



**GILBERTO ARMANDO ANTÓNIO**

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM COMPOSTOS  
SEMELHANTES A  $\text{Cu}_3$  USANDO O MODELO  
ANTIFERROMAGNÉTICO DE HEISENBERG EM UMA  
ESTRUTURA TRIANGULAR**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**GILBERTO ARMANDO ANTÓNIO**

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM COMPOSTOS SEMELHANTES A  $\text{Cu}_3$   
USANDO O MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO DE HEISENBERG EM UMA  
ESTRUTURA TRIANGULAR**

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

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos  
Orientador

Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza  
Coorientador

Prof. Dra. Angélica Sousa da Mata  
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.**

Antonio, Gilberto Armando

Efeito magnetocalórico em compostos semelhantes a  $\text{Cu}_3$  usando o modelo antiferromagnético de Heisenberg em uma estrutura triangular / Gilberto Armando Antonio. – Lavras : UFLA, 2023.

79 p. : il.

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

Orientador: Prof. Dr. Onofre Rojas Santos.

Bibliografia.

1. Efeito Magnetocalórico. 2. Modelo Heisenberg em uma estrutura triangular. 3. Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas. I. Santos, Onofre Rojas. II. de Sousa, Sergio Martins. III. da Mata, Angelica Sousa.

**GILBERTO ARMANDO ANTÓNIO**

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM COMPOSTOS SEMELHANTES A  $\text{Cu}_3$   
USANDO O MODELO ANTIFERROMAGNÉTICO DE HEISENBERG EM UMA  
ESTRUTURA TRIANGULAR**

**MAGNETOCALORIC EFFECT IN  $\text{Cu}_3$ -LIKE COMPOUNDS USING THE  
HEISENBERG ANTIFERROMAGNETIC MODEL IN A TRIANGULAR RING.**

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

APROVADA em 20 de Setembro de 2023.

Prof. Dr. Moises Porfilio Rojas Leyva UFLA

Prof. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira UFAL

Prof. Dr. Onofre Rojas Santos  
Orientador

Prof. Dr. Sérgio Martins de Souza  
Co-Orientador

Prof. Dra. Angélica Sousa da Mata  
Co-Orientadora

**LAVRAS – MG  
2023**

*Dedico esta dissertação a minha filha Elaine da Janete, para que sirva de motivação nos seus estudos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Allah, por iluminar a minha vida diariamente.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Onofre Rojas Santos, Prof. Dra. Angélica Sousa da Mata, Prof. Dr. Sérgio Martins de Sousa e Prof. Dra. Jordana Torrico Ferreira pela orientação neste curso de mestrado.

Agradeço a CNPq, FAPEMING e CAPES pelo apoio que prestou durante a realização deste curso.

Agradeço a Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade oferecida a mim e também agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram para a materialização deste curso.

*Estude, em nome de teu Senhor, que criou,... {ALCORÃO, 96:1}*

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos uma investigação teórica sobre um sistema de spin antiferromagneticamente acoplado, especificamente  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ ), que exibe uma configuração triangular isósceles ou configuração triangular equilátera ligeiramente distorcida, conforme identificado em (CHOI et al., 2006). Esse aglomerado pode ser efetivamente representado pelo modelo de Heisenberg em uma estrutura triangular, levando em consideração a interação de troca, a interação Dzyaloshinskii-Moriya, fatores- $g$  e o campo magnético externo, conforme delineado na referência acima. Usando a abordagem numérica, exploramos comportamentos de temperatura zero e temperatura finita de um acoplamento antiferromagnético de um sistema de spin do tipo  $\text{Cu}_3$ . Na temperatura zero, o sistema exibe uma magnetização quase platô de  $1/3$ , quando o campo magnético é variado. Além disso, damos ênfase particular às propriedades magnéticas, incluindo magnetização, suscetibilidade magnética, entropia e calor específico em temperaturas finitas. Investigamos também o efeito magnetocalórico em função de um campo magnético imposto externamente, orientados paralela e perpendicularmente ao plano da estrutura triangular. Curiosamente, essas as configurações demonstram um comportamento notavelmente semelhante para ambas as orientações do campo magnético. Nossa investigação também inclui uma análise da curva adiabática, o parâmetro de Grüneisen e a variação de entropia quando aplicado ou removido o campo magnético. O efeito magnetocalórico é encontrado com maior proeminência na região de baixa temperatura (abaixo de  $T \sim 1\text{K}$ ) e em  $\sim 4.5\text{T}$  e  $\sim 5\text{T}$  para campos magnéticos paralelos e perpendiculares, respectivamente.

**Palavras-chave:** efeito magnetocalórico, estrutura triangular, magnetização, propriedades termodinâmicas

## ABSTRACT

In this work we present a theoretical investigation into an antiferromagnetically coupled spin system, specifically  $\text{Cu}_3 - \text{X}$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ ), which exhibits an isosceles triangular configuration or slightly distorted equilateral triangular configuration, as previously identified in reference (CHOI et al., 2006). This system can be effectively represented by the Heisenberg model on a triangular structure, taking into account the exchange interaction, the Dzyaloshinskii-Moriya interaction,  $g$ -factors and external magnetic field, as delineated in the aforementioned reference. By using numerical approach we explore both zero-temperature and finite-temperature behaviors of a  $\text{Cu}_3$ -like antiferromagnetically coupled spin system. At zero temperature, the system displays a  $1/3$  quasi-plateau magnetization, when the magnetic field is varied. Moreover, we place particular emphasis on magnetic properties including magnetization, magnetic susceptibility, entropy, and specific heat at finite temperatures. Furthermore, we investigate the magnetocaloric effect as a function of an externally imposed magnetic field, oriented both parallel and perpendicular to the plane of the triangular structure. Interestingly, these configurations demonstrate remarkably similar behavior for both orientations of the magnetic field. Our investigation also includes an analysis of the adiabatic curve, the Grüneisen parameter, and the variation in entropy when applied or removed the magnetic field. The magnetocaloric effect is found to be more prominent at low temperature region (below  $T \sim 1\text{K}$ ) and at  $\sim 4.5\text{T}$  and  $\sim 5\text{T}$  for parallel and perpendicular magnetic fields, respectively.

