



RÔMULO ARAÚJO SILVA

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TERMODINÂMICAS DE
UM MODELO TRIANGULAR DE SPIN HEISENBERG PARA A
MOLÉCULA $\text{Cu}_3(\text{OH})$**

LAVRAS – MG

2023

RÔMULO ARAÚJO SILVA

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TERMODINÂMICAS DE UM MODELO
TRIANGULAR DE SPIN HEISENBERG PARA A MOLÉCULA $\text{Cu}_3(\text{OH})$**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Física, área de concentração em Física
Estatística, para a obtenção do título de mestre.

Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza
Orientador

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos
Coorientador

Profa. Dra. Jordana Torrico Ferreira
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo próprio autor.**

Silva, Rômulo Araújo

Propriedades magnéticas e termodinâmicas de um modelo triangular de spin Heisenberg para a molécula $\text{Cu}_3(\text{OH})$ / Rômulo Araújo Silva. – Lavras : UFLA, 2023.

68 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza .

Bibliografia.

1. Modelos de Spin. 2. Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas. 3. Efeito Magnetocalórico. I. de Souza, Sérgio Martins. II.Ferreira, Jordana Torrico. III. Santos, Onofre Rojas.

RÔMULO ARAÚJO SILVA

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TERMODINÂMICAS DE UM MODELO
TRIANGULAR DE SPIN HEISENBERG PARA A MOLÉCULA $\text{Cu}_3(\text{OH})$**

**MAGNETIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF A TRIANGULAR
HEISENBERG SPIN MODEL FOR THE MOLECULE $\text{Cu}_3(\text{OH})$**

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Programa de Pós-Graduação
em Física, área de concentração em Física
Estatística, para a obtenção do título de mestre.

APROVADA em 15/06/2023.

Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira UFAL
Profa. Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo UFLA
Profa. Dra. Jordana Torrico Ferreira UNIFAL

Documento assinado digitalmente
 SERGIO MARTINS DE SOUZA
Data: 03/08/2023 10:18:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza
Orientador

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos
Co-Orientador

Profa. Dra. Jordana Torrico Ferreira
Co-Orientadora

**LAVRAS – MG
2023**

Dedico à minha companheira e amada esposa Roberta, aos meus pais e irmão, às minhas filhas Amanda, Sara e minha neta Coraline, fontes de inspiração e motivação.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus, autor da vida, regente do Universo e Criador de todo o Cosmos.

Agradeço à comissão de orientação, Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza, Prof. Dr. Onofre Rojas Santos, Profa. Dra. Jordana Torrico Ferreira e Profa. Dra. Angélica Souza Mata, pela orientação à pesquisa. Ao Prof. Dr. Rodrigo Santos Bufalo, coordenador do mestrado, pelo apoio e disponibilidade para esclarecer todas as dúvidas.

À minha esposa, fiel companheira, amiga e amada Roberta, pela compreensão, paciência e apoio nos momentos mais difíceis.

Aos meus amados pais, José Roberto (*in memoriam*) e Nilcéia pelo amor e dedicação com que me educaram, não medindo esforços para fazer tudo o que estava ao seu alcance para me instruir com dignidade. Ao meu irmão Rivanildo, que sempre me apoiou, motivou e incentivou. Aos meus familiares, pelos conselhos e incentivo.

Às minhas filhas Amanda e Sara, razão do meu viver, que me proporcionaram o privilégio de ser pai e me incentivaram na volta aos estudos após tanto tempo.

À minha netinha Coraline, minha alegria e refrigério.

Ao meu amigo Vinícius Leitão pelo apoio e parceria durante o tempo de graduação e de mestrado, obrigado por sempre estar disposto a me ajudar! Vivemos um tempo maravilhoso de muito trabalho, estudos, aprendizagem, conselhos e zoeira. Amizades especiais como a sua são difíceis de encontrar.

Aos demais professores, tanto da graduação quanto do mestrado, por todos os conselhos, pela ajuda e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado. À todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho. Por último, agradeço à Universidade Federal de Lavras pelo fornecimento da excelente estrutura física e pessoal.

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

MUITO OBRIGADO!

'...e nele subsistem todas as coisas' - Colossenses 1¹⁷

RESUMO

O magnetismo é um dos campos de pesquisa mais importantes na Física Estatística e Física da Matéria Condensada, o qual atrai a atenção de diversos físicos teóricos e experimentais. Com o propósito de compreender as origens microscópicas das propriedades magnéticas, descobrir novos fenômenos e novos materiais para o desenvolvimento de uma vasta diversidade de aplicações tecnológicas, esse trabalho apresenta um estudo de sistemas de spins de baixa dimensionalidade (modelos que descrevem com precisão uma classe de materiais magnéticos) para investigar as propriedades termodinâmicas e magnéticas de uma estrutura triangular composta por spin-1/2 Heisenberg que aborda características da molécula magnética $\text{Cu}_3(\text{OH})$. A investigação ocorreu através da diagonalização exata e análise do espectro de energia e dos diagramas de fase do estado fundamental. Posteriormente, determinamos a função de partição do modelo e, através dela, definimos as propriedades termodinâmicas e magnéticas do sistema, entre as quais magnetização, suscetibilidade, entropia, calor específico e efeito magnetocalórico. O modelo apresenta fase ferromagnética e ferrimagnética, além de apresentar degenerescência para alguns conjuntos de parâmetros, devido essa degenerescência o modelo apresenta entropia residual. O sistema possui magnetização diferente de zero em $T = 0$ e dois platôs de magnetização devido à configuração dos spins. Encontramos picos duplos na curva do calor específico indicando a competição entre os níveis de energia. Identificamos a presença de curvas isentrópicas em campo nulo e na região próxima do campo crítico, onde ocorre a transição de fases.

Palavras-chave: Modelos de Spin. Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas. Efeito Magnetocalórico.

ABSTRACT

Magnetism is one of the most important research fields in Statistical Physics and Condensed Matter Physics, which attracts the attention of many theoretical and experimental physicists. In order to understand the microscopic origins of magnetic properties, discover new phenomena and new materials for the development of a wide variety of technological applications, this work presents a study of low-dimensional spin systems (models that accurately describe a class of magnetic materials) to investigate the thermodynamic and magnetic properties of a triangular structure composed of spin-1/2 Heisenberg that addresses characteristics of the magnetic molecule $\text{Cu}_3(\text{OH})$. The investigation took place through exact diagonalization and analysis of the energy spectrum and ground state phase diagrams. Subsequently, we determine the model's partition function and, through it, define the thermodynamic and magnetic properties of the system, including magnetization, susceptibility, entropy, specific heat and magnetocaloric effect. The model presents ferromagnetic and ferrimagnetic phases, in addition to presenting degeneracy for some sets of parameters, due to this degeneracy the model presents residual entropy. The system has non-zero magnetization at $T = 0$ and two magnetization plateaus due to the configuration of the spins. We found double peaks in the specific heat curve indicating competition between energy levels. We identified the presence of isentropic curves in the null field and in the region close to the critical field, where the phase transition occurs.

Keywords: Spin Models. Magnetic and Thermodynamic Properties. Magnetocaloric Effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Campo magnético produzido por um anel de corrente	16
Figura 2.2 – Representação esquemática do experimento de Stern-Gerlach	18
Figura 2.3 – Foto onde aparece a prata depositada na placa de vidro	18
Figura 2.4 – Configuração de um material diamagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).	21
Figura 2.5 – Configuração de um material paramagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).	22
Figura 2.6 – Configuração de um material ferromagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).	23
Figura 2.7 – Configuração de um material antiferromagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).	24
Figura 2.8 – Configuração de um material ferrimagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).	24
Figura 2.9 – Processo adiabático e isotérmico do Efeito Magnetocalórico	26
Figura 3.1 – Modelo linear de spin Heisenberg acoplados pela interação de troca J de primeiros vizinhos com N sítios.	34
Figura 3.2 – Frustração geométrica de três spins do tipo Ising dispostos em uma rede triangular.	35
Figura 3.3 – Pirocloro de $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com sub-redes interpenetrantes A (Ho) e B (Ti). . .	36
Figura 4.1 – Ilustração esquemática de uma molécula triangular $\text{Cu}_3(\text{OH})$, onde os íons de Cu^{2+} podem ser descritos por um arranjo triangular de spin-1/2 Heisenberg, tendo J_1, J_2 e J_3 como constantes de acoplamento entre os spins. . .	38
Figura 4.2 – Diagrama de fases (J_3) em função do campo (H) com (a) $J_1 = J_2 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1$	43
Figura 4.3 – Energia em função do campo (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$. Em (b) temos $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	44
Figura 4.4 – Magnetização (M) total do sistema em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	46

Figura 4.5 – Magnetização (M) total do sistema em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	47
Figura 4.6 – Suscetibilidade magnética (χ) vezes a temperatura (T) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	48
Figura 4.7 – Entropia (S) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	49
Figura 4.8 – Entropia (S) em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	50
Figura 4.9 – Density plot da entropia (S) em função do campo magnético (H) e da temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	51
Figura 4.10 – Calor Específico (C) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos (H) magnéticos com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	53
Figura 4.11 – Mudança da entropia ($-\Delta S$) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	54
Figura 4.12 – Mudança da entropia ($-\Delta S$) em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	55
Figura 4.13 – Density plot da mudança da entropia ($-\Delta S$) em função do campo magnético (H) e da temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	MAGNETISMO	12
2.1	História do Magnetismo	12
2.2	Magnetismo Atômico	14
2.3	Propriedades Magnéticas dos Materiais	20
2.4	Efeito Magnetocalórico	24
3	MODELOS DE SPIN EM BAIXA DIMENSIONALIDADE	30
3.1	Modelo de Ising	30
3.2	Modelo de Heisenberg	33
3.3	Frustração Geométrica em Moléculas Magnéticas	35
4	MOLÉCULA MAGNÉTICA $\text{Cu}_3(\text{OH})$	37
4.1	Modelo e Hamiltoniano	38
4.2	Diagramas de Fase e Espectro de Energia	41
4.3	Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas	45
4.4	Efeito Magnetocalórico (EMC)	53
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
	REFERÊNCIAS	59
A	APÊNDICE A - Cálculo da suscetibilidade vezes a temperatura ($\chi.T$) para baixas temperaturas	63

1 INTRODUÇÃO

O magnetismo vem possibilitando diversos avanços científicos e movimentando um mercado que, atualmente, gera bilhões de dólares. Inúmeras são as aplicações e benefícios proporcionados à humanidade por essa área, como a fabricação de motores e geradores elétricos, gravação magnéticas para armazenamento de dados, radares, acessórios utilizados em computadores, rádios, televisores e celulares, micro-ondas, diversos equipamentos para a medicina, entre outras.

Com o intuito de entender os fenômenos relacionados ao magnetismo, desde a sua descoberta, vários cientistas renomados como Coulomb, Orsted, Ampère, Faraday, Maxwell e outros se debruçaram em estudos ao longo dos séculos.

O estudo se intensificou com o avanço da teoria quântica e o desbravamento do mundo subatômico. O progresso no conhecimento da estrutura atômica proporcionou compreender que a movimentação do elétron é encarregada pelo magnetismo nos átomos e moléculas. Este fato, indica que toda substância, independente do estado que esteja (sólido, líquido ou gasoso), possui característica magnética (FERREIRA, 2020), ou seja, se pudéssemos examinar um pedaço de material magnético em escala atômica, encontraríamos correntes elétricas minúsculas, pois todos os fenômenos magnéticos são devidos a cargas elétricas em movimento (GRIFFITHS, 2005).

O foco do nosso trabalho são os modelos em baixa dimensionalidade. Esses modelos possuem uma vasta aplicação no tratamento estatístico, visto que suas propriedades podem ser modificadas de acordo com os outros elementos da vizinhança e também com o ambiente que está presente. No caso dos spins, o ambiente interfere com a temperatura e campo magnético externo (COSTA, 2006). Os modelos de Ising e de Heisenberg são modelos em baixa dimensionalidade que descrevem com boa precisão uma classe de materiais magnéticos. No modelo de Ising, os spins estão localizados em uma cadeia linear, os seus sítios são equidistantes e interagem somente com seus vizinhos mais próximos de forma que a energia potencial é máxima quando os dipolos interagentes apontam em sentidos opostos e mínima quando os dipolos interagentes apontam na mesma direção (PEREIRA, 2008). No modelo de Heisenberg, ao invés de lidar com momentos magnéticos, Heisenberg utilizou operadores de spin, considerando o princípio da Exclusão de Pauli e a superposição das funções de onda (BARBOZA, 2017) passando a analisar o caráter quântico dos momentos magnéticos.

Além destes modelos de spins apresentarem propriedades magnéticas e termodinâmicas interessantes e não usuais, alguns materiais apresentam também o Efeito Magnetocalórico (EMC) (TISHIN; SPICHKIN, 2003). O EMC é a capacidade de um material magnético absorver ou liberar calor quando submetido à variação de um campo magnético ou variação adiabática de temperatura. Esse efeito tem sido amplamente estudado para o aprimoramento da refrigeração magnética, princípio empregado na construção de refrigeradores magnéticos que dispensam o uso de gases poluentes e são mais eficientes que os refrigeradores convencionais. O EMC se baseia em dois processos: um isotérmico, onde se aumenta o campo magnético causando um ordenamento dos spins e provocando uma diminuição da entropia e o outro adiabático, diminuindo o campo magnético causando um aumento da entropia, e conseqüentemente uma diminuição da temperatura (BARBOZA, 2017; PEREIRA, 2008).

De acordo com esse contexto, este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos um referencial teórico que conta brevemente fatos importantes da história do magnetismo e, em seguida, descreve as propriedades magnéticas dos materiais e o efeito magnetocalórico. No capítulo 3, apresentamos os modelos de spin em baixa dimensionalidade de Ising, de Heisenberg e ainda uma resumida discussão sobre frustração geométrica em moléculas magnéticas. O capítulo 4, apresenta o modelo de estudo investigado através da diagonalização exata, a análise do espectro de energia e os diagramas de fase do estado fundamental e também as propriedades magnéticas e termodinâmicas do sistema tais como, a magnetização, susceptibilidade, entropia, calor específico e o efeito magnetocalórico. E por fim, faremos nossas considerações finais e perspectivas futuras no capítulo 5.

2 MAGNETISMO

2.1 História do Magnetismo

Antes de apresentar as principais contribuições dos cientistas para o magnetismo, gostaria de fazer um breve comentário a respeito da história das ciências, que julgo pertinente para esse caso.

As teorias ou descobertas científicas não caíram prontas e acabadas, muitas vezes as ideias que aceitamos hoje foram sendo aperfeiçoadas gradativamente e, antigamente pensava-se diferente sobre determinado fato ou não haviam tecnologias adequadas para a tomada de conclusões mais precisas. Percebe-se também que as relações sociais e culturais geram uma interferência na construção do conhecimento científico, que toda construção histórica é bagunçada e demorada.

Gostaria de enfatizar que a ciência não é somente escrita por gênios que tiveram um *insight* e tudo caiu pronto em suas mãos, mas foi construída por homens comuns que gastaram seus tempos pensando, acertando, errando, tentando novamente e, principalmente, não desistindo, tendo como fator motivador a curiosidade e a vontade de entender como o mundo a sua volta funcionava. Assim, o conhecimento vai sendo formado lentamente, tendo contribuição de pessoas que possivelmente nunca ouvimos falar, mas tiveram um papel importante na construção das ideias e teorias científicas.

Cabe dizer que cientistas também podem cometer erros, sofrer influências sociais, políticas, etc. Infelizmente, a falta de material didático adequado e de qualidade, fruto de um bom trabalho de pesquisa e os equívocos a respeito da própria natureza da ciência são importantes obstáculos na construção histórica.

Dito isso, podemos destacar que desde a antiguidade o fenômeno do magnetismo fascina o homem. Provavelmente, as primeiras observações sobre este fenômeno são de 800 a.C. em uma região asiática que então pertencia à Grécia. Essa região ficou conhecida como Magnésia, por ser rica em óxido de ferro (Fe_3O_4), rochas que foram magnetizadas por enormes correntes elétricas provenientes de relâmpagos. Essas rochas chamadas de magnetitas, tinham a propriedade de repelir ou atrair pedaços de ferro (COEY, 2010).

Apesar dos chineses encontrarem aplicação da magnetita na construção de bússolas, as propriedades “mágicas” dessa rocha permaneceram por muito tempo sem explicação. Somente

por volta do século XIII, Pierre Pélerin de Maricourt (1220-1270), publicou um livro em latim, no ano de 1269, no qual discutia algumas propriedades magnéticas. Ele observou a existência de dois polos magnéticos num ímã e que eles não podiam ser isolados (RIBEIRO, 2000; COEY, 2010; CARVALHO, 2016).

William Gilbert de Colchesster (1544-1603), físico real da rainha Elizabeth I, contribuiu de forma significativa para o magnetismo, publicando, em 1600, um tratado sobre eletricidade e magnetismo, intitulado: “*De Magnete*”. Nessa obra, em um de seus experimentos, ele colocou pedaços de ímã sobre uma esfera imantada e o resultado foi a formação de linhas de campo magnético interceptando-se em dois pontos que foram chamados de polos. Propôs a ideia de que o nosso planeta possui um campo magnético e explicou como uma agulha magnética se orientava na Terra (GILBERT, 1958; COEY, 2010).

