = S = 3/2$ e a constante de compressibilidade $K = 2.21 \cdot 10^{-4} mol/J$ foram baseados nos reportados na literatura para o *MnAs* [12]. A magnetização de saturação é $M_s = gJ\mu_B = 3\mu_B$. Observamos em baixas temperaturas um ordenamento magnético correspondente à fase ferromagnética, porém à medida que a temperatura aumenta a energia magnética vai sendo superada pela energia

térmica levando assim o sistema a um estado de desordenamento magnético, ou seja, a fase paramagnética. Verificamos que a temperatura de transição magnética varia com o campo magnético externo aplicado. A transição magnética de primeira ordem (ou mudança descontínua da magnetização) ocorre para os campos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T$ e $3.0T$, enquanto a transição magnética de segunda ordem é verificada para o campo $H = 4.0T$. Comportamento este coerente com a evolução do parâmetro de troca, Figura 44.

Com os resultados da magnetização podemos obter as demais propriedades magnéticas, uma vez que a deformação depende explicitamente da magnetização conforme eq.(7.10).

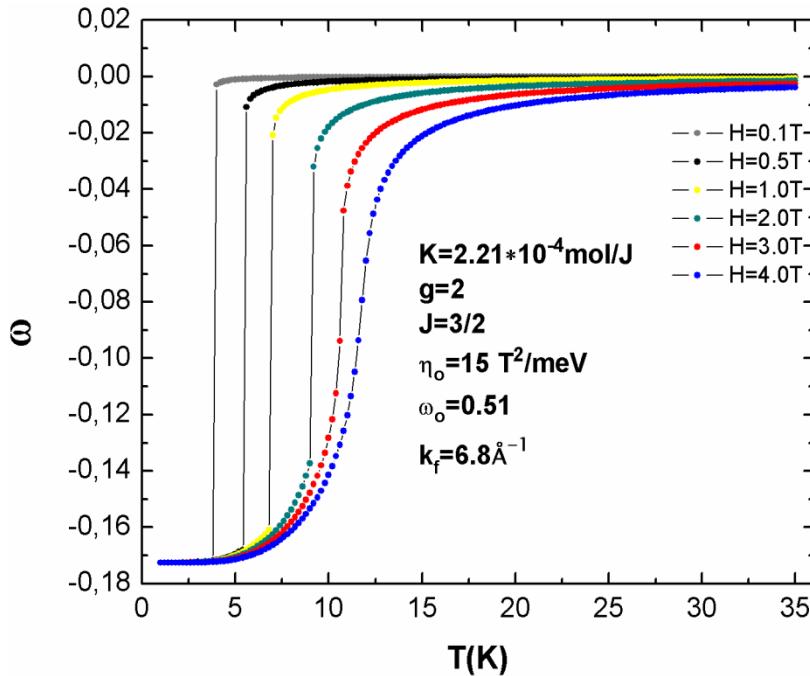


Figura 46: Deformação em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15 T^2 / meV$, fator de fase $\omega_o = 0.51$. Com temperatura variando de 0 - 35K.

A deformação em função da temperatura, mostrada na Figura 46, foi obtido para seis campos magnéticos diferentes, considerando para o raio da esfera de Fermi o valor correspondente ao $MnAs$ $k_f = 6.8 \text{ \AA}^{-1}$. Verificamos que, à medida que a temperatura diminui existe uma contração dos parâmetros de rede. A contração sofrida pelo material é mais abrupta quando o sistema sofre transições de primeira ordem, o que é evidenciado na literatura, embora os valores obtidos extrapolem o comportamento esperado de ($\square 2\% a 3\%$), para o $MnAs$. Como a deformação apresenta-se correlacionada a magnetização por meio de uma função polinomial do terceiro grau, fica evidente o seu comportamento similar em relação à temperatura de transição e em relação a sua mudança abrupta para os campos magnéticos, $H = 0.1T, H = 0.5T, H = 1.0T, H = 2.0T, H = 3.0T$ e

sua mudança continua para $H = 4.0T$. Pode-se observar que a contração ocorre na fase ordenada (ferromagnético-FM), não havendo deformação na fase paramagnética-PM.

A entropia magnética em função da temperatura foi obtida por meio da equação $S_{conv} = R[\ln Z - xB_J(x)]$, como mostra a Figura 47. À medida que a temperatura aumenta a energia térmica aumenta gerando uma desorientação nos momentos magnéticos (aumento da entropia) e consequentemente uma diminuição da magnetização. Acima de T_c os momentos magnéticos encontram-se com orientação aleatória de forma que a entropia do sistema tende à saturação. A entropia magnética correlaciona-se com a magnetização de forma que a região de baixa entropia magnética corresponde ao ordenamento magnético (FM), enquanto que a região de alta entropia (acima de T_c) corresponde à desordem magnética (PM).

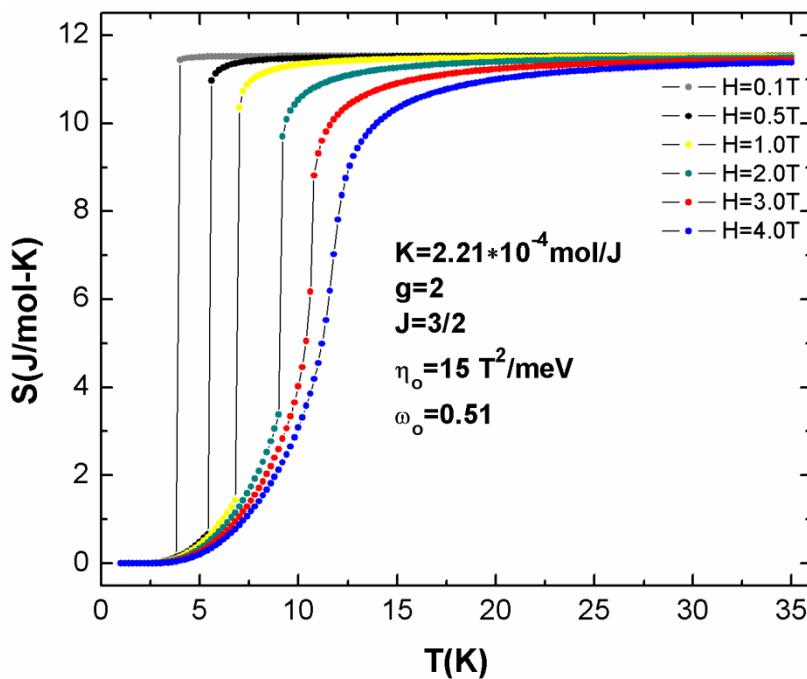


Figura 47: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos, tendo como parâmetro de troca $\eta_o = 15 T^2/meV$ e $\omega_o = 0.51$.

- Caso $\omega_o = 3.19$:

O parâmetro de troca em função da temperatura foi obtido para os seguintes campos magnéticos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T, 2.0T$, tendo como parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50 T^2/meV$, como mostra a Figura 48. Como explicado anteriormente, a variação do parâmetro η “dispara” um comportamento similar na magnetização podendo provocar uma mudança de fase magnética. Para os campos magnéticos, $H = 0.1T, H = 0.5T, H = 1.0T$, o parâmetro de troca sofre uma mudança abrupta, enquanto para o campo

magnético, $H = 2.0T$, verificamos uma mudança suave, comportamento este que será refletido nas curvas de magnetização.

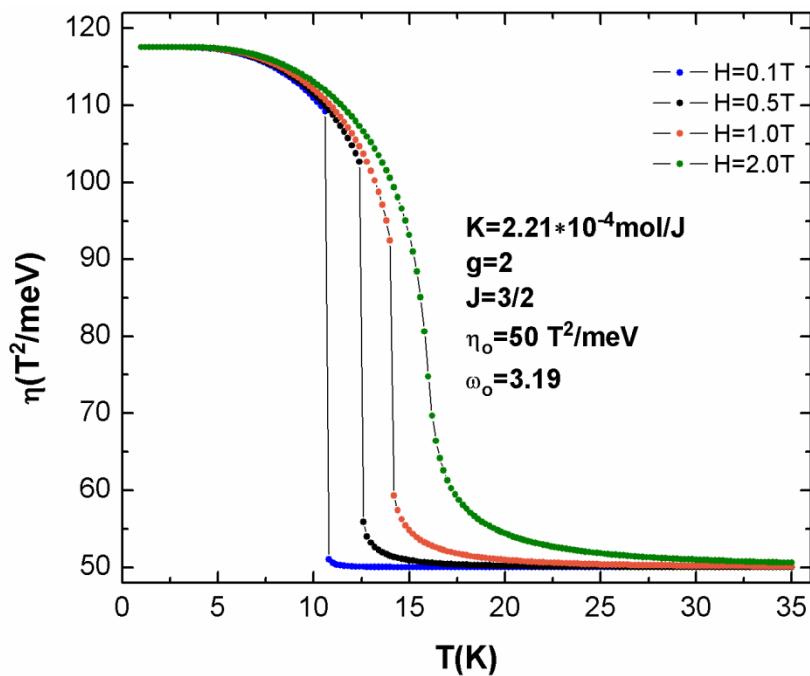


Figura 48: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}$ e 2.0T .

Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 3.19$.

A magnetização em função da temperatura, conforme a Figura 49 apresenta um comportamento correlacionado com a variação do parâmetro de troca η na Figura 48.

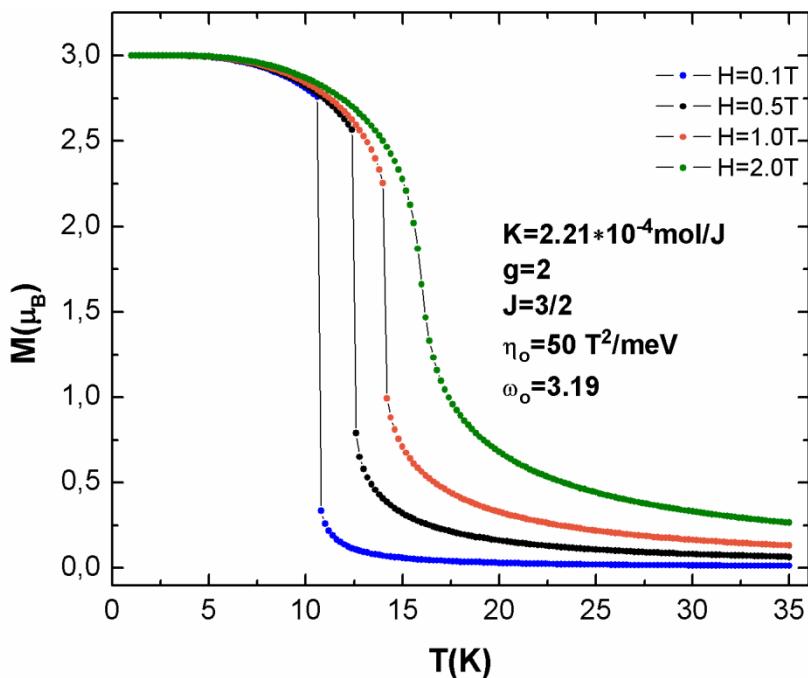


Figura 49: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}, 2.0\text{T}$.

Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 3.19$.

A deformação em função da temperatura, obtida da relação (7.9), apresenta uma expansão nos parâmetros de rede na região ferromagnética, comportando-se de forma diferente em relação à deformação observada no caso anterior, $\omega_o = 0.51$, como podemos observar na Figura 50. Na Figura 51, temos o gráfico da entropia magnética em função da temperatura.