**Keywords:** magnetocaloric effect, triangular structure, magnetization, thermodynamic properties.

## LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 2.1 – (a) A estrutura cristalina do aglomerado triangular <math>\text{Cu}_3 - \text{X}</math>. Para maior clareza, apenas são mostrados: O Cobre (bolas azuis), o Sódio (bolas grandes amarelas), a bola verde (<math>\text{X} = \text{As}, \text{Sb}</math>) e Água (bolas pequenas vermelhas). (b) Uma ampliação de três íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> com coordenações locais. As linhas sólidas são conexões entre os íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> mais próximos. . . . .</p>	16
<p>Figura 3.1 – Projeção do momento angular orbital <math>p</math> para <math>\ell = 1</math>. . . . .</p>	24
<p>Figura 3.2 – Representação esquemática de um átomo de Hidrogênio orbitando com velocidade <math>v</math> em torno do núcleo constituído por único próton. . . . .</p>	25
<p>Figura 3.3 – Projeção do momento angular intrínseco de um orbital <math>s = \frac{1}{2}</math> na direção do campo magnético . . . . .</p>	26
<p>Figura 3.4 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em um material diamagnético em relação a um campo magnético externo <math>B</math>. . . . .</p>	29
<p>Figura 3.5 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em um material paramagnético em relação a um campo magnético externo <math>B</math>. . . . .</p>	29
<p>Figura 3.6 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em relação a um campo magnético externo <math>B</math>, (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo. . . . .</p>	30
<p>Figura 3.7 – Entropia magnética <i>versus</i> temperatura para diferentes campos . . . . .</p>	32
<p>Figura 3.8 – Mecanismo de troca dupla em acoplamento ferromagnético entre íons <math>\text{Mn}^{3+}</math> e íons <math>\text{Mn}^{4+}</math>. . . . .</p>	39
<p>Figura 4.1 – Esboço de estrutura do aglomerado triangular <math>\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}</math>. . . . .</p>	43
<p>Figura 4.2 – Gráficos da energia em função com campo magnético (a) <math>B_{\parallel}</math> e (b) <math>B_{\perp}</math>) do modelo <math>\text{Cu}_3 - \text{As}</math>. . . . .</p>	45
<p>Figura 4.3 – Gráficos da (a) Energia interna <math>U</math> em função da temperatura, as linhas sólidas correspondem a <math>B_{\perp}</math>, enquanto as linhas tracejadas correspondem para <math>B_{\parallel}</math>. (b-c) Energia interna <math>U</math> em função do campo magnético externo paralelo e perpendicular, respectivamente. . . . .</p>	48

Figura 4.4 – Gráficos da (a) Entropia $S$ no plano de temperatura (em Kelvin) e campo magnético externo paralelo (Tesla). (b) Entropia $S$ no plano de temperatura (em Kelvin) e perpendicular campo magnético externo (Tesla). . . . .	49
Figura 4.5 – Gráficos do calor específico $C$ (a) em função da temperatura e campo magnético externo paralelo. (b) em função da temperatura e do campo magnético externo perpendicular. . . . .	51
Figura 4.6 – Gráficos da (a) Magnetização versus campo magnético paralelo em várias temperaturas. (b) Magnetização versus campo perpendicular magnético nas mesmas temperaturas. (c) Magnetização dependente da temperatura para diferentes campos magnéticos paralelos. (d) Analogamente, magnetização dependente da temperatura para vários Campos magnéticos perpendiculares. . . . .	53
Figura 4.7 – Gráficos da (a) Suscetibilidade magnética vezes temperatura, $T\chi_{\parallel}$ no plano de temperatura e campo magnético externo paralelo. (b) Suscetibilidade magnética $T\chi_{\perp}$ no plano de temperatura e campo magnético externo perpendicular. . . . .	54
Figura 4.8 – (a) Gráfico da curva isentrópica $S$ (em unidades de $k_B$ ) de temperatura $T$ [K] em função do campo magnético paralelo $B_{\parallel}$ [T]. (b) Gráfico de isentrópico curva a temperatura $T$ [K] em função do campo magnético $B_{\perp}$ [T]. . . . .	56
Figura 4.9 – Gráficos do parâmetro de Grüneisen para o modelo triangular Heisenberg $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$ , em função: (a) do $B_{\parallel}$ para vários valores de temperatura; (b) do $B_{\perp}$ para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para vários valores de $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para vários valores de $B_{\perp}$ . . . . .	58
Figura 4.10 – Gráficos da (a) Variação de entropia $\Delta S$ em função do campo magnético paralelo, um conjunto de temperaturas fixas. (b) Variação de entropia $\Delta S$ em função do campo magnético perpendicular. (c) $\Delta S$ em função da temperatura para um conjunto de campos magnéticos paralelos campo. (d) $\Delta S$ em função da temperatura para um conjunto de campo magnético perpendicular. . . . .	60

Figura 1 –	Gráficos do modelo triangular Heisenberg, assumindo parâmetros $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ , (a) das energias em função de $B$ ; (b) da Magnetização em função de $B$ ; (c) da entropia em função de $B$ ; (d) da entropia em função de $T$ , (e) do calor específico em função de $T$ e (f) da susceptibilidade magnética em função de $T$ . . . . .	75
Figura 2 –	Gráficos da energia em função com campo magnético (a) $B_{\parallel}$ e (b) $B_{\perp}$ do modelo $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ . Gráficos da entropia em função da temperatura (c) para valores de $B_{\parallel}$ e (d) para valores de $B_{\perp}$ . (e) e (f) são funções de entropia <i>versus</i> campo magnético $B_{\parallel}$ e $B_{\perp}$ ) respectivamente . . . . .	77
Figura 3 –	Gráficos do calor específico para o modelo triangular Heisenberg $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) da temperatura para valores de $B_{\parallel}$ ; (b) da temperatura para valores de $B_{\perp}$ . . . . .	78
Figura 4 –	Gráficos da magnetização para o modelo triangular Heisenberg $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do $B_{\parallel}$ para vários valores de temperatura; (b) do $B_{\perp}$ para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para valores de $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para valores de $B_{\perp}$ . . . . .	78
Figura 5 –	Curva isentrópica de temperatura $T[\text{K}]$ para o modelo triangular Heisenberg $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do campo magnético $B_{\parallel}$ ; (b) do campo magnético $B_{\perp}$ . . . . .	79
Figura 6 –	Gráficos do parâmetro de Gruneisen para o modelo triangular Heisenberg $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do $B_{\parallel}$ para vários valores de temperatura; (b) do $B_{\perp}$ para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para vários valores de $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para vários valores de $B_{\perp}$ . . . . .	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Números quânticos secundários para diferentes orbitais. . . . .	23
Tabela 4.1 – Parâmetros magnéticos dos compostos $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$ . . . . .	45