A teoria da eletricidade foi formulada por Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), em 1785, na qual com sua engenhosidade e habilidade matemática produziu seu trabalho mais notório: a *Lei de Coulomb*. Contribuindo imensamente com os avanços da teoria eletromagnética (BASSALO, 1994; HEWITT, 2000).

A invenção da pilha e das baterias, no início do século XIX, tornou possível obter correntes elétricas duradouras, ou seja, um movimento contínuo de cargas elétricas. Em 1820, o professor dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851) observou que a passagem de corrente por um fio condutor era capaz de desviar a agulha de uma bússola, concluindo que a corrente elétrica podia gerar campo magnético (DIBNER, 1963; HEWITT, 2000).

Simultaneamente, Baptiste Biot (1774-1862) e Félix Sarvart (1791-1841) estudaram matematicamente esse efeito. André-Marie Ampère (1775-1836), cientista e matemático francês, no ano de 1822, defendeu que o magnetismo se devia a correntes microscópicas (BARBOZA, 2017).

Em 1831, Michael Faraday (1791-1867) na Inglaterra e Joseph Henry (1797-1878) nos Estados Unidos, observaram outro fenômeno de destaque: a *indução magnética*, abrindo caminho para a criação de motores e geradores elétricos. Em 1873, James Clerk Maxwell (1831-1879), publicou uma obra intitulada “*Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo*” que continha todas as suas ideias sobre este tema e que condensava todo o trabalho que foi edificando ao longo dos anos buscando formular matematicamente a eletrodinâmica e unificar o eletromagnetismo. Os trabalhos de Pierre Curie (1859-1906) foram imprescindíveis para determinar

que a magnetização diminui com a temperatura, ou seja, ele observou que a magnetização dos magnetos depende inversamente da temperatura e percebeu que elevando a temperatura a um determinado valor, batizado de Ponto de Curie (que é sempre constante para um material, mas varia ao mudá-lo), a magnetização desaparece. Em 1895, Pierre Curie conceituou o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo e desenvolveu a Lei de Curie (MAXWELL, 1873; COEY, 2010).

A descoberta do elétron em 1897, impulsionou o estudo do magnetismo a nível microscópico, tendo como um dos precursores Paul Langevin (1872-1946), que estudou o diamagnetismo e o paramagnetismo de alguns materiais, constatando que existia uma momento magnético intrínseco e permanente em átomos e moléculas, seus estudos conseguiram explicar a *Lei de Curie*. Posteriormente, em 1907, Pierre-Ernest Weiss (1865-1940) criou a primeira teoria moderna do magnetismo com o conceito de campo molecular para explicar o ferromagnetismo, tinha-se então, informações sobre materiais magnéticos. Entretanto, a natureza dos momentos magnéticos e como eles interagiam ainda era desconhecida. Com o surgimento e avanço da teoria quântica e o desbravamento do mundo subatômico, o tema foi estudado incansavelmente por diversos cientistas. Tornou-se possível levar em conta a natureza ondulatória dos elétrons e o princípio de exclusão, com isso vários fenômenos não explicados até então, puderam ser esclarecidos (BASSALO, 1994).

2.2 Magnetismo Atômico

A primeira metade do século XX se destacou pelo progresso no conhecimento da estrutura atômica. Ao visualizar um ímã permanente, percebe-se a existência de dois polos magnéticos. Esses polos são inseparáveis, ou seja, quando um ímã é dividido em vários pedaços, cada pedaço passa a se comportar como um novo ímã. Ao repetir esse processo de divisão inúmeras vezes, chegando ao nível molecular, as menores moléculas de um ímã sempre serão compostas de dois polos bem definidos chamados dipolos magnéticos que são a unidade fundamental do magnetismo (DORIA, 2011).

A origem desses dipolos magnéticos está relacionada com a movimentação dos elétrons. Se pudéssemos examinar um pedaço de material magnético em escala atômica, encontraríamos correntes elétricas minúsculas, pois todos os fenômenos magnéticos são devidos a cargas elétri-

cas em movimento. No átomo, os elétrons têm um momento angular orbital (momento angular \vec{L}) que dá origem a uma grandeza denominada *Momento Magnético Orbital* e um momento angular intrínseco (momento angular de spin \vec{S}) que dá origem ao *Momento Magnético de Spin*. Dependendo do tipo do material, esses pequenos magnetos (momentos magnéticos) podem estar alinhados ou desalinhados. Normalmente, estão desalinhados, devido à orientação aleatória dos átomos, mas dependendo do material, ao se aplicar um campo magnético esses dipolos magnéticos se alinham tornando-se magneticamente polarizados ou magnetizados (GRIFFITHS, 2005).

• Momento Magnético Orbital

O *momento angular* de uma partícula, em relação à origem de um dado sistema de coordenadas, é a grandeza vetorial \vec{L} definida pela equação

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}, \quad (2.1)$$

onde \vec{r} é o vetor posição da partícula em relação a origem e \vec{p} é o vetor momento linear da partícula.

Considerando um elétron de massa m_e e carga $-e$, movendo-se com velocidade de módulo v numa órbita circular de Bohr de raio r , como mostra a figura (2.1). A carga que circula numa órbita apresenta uma corrente de intensidade

$$i = -\frac{e}{T} = -\frac{ev}{2\pi r}, \quad (2.2)$$

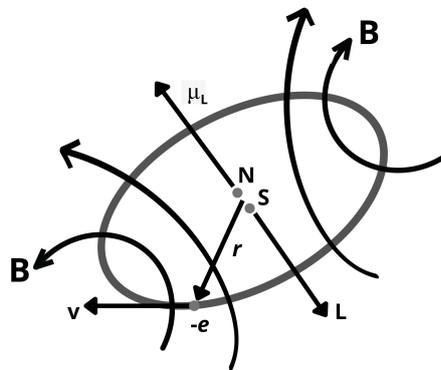
onde T é o período orbital do elétron (EISBERG; RESNICK, 1979).

A teoria eletromagnética ressalta que uma corrente produz um campo magnético equivalente, a grandes distâncias da órbita, há um campo produzido por um dipolo magnético localizado em seu centro e orientado perpendicularmente a seu plano (EISBERG; RESNICK, 1979). Para uma corrente i numa órbita de área A , o módulo do *momento de dipolo magnético orbital* $\vec{\mu}_L$ é dado por

$$\vec{\mu}_L = i\vec{A}. \quad (2.3)$$

Na figura (2.1), vemos o momento angular orbital \vec{L} e o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_L$ de um elétron $-e$ que se move numa órbita de Bohr. O campo magnético \vec{B} produzido pela carga que circula aparece indicado pelas linhas curvas. O dipolo magnético fictício que produziria um campo idêntico, longe da órbita, aparece indicado por seus polos N e S ((EISBERG; RESNICK, 1979).

Figura 2.1 – Campo magnético produzido por um anel de corrente



Fonte: Adaptado de Eisberg e Resnick (1979, p. 346)

Note que, como o elétron tem uma carga negativa, o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_L$ é antiparalelo ao seu momento angular orbital \vec{L} , que tem como módulo

$$L = m_e vr. \quad (2.4)$$

A grandeza μ_L especifica a intensidade do dipolo magnético e é igual ao produto da intensidade dos polos pela distância que os separa.

Fazendo as substituições, considerando a órbita circular de Bohr

$$\mu_L = iA = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{evr}{2}. \quad (2.5)$$

Dividindo a equação (2.5) por L

$$\frac{\mu_L}{L} = -\frac{evr}{2m_e vr} = -\frac{e}{2m_e}. \quad (2.6)$$

Podemos observar que a razão entre o módulo do momento de dipolo magnético orbital μ_L e o módulo do momento angular orbital L do elétron é uma combinação de constantes universais. Assim, é comum escrever essa razão como

$$\frac{\mu_L}{L} = -\frac{g_L \mu_B}{\hbar}, \quad (2.7)$$

onde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0,927 \times 10^{-23} \text{A.m}^2. \quad (2.8)$$

A grandeza μ_B é conhecida como magnéton de Bohr. A grandeza g_L é uma quantidade adimensional ligada ao momento magnético e momento angular de uma partícula. A grandeza \hbar é a constante de Plank h dividida por 2π (EISBERG; RESNICK, 1979).

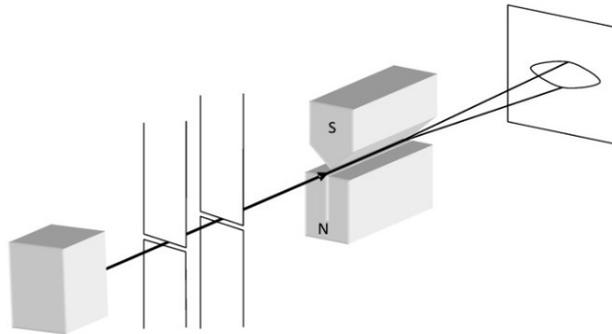
Dadas essas definições, podemos compreender que um elétron $-e$ de momento angular orbital \vec{L} tem um momento de dipolo magnético associado $\vec{\mu}_L$

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}. \quad (2.9)$$

• Momento Magnético de Spin

Em 1922, Otto Stern (1888-1969) e Walther Gerlach (1889-1979), da Universidade de Hamburgo na Alemanha, mostraram experimentalmente a quantização do momento magnético dos átomos de prata. Nesse famoso experimento, que ficou conhecido como “*experimento de Stern-Gerlach*” (fig. 2.2), eles observaram que os átomos de prata formaram duas manchas na placa de vidro, ou seja, “o feixe de prata era separado em duas componentes discretas devidas à quantização espacial” (EISBERG; RESNICK, 1979).

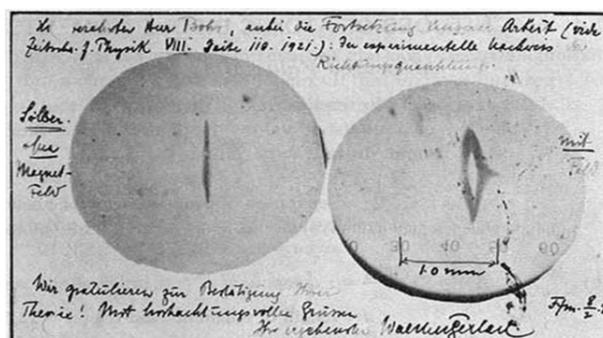
Figura 2.2 – Representação esquemática do experimento de Stern-Gerlach



Fonte: Gomes e Pietrocola (2011).

A princípio, essas manchas eram fracas demais para serem observadas, porém, ficaram visíveis quando Stern aleatoriamente soprou a fumaça do seu barato charuto na placa de vidro e os átomos de enxofre oriundos da fumaça do charuto reagiram com os átomos de prata formando um composto preto (sulfeto de enxofre) tornando as manchas visíveis (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009). Posteriormente, Gerlach enviou a Niels Bohr, em 8 de fevereiro de 1922, uma foto onde aparece a prata depositada na placa de vidro, após uma revelação (fig. 2.3). Gerlach escreve os seguintes dizeres: “Anexo [está] a prova experimental da quantização direcional. Nós felicitamos [você] pela confirmação de sua teoria”(GOMES; PIETROCOLA, 2011).

Figura 2.3 – Foto onde aparece a prata depositada na placa de vidro



Sem campo (esquerda) e com campo magnético (direita)

Fonte: Gomes e Pietrocola (2011).

Em 1927, Phipps e Taylor repetiram o experimento com um feixe de átomos de hidrogênio e observaram o mesmo resultado, ou seja, a separação do feixe em duas componentes defletidas simetricamente em relação à direção inicial do feixe. Constatando que deveria haver

algum momento de dipolo magnético que não foi levado em conta. Constataram posteriormente que sua origem estava ligada ao elétron.

Esse momento de dipolo magnético μ_s intrínseco ao elétron está associado a um momento angular inerente ao elétron (momento de *spin* \vec{S}), sendo uma propriedade exclusivamente quântica. Fazendo uma analogia com o *momento de dipolo magnético orbital*, temos

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_b}{\hbar} \vec{S}. \quad (2.10)$$

A grandeza g_s é denominada fator giromagnético para o elétron livre.

Os vetores $\vec{\mu}_s$ e \vec{S} não podem ser medidos diretamente, contudo, as componentes desses vetores podem ser medidas em relação a um eixo qualquer, costumeiramente usa-se o eixo z . As componentes S_z do momento angular de spin são quantizadas e os valores permitidos são

$$S_z = m_s \hbar, \quad (2.11)$$

Onde m_s é o número quântico magnético de spin podendo ter apenas dois valores: $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$.

A componente $\mu_{s,z}$ do momento magnético de spin é quantizada também, e os valores permitidos são

$$\mu_{s,z} = -g_s m_s \mu_B, \quad (2.12)$$

com $g_s = 2,002290716$.

• Momento Magnético Atômico

O *momento magnético atômico ou momento de dipolo magnético total* é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos, e pode ser escrito da seguinte forma

$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (2.13)$$

Quando um átomo não apresenta nenhum momento magnético, significa que os momentos magnéticos de todos os elétrons estavam orientados de tal maneira que se cancelaram, fato que pode ser observado em materiais diamagnéticos. Já em materiais paramagnéticos, ferro-

magnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos ocorre um cancelamento parcial e o átomo ainda permanece com um certo momento magnético (FARIA; LIMA, 2005).

2.3 Propriedades Magnéticas dos Materiais

Os materiais podem ter momentos de dipolo magnéticos intrínsecos ou esses momentos poder ser induzidos pela aplicação de um campo magnético externo. Os dipolos magnéticos elementares, sejam os permanentes ou os induzidos, quando são expostos a um campo de indução magnética, responderão de maneira a gerar um campo de indução próprio que modificará o campo original.

A representação macroscópica do estado magnético de um material, é determinado pela grandeza magnetização \vec{M} , definida como momento magnético por unidade de volume

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (2.14)$$

onde o somatório é feito em todos os pontos i nos quais há dipolos de momentos $\vec{\mu}_i$ no interior de um volume V . A escolha de V tem que ser suficientemente grande para que se consiga uma boa média macroscópica. Por outro lado, em relação ao tamanho da amostra, deve ser pequeno o suficiente para representar uma propriedade magnética local (RODRIGUEZ, 1998).

Os momentos de dipolos magnéticos são fontes de indução magnética assim como vemos macroscopicamente em eletroímãs, por exemplo. Dessa forma, podemos representar como

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M}, \quad (2.15)$$

onde \vec{B} é o vetor indução magnética, \vec{H} é a intensidade do campo magnético e μ_0 a constante de permeabilidade magnética do vácuo ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$). Enquanto \vec{H} é associado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio (GRIFFITHS, 2005).

Para a maiorias das substâncias, a magnetização \vec{M} é proporcional ao campo desde que esse campo não seja forte demais. Assim podemos escrever

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2.16)$$

onde a constante de proporcionalidade χ é chamada *suscetibilidade magnética* e é uma grandeza que varia de uma substância para outra. χ é utilizada para calcular a capacidade que um determinado material tem em magnetizar-se quando é colocado sob a ação de um campo magnético externo e conseqüentemente caracterizar classes de magnetismo.

Os principais comportamentos magnéticos são:

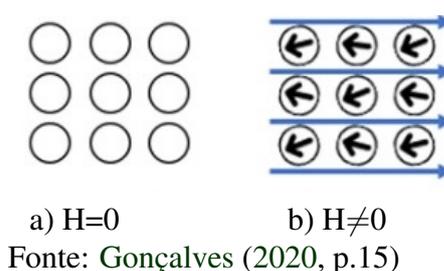
• Diamagnetismo

Todas as substâncias tem um grau de diamagnetismo, entretanto, a existência de um momento magnético permanente mascara esse diamagnetismo provocado pelos momentos de dipolo induzidos (EISBERG; RESNICK, 1979).

Em uma substância diamagnética, quando um campo magnético é aplicado, o momento magnético tende à se opor ao campo magnético que o causou (BLUNDELL, 2001).

Os materiais diamagnéticos possuem magnetização nula na ausência de um campo magnético em temperatura finita e são repelidos na presença de campo magnético e sua suscetibilidade é negativa. Aqueles que não são supercondutores apresentam um valor de suscetibilidade magnética (χ), em módulo, geralmente inferior a 10^{-5} , já um supercondutor, ou seja, um diamagnetismo perfeito, possuem $\vec{B} = 0$ e $\chi = -1$, pois excluem todo o fluxo do seu interior.

Figura 2.4 – Configuração de um material diamagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).