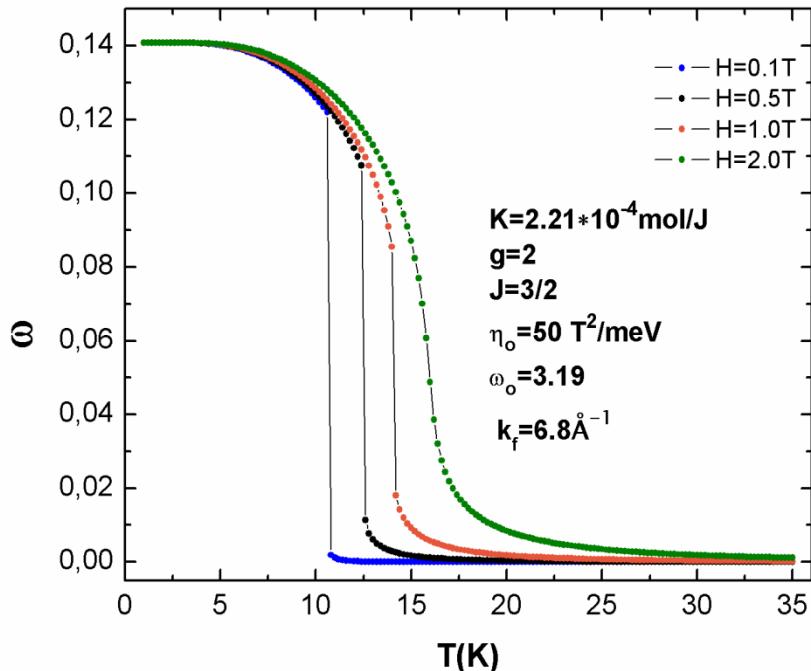


Figura 50: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}, 2.0\text{T}$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 3.19$.

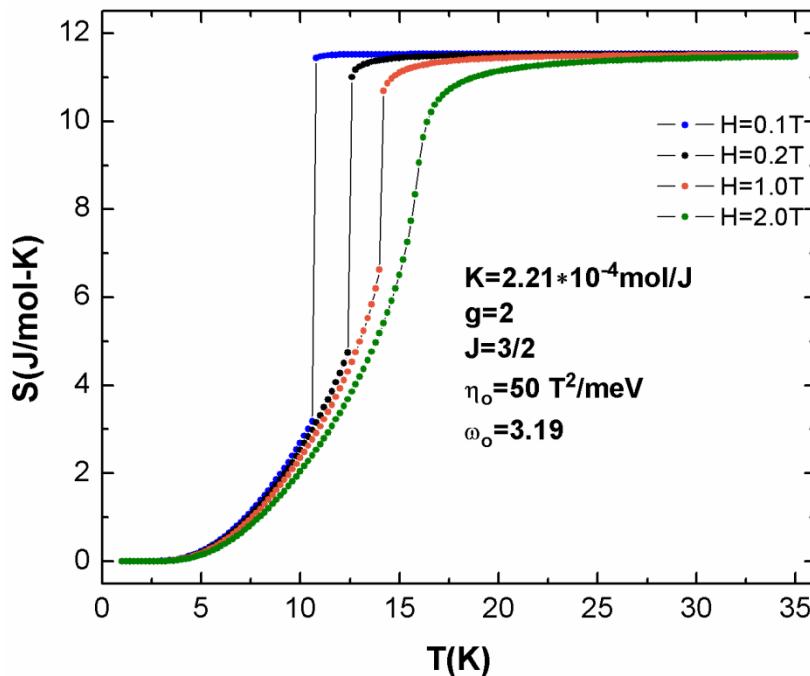


Figura 51: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para dois campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}$ e 2.0T . Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 50 \text{ T}^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 3.19$.

- Caso $\omega_o = 5.42$:

O parâmetro de troca em função da temperatura foi calculado para campos magnéticos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T$ e $2.0T$, tendo como parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$, como é mostrado na Figura 52. As mudanças (abruptas ou suaves) são verificadas para os mesmos campos magnéticos, que a Figura 48 para o caso $\omega_o = 3.19$, embora os T_c observados sejam diferentes em virtude do aumento do valor do parâmetro de troca.

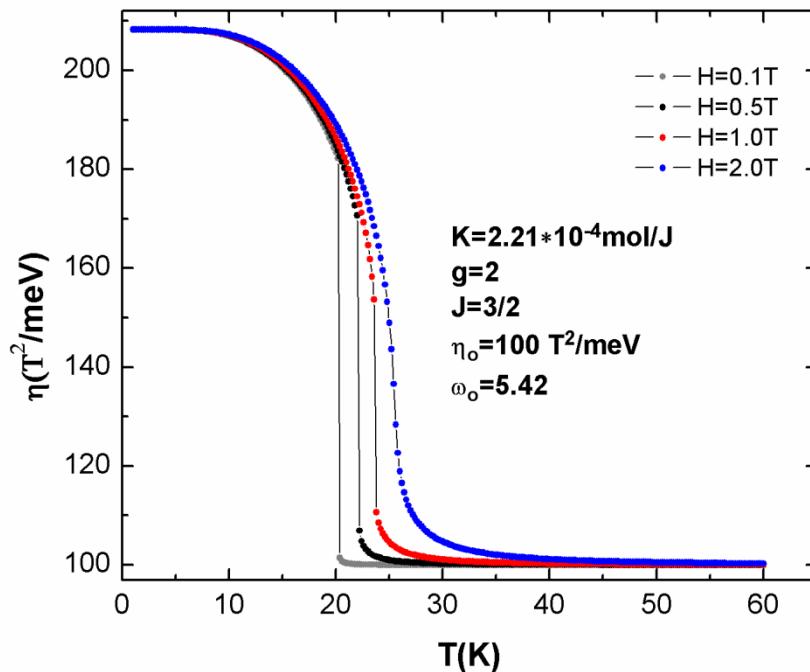


Figura 52: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1T, 0.5T, 1.0T$ e $2.0T$. Usamos parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/meV$ e $\omega_o = 5.42$.

A magnetização em função da temperatura foi calculada para os campos magnéticos $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T$ e $2.0T$, como mostrado na Figura 53. Nesta figura verificamos mais uma vez o comportamento correlacionado das transições magnéticas com o parâmetro de troca, apresentando transições magnéticas de primeira ordem para os campos magnéticos, $H = 0.1T, 0.5T, 1.0T$, enquanto a transição magnética de segunda ordem é observada para o campo $2.0T$.

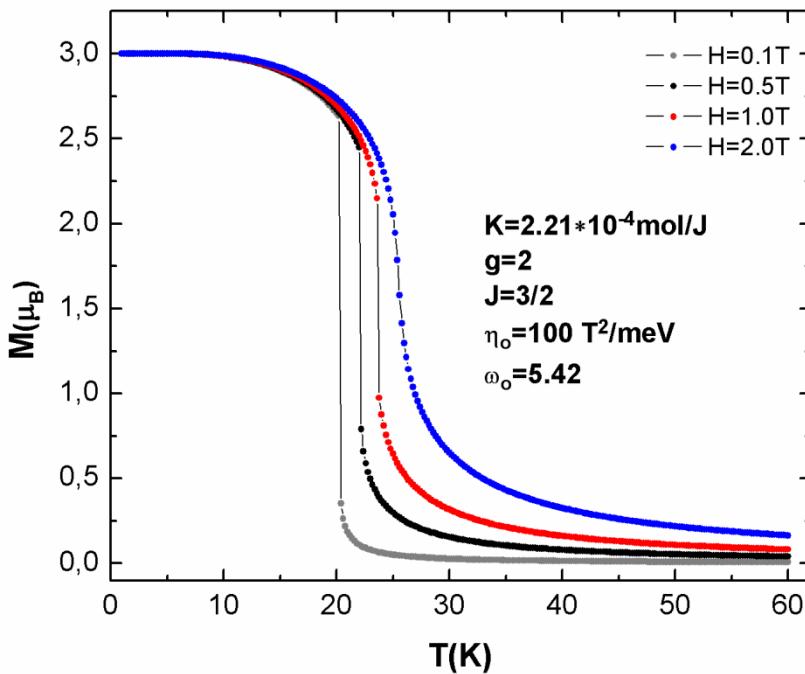


Figura 53: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}, 2.0\text{T}$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 5.42$.

O comportamento da deformação em função da temperatura, mostrada na Figura 54, implica numa diminuição do volume na região de ordenamento magnético, ou seja, uma contração na região ferromagnética. Este comportamento é similar ao observado para o caso $\omega_o = 0.51$.

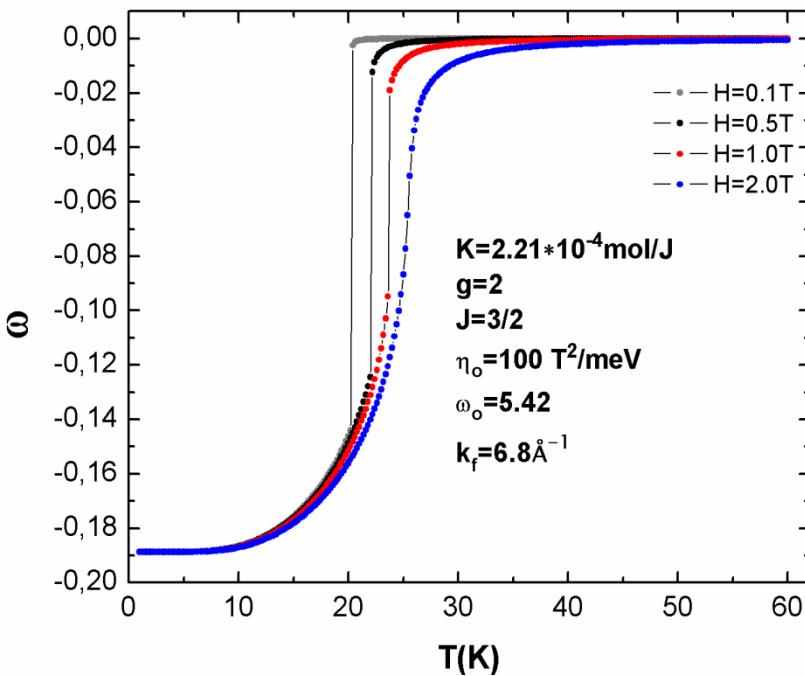


Figura 54: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.1\text{T}, 0.5\text{T}, 1.0\text{T}, 2.0\text{T}$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100T^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 5.42$.

O gráfico da entropia magnética em função da temperatura, Figura 55, apresenta-se coerentemente com os dados da magnetização, no que concerne as transições magnéticas.

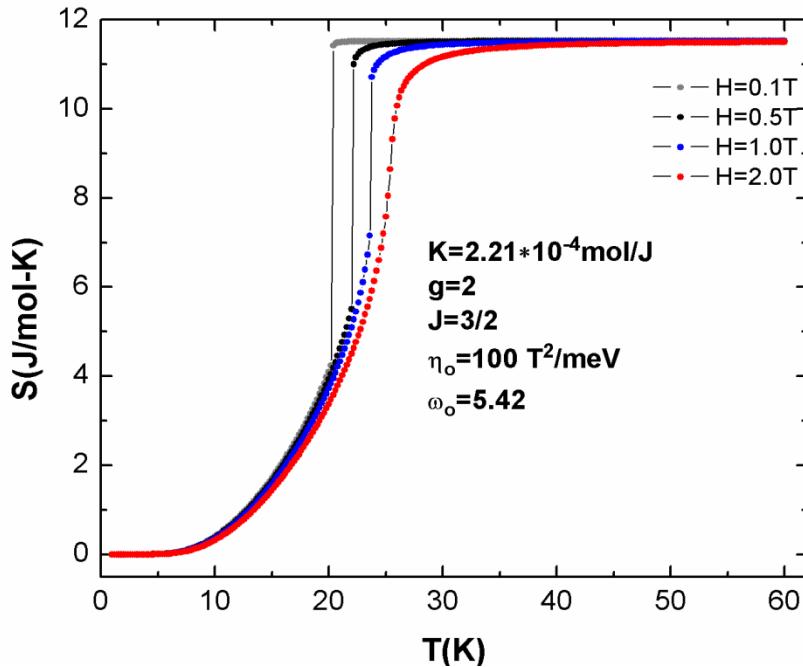


Figura 55: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 100 T^2 / \text{meV}$ e $\omega_o = 5.42$.