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	16
<b>3</b>	<b>FORMALISMO TEÓRICO</b>	17
<b>3.1</b>	<b>Grandezas termodinâmicas</b>	17
<b>3.2</b>	<b>Momentos magnéticos</b>	21
<b>3.3</b>	<b>Propriedades magnéticas</b>	28
<b>3.3.1</b>	<b>Diamagnetismo</b>	28
<b>3.3.2</b>	<b>Paramagnetismo</b>	29
<b>3.3.3</b>	<b>Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo</b>	29
<b>3.4</b>	<b>Magnetismo e aplicação</b>	31
<b>3.5</b>	<b>Interações magnéticas</b>	35
<b>3.5.1</b>	<b>Interação dipolar magnética</b>	35
<b>3.5.2</b>	<b>Interação de troca</b>	36
<b>3.5.3</b>	<b>Interação de Troca direta</b>	38
<b>3.5.4</b>	<b>Interação de troca dupla</b>	39
<b>3.5.5</b>	<b>Interação de troca anisotrópica</b>	40
<b>4</b>	<b>O MODELO DE HEISENBERG NA ESTRUTURA TRIANGULAR: INVESTIGAÇÃO DO COMPOSTO <math>\{Cu_3 - X\}</math> (<math>X = As, Sb</math>)</b>	41
<b>4.1</b>	<b>Modelo de Heisenberg</b>	41
<b>4.2</b>	<b>Modelo de Heisenberg na estrutura triangular</b>	43
<b>4.2.1</b>	<b>Propriedades termodinâmicas</b>	46
<b>4.2.2</b>	<b>Efeito magnetocalórico</b>	55
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	61
	<b>REFERÊNCIAS</b>	63
	<b>APENDICE A – MODELO DE ISING</b>	68
	<b>APENDICE B – MODELO DE ISING NA DIREÇÃO Z</b>	71
	<b>APENDICE C – MODELO DE HEISENBERG</b>	72
	<b>APENDICE D – MODELO HEISENBERG TRIANGULAR <math>\{Cu_3 - Sb\}</math></b>	77

## 1 INTRODUÇÃO

Há mais de 2000 anos, os gregos sabiam que um certo tipo de pedra (atualmente chamada de Magnetita) atraía peças de ferro. Existem referências escritas relatando o seu uso para a navegação datando do século XII (TIPLER; MOSCA, 2006).

Diz-se que um pastor na região da Magnésia - vem daí o nome atual do minério magnetita - observou que havia um tipo de pedra que atraía outras do mesmo tipo e alguns metais. Desde então, a curiosidade que este fenômeno gera possibilitou muitos avanços científicos e os materiais magnéticos desenvolvidos tem movimentado uma economia bilionária. Porém, entre a descoberta da magnetita até as aplicações do magnetismo houve um longo percurso. Um dos aparelhos que foi utilizado graças ao conhecimento do magnetismo foi a bússola.

Apesar de muitos raciocínios a respeito dos materiais magnéticos, somente com as ideias inovadoras do francês Petrus Peregrinus, o Magnetismo e a Física puderam avançar como ciência. Em 1269 d. C ele, escreveu uma carta que ficou conhecida como o primeiro acordo de Física experimental existente. Nesta, ele descreve entre outras coisas, seus experimentos com uma imã esférico e pedaços longos de ferro, sendo também o primeiro a traçar as linhas de campo e a utilizar a nomenclatura “*polus*”, referente ao polo norte e ao polo sul dos materiais magnéticos (VERSCHUUR, 1996).

O trabalho de Peregrinus foi continuado apenas em 1600 d.C, quando o físico real da rainha Elizabeth I, William Gilbert (GILBERT, 1958), escreveu um acordo sobre magnetismo e eletricidade nomeado por ele de “*On the Magnet*”. Neste tratado, com exímia mestria, Gilbert propõe a ideia de que a Terra é um magneto e consegue separar o dogma e a realidade acerca do magnetismo. Devido a isso, é considerado o pai do magnetismo.

Ao longo dos anos muitos foram os cientistas que tentaram explicar o magnetismo e por muito tempo não houve qualquer explicação que poderia ser considerada "científica". Foi apenas no séc. XIX, por meio de cientistas como Ampère, Faraday, Oersted, Curie e outros, que se começou a entender este fenômeno.

Atualmente o interesse do estudo magnetismo está voltado a propriedades magnéticas da matéria e as interações que a matéria possui com os campos. Na tentativa de entender melhor as propriedades magnéticas de um dado sistema, devemos conhecer alguns tópicos básicos a respeito da magnetização. Essa definição é importante, pois as propriedades magnéticas da matéria tem sua origem nos momentos magnéticos dos átomos e ocorre devido à interação de

origem eletrostática e de natureza quântica chamada de interação de troca ou (*Exchange*). Essa interação que requer a ordem magnética, pode ser uma interação de troca direta, ou seja, de curto alcance ou uma interação indireta correspondente a de longo alcance. Esse entendimento se faz útil por exemplo no momento de avaliar os domínios magnéticos das amostras quando em contato com outros materiais ou quando são submetidas a campos externos (AMORIM, 2010).

Recentemente, um estudo realizado sobre a manipulação coerente de spins de elétrons em um triângulo de spin acoplado antiferromagneticamente [ $\{Cu_3 - X\}$  ( $X= As, Sb$ )], impregnado em Silício nanoporoso (NS) autônomo usando pulsos de micro-ondas de 240 GHz, permitiu observar as oscilações de Rabi e o tempo de coerência de spin ( $t = 1066ns$ ) a 1. 5 K. Os autores demonstraram que  $\{Cu_3 - X\}$ : NS fornece um material híbrido e um esquema promissor para a implementação de portas quânticas baseadas em spin. Ao medir os tempos de relaxamento de spin de amostras com diferentes simetrias e ambientes, foi evidenciado que a quiralidade de spin é a principal fonte de decoerência das moléculas do triângulo de spin (CHOI et al., 2012).