• Paramagnetismo

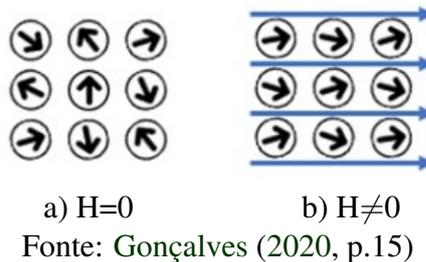
Nos materiais paramagnéticos os momentos de dipolo magnético tendem a se orientar na mesma direção do campo aplicado, entretanto, a agitação térmica produz colisões entre os átomos que perturbam esse alinhamento e reduzem o momento magnético total. A suscetibilidade é positiva e poderá depender da temperatura, seu valor será dado pela relação de intensidades entre a energia térmica kT e a energia de interação magnética $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Sendo assim,

a suscetibilidade é inversamente proporcional à temperatura, fato que Pierre Curie constatou experimentalmente, ou seja, para campos fracos e temperaturas não muito baixas

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.17)$$

onde C é chamada constante de Curie e a equação 2.17, a *Lei de Curie*.

Figura 2.5 – Configuração de um material paramagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).



Há casos em que o paramagnetismo é independente da temperatura, como exemplo podemos citar o Paramagnetismo de Van Vleck e o Paramagnetismo de Pauli (BLUNDELL, 2001; PEREIRA, 2008).

No Paramagnetismo de Van Vleck os estados excitados que estão próximos do estado fundamental se misturam. Esse comportamento ocorre em isolantes e normalmente possui uma susceptibilidade baixa.

No Paramagnetismo de Pauli, quando um campo magnético é aplicado, os elétrons passam a ter movimentos quantizados. Isso quer dizer, que os elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Eles se encontram na banda de condução e possuem momentos magnéticos permanentes de $1\mu_B$. Portanto, devem preencher a banda de condução na representação $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, um spin *up* e outro *down*, com o momento magnético resultante das bandas na direção do campo. Esse comportamento ocorre em metais (resposta magnética do gás de elétrons) e também tem uma susceptibilidade baixa.

• Ferromagnetismo

Ferromagnetismo se caracteriza pela presença de magnetização espontânea nos materiais mesmo na ausência de um campo de indução externo aplicado. Os únicos elementos ferromagnéticos são o ferro, cobalto, níquel, gadolínio e disprósio (EISBERG; RESNICK,

1979). A magnetização espontânea atinge um máximo à $T = 0K$, cai a zero a uma temperatura crítica T_c , chamada de *temperatura de Curie* e some para valores maiores do que T_c . Nesse ponto, o alinhamento dos spins é alterado pela agitação térmica e os materiais passam a se comportar como paramagnéticos e possuem suscetibilidade dada aproximadamente pela Lei de Curie-Weiss (CARVALHO, 2016). O volume magnetizado em um material ferromagnético não é integralmente na mesma direção, mas ocorre em domínios, ou seja, pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, que podem estar eventualmente orientados um em relação aos outros.

Figura 2.6 – Configuração de um material ferromagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).



a) $H=0$

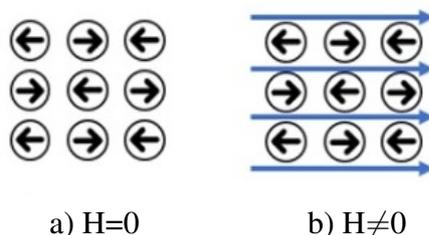
b) $H \neq 0$

Fonte: Gonçalves (2020, p.15)

• Antiferromagnetismo

Um material antiferromagnético é definido como um par de sub-redes magnéticas (A e B), no qual o estado magneticamente ordenado consiste em momentos magnéticos paralelos ou ferromagneticamente acoplados dentro de cada sub rede e orientação antiparalela de uma sub rede em relação à sub rede vizinha (NÉEL, 1936). Cada sub-rede possui momentos magnéticos de mesma magnitude, orientados antiparalelamente, levando o material a ter uma magnetização essencialmente nula. Analogamente como ocorre no ferromagnetismo, temos a *Temperatura de Néel* T_N , que é a temperatura acima da qual some o efeito antiferromagnético dos materiais, estes passam a se comportar como materiais paramagnéticos.

Figura 2.7 – Configuração de um material antiferromagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).



a) $H=0$

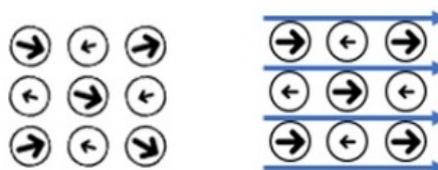
b) $H \neq 0$

Fonte: Gonçalves (2020, p.15)

• Ferrimagnetismo

Nos materiais ferrimagnéticos considera-se que a ação da interação de troca leva os momentos de dipolos magnéticos a se alinharem em configurações antiparalelas, assim como observado em materiais antiferromagnéticos. Entretanto, ao contrário desses últimos, nas substâncias ferrimagnéticas estão presentes dois ou mais tipos diferentes de íons, esses com momentos magnéticos de magnitudes diferentes, causando uma magnetização resultante não nula. Com isso ocorre a formação de domínios similares aos observados no ferromagnetismo. Assim como acontece no ferromagnetismo a magnetização desaparece se o material for aquecido acima de uma certa temperatura crítica.

Figura 2.8 – Configuração de um material ferrimagnético: a) na ausência de campo externo (H); b) na presença de campo externo (H).



a) $H=0$

b) $H \neq 0$

Fonte: Gonçalves (2020, p.15)

2.4 Efeito Magnetocalórico

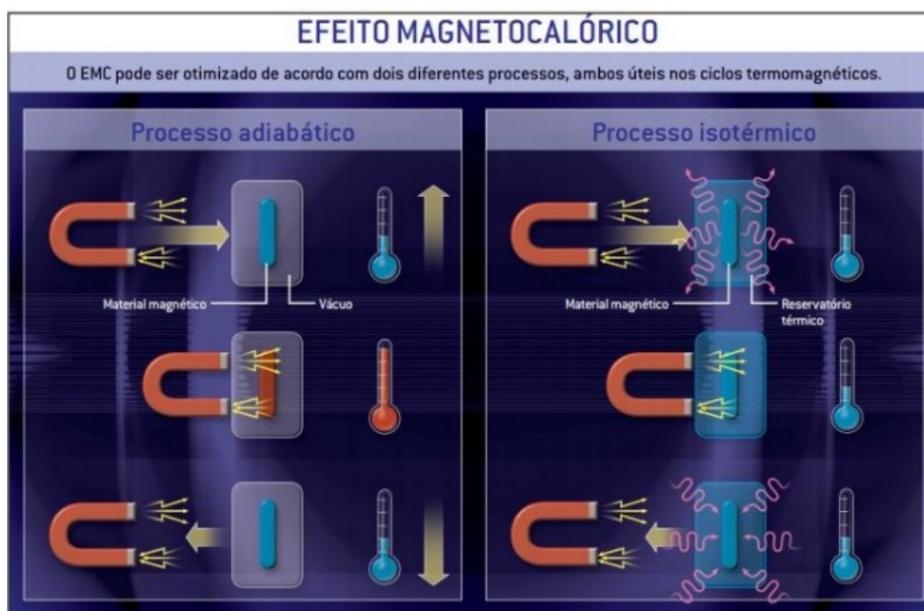
O efeito magnetocalórico (EMC) é definido como “a capacidade de um material magnético absorver ou liberar calor quando submetido à variação de um campo magnético e retornar à temperatura inicial quando esse campo é retirado” (PEREIRA, 2008). O EMC tem sido amplamente estudado para o aprimoramento do resfriamento magnético, princípio empregado na

construção de refrigeradores magnéticos, que dispensam o uso de gases poluentes e são mais eficientes que os refrigeradores convencionais.

Em 1881, o físico alemão, Emil Warburg (1846-1931), observou que ao aproximar um forte ímã a um pedaço de metal este se aquecia. Esse efeito ficou conhecido como efeito magnetocalórico (EMC). Em 1918, Pierre-Ernest Weiss (1865-1940) e Auguste Piccard (1884-1962) explicaram fisicamente o efeito. O físico holandês Peter Debye (1884-1966) e o químico canadense-estadunidense William Francis Giauque (1895-1982) propuseram, no ano de 1927, um processo chamado de *desmagnetização adiabática* que permitiria a obtenção de temperaturas absolutas abaixo de 1K por meio do efeito magnetocalórico. Em 1933, Giauque e seu colega DP MacDougall conseguiram de forma experimental, por meio de um processo de magnetização e desmagnetização, conduzir materiais à temperaturas extremamente baixas (cerca de 0,25K, utilizando um campo de aproximadamente 7 T (7 Tesla) e um material à base de gadolínio (Gd). O primeiro protótipo de refrigerador magnético o qual funcionava à temperatura ambiente com uma grande vantagem ecológica, sem usar CFCs ou HCFCs, foi desenvolvido por Gerald Brown (1926), ele utilizou 160 g de Gd imersos em uma coluna contendo 400 ml de fluido (80% água e 20% álcool) e aplicou um campo magnético de 7 Tesla, sendo capaz de reduzir a temperatura de 319K (46°C) no topo da coluna para 272K (-1°C) na base da coluna após 50 ciclos (BROWN, 1976; ALHO, 2011; SOUSA, 2010; REIS, 2005), porém o eletroímã caro e pesado tornou impossível a continuidade do projeto com gadolínio para uso doméstico (SILVA, 2013).

Esse efeito que gera a refrigeração magnética se baseia em dois processos: um isotérmico e outro adiabático (veja fig. 2.9).

Figura 2.9 – Processo adiabático e isotérmico do Efeito Magnetocalórico



Fonte: Reis (2005, p.47)

Na *variação adiabática da temperatura*, ocorre um isolamento do material magnético (o bastão no centro do retângulo na fig. 2.9) com o uso de uma câmara de vácuo (o retângulo), impedindo-o de trocar calor com o ambiente. Com a aplicação de um campo magnético externo, a temperatura aumenta (REIS, 2005), ao diminuir o campo magnético, deveria haver um aumento da entropia, mas como o campo é diminuído de maneira lenta e controlada (processo adiabático) a entropia permanece constante e conseqüentemente ocorre uma diminuição da temperatura (TISHIN; SPICHKIN, 2003; PEREIRA, 2008; BLUNDELL, 2001).

Na *variação isotérmica da entropia*, o material magnético está em contato com um reservatório térmico. Ao aumentar o campo magnético, esse causará um ordenamento dos spins e provocará uma diminuição da entropia, entretanto a temperatura se mantém constante devido ao reservatório (XAVIER, 2018).

• Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

Conforme ilustrado na figura acima, o aumento da intensidade do campo magnético num processo adiabático, faz a temperatura do material aumentar, já no processo isotérmico, quando o campo aumenta existe uma transferência de calor para o ambiente com a redução da entropia do material, ou seja, podemos apontar que o Efeito Magnetocalórico se dá pela transformação da energia magnética em energia térmica (SILVA, 2013).

A variação isotérmica da entropia

A expressão matemática da **primeira lei da termodinâmica** quando o sistema sofre apenas uma variação infinitesimal pode ser escrita como

$$dU = dQ - dW, \quad (2.18)$$

onde dU é a energia interna do material, que depende apenas do estado do material (temperatura, pressão e volume), dQ é a energia trocada com o ambiente na forma de calor e dW é a energia trocada com o ambiente na forma de trabalho.

Para a **segunda lei da termodinâmica** a expressão é

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (2.19)$$

onde dS é a variação infinitesimal da entropia e T é a temperatura do sistema.

Partindo da primeira e da segunda lei da termodinâmica (OLIVEIRA, 2005) poderemos obter variação isotérmica da entropia substituindo a equação (2.19) em (2.18)

$$dU = TdS - dW, \quad (2.20)$$

Considerando que o volume V e o campo magnético H são as variáveis de estado de um determinado sistema

$$dW = pdV + MdH. \quad (2.21)$$

onde p é a pressão externa e M é a magnetização do sistema.

Substituindo (2.21) na equação (2.20)

$$dU = TdS - pdV - MdH. \quad (2.22)$$

A Energia Livre de Helmholtz é dada por ($F = U - TS$) que na forma diferencial fica

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (2.23)$$

Substituindo (2.22) em (2.23)

$$dF = -SdT - pdV - MdH. \quad (2.24)$$

Para um processo reversível, a Energia Livre de Helmholtz é uma diferencial exata, ou seja, $F = F(T, V, H)$, assim

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V,T} dH. \quad (2.25)$$

Comparando (2.24) e (2.25), chegamos à

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,H}; p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,H}; M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V,T}.$$

Usando o fato de que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial H} \right)_V, \quad (2.26)$$

pode-se definir a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S(T, V, H)}{\partial H} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial M(T, V, H)}{\partial T} \right)_{V,H}. \quad (2.27)$$

A expressão (2.27) pode ser reescrita da seguinte maneira em um processo isotérmico onde $\frac{\partial S}{\partial T} = 0$ à volume constante

$$\frac{dS}{dH} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H. \quad (2.28)$$

Integrando a expressão acima

$$\int_{S_0}^{S_1} dS = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.29)$$

Considerando um processo reversível, chegamos à conhecida relação de Maxwell para a variação isométrica da entropia.

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.30)$$

Pode-se notar que a variação da entropia magnética depende da derivada da magnetização em relação à temperatura à campo constante. Portanto, a variação da entropia pode ser positiva ou negativa dependendo do comportamento do campo com relação à temperatura. Ademais, o valor máximo da variação da entropia ocorrerá quando alcançar a temperatura crítica T_c (SOUSA, 2010; ALHO, 2011).

A variação adiabática da temperatura

A variação da entropia em um processo à volume constante é dado pela diferencial

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.31)$$

Usando a definição da segunda lei da termodinâmica e substituindo na expressão acima, temos

$$dQ(T, H) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.32)$$

Para um processo adiabático onde $dQ = 0$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.33)$$

A capacidade térmica para um parâmetro x constante é dada por $C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$, substituindo na expressão e isolando dT

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.34)$$

Substituindo usando a relação de Maxwell

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.35)$$

Integrando a expressão acima chega-se à equação de Maxwell para a variação adiabática da temperatura

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2.36)$$

Note que a variação adiabática da temperatura é inversamente proporcional à capacidade térmica e diretamente proporcional à derivada da magnetização, mas por conta do sinal negativo antes da integral, vai se comportar de maneira inversa da variação isométrica da entropia. A variação adiabática máxima ocorre próxima à temperatura crítica T_c (SOUSA, 2010).

3 MODELOS DE SPIN EM BAIXA DIMENSIONALIDADE

Neste capítulo apresentaremos os modelos de spin de baixa dimensionalidade, em especial os modelos de Ising e de Heisenberg. Falaremos sobre a técnica da matriz de transferência e discutiremos brevemente a respeito de moléculas magnéticas.

3.1 Modelo de Ising

Esse modelo foi proposto por Wilhelm Lenz (1888- 1957), em 1920, com a intenção de estudar fenômenos magnéticos em materiais (LENZ, 1920). Em 1925, seu orientando Ernest Ising (1900-1998), o resolveu exatamente para uma dimensão, porém demonstrou seu desapontamento quando percebeu que não havia transição de fase e magnetização espontânea para uma dimensão (ISING, 1925). Em uma publicação de 1936, intitulada “*On Ising’s Model of Ferromagnetism*”, R. Peierls batizou o modelo como “Modelo de Ising” (PEIERLS, 1936a) e demonstrou que a magnetização espontânea em baixas temperaturas poderia ocorrer no caso bi e tridimensional (PEREIRA, 2008). Posteriormente foi resolvido para duas dimensões na ausência de um campo magnético e apresentada a transição de fase (ONSAGER, 1944; COSTA, 2006).

O modelo se caracteriza por situar os spins em uma cadeia linear, em N sítios equidistantes que interagem somente com seus vizinhos mais próximos de tal forma que a energia potencial é mínima quando os dipolos apontam no mesmo sentido e máxima quando estão em sentidos opostos (FISHER, 1959; PEREIRA, 2008; VALVERDE; ROJAS; SOUZA, 2008).

Na presença de um campo magnético externo, sua configuração mais simples em uma dimensão e não trivial, onde é considerada uma cadeia de spins cíclica, $\sigma_{i+N} = \sigma_i$, na qual os spins σ podem assumir dois valores: -1 (spin *down*) e +1 (spin *up*) pode ser representado pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (3.1)$$

onde J é a interação de troca entre os spins (constante de Exchange), H é o campo magnético externo que interage com os dipolos magnéticos (efeito Zeeman) e favorece a interação de me-

nor energia ($J > 0$) (BARBOZA, 2017). Para $J > 0$ o sistema se comporta como ferromagnético e para $J < 0$, como antiferromagnético.

A função canônica de partição do modelo Ising unidimensional é dada por

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (3.2)$$

onde, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Observe que foi acrescentado o termo $H\sigma_{i+1}$ e dividido a parte do campo externo na exponencial por 2 com o intuito de garantir que a matriz de transferência que será apresentada a seguir seja adjunta.