- Caso $\omega_o = 8.45$:

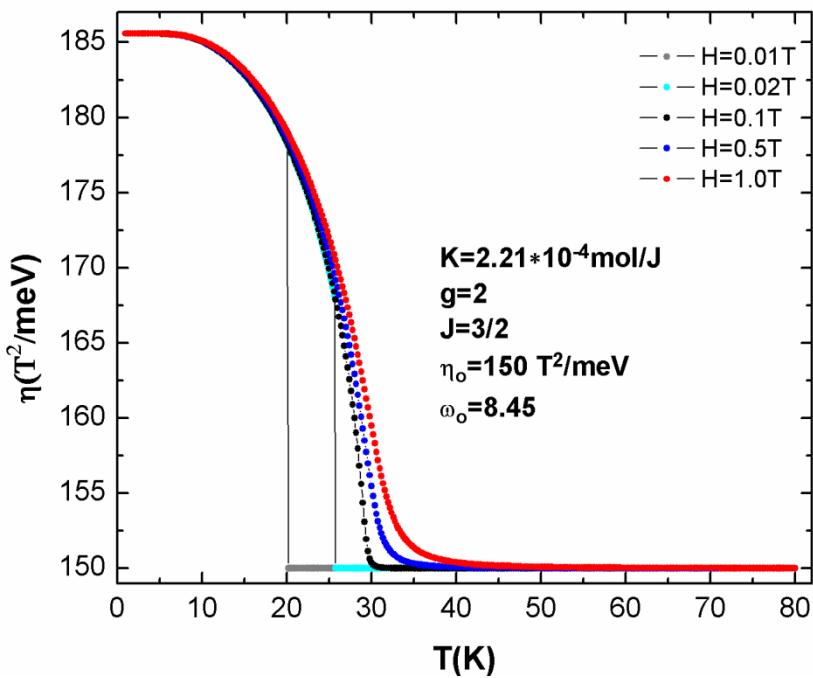


Figura 56: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura para os campos, $H=0.01\text{T}, 0.02\text{T}, 0.1\text{T}, 0.5\text{T}$ e $H=1.0\text{T}$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150 T^2 / \text{meV}$ e $\omega_o = 8.45$.

O parâmetro de troca em função da temperatura foi calculado para os campos magnéticos, $H = 0.01T, 0.02T, 0.1T, 0.5T$ e $1.0T$, tendo como parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$, como mostra a Figura 56. As mudanças abruptas do parâmetro de troca são verificadas para os campos, $H = 0.01T, H = 0.02T$, enquanto as mudanças suaves do η são observadas para os campos, $H = 0.1T, H = 0.5T$.

A magnetização em função da temperatura, Figura 57, foi calculada para cinco campos magnéticos diferentes, tendo como parâmetro de troca (na ausência de deformação), $\eta_o = 150T^2/meV$ e fator de fase $\omega_o = 8.45$. Este gráfico apresenta transições magnéticas do estado ferromagnético para o estado paramagnético, sendo condizente com o comportamento do parâmetro de troca, Figura 58. Nessa região de análise podemos verificar que as transições magnéticas de primeira ordem ocorrem para campos magnéticos muito pequenos, comportamento esse evidenciado apenas nesta região, podendo ser justificado devido estar localizado em uma região de fraca interação entre os íons magnéticos.

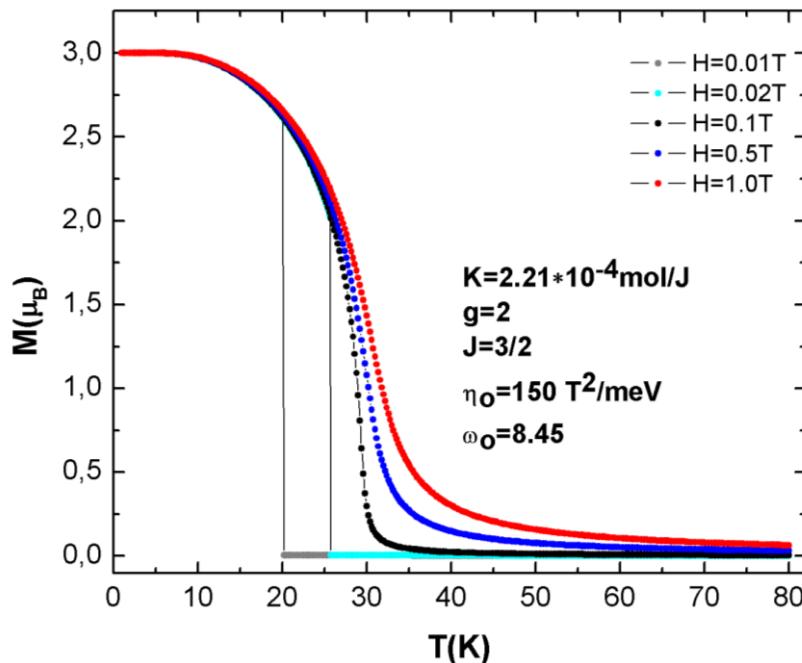


Figura 57: Gráfico da magnetização em função da temperatura para quatro campos magnéticos $H=0.01T, 0.02T, 0.1T, 0.5T$ e $1.0T$. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/meV$ e $\omega_o = 8.45$.

A deformação em função da temperatura, Figura 58, apresenta uma expansão no volume na região ferromagnética, $T < T_c$, e uma ausência de deformação na região paramagnética, $T > T_c$. Este comportamento foi observado no caso $\omega_o = 3.19$, tendo como fator diferencial o parâmetro de troca usado, $\eta_o = 150T^2/meV$, sendo este maior, tendo como

uma consequência à obtenção de mudanças abruptas a temperaturas maiores do que o caso mencionado.

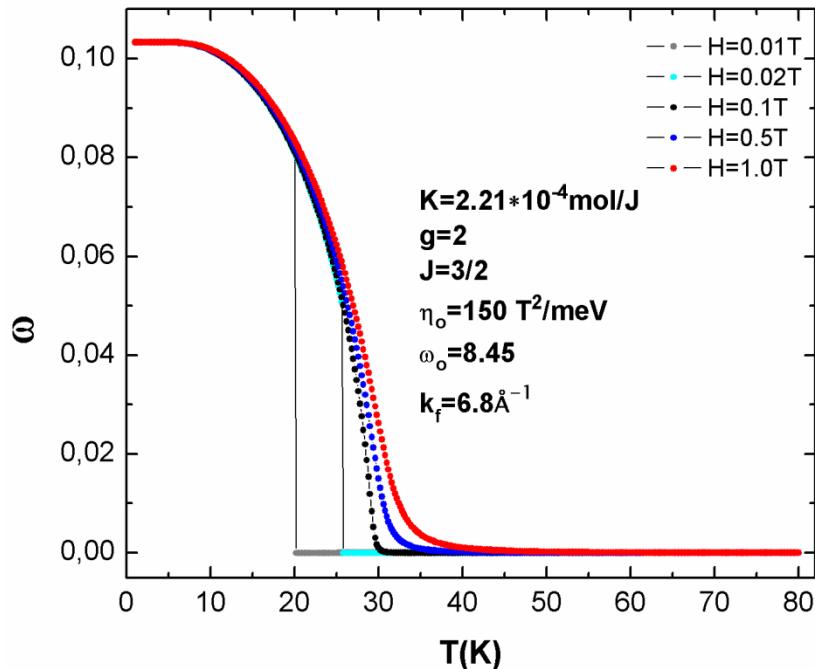


Figura 58: Gráfico da deformação em função da temperatura para os campos magnéticos $H=0.01\text{T}$, 0.02T , 0.1T , 0.5T e 1.0T .

Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 8.45$.

O Gráfico da entropia magnética em função da temperatura, Figura 59, para $\omega_o = 8.45$.

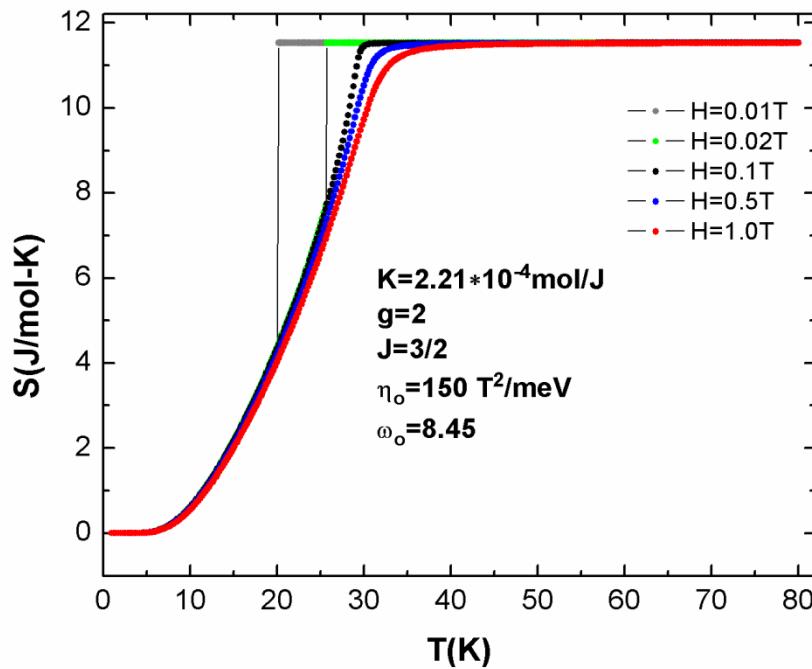


Figura 59: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para diferentes campos magnéticos. Com parâmetro de troca (na ausência de deformação) $\eta_o = 150T^2/\text{meV}$ e $\omega_o = 8.45$.

Os resultados apresentados nos quatro casos evidenciam a forte correlação entre as propriedades termodinâmicas (magnetização, parâmetro de troca, deformação e entropia

magnética) associadas a um sistema magnético. Nestes resultados, pode-se constatar que as regiões, $\omega_o = 0.51$ e $\omega_o = 5.42$, apresentam uma contração do volume na região de ordenamento magnético, enquanto as regiões, $\omega_o = 3.19$ e $\omega_o = 8.45$, apresentam uma expansão do volume. Uma outra evidencia é atribuída a correlação entre o parâmetro de troca, η , e a temperatura de Curie, T_c , estando estas relacionadas de maneira diretamente proporcional.

7.1.3.4. Modelo Generalizado do Parâmetro de Troca Linear

No modelo proposto por Bean-Rodbell (B-R), o parâmetro de troca varia linearmente com a deformação, no entanto quando inserimos uma interação de troca RKKY estabelecemos uma correlação oscilatória entre o parâmetro de troca e a deformação. Esse comportamento foi analisado nas secções anteriores através de algumas propriedades termodinâmicas.

Tendo em vista o caráter não linear do parâmetro de troca, $J_{RKKY}[\omega]$, na interação RKKY, verificou-se que se tomarmos uma região no entorno do fator de fase, ω_o , de forma praticamente linear, obtemos um parâmetro de troca linear, ou seja, o parâmetro fenomenológico de B-R:

$$\eta = \eta_o (1 + \beta \omega).$$

A fim de verificar esta idéia, escolhemos pequenas regiões no entorno de cada ω_o , correspondente às linhas vermelhas como podemos observar na Figura 60, as quais representam um grupo de pontos com comportamento aproximadamente linear.

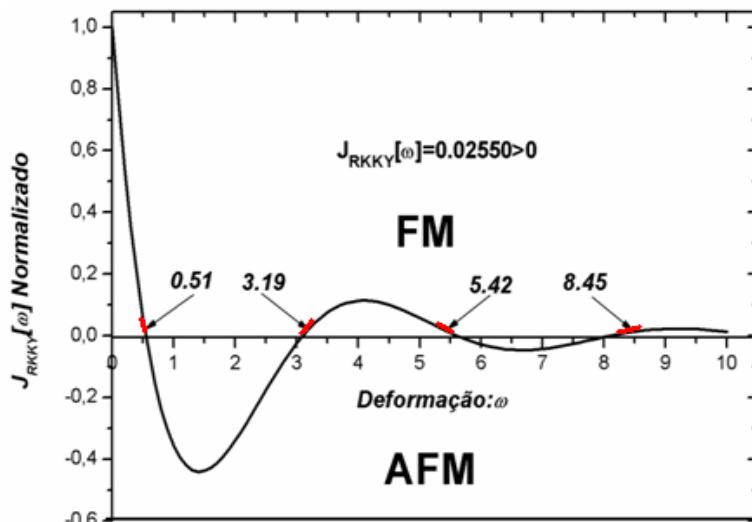


Figura 60: Gráfico da interação RKKY em função da deformação com ajuste linear no entorno de cada fator de fase.