Este trabalho, pela sua forma teórica e experimental de apresentar os resultados, serviu de motivação para o aprofundamento do estudo sobre a estrutura magnética triangular  $Na_{12}[X_2W_{18}Cu_3O_{66}(H_2O)_3] \cdot 32H_2O$  [abreviadamente  $\{Cu_3 - X\}$  ( $X= As, Sb$ )]. Embora diagramas de fase sejam muito estudados, ultimamente, o interesse pelo efeito magnetocalórico (EMC) tem vindo a crescer consideravelmente. Isso está conectado primeiro, por causa de sua possível aplicação prática em refrigeradores magnéticos, onde um material magnético é usado como um material de trabalho.

Observado inicialmente no final do século XIX, refere-se à mudança de temperatura que ocorre quando um material magnético é submetido a um campo magnético variável, um fenômeno resultante das propriedades magnéticas intrínsecas do material (TEGUS et al., 2002). A reversibilidade deste efeito foi confirmada em estudos posteriores, provocando significativo interesse. Acredita-se que as geladeiras magnéticas podem substituir geladeiras convencionais que trabalham em ciclos gás-vapor porque fornecem uma operação ambientalmente limpa e com economia de energia. A tarefa de pesquisar e desenvolver trabalho magnético eficaz em materiais com altas características magnetocalóricas é uma das tarefas centrais na criação de dispositivos de refrigeração magnética.

Outras aplicações incluem diodos térmicos para conversão de energia magnetocalórica em temperatura ambiente (KLINAR et al., 2020), um dispositivo auto-bombeante magnético de resfriamento usando nanopartículas de ferrita Mn-Zn que atinge a conservação de energia eficiente sem entrada de energia (CHAUDHARY et al., 2016), um dispositivo de resfriamento magnético baseado em um ferro-fluido termomagnético que pode efetivamente transferir calor em grandes distâncias (PATTANAIK et al., 2022), controle da modulação magnética de gotículas de ferrofluido para aplicações microfluídicas digitais (SEN et al., 2017), efeito magnetocalórico sintonizável em microfios de Ni-Mn-Ga em campos magnéticos baixos (QIAN et al., 2018), filmes espessos de gadolínio magnetocalórico para aplicações de captação de energia (BA et al., 2020), aplicações biomédicas como magnetismo hipertermia para melhorar a eficácia terapêutica antitumoral (LIU et al., 2020) e administração eficiente de medicamentos por meio de nanocarreadores (LI et al., 2012).

Existem muitos estudos que também examinam estruturas triangulares de cobre fazendo investigações teóricas para explorar várias propriedades de nanoímãs ou aglomerados moleculares magnéticos, além dos resultados experimentais, que são altamente significativos. Por exemplo, Kowalewska e Szałowski conduziram um estudo teórico das propriedades magnetocalóricas de V6, um ímã molecular polioxovanadato. Suas pesquisas, usando diagonalização numérica e campo conjunto de formalismo, permitiram descobrir os efeitos magnetocalóricos altamente sintonizáveis (KOWALEWSKA; SZĄŁOWSKI, 2020). No trabalho de (TORRICO; PLASCAK, 2020) é empregada diagonalização exata para examinar o Hamiltoniano spin-1/2 para triângulos de Heisenberg isósceles acoplados, produzindo um diagrama de transição de fase quântica de temperatura zero e um perfil de magnetização. Eles também analisaram o comportamento termodinâmico e EMC. Outro estudo teórico foi conduzido em uma molécula pentamérica Cu<sub>5</sub> usando um modelo spin-1/2 de Heisenberg, que explorou propriedades termodinâmicas, diagrama de fases, magnetização, e efeitos magnetocalóricos (TORRICO; PLASCAK, 2022).

Nesse contexto, um desses sistemas de interesse é o {Cu<sub>3</sub> – X} (X= As, Sb), que adota uma configuração triangular isósceles ou uma configuração triangular equilátera ligeiramente distorcida. Pesquisas anteriores (CHOI et al., 2012) estabeleceram que o comportamento desse sistema pode ser efetivamente descrito pelo modelo de Heisenberg em uma rede triangular, incorporando elementos críticos como a interação de troca, a interação Dzyaloshinskii-Moriya,

fatores-g e campos magnéticos externos. Ao explorar as propriedades magnéticas e o comportamento termodinâmico deste sistema de spin semelhante ao  $\text{Cu}_3$ , pretendemos aprofundar nossa compreensão de suas características fundamentais e lançar luz sobre suas possíveis aplicações.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no primeiro capítulo apresentamos a introdução, no segundo capítulo apresentamos os nossos objetivos, no terceiro capítulo o formalismo teórico, no quarto apresentamos o modelo em estudo, juntamente com nossos resultados, onde analisamos algumas propriedades fundamentais, exploramos as principais propriedades termodinâmicas e o efeito magnetocalórico. Finalmente no quinto capítulo dedicamos às nossas conclusões.

## 2 OBJETIVOS

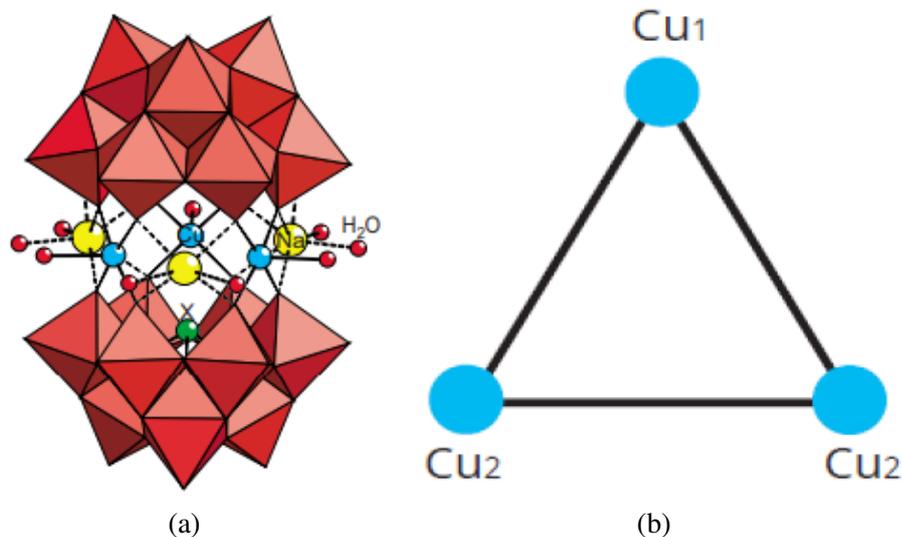
Neste trabalho, pretendemos explorar a termodinâmica e propriedades magnéticas de um aglomerado triangular  $Na_{12}[X_2W_{18}Cu_3O_{66}(H_2O)_3] \cdot 32H_2O$  [abreviadamente  $\{Cu_3 - X\}$  (X= As, Sb)] como vem em (CHOI et al., 2006).