Podemos reescrever a função de partição da seguinte forma:

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (3.3)$$

Para resolver esta expressão vamos utilizar o método da matriz de transferência, considerando $K = \beta J$ e $L = \beta H$. Os elementos da matriz são dados por

$$\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp \left[K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{L}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (3.4)$$

Reescrevendo a expressão acima na forma matricial e considerando $e^{K\sigma_i \sigma_{i+1}}$ um elemento de matriz $\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle$ temos:

$$T = \begin{pmatrix} \langle +1 | T | +1 \rangle & \langle +1 | T | -1 \rangle \\ \langle -1 | T | +1 \rangle & \langle -1 | T | -1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+L} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-L} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Que tem como autovalores:

$$\lambda_{1,2} = e^K [\cosh(L) \pm (\sinh^2(L) + e^{-4K})^{1/2}]. \quad (3.6)$$

A função de partição poderá ser escrita como

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle = \sum_{\{\sigma_i\}} \langle \sigma_1 | T | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | T | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | T | \sigma_1 \rangle. \quad (3.7)$$

Considerando a relação de completeza dos operadores de projeção $|\sigma\rangle\langle\sigma|$, ou seja,

$$\sum_{\{\sigma_i\}} |\sigma_i\rangle \langle \sigma_i| = \mathbb{1}, \quad (3.8)$$

sendo $\mathbb{1}$ a matriz unidade, teremos:

$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \langle \sigma_i | T^N | \sigma_i \rangle = \text{Tr} T^N. \quad (3.9)$$

Visto que o traço é invariante sobre mudança de base, podemos escrever a matriz transferência em uma base diagonal e, conseqüentemente, a função de partição pode ser escrita como a soma dos autovalores da matriz T da seguinte maneira:

$$Z = \text{Tr} T^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \quad (3.10)$$

Sendo $\lambda_1 > \lambda_2$, podemos escrever:

$$Z = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]. \quad (3.11)$$

Para o limite termodinâmico em que $N \rightarrow \infty$:

$$Z \cong \lambda_1^N. \quad (3.12)$$

Substituindo o resultado encontrado para λ_1 em (3.6) na equação (3.12) e fazendo as manipulações necessárias, temos a função de partição no limite termodinâmico:

$$Z = \left[e^K \cosh(L) + (e^{2K} \cosh^2(L) - 2 \sinh(2K))^{1/2} \right]^N. \quad (3.13)$$

A função de partição nos permite encontrar as propriedades termodinâmicas partindo das seguintes definições citadas por Salinas (1997):

- **Energia Livre de Helmholtz**

$$f(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Z \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda_1; \quad (3.14)$$

- **Entropia**

$$S = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V; \quad (3.15)$$

- **Calor Específico**

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H ; \quad (3.16)$$

- **Magnetização**

$$M = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T ; \quad (3.17)$$

- **Susceptibilidade Magnética**

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T . \quad (3.18)$$

Utilizando a equação (3.17), pode-se calcular a magnetização para o modelo unidimensional:

$$M = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}]^{\frac{1}{2}}} . \quad (3.19)$$

Note que para o campo nulo ($H = 0$), não ocorre magnetização espontânea, pois a magnetização é nula para todas as temperaturas diferentes de zero.

Ferreira (2014) destaca de maneira bem interessante a relevância deste modelo em uma dimensão:

O modelo de Ising percorreu uma longa história depois de ter sido resolvido exatamente em uma dimensão. As variáveis de spin podem ser interpretadas de inúmeras maneiras: como uma indicação de que o sítio i pode estar ocupado por um átomo do tipo A, ou do tipo B e como que um número de ocupação que assinala a ausência ou presença de uma molécula em uma determinada célula de um gás de rede. Essa multiplicidade de interpretação já indica o caráter universal do modelo, capaz de captar os aspectos essenciais do comportamento crítico. (FERREIRA, 2014, p.32)

Para duas ou mais dimensões, é possível haver uma fase ordenada para ($T \neq 0$) abaixo da temperatura crítica T_c , conforme demonstrado nos trabalhos de Peierls em 1936 (PEIERLS, 1936b; LÍBERO, 2000), apesar de não ter determinado T_c , que só foi determinada em 1941 (KRAMERS; WANNIER, 1941).

3.2 Modelo de Heisenberg

Como foi apresentado anteriormente, a magnetização por spin se anula em $H = 0$ e $T \neq 0$ para o modelo de Ising unidimensional, mostrando que este não explica o ferromagnetismo (SALINAS, 1997). Nesse modelo, só ocorre ordenamento magnético em temperatura nula.

No entanto, um físico alemão, Werner Karl Heisenberg (1901-1976), propôs em 1928 (BORN; HEISENBERG, 1928), um modelo semelhante ao de Ising, porém, ao invés de utilizar momentos magnéticos S_i , substituiu por operadores de spin \vec{S}_i (ilustrado na figura 3.1), considerando o princípio da Exclusão de Pauli e a superposição das funções de onda, dando importância ao caráter quântico dos momentos magnéticos no estudo destes sistemas (BARBOZA, 2017; PEREIRA, 2008).

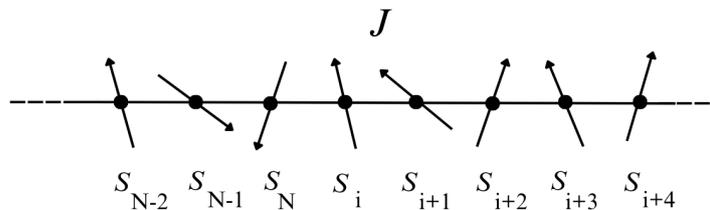
O Hamiltoniano que define o modelo de Heisenberg na presença de um campo externo é dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N J_{\alpha} (\vec{S}_i^{\alpha} \cdot \vec{S}_{i+1}^{\alpha}) - g\mu_B H \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (3.20)$$

onde J é constante de acoplamento, para $J > 0$ temos um acoplamento ferromagnético e para $J < 0$, antiferromagnético, α representa as contribuições das interações das componentes x, y e z . O somatório deve ser feito entre os pares mais próximos indicados pelos operadores de spin \vec{S}_i e \vec{S}_{i+1} , visto que o termo de troca abrange justaposições de funções de onda entre estes sítios, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr e H é o campo externo. O operador de spin de Heisenberg é dado pelas matrizes de Pauli:

$$S_i^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; S_i^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \text{ e } S_i^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Figura 3.1 – Modelo linear de spin Heisenberg acoplados pela interação de troca J de primeiros vizinhos



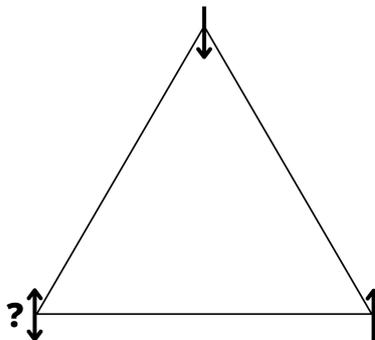
Fonte: Adaptado de Bagchi (2013)

Dependendo do parâmetro de troca, podemos ter o modelo isotrópico XXX, onde os parâmetros de troca são iguais $J_x = J_y = J_z$, se o modelo possui anisotropia em apenas uma direção, por exemplo na direção z , $J_x = J_y \neq J_z$, é chamado de modelo XXZ e, para o caso em que o modelo é anisotrópico completo XYZ, todas as constantes de troca são diferentes, $J_x \neq J_y \neq J_z$. O modelo de Heisenberg linear de spin-1/2 tem solução exata e não trivial, enquanto o modelo de spin-1 não possui solução exata (FERREIRA, 2018).

3.3 Frustração Geométrica em Moléculas Magnéticas

Estruturas com geometrias triangulares estão propensas à facilitar o surgimento de frustração magnética, desde que possuam acoplamentos antiferromagnéticos. Essa frustração ocorre quando “*um spin ou um conjunto de spins do sistema não conseguem para encontrar uma orientação que satisfaça simultaneamente todas as interações com os spin vizinhos*” (CARVALHO, 2016). Um bom exemplo de frustração geométrica triangular (fig. 3.2), que vem sendo estudado desde a década de 50, pode ser dado por três spins dispostos em uma interação antiferromagnéticas do tipo Ising, ou seja, os spins possuem apenas dois estados: *up* e *down* (FERREIRA, 2018). Nesse caso, se dois spins adjacentes são colocados antiparalelos, ocorre um impasse com o terceiro, ou seja, qualquer que seja a escolha, um dos vizinhos não tem a energia minimizada (BLUNDELL, 2001).

Figura 3.2 – Frustração geométrica de três spins do tipo Ising dispostos em uma rede triangular.

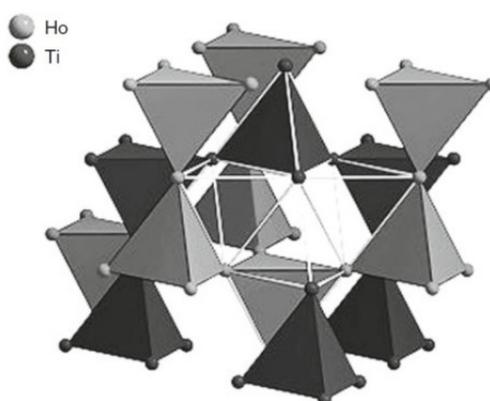


Fonte: Autor (2023)

Note que havendo apenas interações ferromagnéticas no estado fundamental, os spins se alinham paralelamente e todas as interações entre os pares são satisfeitas. Porém, existindo ligações antiferromagnéticas, os spins se alinham antiparalelamente, como consequência, o terceiro spin não terá capacidade de minimizar sincronicamente a interação com os outros dois, gerando alta degenerescência do estado fundamental. A configuração no estado fundamental dependerá estrutura da rede e qualquer distorção estrutural pode alterar a frustração e dar origem a estados fundamentais diferentes (FERREIRA, 2014).

É comum encontrar nos materiais frustrados redes triangulares formadas por planos de triângulos equiláteros que compartilham lados, como por exemplo: VCl_2 , $CuCoO_2$, $CuFeO_2$ e $NaCrO_2$. Outro tipo de estrutura ocorre quando os planos de triângulos compartilham seus vértices. O exemplo mais famoso deste tipo de estrutura é a rede de Kagomé. A figura (3.3) é uma representação de rede do tipo pirocloro (*pyrochlore*), que é um exemplo de estrutura tridimensional e é formada por duas sub-redes de átomos A e B de spins de Heisenberg acoplados antiferromagneticamente, as quais se intercalam. Cada sub-rede possui tetraedros que compartilham os átomos de seus vértices (CARVALHO, 2016).

Figura 3.3 – Pirocloro de $Ho_2Ti_2O_7$ com sub-redes interpenetrantes A (Ho) e B (Ti).



Fonte: Carvalho (2016, p.36)

A frustração geométrica pode ser analisada através do cálculo da entropia à temperatura zero, ou seja, entropia residual. A degenerescência de um sistema em seu estado fundamental é o fator determinante para a constatação da entropia à temperatura nula, sendo estritamente zero caso o sistema não seja degenerado (FERREIRA, 2018).

4 MOLÉCULA MAGNÉTICA $\text{Cu}_3(\text{OH})$

Moléculas magnéticas formadas por uma quantidade limitada de íons paramagnéticos conectados por constantes troca têm sido bastante pesquisadas. Esses sistemas fornecem a possibilidade de explorar uma abundância de efeitos de mecânica quântica por conta do tamanho nanoscópico de suas unidades magnéticas, como por exemplo cruzamentos de nível e platôs de magnetização (TAFT et al., 1994), tunelamento quântico da magnetização (GATTESCHI; SESSOLI, 2003), interferência de fase quântica (WERNSDORFER; SESSOLI, 1999).

Além da aplicação em dispositivos eletrônicos que utilizam a computação quântica (LEUENBERGER; LOSS, 2001) e spintrônica (BOGANI; WERNSDORFER, 2008), as características magnéticas dessas moléculas podem ser empregadas em diversas áreas de pesquisa por sua interdisciplinaridade (CORONADO et al., 2013). Moléculas magnéticas também podem manifestar propriedades magnetocalóricas causadas pela variação isotérmica da entropia ou variação adiabática da temperatura mediante à aplicação de um campo magnético externo, esse efeito é bastante interessante devido às suas aplicações no resfriamento magnético e, mais recentemente, na medicina para o tratamento de câncer (LI et al., 2012; TISHIN et al., 2016).

Uma variedade de estruturas moleculares têm sido investigadas, como exemplo podemos citar as estruturas V_6 ¹ (ROUSOCHATZAKIS et al., 2005; TORRICO; PLASCAK, 2020), V_{12} ² (SZAŁOWSKI, 2020), V_{15} ³ (TARANTUL; TSUKERBLAT, 2011; BERTAINA et al., 2008), $\text{Cu}_3 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$)⁴ (CHOI et al., 2008; CHOI et al., 2012), $\text{Cu}_5\text{-NIPA}$ ⁵ (SZAŁOWSKI; KOWALEWSKA, 2020; NATH et al., 2013), Dy_3 ⁶ (LUZON et al., 2008), etc.

¹ A molécula magnética V_6 contém seis íons de vanádio dispostos como dois triângulos isóceles independentes. Cada vanádio tem spin-1/2 e seus acoplamentos não são simétricos, mas bastante distorcidos.

² A molécula magnética V_{12} contém três tetrâmeros de íon vanádio, formando uma estrutura empilhada com o maior tetrâmero no interior.

³ O esqueleto de metal do *cluster* V_{15} tem uma estrutura quase esférica em camadas distintas na qual quinze íons magnéticos V^{IV} ($s_i = 1/2$) são colocados em um grande triângulo central ensanduichado por dois hexágonos distorcidos possuindo simetria \mathbf{D}_3 geral.

⁴ A molécula $\text{Cu}_3 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$) consiste em um triângulo de spin acoplado antiferromagneticamente impregnado em silício nanoporoso independente (NS).

⁵ O $\text{Cu}_5\text{-NIPA}$ é caracterizado pela presença de dois triângulos escalenos de canto compartilhado, que são relacionados por simetria de inversão.

⁶ No *cluster* Dy_3 os íons Dy^{3+} são caracterizados por uma anisotropia de Ising quase ideal. Isso significa que os momentos magnéticos dos íons Dy^{3+} têm uma tendência significativa a se alinhar em um plano triangular, com cada eixo fácil dos íons separados por 120 graus um do outro. Em outras palavras, esses eixos representam as direções nas quais os momentos magnéticos dos íons de Dy^{3+} preferem se orientar.

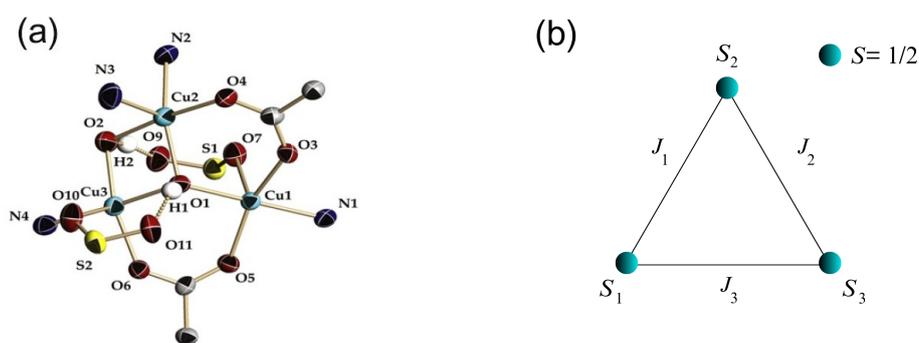
Os modelos com estruturas triangulares caracterizam uma das classes mais proeminentes entre as moléculas magnéticas, sua multifuncionalidade podem oferecer a possibilidade de explorar uma infinidade de fenômenos físicos fundamentais intrigantes devido à física quântica. Entre os sistemas quânticos de spins em baixa dimensionalidade exatamente solúveis, o triângulo de spin-1/2 tem se destacado por fornecer a unidade básica de construção para o magnetismo frustrado (PONOMARYOV et al., 2015). Sendo assim, o modelo que será apresentado neste capítulo é um modelo triangular de spin-1/2 que foi investigado através da diagonalização exata. Foram analisados os níveis de energia e o diagrama de fases do estado fundamental.

A seguir, apresentaremos em detalhes o Hamiltoniano do modelo, a matriz, os autovalores, os autoestados e os gráficos das energias no estado fundamental bem como as propriedades termodinâmicas e magnéticas, a saber: a magnetização, susceptibilidade, entropia, calor específico e o efeito magnetocalórico.

4.1 Modelo e Hamiltoniano

A figura (4.1) apresenta um modelo esquemático que descreve a molécula magnética $\text{Cu}_3(\text{OH})$ (PONOMARYOV et al., 2015) composta por três íons de cobre (Cu^{2+}), representados pelos círculos azuis. Os íons de Cu^{2+} são arranjados de maneira que representam uma estrutura triangular de spin-1/2 Heisenberg com três diferentes constantes de acoplamento de troca J_1, J_2 e J_3 .

Figura 4.1 – Ilustração esquemática de uma molécula triangular $\text{Cu}_3(\text{OH})$, onde os íons de Cu^{2+} podem ser descritos por um arranjo triangular de spin-1/2 Heisenberg, tendo J_1, J_2 e J_3 como constantes de acoplamento entre os spins.



Fontes: (a) Ponomaryov et al. (2015, p.2) e (b) Autores (2023)

O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = -J_1 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - J_2 \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 - J_3 \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_1 - g\mu_B H \sum_{i=1}^3 S_i^z, \quad (4.1)$$

onde J_1 , J_2 e J_3 são as interações de troca do tipo Heisenberg. No primeiro termo, temos a interação entre os sítios 1 e 2, no segundo termo, a interação entre os sítios 2 e 3 e no terceiro termo a interação entre os sítios 3 e 1. No último termo, temos o efeito quando o campo magnético externo H é aplicado ao longo da molécula no eixo de coordenada z , onde g é o fator de Landé e μ_B é o magneton de Bohr. No Hamiltoniano consideraremos $g = \mu_B = 1$.