A inclinação de cada reta vermelha é definida como sendo $\eta_o\beta$, onde η_o é o parâmetro de troca na ausência de deformação e β é um parâmetro que define a intensidade com o parâmetro de troca, η , se relaciona com a deformação, ω , podendo este valor ser positivo ou negativo, dependendo da inclinação da reta considerada.

A região que iremos analisar corresponde ao fator de fase $\omega_o = 0.51$, como mostra a Figura 61. Tendo como objetivo descrever a forma de como η se correlaciona com ω , simulamos as propriedades termodinâmicas associadas ao modelo de Bean-Rodbell (magnetização, deformação e parâmetro de troca, etc.) para essa região e comparamos com os resultados obtidos na fenomenologia RKKY.

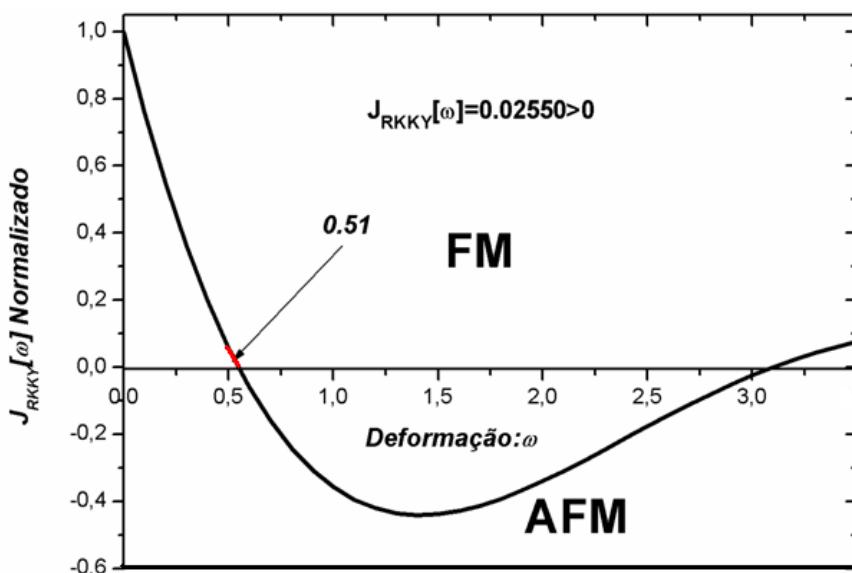
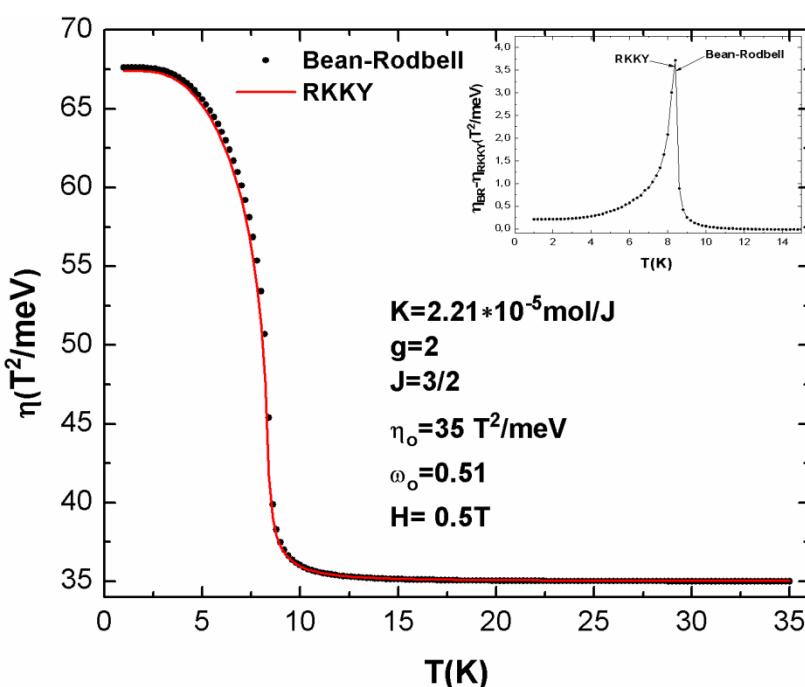
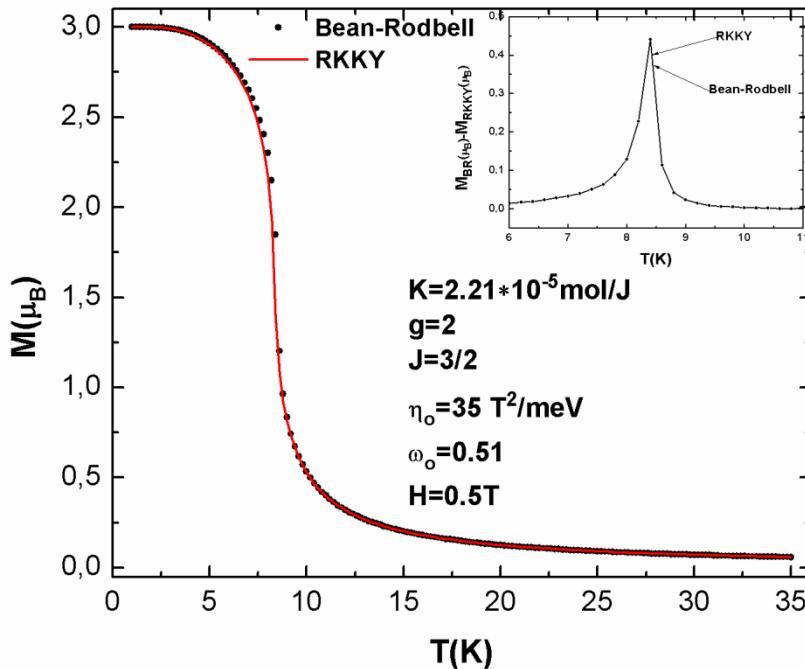


Figura 61: Representação gráfica da região em análise para aproximação dos Modelos RKKY e Bean-Rodbell.

Nas Figuras 62 a 66 podemos observar que as curvas Bean-Rodbell e RKKY são bem próximas. Existe uma pequena diferença (detalhada nas figuras anexas), que pode ser justificada simplesmente da seguinte maneira: cada pequena região considerada na curva RKKY é ajustada por um polinômio de ordem cúbica. No caso de termos somente o termo linear, convergimos para o modelo de Bean-Rodbell de forma que uma diferença é esperada em ambos os casos. Como mostrado nas figuras, a diferença é bem aguda na região próxima da transição de fase.



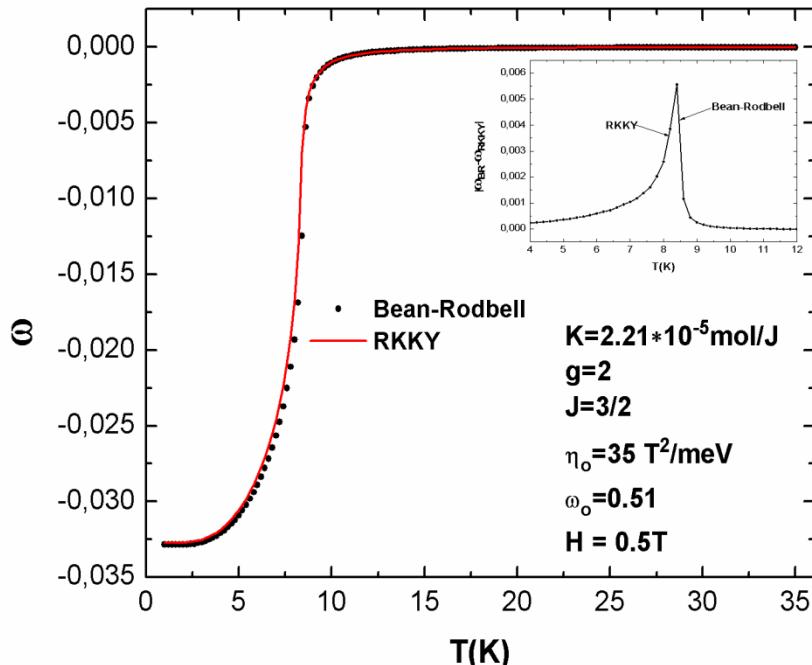


Figura 64: Gráfico da deformação em função da temperatura às formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de T_c correspondentes.

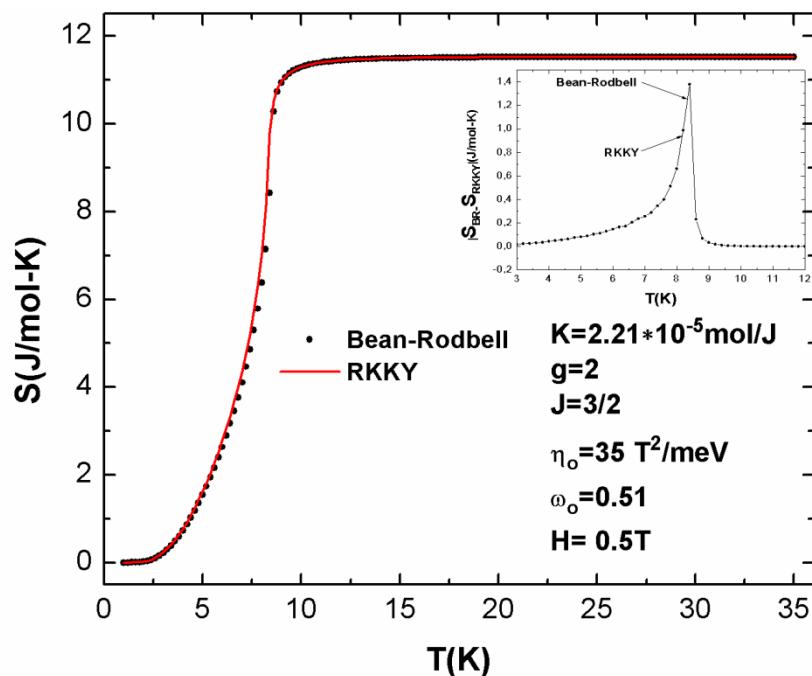


Figura 65: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura para um campo magnético de 0.5T, nas formulações, Bean-Rodbell e RKKY, da interação de troca para $\omega_o = 0.51$. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de T_c correspondentes.

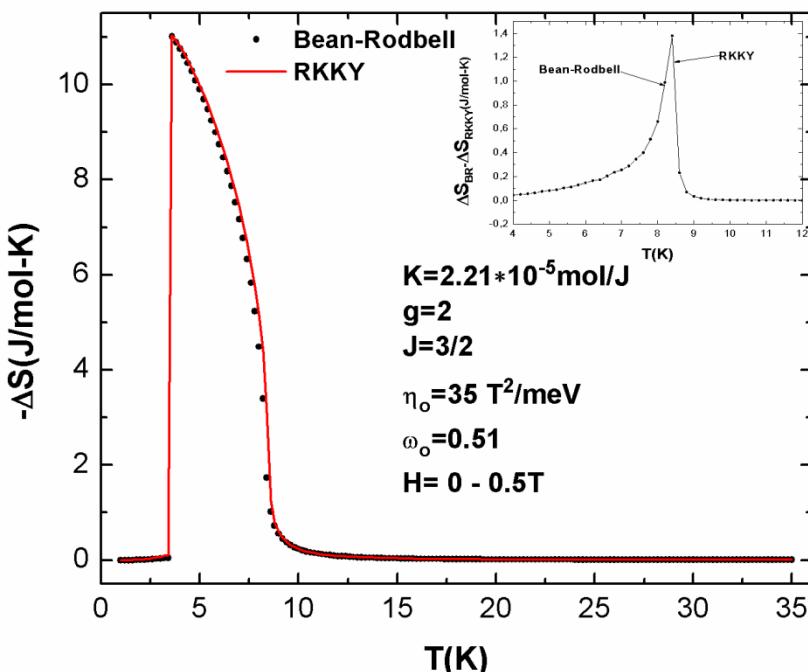


Figura 66: Gráfico da variação de entropia magnética em função da temperatura para um campo magnético variando de 0-0.5T aplicado ao modelo de Bean-Rodbell e o modelo RKKY. A figura anexa mostra a diferença entre as curvas Bean-Rodbell e RKKY sendo indicadas mediante setas as posições de T_c correspondentes

Com estes resultados, verificamos que o modelo de Bean-Rodbell é contido na fenomenologia RKKY considerando pequenas mudanças na deformação. Podendo, portanto, concluir que o parâmetro de troca na interação RKKY é uma formulação generalizada da interação de troca proposta por Bean-Rodbell, com parâmetro de troca linear, sendo este, portanto, um caso particular.