O composto em consideração contém três átomos de cobre, cada um dos quais perde dois elétrons para formar um Cu(II) ou íon  $Cu^{2+}$ . A perda de elétrons em íons Cu (II) ocorre tanto nos orbitais 4s quanto em um dos orbitais 3d, resultando em um único elétron desemparelhado e uma rede magnética com momento de spin  $S = 1/2$ ; esse comportamento pode ser adequadamente descrito pelo modelo de Heisenberg dentro do estrutura de um anel triangular de spin isósceles (CHOI et al., 2012), como mostrado na figura 2.1.

Dentre os principais tópicos de nosso interesse pretendemos:

- Analisar o comportamento do efeito magnetocalórico em compostos semelhantes  $Cu_3$ ;
- Entender algumas propriedades magnéticas e termodinâmicas tais como a magnetização, a susceptibilidade, a entropia, o calor específico através do modelo AF de Heisenberg;
- Estudar diversas propriedades do efeito magnetocalórico (EMC).

Figura 2.1 – (a) A estrutura cristalina do aglomerado triangular  $Cu_3 - X$ . Para maior clareza, apenas são mostrados: O Cobre (bolas azuis), o Sódio (bolas grandes amarelas), a bola verde (X = As, Sb) e Água (bolas pequenas vermelhas). (b) Uma ampliação de três íons  $Cu^{2+}$  com coordenações locais. As linhas sólidas são conexões entre os íons  $Cu^{2+}$  mais próximos.



Fonte: Adaptado em (CHOI et al., 2012)

### 3 FORMALISMO TEÓRICO

O tratamento teórico de vários modelos magnéticos é feito por um ramo da física conhecido como mecânica estatística. Para calcular as propriedades termodinâmicas, usando este formalismo no ensemble canônico, deve-se começar com o cálculo da função de partição e a partir dela encontrar outras grandezas necessárias.

Este capítulo apresentará uma breve revisão termodinâmica de materiais magnéticos. Começaremos com a função de partição e energia livre de Helmholtz, o qual possibilita obtenção de outras grandezas termodinâmicas como a entropia, o calor específico, a magnetização, a susceptibilidade magnética entre outras quantidades.

#### 3.1 Grandezas termodinâmicas

O grande objetivo da Física estatística consiste na explicação das leis e dos resultados da termodinâmica a partir de considerações sobre o comportamento do número imenso de partículas que constituem os corpos macroscópicos. O mundo microscópico das partículas é governado pelas leis da mecânica quântica (SALINAS, 1997).

- **Função de partição**

Define-se função de partição  $\mathcal{Z}$  (ou soma sobre estados, do alemão *Zustandsumme*) como a soma que está associada à normalização da probabilidade  $P_j$ . Essa soma é efetuada sobre os estados microscópicos. Portanto, dado um certo valor de energia, pode haver vários termos iguais, correspondentes a todos os estados microscópicos com esse particular valor de energia (SALINAS, 1997). Podemos definir  $\mathcal{Z}$  da seguinte maneira:

$$\mathcal{Z} = \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (3.1)$$

em que  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $E_j$  são as energias do sistema. Os termos  $\exp(-\beta E_j)$  são chamados de pesos de Boltzmann e fornecem a probabilidade do sistema encontrar-se no estado  $j$ .

- **Energia livre de Helmholtz**

A energia livre de Helmholtz é a energia interna associada ao trabalho realizado pelo sistema à sua vizinhança a temperatura constante. Podemos escrever matematicamente a energia livre de Helmholtz (CALLEN, 1985) da seguinte forma:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{\beta N} \ln \mathcal{Z}_N \right], \quad (3.2)$$

em que  $\mathcal{Z}_N$  é a função de partição do sistema e  $N$  o número de sítios da rede. Este potencial termodinâmico é fundamental para a definição de outras grandezas termodinâmicas do sistema como a entropia, magnetização, calor específico, susceptibilidade.

#### • Entropia

A entropia é uma quantidade física da desordem (desorganização) de um sistema termodinâmico. Ou seja, é uma função de todos os parâmetros extensivos de um sistema composto que é definida para todos os estados de equilíbrio (SALINAS, 1997). A entropia é aditiva sobre cada um dos seus componentes, constituindo uma função contínua, diferenciável e monotonicamente crescente da energia que possibilita a obtenção de informações quantitativas da desorganização de um sistema termodinâmico (SALINAS, 1997). Através da energia livre de Helmholtz, mantendo o volume constante, podemos escrever a entropia da seguinte maneira:

$$S = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_V. \quad (3.3)$$

#### • Calor específico

O calor específico é a grandeza que define a quantidade de calor que se tem de fornecer à unidade de massa de uma substância para variar a temperatura em 1° C e o calor é a energia térmica em trânsito associada exclusivamente a variação de temperaturas (DEUS et al., 2000).

O calor específico está associado a entropia e pode apresentar valores diferentes dependendo das condições em que a variação da temperatura é efetuada. Por exemplo, o calor fornecido a substâncias gasosas é diferente se o ensaio for efetuado a pressão constante  $C_p$  ou a volume constante  $C_v$ . Para os líquidos e sólidos essa diferença não é grande, pois a organização da matéria é tal que é difícil de comprimi-los ou estendê-los variando-lhes o volume por ação da pressão (DEUS et al., 2000).

O calor específico à pressão constante pode ser escrito da seguinte maneira:

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.4)$$

e o calor específico à volume constante é:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (3.5)$$

Substituindo o valor da entropia calculada através da energia livre de Helmholtz, obtemos uma nova maneira de calcular o calor específico a volume constante, dado por:

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3.6)$$

#### • Magnetização

Quando um campo magnético  $B$  é aplicado sobre um material, a resposta deste será determinada por sua indução magnética  $\mathbf{B}$ , que equivale a densidade de fluxo magnético em seu interior. A relação entre  $\mathbf{B}$  e  $B$  dependerá da natureza do material. Em alguns materiais e no vácuo,  $\mathbf{B}$  é uma função linear de  $B$ , mas em geral, essa dependência pode ser bem mais complexa (BLUNDELL, 2001). As equações (3.7) e (3.8) relacionam as grandezas  $\mathbf{B}$  e  $B$  no vácuo e dentro de um sólido respectivamente.

$$\mathbf{B} = \mu_o B, \quad (3.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_o (B + \mathbf{M}), \quad (3.8)$$

em que  $\mu_o$  é a permeabilidade magnética no vácuo, e é igual a:  $4\pi \times 10^{-7}$  H/m.