A matriz A , do Hamiltoniano (4.1), foi construída na base a seguir:

$$\{|\uparrow, \uparrow, \uparrow\rangle; |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle; |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle; |\uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle; |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle; |\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle; |\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle; |\downarrow, \downarrow, \downarrow\rangle\}$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & 0 & a_{25} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{32} & a_{33} & 0 & a_{35} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} & 0 & a_{46} & a_{47} & 0 \\ 0 & a_{52} & a_{53} & 0 & a_{55} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{64} & 0 & a_{66} & a_{67} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{74} & 0 & a_{76} & a_{77} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{88} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

onde,

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2}, & a_{46} &= -\frac{J_1}{2}, \\ a_{22} &= -\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2}, & a_{47} &= -\frac{J_3}{2}, \\ a_{23} &= -\frac{J_2}{2}, & a_{52} &= -\frac{J_3}{2}, \\ a_{25} &= -\frac{J_3}{2}, & a_{53} &= -\frac{J_1}{2}, \\ a_{32} &= -\frac{J_2}{2}, & a_{55} &= \frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2}, \\ a_{33} &= \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2}, & a_{64} &= -\frac{J_1}{2}, \\ a_{35} &= -\frac{J_1}{2}, & a_{66} &= \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2}, \\ a_{44} &= \frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2}, & a_{67} &= -\frac{J_2}{2}, \end{aligned}$$

$$a_{74} = -\frac{J_3}{2},$$

$$a_{76} = -\frac{J_2}{2},$$

$$a_{77} = -\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2},$$

$$a_{88} = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{3H}{2}.$$

Após a diagonalização da Hamiltoniana obtemos os seguintes autovalores:

$$\varepsilon_1 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2}, \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{3H}{2}, \quad (4.4)$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2}, \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_4 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2}, \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_5 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_7 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (4.9)$$

$$\varepsilon_8 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (4.10)$$

onde $q = \sqrt{J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1J_2 - J_2J_3 - J_3J_1}$.

E os respectivos autovetores:

$$|\psi_1\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow\rangle, \quad (4.11)$$

$$|\psi_2\rangle = |\downarrow, \downarrow, \downarrow\rangle, \quad (4.12)$$

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle \right], \quad (4.13)$$

$$|\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle + |\uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle \right], \quad (4.14)$$

$$|\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{a_-^2 + b_+^2 + 1}} \left[a_- |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + b_+ |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle \right], \quad (4.15)$$

$$|\psi_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{a_+^2 + b_-^2 + 1}} \left[a_+ |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + b_- |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle \right], \quad (4.16)$$

$$|\psi_7\rangle = \frac{1}{\sqrt{c_+^2 + d_+^2 + 1}} \left[c_+ |\uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle + d_+ |\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle \right], \quad (4.17)$$

$$|\psi_8\rangle = \frac{1}{\sqrt{c_-^2 + d_-^2 + 1}} \left[c_- |\uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle + d_- |\downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle \right]. \quad (4.18)$$

Onde

$$a_{\pm} = -\frac{J_1 - J_2 \pm q}{J_1 - J_3}, \quad (4.19)$$

$$b_{\pm} = -\frac{J_2 - J_3 \pm q}{J_1 - J_3}, \quad (4.20)$$

$$c_{\pm} = -\frac{J_1 - J_2 \pm q}{J_2 - J_3}, \quad (4.21)$$

$$d_{\pm} = -\frac{J_1 - J_3 \pm q}{J_2 - J_3}. \quad (4.22)$$

4.2 Diagramas de Fase e Espectro de Energia

Através dos resultados analíticos encontrados na seção anterior, podemos identificar as menores autoenergias do sistema, definindo assim as possíveis fases para o estado fundamental, seus respectivos autoestados.

Três estados podem ser observados no estado fundamental, com suas energias correspondentes:

- Estado Ferromagnético com $M = 3/2$

$$E_{FM} = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2}, \quad (4.23)$$

$$|FM\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow\rangle. \quad (4.24)$$

Neste estado os spins estão alinhados paralelamente entre si no mesmo sentido (*up*) do campo magnético.

- Estado Ferrimagnético com $M = 1/2$

$$E_{FI_1} = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (4.25)$$

$$|FI_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{a_-^2 + b_+^2 + 1}} \left[a_- |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + b_+ |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle \right], \quad (4.26)$$

$$E_{FI_2} = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (4.27)$$

$$|FI_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{a_+^2 + b_-^2 + 1}} \left[a_+ |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + b_- |\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle \right]. \quad (4.28)$$

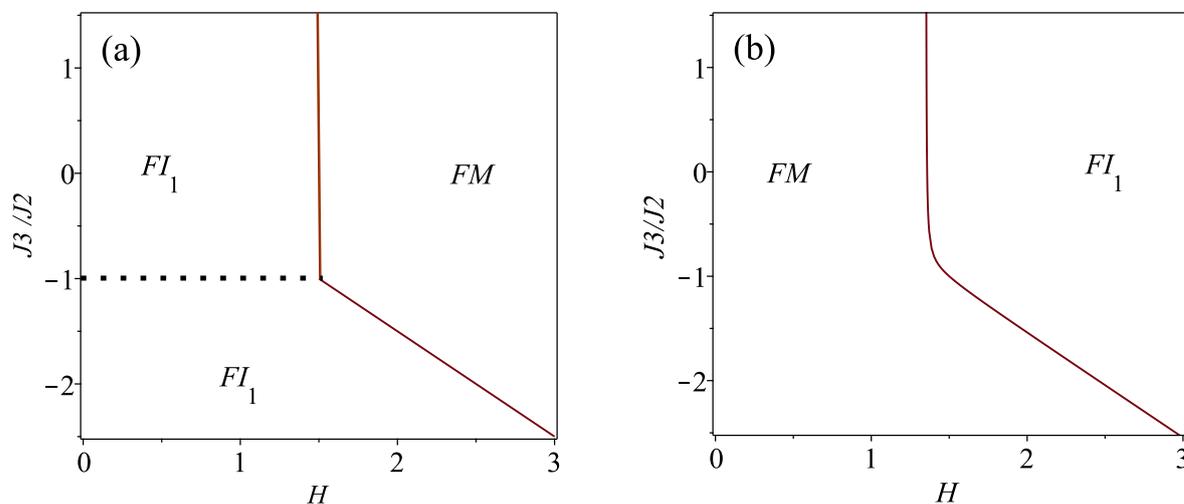
Temos dois estados Ferrimagnéticos: nos estado (FI_1) e (FI_2) existe uma combinação linear onde dois spins estão alinhados no mesmo sentido do campo magnético (*up*) e um spin no sentido oposto ao campo (*down*).

Para estudar os estados fundamentais, consideramos duas situações: primeiro, todos os $J's = -1$ que representa um modelo ferrimagnético teórico (para um estudo qualitativo), segundo considerando $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$ e $J_3 = -0.7$, isso porque no artigo (PONOMARYOV et al., 2015), J_2 é o maior dos $J's$, o que significa que estaremos trabalhando em unidades de J_2 , sem perder a generalidade dos nossos resultados.

Partindo da minimização das energias (4.3-4.10) construímos o diagrama de fases do estado fundamental no plano do campo magnético H versus J_3/J_2 (fig.4.2).

Na figura (4.2(a)) temos os estados fundamentais representados por (FI_1) e (FM). A linha que representa a transição entre as fases pode ser encontrada igualando as energias $E_{FI_1} = E_{FM}$. Em $J_3 = -1$, vemos uma linha pontilhada representa a coexistência dos estados (FI_1) e (FI_2), dados pelas energias E_{FI_1} e E_{FI_2} . A degenerescência é quebrada quando J_3 é diferente

Figura 4.2 – Diagrama de fases (J_3) em função do campo (H) com (a) $J_1 = J_2 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1$.



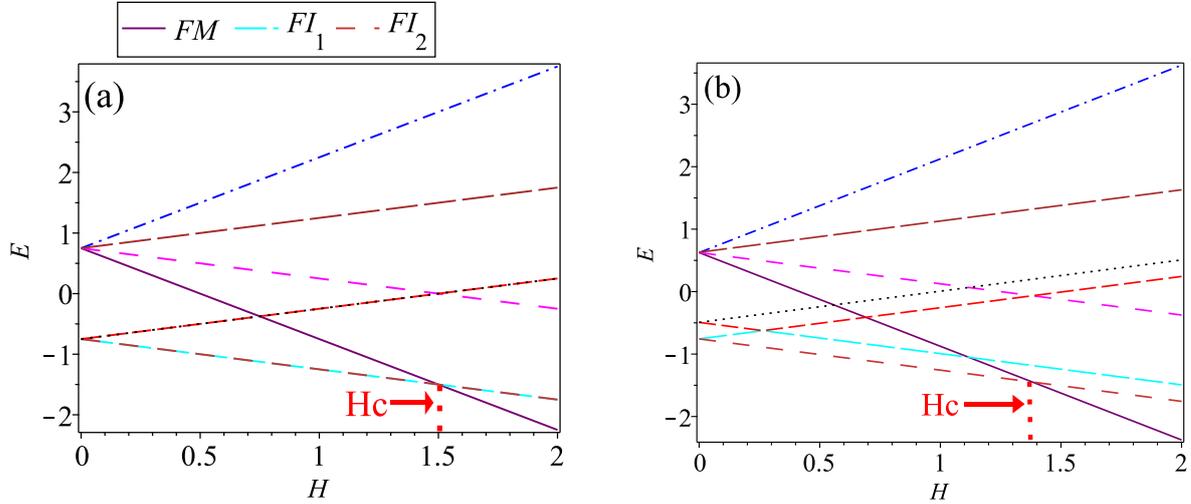
Fonte: Autores (2023)

de -1 . A coexistência nessa região persiste até um campo magnético crítico, onde três estados coexistem (FI_1), (FI_2) e (FM).

Na figura (4.2(b)) vemos a linha que representa a transição entre as fases, porém não existe estado degenerado para nenhum valor específico de J_3 , exceto na região de transição de fases, onde os dois estados (FI_1) e (FM) coexistem.

É interessante ressaltar que esta molécula magnética pode apresentar entropia residual devido à degenerescência do estado fundamental, fato que será discutido com mais detalhes na próxima seção.

Figura 4.3 – Energia em função do campo (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$. Em (b) temos $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

A figura (4.3) ilustra o espectro de energia em função do campo magnético. Nos dois casos, (a) e (b), o estado fundamental é o estado ferrimagnético à campo zero e abaixo do campo crítico H_c . Quando o campo magnético é aplicado, os spins tentam a se alinhar no sentido do campo, o estado ferrimagnético persiste até o campo crítico, acima do qual ocorre uma transição de fase e o estado fundamental torna-se o ferromagnético com energia dada pela eq. (4.19).

Para os parâmetros da fig. (4.3 (a)) pode-se observar que, à campo nulo ($H = 0$), encontram-se quatro estados degenerados ($FI_1, FI_2, \psi_7, \psi_8$), os quais indicam a presença de entropia residual, dada pelo logaritmo natural da degenerescência do estado fundamental, ou seja, $S = 2.k_B \ln(2)$. Com a aplicação do campo magnético, o número de estados degenerados diminui (FI_1, FI_2) apresentando entropia residual $S = k_B \ln(2)$ abaixo do campo, o que representa uma frustração no sistema. No campo crítico, os três estados coexistem (FI_1, FI_2 e FM), nesse caso, $S = k_B \ln(3)$.

Na figura (4.3 (b)) utilizamos os valores das interações de troca $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$ citados no artigo (PONOMARYOV et al., 2015). Notamos dois estados degenerados à campo nulo, apresentando entropia residual $S = k_B \ln(2)$. Com a aplicação do campo magnético não notamos estados degenerados para nenhum valor de J_3 , portanto sem entropia residual e o estado mais estável é o FI_1 . A linha de transição é dada por $E_{FI_1} = E_{FM}$ onde os dois estados coexistem (FI_1 e FM).

O valor do campo crítico pode ser encontrado igualando as energias dos estados ferromagnético FI_1 e ferromagnético FM da seguinte maneira:

$$E_{FI_1} = E_{FM}, \quad (4.29)$$

Encontrando como resultado:

$$H_c = -\frac{J_1}{2} - \frac{J_2}{2} - \frac{J_3}{2} + \frac{q}{2}. \quad (4.30)$$

Para os parâmetros da figura (4.3), temos que em (a) $H_c = 1.5$ e em (b) $H_c \approx 1.382287566$.

4.3 Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas

Com a ajuda do conjunto completo de autovalores de energia pode-se obter uma expressão analítica exata para a função de partição:

$$Z = \sum_{i=1}^8 \exp[-\beta \varepsilon_i], \quad (4.31)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e ε_i são todos os autovalores do Hamiltoniano (4.1). Para os nossos cálculos definimos $k_B = 1$ e $g = 1$.

O resultado para a expressão analítica exata da função de partição é:

$$Z = 2e^{-\frac{J_1+J_2+J_3}{4T}} \cosh\left(\frac{3H}{2T}\right) + 2 \left[e^{-\frac{J_1+J_2+J_3}{4T}} + 2e^{\frac{J_1+J_2+J_3}{4T}} \cosh\left(\frac{q}{T}\right) \right] \cosh\left(\frac{H}{2T}\right). \quad (4.32)$$

Através da qual foi possível determinar a Energia Livre de Helmholtz por molécula

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln(Z), \quad (4.33)$$

que nos permite calcular as propriedades termomagnéticas: magnetização (M); suscetibilidade (χ); entropia (S); e calor específico (C) dadas pelas expressões:

$$M = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T ; \quad (4.34)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T ; \quad (4.35)$$

$$S = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_V ; \quad (4.36)$$

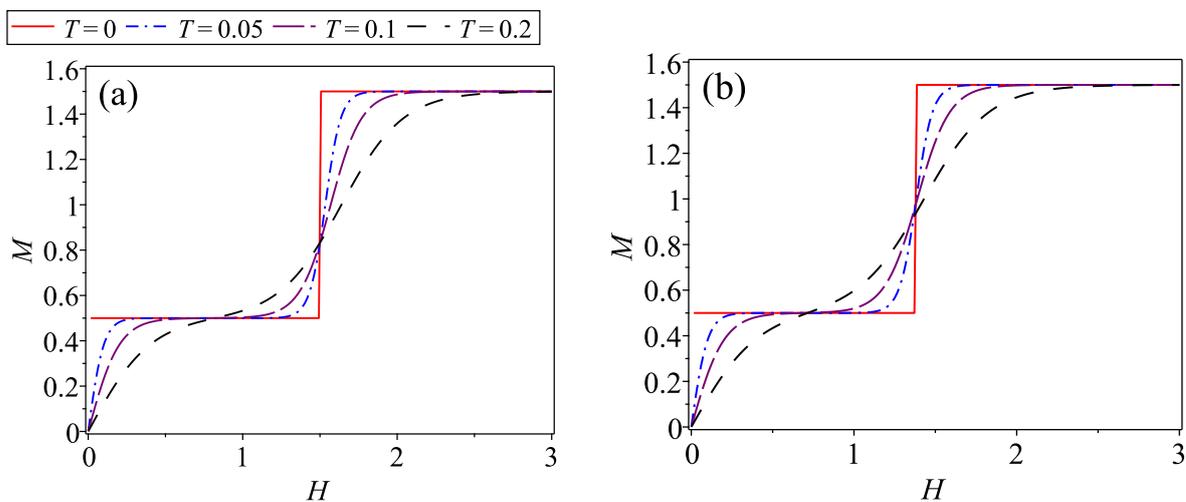
$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H . \quad (4.37)$$

• Magnetização

Vamos explorar a magnetização do sistema levando em consideração os parâmetros que definimos para o modelo: $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.

A figura 4.4 (a) e (b) apresenta a magnetização (M) total do sistema em função do campo magnético (H), para diferentes temperaturas (T). Note que na curva de magnetização em $T = 0$ (linha vermelha) aparece o que é chamado “platô de magnetização”. Segundo Carvalho (2016) o platô é uma região que se caracteriza por uma reta horizontal na curva da magnetização *versus* campo magnético externo onde a magnetização não se altera mesmo com a variação do campo magnético.