7.2. O Termo de Troca Generalizado em Ferromagnetos Elásticos

7.2.1. Introdução

Werner Heisenberg foi o primeiro a notar, em 1928, a importância da energia de troca para explicar a ordem magnética nos materiais. Assim, nos ferromagnetos que apresentam uma ordem magnética espontânea abaixo de uma certa temperatura crítica, sua magnetização não aparecia como resultado da aplicação do campo magnético externo. A origem quântica dessa magnetização espontânea está na interação de troca entre os spins, descrita pela Hamiltoniana de Troca de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exchange} = -2 \sum_{ij} I_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \quad (7.11)$$

onde I_{ij} é a energia de troca entre pares de spins. Porém, sabe-se que em sistemas reais não existe apenas o termo associado à troca entre pares de spins, há outras contribuições como a troca tripla, a troca quádrupla cíclica, a dupla troca, etc.

A proposta de um Hamiltoniano que incorporasse processos de interação de troca de ordem superior aplicada ao sólido de Hélio (He^3) surgiu com Zane para poder explicar os resultados experimentais de Kirk e Adams [15]. Porém, a importância associada a este processo se iniciou com Nasanow e Mullin [16], que usaram uma aproximação variacional para funções de onda de vários corpos, na qual, considera um cluster formado por dois corpos e calcula o Hamiltoniano com interação de troca dupla, sendo as funções de onda simétricas, obtendo-se como resultado uma integral de troca negativa com uma magnitude aproximadamente correta com os resultados experimentais.

Nasanow e Varma [17] estenderam este trabalho para incorporar os fônlons. Guyer e Zane [18] formularam o problema de uma troca de pares de átomos em termos de uma Hamiltoniana para dois corpos que inclui uma aproximação média da rede, sendo esta usada para moldar as funções de onda dos dois corpos. Os resultados obtidos por Guyer e Zane diferem-se dos de Nasanow e Varma apenas no tocante a obtenção do comportamento qualitativo da integral de troca (J_{exch}) em termos das funções de onda.

Ebner e Sung [19] apresentaram cálculos similares aos anteriores, onde a Hamiltoniana de dois corpos foi obtida usando as técnicas das funções de Green. Contemporaneamente a esses trabalhos, McMahan [21] desenvolveu uma teoria rigorosa para o cálculo da integral de troca baseado em uma extensão das idéias de Herring [23] para o problema do sólido de He,

na qual J_{exch} é calculado na forma da integral de superfície para muitos corpos, mostrando que a função a ser usada na integral de superfície é justamente a função de onda localizada que descreve o comportamento dinâmico da rede de um sólido.

Como parte de um tratamento teórico do problema do cristal quântico, Brandow [20] calculou J_{exch} em função do número de termos da teoria de perturbações. Onde parte destes termos representam a contribuição de J_{exch} discutida por Guyer e Zane, embora Brandow tenha encontrado outras contribuições adicionais que ainda não foram discutidas.

Em 1972, contemporaneamente aos trabalhos acima citados McMahan e Guyer [22] apresentaram um artigo sobre “*Multiple Exchange in the Quantum Crystals*”, no qual foi construído um Hamiltoniano de troca de ordem superior para analisar a contribuição da troca tripla presente nos dados experimentais de Kirk-Adams [15].

7.2.2. Hamiltoniana de Troca de Ordem Superior

Um hamiltoniano de troca foi desenvolvido por meio de uma generalização do método de Dirac [24], Heisenberg [25] e Van Vleck [26]. Mais precisamente, consideramos um hamiltoniano efetivo H_{eff} que é separado em duas partes, uma independente do spin e outra dependente do spin, $H_{eff} = H_L + H_{Exchange}$. A primeira parte, H_L , descreve os altos movimentos correlacionados de um sistema fictício com átomos distinguíveis movendo-se nas vizinhanças dos seus sítios da rede cristalina, sendo identificada como o hamiltoniano da rede, que tem por finalidade descrever as excitações dos fônonos no sólido. A segunda parte $H_{Exchange}$ dependente do spin, descreve a interação de troca entre átomos distinguíveis, sendo denominada como hamiltoniano de troca.

Para construir a hamiltoniana efetiva utilizou-se uma função coordenada especial $\{\phi_m\}$ denominada de função base, proposta por Herring [23]. Estas funções apresentam duas propriedades significativamente importantes: a primeira é que estas funções são todas localizadas na mesma região do espaço configuracional nos N átomos, no sentido de que elas são apenas significativas quando o i-ésimo átomo está próximo do i-ésimo sítio da rede; a segunda afirma que os autoestados de menor energia do sistema podem ser medidos por meio de um conjunto de estados $\{a(\phi_m \xi_\alpha)\}$, onde a é o antisimetrizador e ξ_α é um conjunto completo de funções de spin ortonormais para N átomos.

O antisimetrizador é definido normalmente através de um operador permutação, isto é,

$$\alpha = \left(\frac{1}{N!} \right) \sum_P (-1)^P P, \quad (7.12)$$

onde $P = P^{(r)} P^{(\sigma)}$, em que $P^{(r)}$ e $P^{(\sigma)}$ são os operadores de permutação das coordenadas e de spin, respectivamente. Ao fazer estas considerações o hamiltoniano efetivo pode ser, então, representado de forma mais geral quando associamos o hamiltoniano de troca ao operador permutação, obtendo assim:

$$H_{\text{eff}} = H_L + \sum_P (-1)^P J_P P^{(\sigma)}, \quad (7.13)$$

onde J_P é o operador de troca para a permutação P . Se definirmos o operador permutação de spin como sendo:

$$P_{ij}^{(\sigma)} = \frac{1}{2} + 2 \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j, \quad (7.14)$$

podemos construir a hamiltoniana de troca para a troca de ordem superior, como troca entre pares de átomos e estender a idéia para a troca tripla, obtendo como resultado:

$$H_{\text{Exchange}}^{(2)} = -2 \sum_{i < j} I_{ij} \left(\frac{1}{4} + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \right), \quad (7.15)$$

$$H_{\text{Exchange}}^{(3)} = 2 \sum_{i < j < k} I_{ijk} \left(\frac{1}{4} + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \vec{J}_j \cdot \vec{J}_k + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k \right) \quad (7.16)$$

Com isto podemos construir uma Hamiltoniana de Troca de Ordem Superior que abrange outros tipos de interação, formando assim:

$$H_{\text{Exchange}} = -2 \sum_{i < j} I_{ij} \left(\frac{1}{4} + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \right) 2 \sum_{i < j < k} I_{ijk} \left(\frac{1}{4} + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \vec{J}_j \cdot \vec{J}_k + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k \right) + \text{(Four-particle Exchange)} + \dots, \quad (7.17)$$

onde \vec{J}_i é o operador momento angular total para o i-ésimo átomo e \vec{J}_j o operador momento angular total para o j-ésimo átomo. O primeiro termo da hamiltoniana de troca, eq.(7.17), descreve a interação de troca entre pares de átomos, em que os elétrons do par, i e j , localizados nos sítios \vec{R}_i e \vec{R}_j , respectivamente, transitam para os sítios \vec{R}_j e \vec{R}_i , respectivamente. O segundo termo descreve uma troca tripla em que os elétrons dos três átomos i, j e k , localizados nos sítios \vec{R}_i, \vec{R}_j e \vec{R}_k , respectivamente, transitam para os sítios \vec{R}_j, \vec{R}_k e \vec{R}_i ou para os sítios \vec{R}_k, \vec{R}_i e \vec{R}_j , respectivamente.

As quantidades \mathcal{J}_{ij} e \mathcal{J}_{ijk} aparecem como coeficientes nos operadores de troca, os quais permitem que a interação de troca entre os átomos seja quantificada. Porém, alguns materiais demonstram-se insensíveis a qualquer operação de troca, permitindo assim fazer a seguinte aproximação $(\mathcal{J}_{ij})_{mn} \ll I_{ij}\delta_{mn}$ ³.

Com esta aproximação, o hamiltoniano de troca passa a ser:

$$H_{Exchange} = -2 \sum_{i < j} I_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) + 2 \sum_{i < j < k} I_{ijk} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \vec{J}_j \cdot \vec{J}_k + \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k) + \dots \quad (7.18)$$

(Four-particle Exchange) +.....,

onde o termo constante torna-se desinteressante na análise termodinâmica podendo ser desprezado. Obtém-se assim a hamiltoniana de Heisenberg para interações de ordem superior. Com esta nova formulação da hamiltoniana de troca em termos do operador de troca, obtém-se uma forma generalizada da Hamiltoniana de Heisenberg para a troca entre pares, eq.(7.15), o que nos possibilita de obter como consequência disto uma Energia de Troca Generalizada para este tipo de interação.

7.2.3. Procedimento e Resultados

7.2.3.1. Energia de Troca Generalizada

Dada a Hamiltoniana Generalizada de Heisenberg para a troca entre pares de átomos:

$$H_{exchange} = -2 \sum_{ij} I_{ij} \frac{\vec{r}_i \times \vec{r}_j}{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j} \quad (7.19)$$

Definimos o campo molecular como sendo $H_{molecular} = \eta M$, onde:

$$\eta = \frac{2}{g^2 \mu_B^2} \sum_j I_{ij}, \quad M = g\mu_B \langle J_z \rangle. \quad (7.20)$$

Expandindo a Hamiltoniana de Troca, eq.(7.19), obtemos:

$$H_{exchange} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} I_{ij} - \underbrace{2 \sum_{ij} I_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j)}_{conhecida}. \quad (7.21)$$

O termo (*conhecida*), apresenta um resultado já discutido neste trabalho, sendo este dado por:

$$-\eta \hat{M}^2 = -2 \sum_{ij} I_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \quad (7.22)$$

³ A notação δ_{mn} corresponde ao Delta de Kronecker, definida como $\delta_{mn} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$, ou seja, está função está associada a uma matriz composta apenas dos elementos da diagonal.