De acordo com (FARIA; LIMA, 2005), a magnetização  $\mathbf{M}$  é definida como o momento magnético por unidade de volume, é uma quantidade vetorial considerada aproximadamente contínua. Ou por outra, considerando uma escala de comprimento suficientemente grande não se notará o efeito devido aos momentos magnéticos atômicos individuais.

A magnetização é uma propriedade do material, que depende dos momentos magnéticos individuais de átomos, íons ou moléculas e de forma com a qual esses momentos interagem. Nestes dois casos, se o campo aplicado não for muito elevado, o comportamento magnético será linear e dado por:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B}. \quad (3.9)$$

em que  $\chi$  é a susceptibilidade que é uma grandeza adimensional.

A magnetização tem a mesma unidade do campo magnético  $H$  ( $A/m$ ). Podemos também definir a magnetização através da medida da média do ordenamento dos momentos magnéticos por sítio, da seguinte maneira:

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (3.10)$$

em que  $\boldsymbol{\mu}_i$  corresponde aos momentos magnéticos de spin e  $\Delta V$  é a variação do volume do material. Nos casos em que a magnetização estiver orientada na mesma direção do campo, podemos obtê-la a partir de uma derivada da energia com relação ao campo. A temperaturas finitas e levando em conta a entropia do arranjo de momentos magnéticos, a magnetização por sítio se relaciona com a energia livre de Helmholtz pela seguinte expressão:

$$M = - \left( \frac{\partial f}{\partial B} \right)_T. \quad (3.11)$$

#### • Permeabilidade magnética

As propriedades de um material podem ser definidas pela indução magnética ou pela magnetização, mas também pela forma com a qual essas grandezas variam com um campo magnético aplicado.

A propriedade que mensura o campo magnético no interior de um material causado pela presença de um campo existente na região onde o material é colocado chama-se Permeabilidade magnética. No espaço livre ou vácuo este valor é uma constante universal  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$  (FARIA; LIMA, 2005). Em qualquer outro meio que não seja vácuo esta grandeza será relativa ( $\mu_r$ ) e será dada pela equação (3.12).

Por exemplo um material paramagnético tem um valor de permeabilidade que é ligeiramente superior à unidade, um material ferromagnético tem um valor de  $\mu_r$  consideravelmente maior que unidade.

$$\mu_r = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0 B}. \quad (3.12)$$

Usando a equação (3.12) é possível encontrar a permeabilidade relativa dos diversos materiais e classificá-los de acordo com as suas respostas a um campo magnético.

- **Susceptibilidade magnética**

É a medida da capacidade de magnetização através de um estímulo magnético que é submetido ao material. A permeabilidade e a susceptibilidade são diferentes maneiras de definir o mesmo fenômeno em relação ao campo magnético. Uma diz quão permeável é o material e a outra, quão susceptível a magnetizar-se. Os materiais diamagnéticos são caracterizados por apresentarem  $\chi < 0$  e os paramagnéticos por  $\chi > 0$  (FERREIRA, 2014). A relação entre essas duas propriedades magnéticas é:

$$\chi = \mu_r - 1. \quad (3.13)$$

Quando o campo magnético tende a zero, podemos definir a susceptibilidade magnética através de:

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T, B \rightarrow 0} = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial B^2} \right)_{T, B \rightarrow 0}. \quad (3.14)$$

### 3.2 Momentos magnéticos

Todos os materiais exibem alguma forma de se comportar magneticamente na presença de um campo magnético externo. Quando se diz que um certo material é magnético na verdade se refere apenas a uma forma de magnetismo que é o ferromagnetismo. Esse tipo de magnetismo se relaciona com a capacidade de alguns materiais em atrair ou repelir pedaços de ferro ou ímãs permanentes (GOMES, 2018).

Um sólido é constituído por átomos com momentos magnéticos, semelhantes aos gerados por circuitos de corrente elétrica. A interação entre esses momentos apresenta comportamentos muito diferentes. Por causa da diversidade de interações magnéticas, existe uma grande variedade de propriedades magnéticas observadas em sistemas reais (SILVEIRA, 2015).

Para fazer a descrição da origem do magnetismo, é importante considerar as contribuições para o momento magnético decorrentes do spin do elétron, do momento angular orbital e do momento orbital induzido por um campo magnético externo. (CARVALHO, 2016).

- **Momento angular**

Na teoria clássica de forças centrais, a energia e o momento angular são as quantidades conservadas fundamentais e não surpreende que o momento angular desempenhe papel significativo na teoria quântica (GRIFFITHS, 2005). Classicamente, o momento angular de uma partícula em relação à origem é uma grandeza vetorial  $\mathbf{L}$  definida pela equação:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (3.15)$$

em que  $\mathbf{r}$  é o vetor posição da partícula em relação à origem e  $\mathbf{p}$  o momento linear da partícula.

- **Momento angular orbital**

O átomo de Hidrogênio é muito considerado para analisar os momentos magnéticos por causa da sua simplicidade, é constituído apenas de uma única carga negativa ligada ao núcleo positivo por meio de um potencial coulombiano. As funções de onda dos elétrons assumem a forma, em coordenadas esféricas:

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell}^m(\theta, \phi). \quad (3.16)$$

Através da equação (3.16) é notável que a função de onda é constituída por um produto de uma função radial,  $R$ , que depende da distância entre o elétron e o núcleo,  $r$ , e a função angular  $Y_{\ell}^m$  ou harmônicos esféricos, que depende das coordenadas angulares  $\theta$  e  $\phi$ . A probabilidade de se encontrar um elétron em uma posição  $r$ , é dada por  $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ . Ou por outra, em um átomo, os elétrons estão confinados a uma região finita do espaço (SILVEIRA, 2015).