Figura 4.4 – Magnetização (M) total do sistema em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



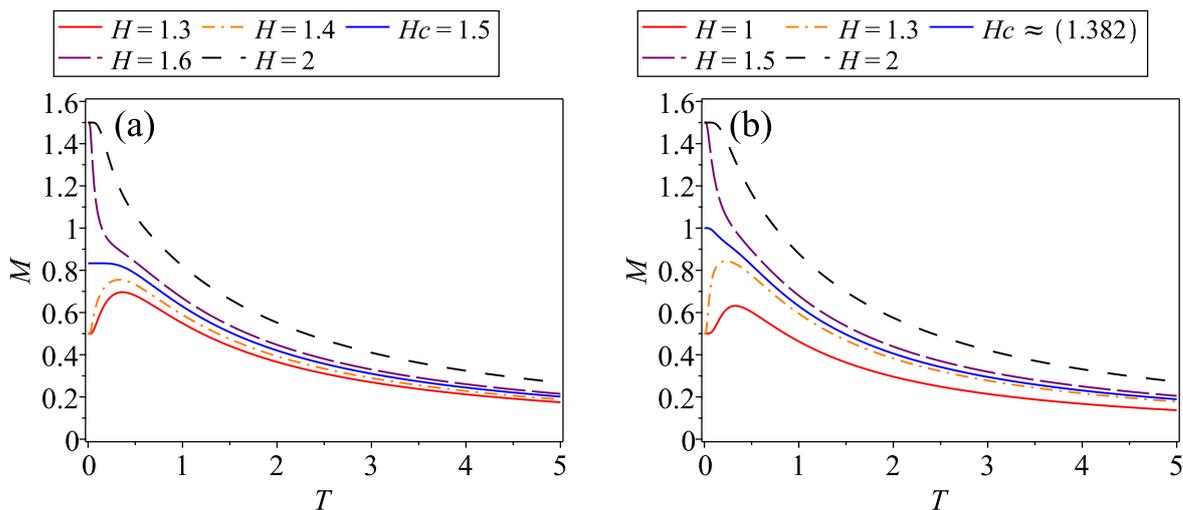
Fonte: Autores (2023)

Destacamos que para $T = 0$ (linha vermelha) o sistema molecular tem magnetização diferente de zero ($M = 0.5$) em $H = 0$ e para $T \neq 0$ a magnetização é nula em $H = 0$. À medida que ocorre um aumento no valor da temperatura, este aumento quebra totalmente a ordem dos spins. Isso reflete o fato de apesar do sistema estudado ser um sistema quântico de dimensão zero, este é equivalente a um modelo de spin clássico unidimensional, sendo assim, não apresenta transição de fases em temperaturas finitas. Quando a temperatura é maior que zero, podemos ver claramente que os platôs do estado fundamental são suavizados. Em altas temperaturas os platôs desaparecem gradualmente. Para campos magnéticos intensos ocorre a chamada magnetização de saturação que vale $M_s = 1.5$.

Conforme foi discutido no diagrama de fases, para $H = 0$, o estado predominante é o ferrimagnético, que persiste até um campo crítico H_c , acima do qual o estado ferromagnético passa a prevalecer. Ao observar a figura 4.4 (a) e (b) vemos claramente dois platôs, o primeiro corresponde às fases ferrimagnéticas onde ($H < H_c$) com magnetização 0.5 e o segundo à fase ferromagnética onde ($H > H_c$) com magnetização 1.5.

A figura (4.5) ilustra a magnetização (M) total do sistema em função da temperatura (T) para diferentes valores de campo magnético (H).

Figura 4.5 – Magnetização (M) total do sistema em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

Como esperado, a magnetização vai à zero no limite de altas temperaturas. Cabe ressaltar o comportamento não usual da magnetização para campo magnético próximo à transição

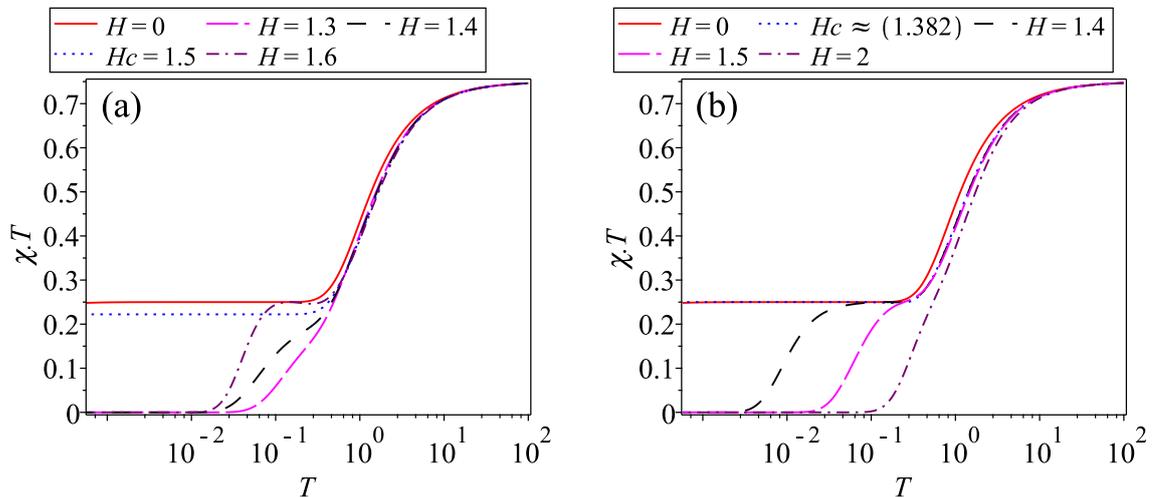
de fase do sistema. Para esse valor de campo (H), a magnetização aumenta inicialmente antes de começar a diminuir suavemente até zero. Nessa região, os estados excitados são aqueles de maior valores do spin molecular total, dependendo dos valores dados para o campo externo. Sendo assim, ao aumentar a temperatura esses estados excitados são preenchidos, gerando um aumento na magnetização, esse aumento na magnetização ocorre devido às flutuações térmicas na orientação dos spins, pois estas inicialmente povoam estados com valores maiores de spin.

Para outros valores do campo externo, ao aumentar a temperatura, a magnetização diminui. Isso se justifica por que os estados excitados são formados por aqueles que têm valores menores do spin molecular total.

• Suscetibilidade

Apresentaremos a suscetibilidade magnética (χ) vezes a temperatura (T) em função da temperatura (T), em escala logarítmica, para diferentes valores de campos magnéticos.

Figura 4.6 – Suscetibilidade magnética (χ) vezes a temperatura (T) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

Na figura (4.6) observamos um comportamento paramagnético usual para valores elevados de temperatura e quaisquer valor de campo magnético (H), que ocorre devido à mudança nos estados magnéticos gerados por flutuações térmicas. Para baixas temperaturas como $T \rightarrow 0$, temos que $\chi \cdot T \rightarrow 0$ para todos os valores de campo magnético, exceto para os campos $H = 0$ e

$H_c = 1.5$ para (a) e $H = 0$ e $H_c \approx 1.382$ para (b) em que a magnetização altera seu valor de spin total. Para esses valores de campo podemos observar que $\chi.T \rightarrow \text{constante}$.

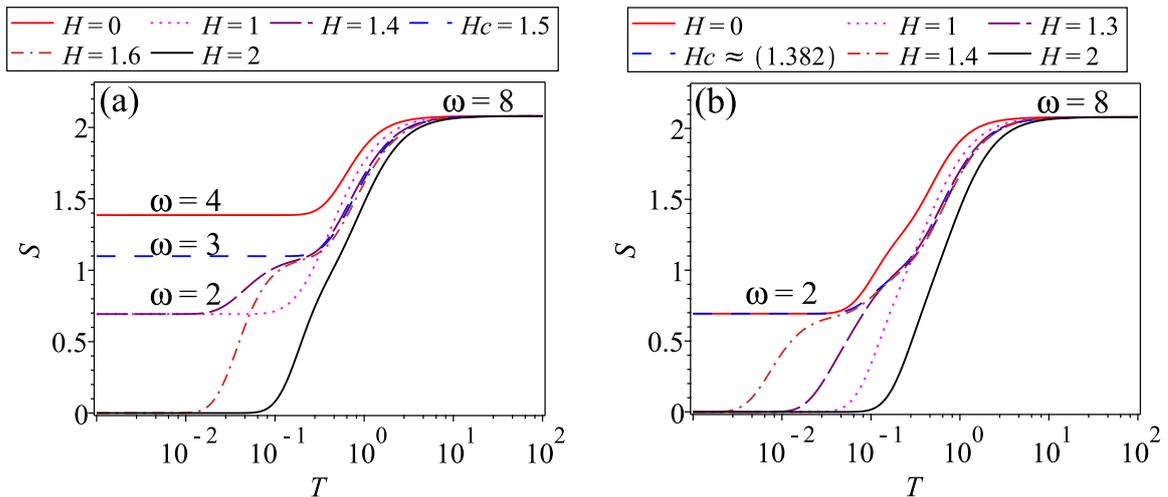
Segundo Ponomaryov et al. (2015), o comportamento quase contante de $\chi.T$ em temperaturas mais altas se deve à mistura dos estados ferrimagnéticos e ferromagnético. Em contrapartida, a diminuição de $\chi.T$ em temperaturas baixas, se deve à predominância do estado ferrimagnético como estado fundamental.

No apêndice A apresentamos como encontrar o valor relacionado à suscetibilidade da figura (4.6) em $H = 0$ e $H = H_c$ para ambas as constantes de acoplamento.

• Entropia

Agora iremos analisar a relação da entropia com o campo magnético aplicado, esta investigação se mostra importante para o efeito magnetocalórico, visto que esse efeito se baseia numa transformação isotérmica da entropia acompanhada de uma transformação adiabática da temperatura sob a ação de diferentes campos magnéticos.

Figura 4.7 – Entropia (S) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

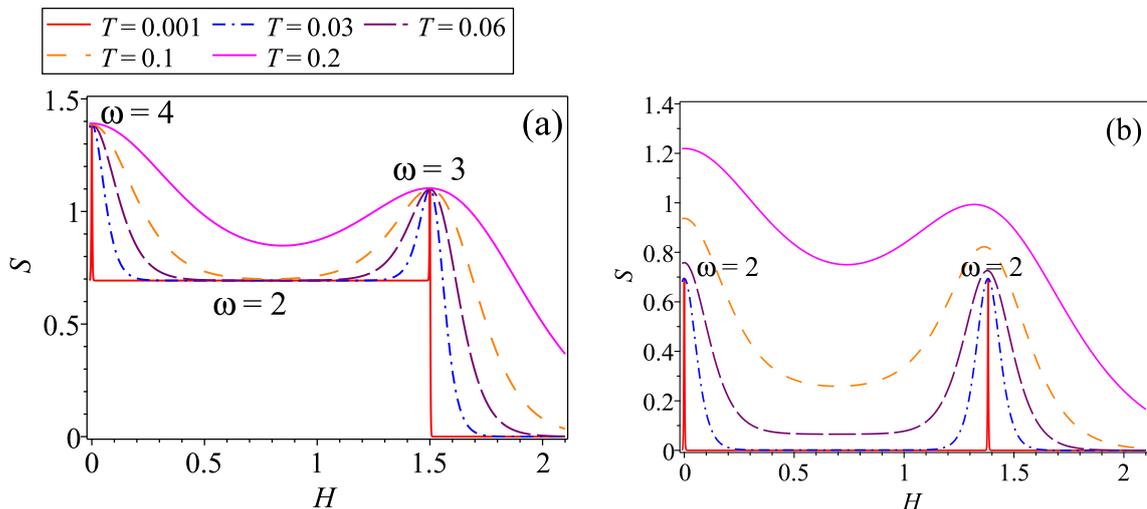
A figura (4.7) ilustra a entropia (S) total do sistema em função da temperatura (T), em escala logarítmica, para diferentes valores de campos magnéticos (H). Para valores altos de temperatura, nota-se que a entropia satura se aproximando do valor máximo esperado de $S = \ln(\omega)$, sendo $\omega = 8$, pois neste limite todos os estados são igualmente prováveis. A taxa de

variação da entropia depende do campo aplicado, conforme o campo magnético aumenta, ele tende a orientar os spins em sua direção, tornando necessário uma maior energia térmica para desordená-los.

Percebemos uma entropia não nula em algumas situações para $T \rightarrow 0$, esses valores diferentes de zero se devem à entropia residual devido à degenerescência. A entropia residual pode ser observada em três valores distintos de campo magnético na figura 4.7(a): em $H = 0$ onde $\omega = 4$, em $H < H_c$ onde $\omega = 2$ (estados frustrados) e nos pontos de transição $H = H_c$ onde $\omega = 3$. Para a figura 4.7(b) a entropia residual pode ser vista em dois valores distintos de campo: em $H = 0$ onde $\omega = 2$ e nos pontos de transição $H = H_c$ onde $\omega = 2$, sendo ω a degenerescência do estado fundamental. Para $H > H_c$, a entropia exibe um comportamento típico para o estado ferromagnético. A presença dessa entropia residual em ambos os casos é um indicador da existência do efeito magnetocalórico.

Na figura (4.8) ilustramos a entropia (S) total do sistema em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas.

Figura 4.8 – Entropia (S) em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

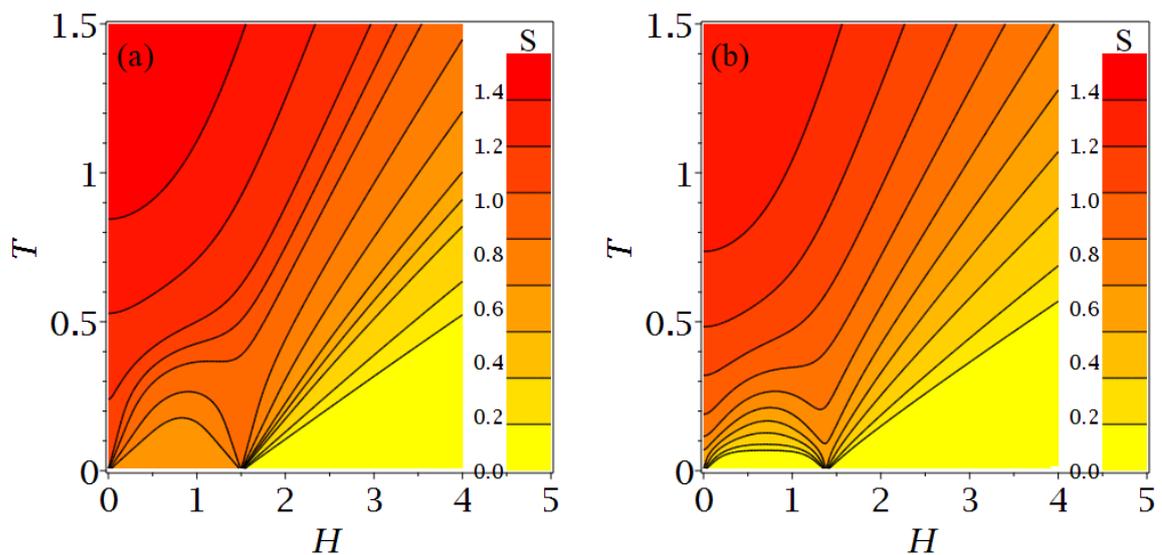
Podemos observar que para os parâmetros de (4.8(a)) temos entropia $S = 2\ln(2)$ quando $H = 0$ representando a entropia residual associada à degenerescência de grau 4. Para $0 < H < 1.5$ em conformidade com o diagrama de fases e o espectro de energias, temos a coexistência dos estados ferrimagnéticos FI_1 e FI_2 , estados frustrados, apresentando degenerescência de

grau 2, portanto, $S = \ln(2)$ e na região de transição de fases $H_c = 1.5$, $S = \ln(3)$ referente à coexistência de FI_1 , FI_2 e FM .

Na figura (4.8(b)), a entropia residual acontece apenas à campo nulo e na linha de transição de fases. Tanto para $H = 0$ quanto para $H_c \approx 1.382$ o valor da entropia residual é $S = \ln(2)$.

A Figura (4.9) apresenta o density plot da entropia em função do campo magnético (H) e da temperatura (T), onde as linhas pretas representam as curvas isentrópicas (entropia constante). A cor vermelha (mais intensa) representa a região em que a entropia é maior, os valores que as cores representam estão representados no quadro à direita dos gráficos.

Figura 4.9 – Density plot da entropia (S) em função do campo magnético (H) e da temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

Em ambas as figuras pode-se observar que conforme a temperatura aumenta, a entropia aumenta, como era de se esperar, porém, nas regiões $H = 0$ e $H = H_c$ percebemos a existência de entropia, mesmo com a temperatura tendendo à zero devido à presença da entropia residual. Como temos apenas uma transição de fases no estado fundamental, ou seja, a transição da fase ferrimagnética para a fase ferromagnética, em ambas as figuras (4.9(a) e (b)), o modelo apresenta apenas um campo crítico (H_c).

Conforme observamos na Fig. 4.4 a região do campo crítico é onde ocorre um salto brusco para o valor saturado da magnetização. Para campos maiores que o campo crítico, o estado é o ferromagnético e a entropia em baixas temperaturas é zero (região amarela).