Da eq.(7.20), podemos retirar a soma do parâmetro de troca:

$$\sum_j I_{ij} = \frac{g^2 \mu_B^2 \eta}{2}. \quad (7.23)$$

Mediante a abordagem inserida acima, vamos substituir as equações (7.22) e (7.23) em (7.21), obtendo assim:

$$H_{exchange} = -g^2 \mu_B^2 \eta \left(\frac{1}{4} + \frac{\hat{M}^2}{g^2 \mu_B^2} \right). \quad (7.24)$$

Considerando o fator $g = 2$ (metais do tipo 3d), e aplicando na eq.(7.24), obtemos a expressão:

$$H_{exchange} = -\eta \hat{M}^2 - \mu_B^2 \eta. \quad (7.25)$$

Com a obtenção da Hamiltoniana de Troca, pode-se definir a energia de troca para um sistema com N_a partículas como sendo dado pela energia de troca convencional em presença de um termo de troca adicional associado ao fator $(1/4)$:

$$U_{exchange} = -\frac{1}{2} \eta \hat{M}^2 - \mu_B^2 N_a^2 \eta \quad (7.26)$$

7.2.3.2. Energia de Troca Generalizada na Energia Livre

Aplicando eq.(7.26), correspondente à energia de troca generalizada, na energia livre de Gibbs para ferromagnetos elásticos, obtem-se a seguinte expressão:

$$G_{(M,\omega)} = -\frac{1}{2} \eta M^2 - \eta \mu_B^2 N_a^2 - HM + \frac{1}{2K} \omega^2 - TS + P\omega, \quad (7.27)$$

onde, o sistema considera a pressão constante ($P = 0$). Sendo:

$$\eta = \eta_o = \frac{3k_B T_c}{N_a g^2 \mu_B^2 J(J+1)}, \quad (7.28)$$

$$M = gJ \mu_B N_a \sigma, \quad (7.29)$$

e substituindo as equações (7.28) e (7.29) em (7.27), obtemos a energia livre de Gibbs em função da deformação (ω) e da magnetização normalizada (σ):

$$G_{(\sigma,\omega)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) k_B N_a T_c \sigma^2 - 3 \left(\frac{1}{J^2+J} \right) \frac{k_B N_a T_c}{g^2} - H g J \mu_B N_a \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 - TS \quad (7.30)$$

onde:

$$T_c = T_o (1 + \beta \omega).$$

Substituindo a relação acima em (7.30), temos:

$$G_{(\sigma,\omega)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) k_B N_a T_o \sigma^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) k_B N_a T_o \beta \omega \sigma^2 - 3 \left(\frac{1}{J^2+J} \right) \frac{k_B N_a T_o}{g^2} \\ - 3 \left(\frac{1}{J^2+J} \right) \frac{k_B N_a T_o \beta \omega}{g^2} - HgJ \mu_B N_a \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 - TS. \quad (7.31)$$

Minimizando a energia livre de Gibbs, eq.(7.31), com relação à deformação, chega-se a expressão da deformação, sendo esta dada por:

$$\omega = \frac{3}{2} \frac{K}{g^2 J (J+1)} (2k_B N_a T_o \beta + g^2 J^2 k_B N_a T_o \beta \sigma^2). \quad (7.32)$$

Para determinarmos a equação de estado magnético correspondente a esta energia livre, vamos substituir a eq.(7.32) na eq.(7.30), tal que:

$$G_{(\sigma,\omega)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) k_B N_a T_o \sigma^2 - \frac{9}{8} \frac{J^2}{(J+1)^2} K k_B^2 N_a^2 T_o^2 \beta^2 \sigma^4 - 3 \left(\frac{1}{J^2+J} \right) \frac{k_B N_a T_o}{g^2} \\ - \frac{9}{2} \left(\frac{J}{(J+1)(J^2+J)} \right) \frac{K k_B^2 N_a^2 T_o^2 \beta^2 \sigma^2}{g^2} - HgJ \mu_B N_a \sigma - \frac{9}{2} \frac{1}{(J^2+J)^2} \frac{K k_B^2 N_a^2 T_o^2 \beta^2}{g^4}. \quad (7.33)$$

Minimizando (7.33) com relação à σ , teremos:

$$\left(\frac{\partial G_{(\sigma,\omega)}}{\partial \sigma} \right)_S = -HgJ \mu_B N_a \sigma - 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) k_B N_a T_o \sigma - \frac{9}{2} \frac{J^2}{(J+1)^2} K k_B^2 N_a^2 T_o^2 \beta^2 \sigma^3 \\ - 9 \left(\frac{J}{(J+1)(J^2+J)} \right) \frac{K k_B^2 N_a^2 T_o^2 \beta^2 \sigma}{g^2}. \quad (7.34)$$

Como o argumento da função de Brillouin é definido como:

$$Y = -\frac{1}{N_a k_B T} \left(\frac{\partial G_{(\sigma,\omega)}}{\partial \sigma} \right)_S, \quad (7.35)$$

temos então:

$$Y = \frac{1}{T} \left\{ \frac{HgJ \mu_B}{k_B} + 3 \left(\frac{J}{J+1} \right) T_o \sigma + 9 \left(\frac{J}{(J+1)(J^2+J)} \right) \frac{K k_B N_a T_o^2 \beta^2 \sigma}{g^2} + \frac{9}{2} \frac{J^2}{(J+1)^2} K k_B N_a T_o^2 \beta^2 \sigma^3 \right\} \quad (7.36)$$

Com a formulação do argumento acima podemos obter algumas propriedades termodinâmicas, como magnetização, deformação, parâmetro de troca e a entropia magnética.

7.2.3.3. Contribuição Termodinâmica Adicional

Na formulação do modelo de Bean-Rodbell para ferromagnetos elásticos utiliza-se a hamiltoniana de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exchange} = -2 \sum_{ij} I_{ij} (\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j),$$

obtendo como consequência uma Energia de Troca definida por $U_{Exchange} = \frac{1}{2} \eta \hat{M}^2$.

Ao se utilizar a Hamiltoniana de Troca Generalizada definida como:

$$H_{exchange} = -2 \sum_{ij} \vec{I}_{ij} \frac{\alpha_1}{\epsilon_4} + \vec{J}_i \times \vec{J}_j \frac{\alpha_2}{\theta},$$

obtém-se, como apresentado na secção 5.2.3, uma energia de troca com um termo adicional:

$$U_{exchange} = -\frac{1}{2} \eta \hat{M}^2 - \mu_B^2 N_a^2 \eta.$$

Ao auferir algumas propriedades termodinâmicas com os dois tipos de energia de troca, nos permitiu perceber que o termo adicional apresentado, devido a Hamiltoniana de Troca Generalizada, produzia uma contribuição significativa nos resultados.

Para obter esses resultados, utilizamos como referência os parâmetros do *MnAs*. Sendo o momento angular total ($J = 3/2$) para metais de transição, o fator giromagnético $g = 2$, o parâmetro de troca na ausência de deformação, $\eta_0 = 100 T^2/meV$, a constante de compressibilidade $K = 2.21 \cdot 10^{-5} mol/J$ e o parâmetro $\beta = 10$. Para analisar apenas a contribuição associada à energia de troca, o campo magnético externo é considerado nulo, $H = 0T$.

As quantidades termodinâmicas obtidas foram: magnetização, deformação, parâmetro de troca e a entropia magnética. Nas curvas de magnetização em função da temperatura, Figura 67, fica evidente a contribuição adicional do termo $\mu_B^2 N_a^2 \eta$, tendo como resultado importante a mudança da temperatura de Curie T_c , de 20K para 22K. Comportamento esse que é apresentado nas demais curvas de deformação, parâmetro de troca e entropia magnética. Porém, essa contribuição adicional só é observada em sistemas ferromagnetos elásticos que apresentam uma forte correlação entre o parâmetro de troca e a deformação do material. Isto justifica o por quê de utilizarmos o parâmetro $\beta = 10$.

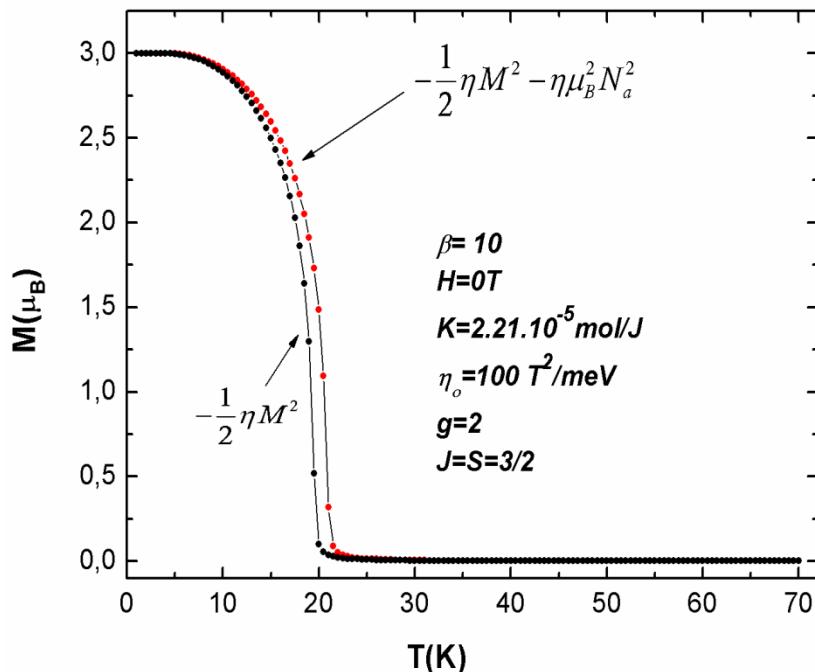


Figura 67: Gráfico da magnetização em função da temperatura a campo $H=0T$ para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.

Nas curvas da deformação em função da temperatura, Figura 68, verificamos que a presença do termo adicional, $\mu_B^2 N_a^2 \eta$, além de deslocar a temperatura de Curie em $\approx 2K$ ainda apresenta um aumento na deformação a $0K$ de $0,75\%$. Isto é justificado, pois a deformação com o termo adicional é dada por:

$$\omega = \frac{3}{g^2 J(J+1)} K k_B N_a T_o \beta + \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) K k_B N_a T_o \beta \sigma^2 \quad (7.37)$$

onde podemos verificar que o primeiro termo é uma constante e o segundo termo varia com a magnetização normalizada quadraticamente. Para a região de desordenamento magnético, $\sigma=0$, verificamos que a deformação não vai a zero. Este comportamento é justificado pela eq.(7.37), onde observamos que na região paramagnética ainda existe uma deformação remanente ou residual que está associada ao termo adicional e fisicamente é atribuída a interação de troca, podendo este ser um comportamento intrínseco nos materiais.

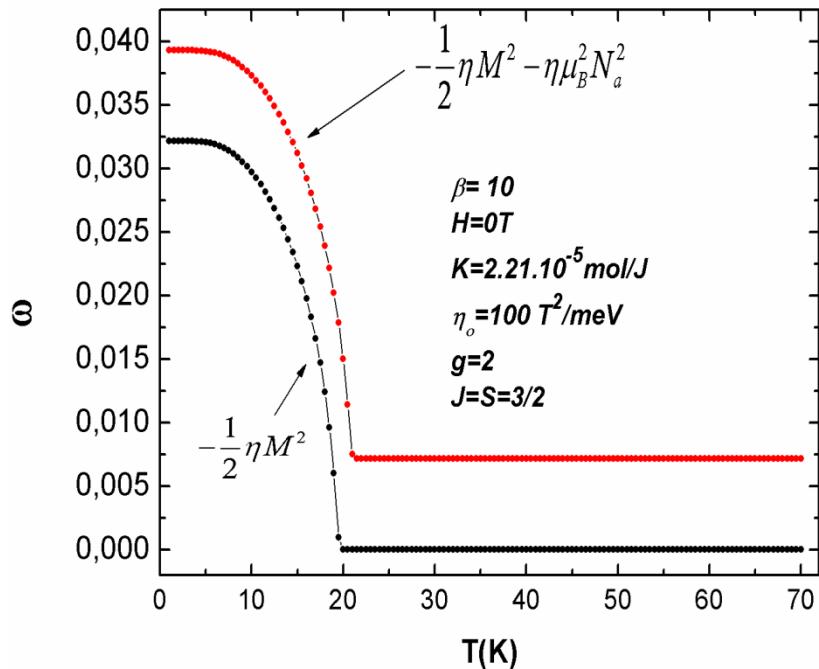


Figura 68: Gráfico da deformação em função da temperatura a campo 0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.

Nas curvas do parâmetro de troca em função da temperatura, Figura 69, verificamos que o termo adicional além de deslocar T_c , provoca um aumento na intensidade do η de $\square 50\%$ e similarmente a deformação, na região desordenada não tende a zero, pois mesmo a magnetização anulando-se ainda terá interação de troca associada ao termo $\mu_B^2 N_a^2 \eta$.

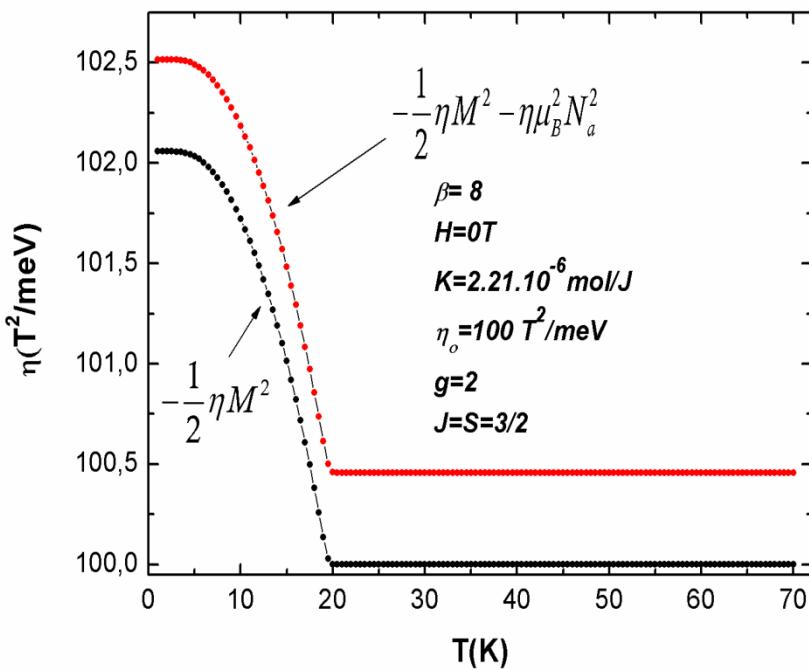


Figura 69: Gráfico do parâmetro de troca em função da temperatura a campo H=0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.