As letras  $n, \ell$  e  $m$  são chamados de números quânticos e é através da combinação do conjunto de valores dos números quânticos que são definidas regiões do espaço, ou seja, orbitais, na qual os elétrons poderão ser encontrados. Associado ao movimento orbital dos elétrons existe um momento angular, cuja magnitude depende do número quântico de momento angular  $\ell$ . O operador  $\hat{\mathbf{L}}$  pode ser escrito do seguinte modo:

$$\hat{\mathbf{L}}^2|\ell, m\rangle = \ell(\ell + 1)\hbar^2|\ell, m\rangle, \quad (3.17)$$

em que  $\ell(\ell + 1)\hbar^2$  é o autovalor do operador  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\ell$  é o número quântico secundário.

O momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  associado a um elétron em órbita está ao longo da mesma direção que o momento angular  $\hat{\mathbf{L}}$  desse elétron e é proporcional a ele (BLUNDELL, 2001). E podemos escrever da seguinte maneira:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hat{\mathbf{L}} \quad (3.18)$$

em que  $\gamma$  é uma constante de proporcionalidade chamada razão giromagnética. Pelo fato dos elétrons possuírem um momento angular orbital, por consequência terão um momento magnético orbital. Os orbitais diferentes apresentam números quânticos secundários diferentes, como vem apresentado na tabela abaixo.

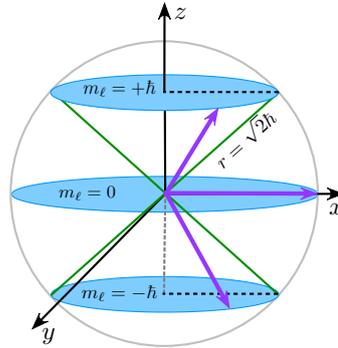
Tabela 3.1 – Números quânticos secundários para diferentes orbitais.

$\ell$	Orbital	$\ell(\ell + 1)$	$\sqrt{\ell(\ell + 1)}$
0	<i>s</i>	0	0
1	<i>p</i>	2	$\sqrt{2}$
2	<i>d</i>	6	$\sqrt{6}$
3	<i>f</i>	12	$\sqrt{12}$

Fonte: Autor, (2023)

O número quântico  $\ell$  pode assumir os seguintes valores:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$ . O número quântico  $m$  assume os seguintes valores:  $-\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell+1, \ell$ .

Os orbitais *p* com  $\ell = 1$ ,  $m$  pode assumir os seguintes valores -1, 0, 1. O que significa dizer que o momento angular de orbitais *p* pode assumir 3 orientações diferentes em relação ao campo magnético. Com vem ilustrada na figura (3.1), a projeção do momento angular na direção do campo magnético é sempre menor do que o momento angular total, por tanto, o momento angular nunca apontará na direção do campo, mas sim precessará ao longo do cone ao redor dessa direção.

Figura 3.1 – Projeção do momento angular orbital  $p$  para  $\ell = 1$ .

Fonte: Autor, (2023)

O número quântico  $m$  indica que o momento angular não pode assumir direções quaisquer. Ou seja, a orientação do momento angular orbital em relação a um campo magnético externo também é quantizada. O operador  $\hat{\mathbf{L}}^2$  comuta com as projeções  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  o que permite ser determinado simultaneamente com uma de suas projeções. Enquanto que os operadores projeção não comutam entre si (BLUNDELL, 2001).

$$[\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad e \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{L}_k, \quad (3.19)$$

#### • Magnéton de Bohr

Na física atômica, o magnéton de Bohr é uma constante física e a unidade natural para expressar o momento magnético de um elétron por seu momento angular orbital ou de spin (BHUIYAN, 2005).

Na figura (3.2) está representado um elétron que possui carga  $-e$ , massa  $m_e$  realizando uma órbita em torno do núcleo. A corrente  $I$  ao redor átomo será:  $I = \frac{-e}{\tau}$  onde  $\tau = 2\pi\frac{r}{v}$  é o período da órbita,  $v = |v|$  é a velocidade e  $r$  é o raio da órbita circular. A magnitude do momento angular do elétron é dada da seguinte maneira:  $m_e v r$  e como a projeção do momento angular na direção de um campo magnético só pode assumir valores dados através da relação  $m_\ell \hbar$  deste modo:

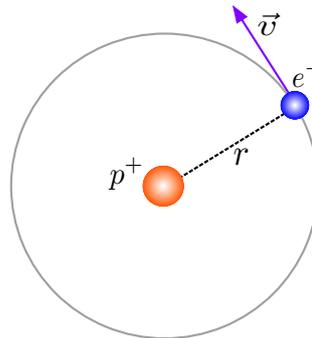
$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} \equiv -\mu_B, \quad (3.20)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (3.21)$$

Em que  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr que é considerada uma unidade conveniente para descrever o tamanho dos momentos magnéticos atômicos. A expressão correspondente para a magnitude do momento magnético orbital é:

$$\mu = \mu_B \sqrt{\ell(\ell + 1)} \quad (3.22)$$

Figura 3.2 – Representação esquemática de um átomo de Hidrogênio orbitando com velocidade  $v$  em torno do núcleo constituído por único próton.



Fonte: Autor, (2023)

Utilizando os valores da carga e massa do elétron e da constante de Planck, obtém-se uma constante fundamental que foi denominada magnéton de Bohr e é igual a:

$$\mu_B = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})(6,63 \cdot 10^{-34})}{4\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}} = 9,274 \cdot 10^{-24} \quad \text{Am}^2 \quad (3.23)$$

O magnéton de Bohr é a magnitude do momento de dipolo magnético de um elétron devido ao seu momento angular intrínseco de spin (SILVEIRA, 2015). De acordo com o modelo de Bohr, este é o estado fundamental, ou seja, o estado de menor energia possível (BHUIYAN, 2005).

Por causa da carga do elétron ser negativa, seu momento magnético é antiparalelo ao seu momento angular e o efeito de um campo magnético externo sobre os elétrons que descreverem órbitas circulares será de sobrepôr-se a frequência precessional em torno desse campo. A razão giromagnética para o elétron é  $\gamma = -\frac{e}{2m_e}$  e a frequência de Larmor é  $W_L = |\gamma|B = \frac{eB}{2m_e}$ .