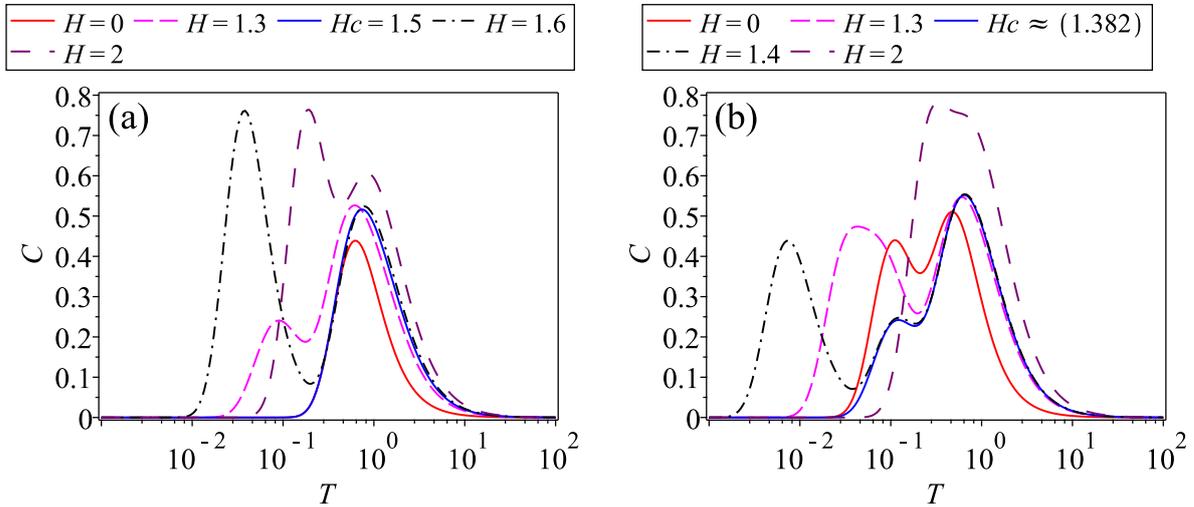
A figura (4.9(a)) apresenta uma região alaranjada entre $H = 0$ e $H = H_c$, nessa região a entropia é diferente de zero, ocorrendo uma degenerescência devido à coexistência dos dois estados ferrimagnéticos, portanto, $S = \ln(2)$.

• Calor Específico

A seguir apresentaremos a relação do calor específico em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético e interações de troca $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$. Como o espectro de energia é finito, o calor específico deve apresentar um comportamento de *Schottky* no sentido de que deve ser zero à temperatura zero (pois nesse limite não há energia térmica suficiente para excitar os elétrons), ou infinito (pois nesse limite o sistema permanecerá em temperatura constante).

Para entendermos este comportamento *Schottky*, vamos pensar em um sistema de dois níveis. Em $k_B T \rightarrow 0$, apenas o nível de energia correspondente ao estado fundamental tende a ser ocupado, havendo assim uma baixa probabilidade de ocupação do estado de maior energia. Quando $k_B T$ torna-se comparável à diferença de energia ΔE entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, cresce a probabilidade de ocupação deste último nível. Com isso, há um aumento considerável da energia interna do sistema e, por consequência, do calor específico, que tende a apresentar um máximo numa temperatura em torno de $\Delta E/k_B$. Quanto maior a razão entre a degenerescência do estado excitado pela degenerescência do estado fundamental, maior é a magnitude do pico apresentado pelo calor específico (BARBOZA, 2017; KARL'OVÁ; STREČKA; MADARAS, 2016).

Figura 4.10 – Calor Específico (C) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos (H) magnéticos com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

Em campo nulo (linha vermelha) e no campo crítico (linha azul) a figura (4.10(a)) apresenta apenas um pico, enquanto que em (4.10(b)), apresenta dois picos indicando que a diferença energética entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado é menor do que a diferença entre o primeiro e o segundo nível excitado, nesse caso o sistema necessita de uma quantidade de energia térmica maior para excitar o spin do nível fundamental para o primeiro nível.

Para os valores próximos do campo crítico, notamos a presença de uma estrutura de pico duplo que demonstra uma disputa entre os estados fundamentais, na qual o segundo pico indica um último ordenamento de spin. À medida que se sucede um aumento da temperatura o pico tende a ficar mais largo e sua posição se desloca para uma região de temperaturas maiores indicando um aumento na diferença de energia entre os níveis.

4.4 Efeito Magnetocalórico (EMC)

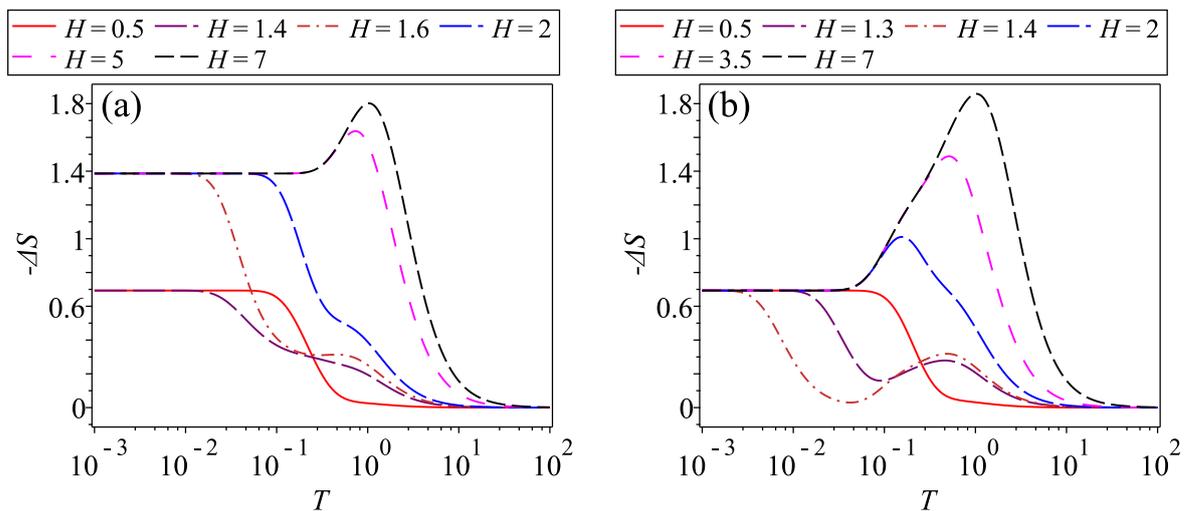
Vamos analisar a dependência da variação isotérmica da entropia quando ocorre uma variação do campo magnético externo. Grandeza que pode ser definida como:

$$\Delta S(H, T) = S(H_f, T) - S(H_i, T), \quad (4.38)$$

onde H_f e H_i são, respectivamente, os campos magnéticos inicial e final. Apesar de não ser obrigatório o campo ser zero como referência inicial, consideramos $H_i = 0$ em todos os resultados a seguir.

A figura (4.11) apresenta a mudança da entropia (definida como $-\Delta S$) em função da temperatura (T) em escala logarítmica para diferentes valores de campos magnéticos (H). Conforme observamos ao analisarmos a figura (4.7), o maior valor da entropia é encontrado em $H = 0$ e $T = 0$, isso justifica a mudança da entropia ($-\Delta S$) ter valor positivo na figura (4.11) (a) e (b).

Figura 4.11 – Mudança da entropia ($-\Delta S$) em função da temperatura (T) para diferentes valores de campos magnéticos (H) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

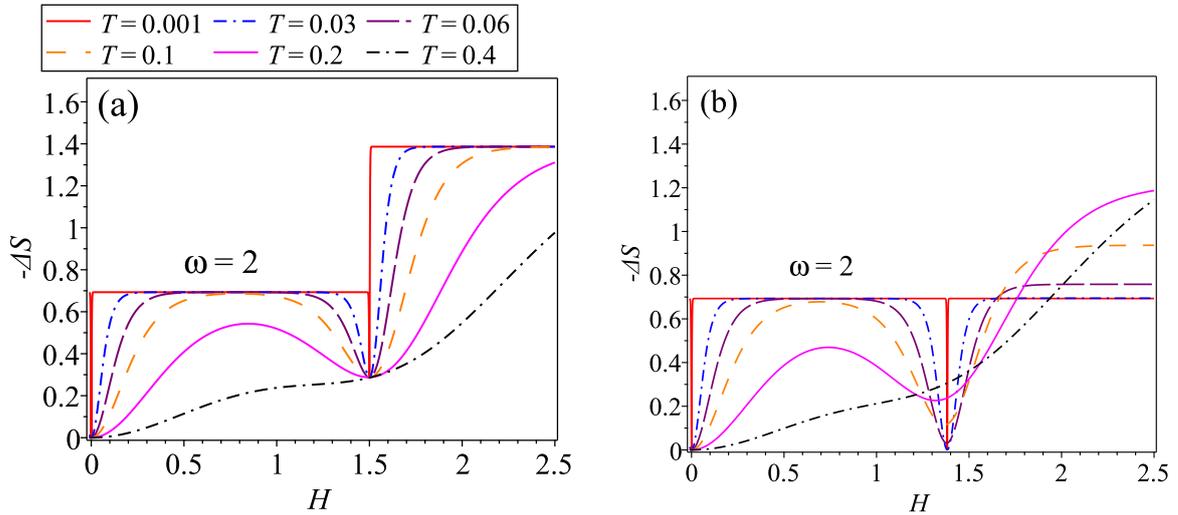
Para ambos os casos, a mudança de entropia é igual a zero em altas temperaturas para todos os valores de campo magnético, como vimos ao analisar a fig. (4,7), nesse limite todos os estados são igualmente prováveis.

Na figura (4.11 (a)) os dois platôs ($H = 0.5$ e $H = 1.4$) estão relacionados aos graus de degenerescência do estado ferrimagnético onde $H < H_c$ conforme a temperatura aumenta até H_c . Acima do campo crítico, temos duas situações: para ($H = 1.6$ e $H = 2$) acontece uma diminuição na mudança da entropia conforme a temperatura aumenta; para ($H = 5$ e $H = 7$) o platô começa a desenvolver uma elevação, que se transforma em picos que se tornam mais altos e mais largos ao aumentarmos o campo magnético. Isso acontece porque à medida que o campo magnético aumenta, há uma elevação na temperatura na qual a entropia satura. Portanto, quanto

maior é a diferença entre os campos magnéticos, maior será a máxima mudança da entropia e maior será a temperatura na qual ela acontece.

Na figura (4.11 (b)) todos os platôs estão em $-\Delta S = \ln(2)$, visto que quando analisamos a entropia deste modelo encontramos degenerescência de grau 2. Os mesmos comportamentos do modelo da figura (4.11(a)) foram observados na fig. (4.12(b)), ou seja, a mudança de entropia cai para valores de campo próximos ao campo crítico ($H = 1.3$ e $H = 1.4$) e os picos mais altos e mais largos aparecem com o aumento do campo magnético para valores distantes do campo crítico.

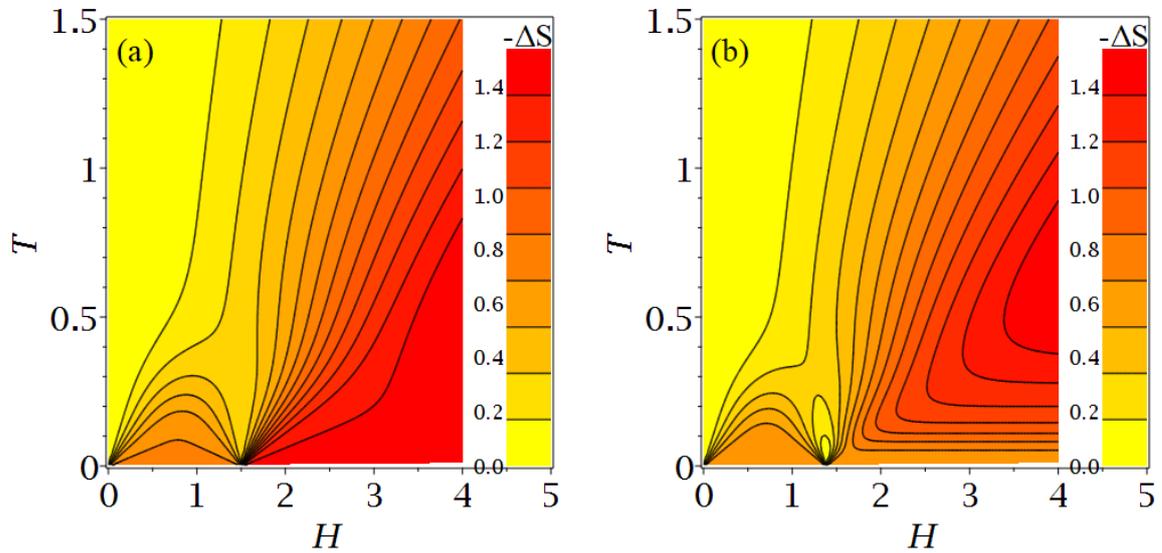
Figura 4.12 – Mudança da entropia ($-\Delta S$) em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

Na figura (4.12) ilustramos a mudança da entropia ($-\Delta S$) do sistema em função do campo magnético (H) para diferentes valores de temperaturas. Em ambas as figuras, verificamos que para valores menores que H_c a mudança de entropia apresenta um platô em $T \rightarrow 0$ que se suaviza à medida que a temperatura aumenta. Na região de transição da fase ferrimagnética para a fase ferromagnética ocorre uma variação de entropia para baixas temperaturas que pode favorecer o efeito magnetocalórico. As figuras ainda apresentam outro platô após ao campo crítico, sendo $-\Delta S = 2\ln(2)$ para (4.12(a)) e $-\Delta S = \ln(2)$ para (4.12(b)).

Figura 4.13 – Density plot da mudança da entropia ($-\Delta S$) em função do campo magnético (H) e da temperatura (T) com (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8, J_2 = -1, J_3 = -0.7$.



Fonte: Autores (2023)

A figura (4.13) apresenta a mudança entropia no plano do campo magnético (H) *versus* temperatura (T), as curvas de entropia constante são representadas pelas linhas pretas. A cor vermelha (mais intensa) representa a região em que ocorre maior mudança na entropia. Observe que as curvas se afinam à campo nulo e na região do campo crítico.

Podemos observar que em $H = 0$ acontece uma pequena mudança de entropia devido à degenerescência das fases ferrimagnéticas, ou seja, se escolhermos uma das linhas isentrópicas, notamos que inicialmente o aumento do campo proporciona um aumento da temperatura, porém, na vizinhança do campo de transição ocorre uma importante mudança de entropia levando a uma queda na temperatura.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho analisamos uma versão do modelo apresentado em (PONOMARYOV et al., 2015), que mantém boa parte das suas características fundamentais. Realizamos um estudo analítico das propriedades magnéticas e termodinâmicas do modelo de triângulo de spins-1/2 de Heisenberg que descreve a molécula magnética $\text{Cu}_3(\text{OH})$. No modelo, os íons de cobre Cu^{2+} são arranjados de maneira que representam uma estrutura triangular com três diferentes constantes de acoplamento de troca conforme apresentado na figura (4.1). Nessa estrutura triangular, os spins podem estar acoplados antiparalelamente, o que facilita o surgimento da frustração magnética, ou seja, um spin ou um conjunto de spins do sistema não conseguem encontrar uma orientação que satisfaça simultaneamente todas as interações com os spins vizinhos. Esse fato pode gerar degenerescência no estado fundamental e, conseqüentemente, fazer surgir a entropia à temperatura nula, também conhecida como entropia residual. Este modelo chama a atenção por sua multifuncionalidade e permite analisar diversos fenômenos quânticos.

Como metodologia, utilizamos a diagonalização exata do Hamiltoniano que descreve o sistema para obter as autoenergias e os autoestados de energia que nos permitiu investigar o diagrama de fases à temperatura zero. Utilizamos dois conjuntos de valores de constantes de acoplamento, a saber: (a) $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ e (b) $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$. Verificamos que o estado fundamental tem regiões representadas pelos estados Ferrimagnéticos FI_1 e FI_2 até o campo magnético crítico H_c e o estado Ferromagnético FM após H_c em (a), já em (b) predomina a fase ferrimagnética FI_1 até o campo magnético crítico e, a partir deste momento ocorre a transição para a fase ferromagnética FM .

Determinamos a função de partição do modelo e, através dela definimos as propriedades termodinâmicas e magnéticas do sistema. Observamos que para $T = 0$, o modelo molecular tem magnetização diferente de zero e observamos dois platôs de magnetização devido à configuração dos spins: $M = 0.5$, quando dois spins estão voltados para cima e um para baixo e $M = 1.5$, quando os três spins estão voltados para cima.

Em valores elevados de temperatura, a suscetibilidade vezes temperatura tem um comportamento quase constante devido à mistura dos estados ferrimagnéticos e ferromagnético, enquanto em temperaturas baixas, a mesma diminui devido à predominância do estado ferromagnético como estado fundamental.

A análise da entropia do sistema nos permitiu identificar as regiões que ocorrem a entropia residual. Para os parâmetros das constantes de acoplamento $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ encontramos $S = 2\ln(2)$, $S = \ln(2)$, $S = \ln(3)$, nas regiões ($H = 0$), ($0 < H < H_c$) e ($H = H_c$), respectivamente. Para $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$, $S = \ln(2)$ em ($H = 0$) e ($H = H_c$).

O calor específico apresentou estruturas de picos duplos para todos os valores de campo magnéticos no modelo da molécula $\text{Cu}_3(\text{OH})$ (fig. 4.10(b)) indicando uma maior competição entre os níveis de energia no estado fundamental, fato que é observado no espectro de energia.