Nas curvas da entropia em função da temperatura, Figura 70, verificamos um comportamento similar ao da magnetização, ou seja, o deslocamento da temperatura de Curie de aproximadamente $\approx 2K$ em virtude do termo adicional presente na energia de troca.

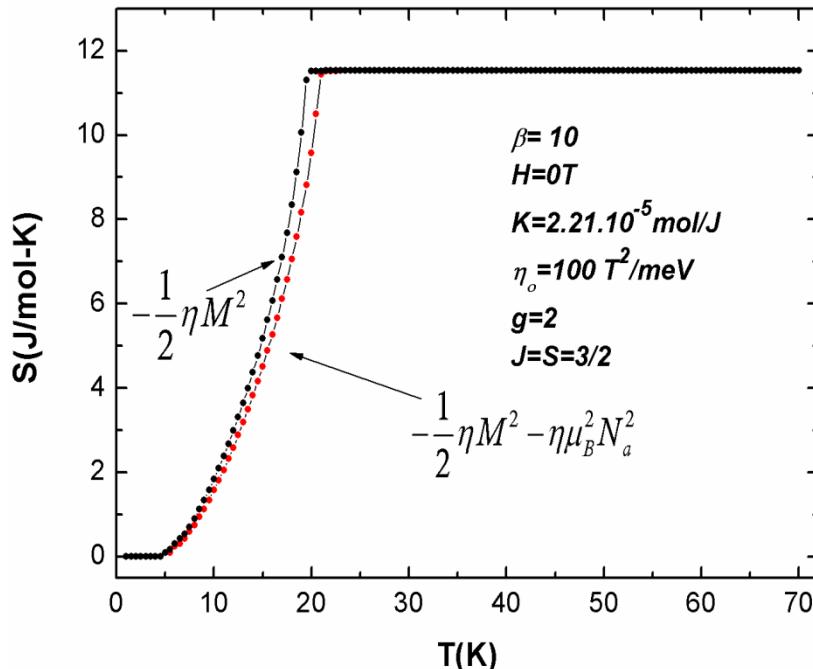


Figura 70: Gráfico da entropia magnética em função da temperatura a campo 0T para diferentes energias de troca, uma com termo adicional e outra sem o termo.

Com os resultados das Figuras 67 à 70, podemos concluir que a consideração do fator $(1/4)$ no Hamiltoniano, eq.(7.19), em sistemas ferromagnetos elásticos, apresentam algumas contribuições consideráveis nas propriedades magnéticas, dentre elas, o deslocamento da temperatura de Curie, possibilitando a existência de magnetização a temperaturas superiores.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Ruderman and C. Kittel. “*Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*”. Phys. Rev. **96**, 99-102(1954).
- [2] T. Kasuya. “*A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model*”. Progress of Theoretical Phys. **16**, 45 (1956).
- [3] Kei Yosida. “*Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*”. Phys. Rev. **106**, 893-898 (1957).
- [4] P. Bruno, C. Chappert. “*Ruderman-Kittel Theory of Oscillatory Interlayer Exchange Coupling*”. Phys. Rev. B **46**, 261-270 (1992).
- [5] S. Mathi Jaya, M. C. Valsakumar, and W. Nolting. “*Interlayer Exchange Coupling in M/N/M Multilayers*”. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 4355 (2002).
- [6] Peijie Sun, Yosikazu Isikawa, Qingfeng Lu, Tomohiko Kuwai, Dexuan Huo, Junji Sakurai. “*Competition between Kondon effect and RKKY Interaction Modified by Cu concentration in Ce($Pd_{1-x}Cu_x$)₂Al₃*”. Physica B **329-333** (2003) 520-521.
- [7] A. Sobota, D. Tanaskovic, and V. Dobrosavljevic. “*RKKY Interaction in the Regime of Strong Localization*”. Phys. Rev. B **76**, 245106 (2007).
- [8] K. Szalowski, T. Balcerzak. “*Ground State Phase Diagram of a diluted FCC magnet with modified RKKY interaction in an External Magnetic Field*”. Materials Science-Poland, **26**, 1027-1032 (2008).
- [9] J. E. Bunder and Hsiu-Hau Lin. “*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida Interactions on a Bipartite Lattice*”. Phys. Rev. B **80**, 153414 (2009).
- [10] Annica M. Black-Schaffer. “*Importance of electron-electron Interactions in the RKKY Coupling in Graphene*”. Phys. Rev. B **82**, 073409 (2010).
- [11] Taylor, K. N. R. “*Intermetallic Rare-Earth Compounds*”. Advances in Physics V.**20**, N87, p. 551-660, 1971.
- [12] C. P. Bean and D. S. Rodbell. “*Magnetic disorder as a First-Order Phase Transformation*”. Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
- [13] Neto, A. M. “*A influência da diluição magnética na competição entre efeito Kondo e interação RKKY em sistemas Kondo concentrados*”. 1998.16 f. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP.
- [14] Blundell, S. “*Magnetism in Condensed Matter*”. Londres: Oxford University Press. 2001. p. 157-158.
- [15] W. P. Kirk and E. D. Adams. “*Nuclear-Spin-Ordering Effects in Magnetized Solid³He*”. Phys. Rev. Lett. **27**, 392 (1971).

- [16] L.H. Nosanow and W. J. Mullin. “*Study of the Exchange Integral of Crystalline 3He at 0^oK* ”. Phys. Rev. Lett. **14**, 133-136 (1965)
- [17] L. H. Nosanow and C. M. Varma. “*Theory of Exchange in Crystalline 3He* ”. Phys. Rev. **187**, 660 (1969)
- [18] R. A. Guyer and L. I. Zane. “*Tunneling and Exchange in Quantum Solids*”. Phys. Rev. **188**, 445 (1969)
- [19] C. Ebner and C. C. Sung. “*Exchange Interaction in Solid 3He* ”. Phys. Rev. **A 4**, 1099 (1971)
- [20] B. H. Brandow. “*Perturbation Theory, Bethe-Goldstone Equation, and the Binding Energy of Solid Helium*”. Phys. Rev. A 4, 422 (1971); “*t-Matrix Perturbation Theory of Solid Helium*”. Ann, Phys. **74**, 112 (1972)
- [21] A. K. McMahan, J. Low Temp. Phys. **8**, 115 (1972); “*Monte carlo calculation of Exchange in Solid 3He* ”. J. Low Temp. Phys. **8**, 159 (1972)
- [22] A. K. McMahan and R. A. Guyer. “*Multiple Exchange in the Quantum Crystals*”. Phys. Rev. **A 7**, 1105 (1973)
- [23] C. Herring, in *Magnetism*, edited by G. Rado and H. Suhl (Academic, New York, 1968), Vol II B.
- [24] P. A. M. Dirac. “*Quantum Mechanics of Electron Systems*”. Proc. R. Soc. **A 123**, 714 (1929)
- [25] W. Heisenberg, “*Theorie des ferromagnetismus*”. Z. Phys. **49**, 619 (1928)
- [26] J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford U.P., London, 1932)

Conclusões

*“Triste época! É mais fácil desintegrar
um átomo que um preconceito.”*

Albert Einstein

8. Conclusões

Nesta dissertação apresentamos um estudo da variação de entropia magnética, partindo de conceitos básicos do magnetismo e da termodinâmica associados ao efeito magnetocalórico. Apresentamos no capítulo 4 uma descrição básica do **Efeito Magnetostritivo (EMS)** como uma consequência do forte acoplamento magnetoelástico além da sistematização que liga o EMS aos fenomenômenos magnetotérmicos a temperatura ambiente, podendo assim obter alguns resultados.

Verificou-se no capítulo 5 que a variação do parâmetro de troca com os parâmetros externos, T e H , leva a uma contribuição adicional, $-\Delta S_{adic}^{T,H}$, que ao ser somada à parte convencional, $-\Delta S_{conv}$, resulta em alguns casos, na variação de entropia magnética obtida dos dados da magnetização por meio da relação de Maxwell.

No capítulo 6, a implementação do modelo de Bean-Rodbell (aplicado a ferromagnéticos elásticos) com a energia vibracional, na aproximação de Einstein para altas temperaturas, e outra com a dependência quadrática da compressibilidade isotérmica com a temperatura pela relação $K = K_o + a_T T^2$, resultou em duas contribuições adicionais com origens físicas bem definidas, respectivamente, sendo uma atribuída à vibração dos fônonos na rede e outra atribuída à compressibilidade isotérmica variando com a temperatura. Isto indica que o modelo proposto por Plaza-Campoy funciona de forma efetiva na explicação da superação do limite magnético e na reprodução dos picos anômalos presentes no EMCG.

No capítulo 7, especificamente seção 7.1, a formulação da energia livre de Gibbs na fenômenologia RKKY, ou seja, com parâmetro de troca não linear, permitiu-nos constatar que em uma região quase linear da curva RKKY, o modelo de Bean-Rodbell se aproxima da interação de troca indireta RKKY de forma a apresentarem uma diferença mínima na região da transição de fase magnética, T_c . Já na seção 7.2, a formulação de uma energia de troca generalizada aplicada a energia livre de Gibbs na fenômenologia de Bean-Rodbell, produz uma contribuição adicional, evidenciando a importância do fator (1/4) na hamiltoniana de troca quando o parâmetro de troca depende das distâncias interatômicas.

No inciso deste trabalho, propomos como “**Trabalhos Futuros**”, a análise de sistemas que apresentem uma grande variação magnetoelástica, tendo como fenômeno de estudo o **Efeito Magnetocalórico** e **Efeito Barocalórico** simultâneos nos materiais parentes do *MnAs*. Objetivando entender através do efeito magnetostritivo a correlação entre as diferentes grandezas, como variação de volume por magnetostrição, mediante a aplicação de uma

pressão hidrostática. Tal trabalho consistira de duas partes: - Uma parte associada à Sintetização e Caracterização dos compostos e outra atribuída a modelagem computacional dos dados experimentais aplicados a materiais ferromagnéticos com grande efeito magnetoelástico.

Apêndice A

Para obtermos a relação estabelecida entre o argumento da função de Brillouin e a derivada parcial da energia livre de Gibbs em relação à magnetização normalizada, isto é:

$$x = -\frac{1}{N_a k_B T} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S \quad (\text{A.1})$$

vamos partir da entropia magnética convencional ou configuracional de spin dada por:

$$S = k_B \left[\ln Z + \frac{E}{k_B T} \right], \quad (\text{A.2})$$

$$E = -N_a k_B T x B_J(x) = -N_a k_B T \left[\frac{gJ \mu_B}{k_B} \left(\frac{H + \eta M}{T} \right) \right] B_J(x) = -M(H + \eta M) N_a. \quad (\text{A.3})$$

Considerando $B_J(x) = \sigma(x)$, temos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_T = -N_a k_B T x. \quad (\text{A.4})$$

A minimização da energia livre em relação à magnetização normalizada sob temperatura constante, $(\partial G / \partial \sigma)_T = 0$, nos conduz a uma relação termodinâmica essencial para determinar o argumento da função de Brillouin.

A energia livre de Gibbs termodinamicamente é dada pela equação:

$$G = E - TS + PV, \quad (\text{A.5})$$

em que a energia média, E , inclui o termo Zeemann (vide (A.3)).

Derivando a Eq.(A.5) em relação a σ à temperatura constante, temos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_T &= \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = 0, \\ \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a Eq.(A.4) na Eq.(A.6):

$$\begin{aligned} -N_a k_B T x &= T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T, \\ x &= -\frac{1}{N_a k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = B_J^{-1}(\sigma) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Portanto obtemos o argumento da função de Brillouin em termos da entropia magnética, mas também podemos obtê-la em termos da energia livre de Gibbs:

$$x = -\frac{1}{N_a k_B T} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S . \quad (\text{A.8})$$

Para obtermos a eq.(A.8) é necessário estabelecermos a relação $(\partial S/\partial \sigma)_T = (1/T)(\partial G/\partial \sigma)_S$.

Para isso, vamos considerar a seguinte energia livre de Gibbs para o caso magnético:

$$G = U - TS + MH . \quad (\text{A.9})$$

Diferenciando a Eq.(A.9), temos:

$$dG = dU - SdT - TdS + MdH + HdM . \quad (\text{A.10})$$

Considerando que $U = U(T, V, H)$:

$$dU = SdT - PdV - MdH . \quad (\text{A.11})$$

Substituindo a Eq.(A.11) na Eq.(A.10) para $P = 0$, teremos:

$$\begin{aligned} dG &= SdT - MdH - SdT - TdS + MdH + HdM \\ dG &= -TdS + HdM , \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

o que nos leva a concluir que a energia livre para o caso magnético é tal que $G = G(S, M)$.

Fazendo a diferencial exata:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_M dS + \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_S dM , \quad (\text{A.13})$$

e comparando a eq.(A.12) com a Eq.(A.13), teremos então:

$$-T = -\left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_M , \quad (\text{A.14})$$

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_S . \quad (\text{A.15})$$

Considerando agora $U = U(S, V, M)$, temos:

$$dU = TdS - PdV - HdM . \quad (\text{A.16})$$

Sendo a $P = 0$, podemos reescrever a eq.(A.16) em termos da diferencial exata da entropia obtendo assim:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{H}{T} dM , \quad (\text{A.17})$$

ou seja, $S = S(U, M)$.

Fazendo a diferencial exata da entropia $S = S(U, M)$, obtemos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M dU + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U \rightarrow T} dM \quad (\text{A.18})$$

Tal que:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M, \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{H}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U \rightarrow T} \rightarrow H = T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U \rightarrow T}. \quad (\text{A.20})$$

Igualando as equações (A.15) com (A.20) obtemos uma relação termodinâmica que relaciona a entropia com a energia livre do sistema:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_S = T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U \rightarrow T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{U \rightarrow T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_S \quad (\text{A.21})$$

Considerando a magnetização, $M = \sigma$ (com magnetização de saturação $M_s = 1$), e a energia interna $U \rightarrow cte$, o que implica em uma temperatura $T \rightarrow cte$, podemos estabelecer a relação abaixo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S. \quad (\text{A.22})$$

Mediante a discussão estabelecida acima, resultando na relação dada pela eq.(A.22), podemos então obter o argumento da função de Brillouin em termos da entropia, eq.(A.7), ou da energia livre de Gibbs, eq.(A.8), do sistema, sendo dada por:

$$x = -\frac{1}{N_a k_B T} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_S = -\frac{1}{N_a k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T. \quad (\text{A.23})$$

Apêndice B

A fim de provarmos a presença da contribuição adicional na variação de entropia total, de um sistema magnético-elástico, devido à variação de ηM com T e com H , calculemos inicialmente $(\partial M / \partial T)$ total. Para isso, definiremos a diferencial exata da magnetização, $M(H, T, P)$, à pressão constante como sendo:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dT. \quad (\text{B.1})$$

Isolando-se a derivada parcial da magnetização pela temperatura na eq.(B.1), temos:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dT = dM - \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,P} dH. \quad (\text{B.2})$$

Diferenciando-se o argumento da Função de Brillouin, $x = Y(H + \eta M)/T$, obtemos a seguinte relação:

$$dT = \frac{T}{Y} dx - \eta dM - M d\eta. \quad (\text{B.3})$$

Substituindo-se a eq.(B.3) na eq.(B.2) e realizando algumas operações algébricas, temos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dT &= dM - \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,P} \left(\frac{T}{Y} dx - \eta dM - M d\eta \right) \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} &= \frac{\partial M}{\partial T} - \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T,P} \left(\frac{dH}{dT} - \eta \frac{\partial M}{\partial T} - M \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Onde $dH = (T/Y)dx$ e $\eta(H, T, P)$. Sendo $dH/dT = 0$ e omitindo o formalismo das derivadas parciais em relação às suas dependências na eq.(B.4), obtemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) &= \frac{\partial M}{\partial T} + \eta \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} + M \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial \eta}{\partial T} \\ \frac{\partial M}{\partial T} - \eta \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} &= M \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial \eta}{\partial T} + \frac{\partial M}{\partial T} \\ \frac{\partial M}{\partial T} \left(1 - \eta \frac{\partial M}{\partial H} \right) &= M \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial \eta}{\partial T} + \frac{\partial M}{\partial T} \\ \frac{\partial M}{\partial T} &= \frac{M \frac{\partial M}{\partial H} \frac{\partial \eta}{\partial T} + \frac{\partial M}{\partial T}}{1 - \eta \frac{\partial M}{\partial H}}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Com a resolução de algumas derivadas parciais, a eq.(B.5) toma a seguinte forma:

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{Y^3 k_B^2 \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{B_J(x)}{T} \frac{\partial \eta}{\partial T} - Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T}}{1 - Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T}} \quad (\text{B.6})$$

Tendo definido a expressão analítica da derivada parcial da magnetização pela temperatura, eq.(B.6). Vamos multiplicar a eq.(B.3) em ambos os lados por $(-Y k_B x / T) \partial B_J(x) / \partial x$, teremos:

$$-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} dH = -Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \left(\frac{T}{Y} dx - \eta dM - M d\eta \right). \quad (\text{B.7})$$

Como $dH = (T/Y)dx$, podemos reescrever eq.(B.7) como

$$-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} dH = -Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \left(1 - \eta \frac{\partial M}{\partial H} - M \frac{\partial \eta}{\partial H} \right) dH. \quad (\text{B.8})$$

Sabendo-se que: $M = Y k_B B_J(x)$ e $\partial M / \partial H = (Y^2 k_B / T) (\partial B_J(x) / \partial x)$. A eq.(B.8) assume a seguinte forma

$$\begin{aligned} -Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} dH &= \left(-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \right)_{\text{conv}} dH + Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \left(\frac{\eta}{T} Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} + Y k_B B_J(x) \frac{\partial \eta}{\partial H} \right) dH \\ -Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} &= \left(-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \right)_{\text{conv}} + Y^3 k_B^2 \left(\frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \right)^2 \frac{x}{T} \frac{\eta}{T} + Y^2 k_B^2 B_J(x) \frac{x}{T} \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial H} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Substitui-se a ultima expressão obtida, eq.(B.9), na eq.(B.6) de forma a obter uma nova expressão:

$$\begin{aligned} \left(1 - Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T} \right) \frac{\partial M}{\partial T} &= Y^3 k_B^2 \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{B_J(x)}{T} \frac{\partial \eta}{\partial T} + \left(-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \right)_{\text{conv}} \\ &\quad + Y^3 k_B^2 \left(\frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \right)^2 \frac{x}{T} \frac{\eta}{T} + Y^2 k_B^2 B_J(x) \frac{x}{T} \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial H} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Como:

$$Y^2 k_B^2 B_J(x) \frac{x}{T} \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial H} = -M \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \text{ e } Y^3 k_B^2 \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{B_J(x)}{T} \frac{\partial \eta}{\partial T} = M \frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H}$$

A eq.(B.10) pode ser reescrita assim:

$$\left(1 - Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T} \right) \frac{\partial M}{\partial T} = Y^3 k_B^2 \left(\frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \right)^2 \frac{x}{T} \frac{\eta}{T} + \left(-Y k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{x}{T} \right)_{\text{conv}} + M \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial H} - \frac{\partial \eta}{\partial H} \frac{\partial M}{\partial T} \right) \quad (\text{B.11})$$

O penúltimo e último termo foram evidenciados nas eq.(4.5) e eq.(4.4) (vide secção 4.3), respectivamente, de forma que podemos escrevê-la como:

$$\left(1 - Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T}\right) \frac{\partial M}{\partial T} = - \frac{\partial M}{\partial T} \left(Y^2 k_B \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \frac{\eta}{T}\right) + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{conv} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{exch} \quad (\text{B.12})$$

Simplificando a eq.(B.12), obtemos:

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{conv} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{exch}. \quad (\text{B.13})$$

Aplicando a Relação de Maxwell encontramos a relação equivalente, dada por:

$$\Delta S_{mag} = \Delta S_{conv} + \Delta S_{exch} \quad (\text{B.14})$$

Apêndice C

Dada à função:

$$F(2k_f R_{ij}) = \frac{\sin(2k_f R_{ij}) - (2k_f R_{ij}) \cos(2k_f R_{ij})}{(k_f R_{ij})^4}. \quad (\text{C.1})$$

Considerando: $x = 2k_f r$ onde $R_{ij} = r$, temos:

$$F(x) = \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{(x/2)^4}. \quad (\text{C.2})$$

Consideremos um cubo com aresta a e dilatação Δa , sendo o volume inicial, $v_o = a^3$, e volume final, $v = (a + \Delta a)^3$, como podemos observar na Figura 71.

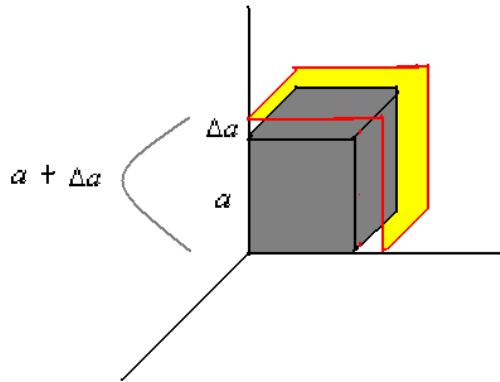


Figura 71: Um cubo com aresta a e deformação Δa .

Sendo:

$$v - v_o = a^3 + 3a^2\Delta a + 3a(\Delta a)^2 + (\Delta a)^3 - a^3. \quad (\text{C.3})$$

Considerando que a dilatação sofrida pelo cubo é muito pequena, podemos desprezar os termos $(\Delta a)^2$ e $(\Delta a)^3$ presentes na eq.(C.3), obtendo assim:

$$v - v_o = 3a^2\Delta a. \quad (\text{C.4})$$

Se dividirmos a eq.(C.4) pelo volume inicial v_o obtém-se uma nova expressão:

$$\frac{v - v_o}{v_o} = \frac{3}{a} \Delta a. \quad (\text{C.5})$$

Realizando uma mudança de variável, onde: $a = r_o$ e $r_o + \Delta r = r$. Substituindo em (C.5) temos:

$$\omega = \frac{v - v_o}{v_o} = \frac{3}{r} (r - r_o), \quad (\text{C.6})$$

onde ω é a deformação.

Reescrevendo a eq.(C.6) obtemos:

$$r = r_o \left(1 + \frac{\omega}{3} \right). \quad (\text{C.7})$$

Se considerarmos $x = 2k_f r$, temos:

$$\begin{aligned} x &= 2k_f r_o \left(1 + \frac{\omega}{3} \right), \\ x &= z \left(1 + \frac{\omega}{3} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

onde $z = 2k_f r_o$. Substituindo a eq.(C.8) em (C.2) e renomeando a função $F(x)$ por $J_{RKKY}[\omega]$ obtemos:

$$J_{RKKY}[\omega] = \frac{\sin \left[z \left(\frac{\omega}{3} + 1 \right) \right] - z \cos \left[z \left(\frac{\omega}{3} + 1 \right) \right]}{\left[\frac{z}{2} \left(\frac{\omega}{3} + 1 \right) \right]^4} \quad (\text{C.9})$$

Para generalizarmos consideramos um fator de fase ω_o para definir a região de análise, obtendo-se assim:

$$J_{RKKY}[\omega] = \frac{\sin \left[z \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right] - z \cos \left[z \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right]}{\left[\frac{z}{2} \left(\frac{\omega + \omega_o}{3} + 1 \right) \right]^4}. \quad (\text{C.10})$$