Finalmente, analisamos a mudança da entropia para verificar o efeito magnetocalórico. Identificamos a presença de curvas isentrópicas em campo nulo e na região próxima do campo crítico, onde ocorre a transição de fases, fator que pode favorecer o efeito magnetocalórico. No entanto, para um melhor entendimento do modelo seria necessário além de levar em consideração as interações Dzyaloshinskii-Moriya (DM) e um tensor g dependente do local, analisá-lo numericamente.

REFERÊNCIAS

- ALHO, B. d. P. **Efeito magnetocalórico em sistemas ferrimagnéticos**. Tese (Doutorado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2011.
- BAGCHI, D. Thermally driven classical heisenberg model in 1d with a local time varying field. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2013, 07 2013.
- BARBOZA, F. S. **Propriedades Termodinâmicas e Emaranhamento Quântico de Um Modelo para Compostos Magnéticos Heterotrimetálicos**. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 2017.
- BASSALO, J. M. F. A crônica da física do estado sólido: Iv. magnetismo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 16, p. 1–4, 1994.
- BERTAINA, S. et al. Quantum oscillations in a molecular magnet. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 453, n. 7192, p. 203–206, 2008.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter: oxford master series**. [S.l.]: Associação Americana de Professores de Física, 2001.
- BOGANI, L.; WERNSDORFER, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 3, p. 179–186, 2008.
- BORN, M.; HEISENBERG, W. La mécanique des quanta. In: **Scientific Review Papers, Talks, and Books Wissenschaftliche Übersichtsartikel, Vorträge und Bücher**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg Berlin, Heidelberg, 1928. p. 58–99.
- BROWN, G. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, 1976.
- CARVALHO, R. C. P. **Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas, 2016.
- CHOI, K.-Y. et al. Pulsed-field magnetization, electron spin resonance, and nuclear spin-lattice relaxation in the Cu₃ spin triangle. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 2, p. 024406, 2008.
- CHOI, K.-Y. et al. Coherent manipulation of electron spins in the Cu₃ spin triangle complex impregnated in nanoporous silicon. **Physical review letters**, APS, v. 108, n. 6, p. 067206, 2012.
- COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.
- CORONADO, E. et al. **Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 321.
- COSTA, L. M. da. O modelo de ising 2d. **Física Estatística**, 2006.
- DIBNER, B. **Oersted and the Discovery of Electromagnetism**. [S.l.]: Blaisdell, 1963.

DORIA, F. F. **Modelo de Ising Decorado com Dímeros: Influência da Densidade de Elétrons Delocalizados no Ordenamento Magnético**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas, 2011.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica, ed. **Campus, Rio de Janeiro**, 1979.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos materiais**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.

FERREIRA, J. T. **Emaranhamento Térmico e Efeito Magnetocalórico do Modelo Ising-XYZ de Estrutura Tipo Diamante**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Lavras, 2014.

FERREIRA, J. T. **Modelos de spin Ising-Heisenberg e spin-elétron: emaranhamento quântico e propriedades magnéticas e termodinâmicas**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Alagoas, 2018.

FERREIRA, N. **Propriedades Magnetoelásticas de Uma Cadeia de Diamante Ising-Heisenberg com Spin-1/2 na Vizinhança de um Ponto Triplo**. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, 2020.

FISHER, M. E. Transformations of ising models. **Physical Review**, APS, v. 113, n. 4, p. 969, 1959.

GATTESCHI, D.; SESSOLI, R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 42, n. 3, p. 268–297, 2003.

GILBERT, W. **De magnete**. [S.l.]: Courier Corporation, 1958.

GOMES, G. G.; PIETROCOLA, M. O experimento de stern-gerlach e o spin do elétron: um exemplo de quasi-história. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 33, 2011.

GONÇALVES, I. C. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto Dopada com Cério**. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia do Estado do Rio de Janeiro, 2020.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2005.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Óptica e Física moderna**. [S.l.]: Tradução e revisão técnica de Ronaldo Cesar de Biasi. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HEWITT, P. G. **Fundamentos de física conceitual**. [S.l.]: Bookman, 2000.

ISING, E. Contribution to the theory of ferromagnetism. **Z. Phys**, v. 31, n. 1, p. 253–258, 1925.

KARL'OVÁ, K.; STREČKA, J.; MADARAS, T. The schottky-type specific heat as an indicator of relative degeneracy between ground and first-excited states: The case study of regular ising polyhedra. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 488, p. 49–56, 2016.

- KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the two-dimensional ferromagnet. part i. **Physical Review**, APS, v. 60, n. 3, p. 252, 1941.
- LENZ, W. Beitrag zum verständnis der magnetischen erscheinungen in festen körpern. **Z. Phys.**, v. 21, p. 613–615, 1920.
- LEUENBERGER, M. N.; LOSS, D. Quantum computing in molecular magnets. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 410, n. 6830, p. 789–793, 2001.
- LI, J. et al. Magnetocaloric effect in magnetothermally-responsive nanocarriers for hyperthermia-triggered drug release. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 23, n. 50, p. 505706, 2012.
- LÍBERO, V. L. De ising a metropolis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 346–352, 2000.
- LUZON, J. et al. Spin chirality in a molecular dysprosium triangle: the archetype of the noncollinear ising model. **Physical review letters**, APS, v. 100, n. 24, p. 247205, 2008.
- MAXWELL, J. C. **A treatise on electricity and magnetism**. [S.l.]: Oxford: Clarendon Press, 1873. v. 1.
- NATH, R. et al. Magnetization and spin dynamics of the spin $s = \frac{1}{2}$ hourglass nanomagnet $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{NIPA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. **Physical Review B**, APS, v. 87, n. 21, p. 214417, 2013.
- NÉEL, L. Theory of constant paramagnetism. application to manganese. **CR Acad. Sci. Paris**, v. 203, p. 304–306, 1936.
- OLIVEIRA, M. J. de. **Termodinâmica**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- ONSAGER, L. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. **Physical Review**, APS, v. 65, n. 3-4, p. 117, 1944.
- PEIERLS, R. On ising's model of ferromagnetism. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1936. v. 32, n. 3, p. 477–481.
- PEIERLS, R. Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1936. v. 32, n. 3, p. 471–476.
- PEREIRA, M. S. S. **Platô na Magnetização e Efeito Magnetocalórico na Cadeia Diamante Cineticamente Frustrada**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas, 2008.
- PONOMARYOV, A. N. et al. Spin decoherence processes in the $S = \frac{1}{2}$ scalene triangular cluster $\text{Cu}_3(\text{OH})$. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 17, n. 3, p. 033042, 2015.
- REIS, M. Troca de calor pelo efeito magnetocalórico é a base dos refrigerantes do futuro, mais ecológicos e econômicos. aquecimento global. **Scientific American Brasil**, n. 34, p. 44–49, 2005.

- RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.
- RODRIGUEZ, G. J. B. O porque de estudarmos os materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 315, 1998.
- ROUSOCHATZAKIS, I. et al. Hysteresis loops and adiabatic landau-zener-stückelberg transitions in the magnetic molecule V_6 . **Physical review letters**, APS, v. 94, n. 14, p. 147204, 2005.
- SALINAS, S. R. **Introdução a física estatística vol. 09**. [S.l.]: Edusp, 1997.
- SILVA, R. S. **Medidas de efeito magnetocalórico em Dy_2RhGa_8 e $La_{0,99}Pb_{0,01}MnO_3$** . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- SOUSA, V. d. S. R. d. **Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras**. Tese (Doutorado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.
- SZAŁOWSKI, K. Low-temperature magnetocaloric properties of V_{12} polyoxovanadate molecular magnet: A theoretical study. **Materials**, MDPI, v. 13, n. 19, p. 4399, 2020.
- SZAŁOWSKI, K.; KOWALEWSKA, P. Magnetocaloric effect in Cu_5 -nipa molecular magnet: A theoretical study. **Materials**, MDPI, n. 2, p. 485, 2020.
- TAFT, K. L. et al. [fe (ome) 2 (o2cch2cl)] 10, a molecular ferric wheel. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 116, n. 3, p. 823–832, 1994.
- TARANTUL, A.; TSUKERBLAT, B. Direct and two-phonon orbach-aminov type spin-lattice relaxation in molecular magnet V_{15} . v. 324, n. 1, p. 012007, 2011.
- TISHIN, A. et al. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: new materials and local heating and cooling inside the human body. **International Journal of Refrigeration**, Elsevier, v. 68, p. 177–186, 2016.
- TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The magnetocaloric effect and its applications**. [S.l.]: Bristol, Philadelphia: Institute of Physics, 2003.
- TORRICO, J.; PLASCAK, J. Ground state and thermodynamic properties of spin-1/2 isosceles heisenberg triangles for V_6 -like magnetic molecules. **Physical Review E**, APS, v. 102, n. 6, p. 062116, 2020.
- VALVERDE, J.; ROJAS, O.; SOUZA, S. de. Geometric frustration in ising diamond chains. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 387, n. 8-9, p. 1947–1956, 2008.
- WERNSDORFER, W.; SESSOLI, R. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 284, n. 5411, p. 133–135, 1999.
- XAVIER, A. F. M. **Estudo prático do efeito magnetocalórico aplicado para resfriamento**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

A APÊNDICE A - CÁLCULO DA SUSCETIBILIDADE VEZES A TEMPERATURA ($\chi.T$) PARA BAIXAS TEMPERATURAS

- 1) Constantes de acoplamento $J_1 = -1, J_2 = -1, J_3 = -1$

Através dos resultados encontrados na figura 4.3(a) que apresenta o espectro de energia em função do campo magnético, é possível observar que à campo nulo e em baixas temperaturas, para os parâmetros das constantes de acoplamento $J_1 = J_2 = J_3 = -1$, as energias que mais contribuem para a termodinâmica são:

$$\varepsilon_5 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (\text{A.1})$$

$$\varepsilon_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (\text{A.2})$$

$$\varepsilon_7 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (\text{A.3})$$

$$\varepsilon_8 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2}. \quad (\text{A.4})$$

Com esse conjunto de autovalores de energia, para baixas temperaturas podemos aproximar a função de partição para a região $H = 0$ por:

$$Z_1 \approx \sum_{i=5}^8 \exp[-\beta \varepsilon_i], \quad (\text{A.5})$$

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e ε_i são todos os autovalores da região analisada (A.1-A.4). Para os nossos cálculos definimos $k_B = 1$ e $g = 1$.

Substituindo temos

$$Z_1 \approx e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)}. \quad (\text{A.6})$$

Com esse resultado é possível determinar a Energia Livre de Helmholtz por molécula $f_1 \approx -\frac{1}{\beta} \ln(Z_1)$,

$$f_1 \approx -T \ln \left[e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} \right]. \quad (\text{A.7})$$

Com isso, usando a definição $M_1 = - \left(\frac{\partial f_1}{\partial H} \right)_T$, podemos calcular a magnetização

$$M_1 = \frac{e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} - e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H+2q}{4T}} - e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}}}{2 \left(e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}} \right)}. \quad (\text{A.8})$$

À seguir, para encontrar a suscetibilidade magnética (χ_1) devemos usar a definição $\chi_1 = \left(\frac{\partial M_1}{\partial H} \right)_T$ resultando em

$$\chi_1 = \frac{e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2q}{2T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3}{2T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2q}{2T}}}{T \left(e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}} \right)^2}. \quad (\text{A.9})$$

Substituindo os valores das constantes de acoplamento ($J_1 = -1$, $J_2 = -1$, $J_3 = -1$) e o valor do campo magnético na região analisada ($H = 0$), temos que a suscetibilidade será:

$$\chi_1 = \frac{e^{\frac{3}{2T}}}{4T \left(e^{\frac{3}{4T}} \right)^2} = \frac{1}{4T}. \quad (\text{A.10})$$

Portanto,

$$T \cdot \chi_1 = 0.25. \quad (\text{A.11})$$

Agora vamos analisar a região do campo crítico ($H_c = 1.5$) para as mesmas constantes de acoplamento ($J_1 = -1$, $J_2 = -1$, $J_3 = -1$). As energias que mais contribuem são

$$\varepsilon_1 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2}, \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_5 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2}, \quad (\text{A.13})$$

$$\varepsilon_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (\text{A.14})$$

Portanto, para aproximar a função de partição para esses autovalores de energia (A.12-A.14) em baixas temperaturas fazemos

$$Z_{11} \approx e^{-\frac{1}{T} \left(-\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)}, \quad (\text{A.15})$$

o que nos permite definir a Energia Livre de Helmholtz por molécula

$$f_{11} \approx -T \ln \left[e^{-\frac{1}{T} \left(-\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} + \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} \right]. \quad (\text{A.16})$$

Com isso, usando a definição para a magnetização $M_{11} = -\left(\frac{\partial f_{11}}{\partial H}\right)_T$, podemos calculá-la:

$$M_{11} = \frac{3e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}}}{2 \left(e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)}. \quad (\text{A.17})$$

À seguir, a expressão para a suscetibilidade pode ser encontrada com a definição $\chi_{11} = \left(\frac{\partial M_{11}}{\partial H}\right)_T$

$$\chi_{11} = \frac{e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} \left(e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)}{T \left(e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H+2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)^2}. \quad (\text{A.18})$$

Substituindo os valores das constantes de acoplamento ($J_1 = -1$, $J_2 = -1$, $J_3 = -1$) e o valor do campo magnético na região analisada ($H_c = 1.5$), temos que:

$$T \cdot \chi_{11} = \frac{2}{9} = 0.222222. \quad (\text{A.19})$$

• **2) Constantes de acoplamento** $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$

A figura 4.3(b) nos apresenta os espectros de energia para as constantes de acoplamento $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$. Podemos observar que as energias que mais contribuem para a termodinâmica em baixas temperaturas e à campo nulo são:

$$\varepsilon_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}, \quad (\text{A.20})$$

$$\varepsilon_8 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2}. \quad (\text{A.21})$$

Como esses autovalores de energia conseguimos encontrar a função de partição

$$Z_2 \approx e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)}. \quad (\text{A.22})$$

E através dela determinar a Energia Livre de Helmholtz por molécula

$$f_2 \approx -T \ln \left[e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} \right]. \quad (\text{A.23})$$

Novamente utilizando a definição $M_2 = - \left(\frac{\partial f_2}{\partial H} \right)_T$ pode-se determinar a magnetização

$$M_2 = \frac{e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} - e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}}}{2 \left(e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}} \right)}. \quad (\text{A.24})$$

E com a magnetização (M_2), fazendo as operações a fim de desenvolver $\chi_2 = \left(\frac{\partial M_2}{\partial H} \right)_T$, encontramos como resultado a suscetibilidade

$$\chi_2 = \frac{e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2q}{2T}}}{T \left(e^{-\frac{J_1+J_2+J_3+2H-2q}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)^2}. \quad (\text{A.25})$$

Substituindo os valores das constantes de acoplamento $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$ e o valor do campo magnético na região analisada ($H = 0$), temos que a suscetibilidade será:

$$\chi_2 = \frac{e^{\frac{1.514575131}{T}}}{4T \left(e^{\frac{0.7572875655}{T}} \right)^2} = \frac{0.25}{T}. \quad (\text{A.26})$$

Assim temos que

$$T \cdot \chi_2 = 0.25. \quad (\text{A.27})$$

Vamos analisar, para as mesmas constantes de acoplamento ($J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$), a região do campo crítico ($H = H_c$). As energias que mais contribuem nessa região em baixas temperaturas são

$$\varepsilon_1 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2}, \quad (\text{A.28})$$

$$\varepsilon_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2}. \quad (\text{A.29})$$

A expressão analítica para a função de partição para esses autovalores de energia é dada por

$$Z_{22} \approx e^{-\frac{1}{T} \left(-\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)}, \quad (\text{A.30})$$

o que nos permite, conseqüentemente, definir a Energia Livre de Helmholtz por molécula

$$f_{22} \approx -T \ln \left[e^{-\frac{1}{T} \left(-\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3H}{2} \right)} + e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{H}{2} - \frac{q}{2} \right)} \right]. \quad (\text{A.31})$$

Aplicando o mesmo processo, $M_{22} = -\left(\frac{\partial f_{22}}{\partial H} \right)_T$, para encontrar a magnetização

$$M_{22} = \frac{3e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}}}{2 \left(e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)}. \quad (\text{A.32})$$

Em seguida, com a definição $\chi_2 = \left(\frac{\partial M_2}{\partial H} \right)_T$, a suscetibilidade

$$\chi_{22} = \frac{e^{\frac{4H+q}{2T}}}{T \left(e^{\frac{J_1+J_2+J_3+6H}{4T}} + e^{-\frac{J_1+J_2+J_3-2H-2q}{4T}} \right)^2}. \quad (\text{A.33})$$

Substituindo os valores das constantes de acoplamento $J_1 = -0.8$, $J_2 = -1$, $J_3 = -0.7$ e o valor do campo magnético na região analisada ($H = H_c$), temos que a suscetibilidade será:

$$\chi_{22} = \frac{e^{\frac{2.896862696}{T}}}{4T \left(e^{\frac{1.448431348}{T}} \right)^2} = \frac{0.25}{T}. \quad (\text{A.34})$$

Portanto,

$$T.\chi_{22} = 0.25. \tag{A.35}$$