#### • Momento angular de spin

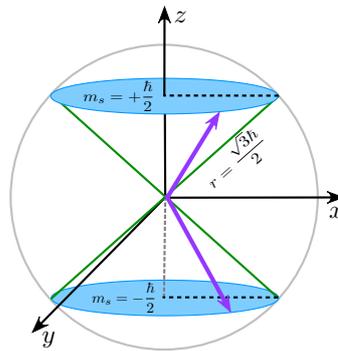
Outra contribuição para o momento magnético atômico é através do momento angular intrínseco do elétron, vulgarmente denominado por spin. Que de tradução livre do inglês pode significar “rotação” ou “giro”. Apesar de se conhecer assim, o elétron não apresenta essa cara-

terística, o termo spin foi adotado historicamente porque se acreditava que o elétron girava em volta ao seu eixo (SILVEIRA, 2015).

O spin de um elétron é caracterizado pelo número quântico de spin  $s$ , que assume o valor de  $\frac{1}{2}$ , isso significa que para o elétron podem ser assumidos apenas dois valores  $\pm\frac{1}{2}\hbar$ .

O valor das componentes de momento angular só pode ter  $2s + 1$  valores possíveis, a destacar:  $s\hbar, (s - 1)\hbar, \dots - s\hbar$ . Na figura (3.3)  $m_s$  - é a projeção do número quântico de spin ao longo de um eixo e indica que o momento angular de spin não pode ocupar qualquer valor no espaço  $(+\frac{\hbar}{2}; -\frac{\hbar}{2})$ . Sendo chamadas de “para cima” e “para baixo” ou ainda representadas pelas setas ( $\uparrow, \downarrow$ ) respectivamente. A magnitude do momento angular de spin para um elétron é  $\sqrt{s(s + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$  (BLUNDELL, 2001).

Figura 3.3 – Projeção do momento angular intrínseco de um orbital  $s = \frac{1}{2}$  na direção do campo magnético



Fonte: Autor, (2023)

O momento angular intrínseco é quantizado quando aplicado um campo externo e é associado ao momento magnético que pode ter uma projeção ao longo de um eixo específico igual à  $-g\mu_B m_s$  e a sua magnitude é dada por:

$$\mu_s = \sqrt{s(s + 1)}g\mu_B = \frac{\sqrt{3}}{2}g\mu_B. \quad (3.24)$$

Na equação (3.24),  $g$  é uma constante conhecida como fator  $g$  ou constante de Landé e para o elétron este valor é aproximadamente igual 2, de modo que o momento magnético intrínseco na direção do campo vale um magnéton de Bohr.

$$g = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots\right) = 2,0023. \quad (3.25)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}. \quad (3.26)$$

O operador  $\hat{\mathbf{S}}$  é o operador de momento angular de spin e pode ser escrito do seguinte modo:

$$\hat{\mathbf{S}}^2|s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2|s, m\rangle. \quad (3.27)$$

o operador  $\hat{\mathbf{S}}^2$  comuta com as projeções  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  em que a projeção é dada por:  $\hat{S}_z|s, m\rangle = m_s\hbar|s, m\rangle$ . Esta comutação permite que  $\hat{\mathbf{S}}^2$  possa ser determinado simultaneamente com uma das projeções. Enquanto que os operadores projeção não comutam entre si (SILVEIRA, 2015).

$$[\hat{S}_i, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0 \quad e \quad [\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{S}_k. \quad (3.28)$$

#### • Momentos magnéticos atômicos

A interação spin – órbita é devida ao movimento orbital do elétron que produz um campo magnético que interage com o momento magnético intrínseco (BLUNDELL, 2001). A magnitude do hamiltoniano é dada através da equação (3.29):

$$H_{so} = \frac{e^2\hbar^2}{2m_e c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}. \quad (3.29)$$

Esta interação pode ser entendida considerando um elétron fixo no espaço enquanto o núcleo realiza um movimento orbital ao seu redor. Este movimento do núcleo vai gerar uma corrente e por consequência vai gerar o campo magnético (EISBERG; RESNICK, 1979). O momento angular total, considera todas as contribuições da interação spin-órbita e podemos relacionar com o momento magnético total através da equação (3.30):

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}}. \quad (3.30)$$

O momento magnético total de um elétron em um átomo também pode ser escrito como:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mu_B (g_L \hat{\mathbf{L}} + g_S \hat{\mathbf{S}}). \quad (3.31)$$

Em que  $g$  é o fator de Landé que assume valor 2 para o momento magnético intrínseco do átomo  $g_S$  e 1 para o movimento orbital  $g_L$ . Portanto  $g$  varia de acordo com as contribuições orbitais ou intrínsecas para o momento angular total e é definido da seguinte maneira:

$$g_J = g_L \left( \frac{(J(J+1) + L(L+1) - S(S+1))}{2J(J+1)} \right) + g_S \left( \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right). \quad (3.32)$$

Substituindo os valores de  $g_L$  e  $g_S$ , temos que  $g_J$  é dada através da equação (3.33):

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3.33)$$

### 3.3 Propriedades magnéticas

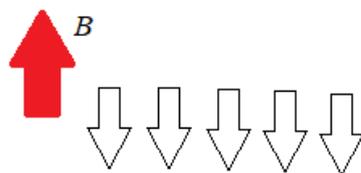
O comportamento dos átomos no interior dos materiais resulta da combinação do momento angular de rotação do elétron e do momento angular orbital. A maneira como esses momentos combinam determinam como o material se comportará diante um campo magnético. Esse comportamento é que define as propriedades dos materiais magnéticos. A eles podemos subdividir em: Diamagnéticos, Paramagnéticos e Ferromagnéticos (BUSCHOW; BOER, 2003).

#### 3.3.1 Diamagnetismo

Estas substâncias possuem orientação de seu campo contrária à do campo magnético externo que está exposto, sempre respondem com uma tendência de se afastarem da região em que este campo é mais forte e por este motivo, diz-se que possuem magnetismo negativo. Porém, esses materiais possuem campo magnético muito fraco e quando o campo magnético externo se afasta, ele desmagnetiza (BARBOZA, 2017).

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por ter susceptibilidade negativa da ordem de  $10^{-5}$  (BARBOZA, 2014). A sua origem está na variação do momento angular orbital induzida pela aplicação do campo externo. Na figura (3.4), vemos uma ilustração do diamagnetismo em que o momento induzido pelo campo  $B$  é menor e os spins alinham-se em direção oposta.

Figura 3.4 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em um material diamagnético em relação a um campo magnético externo  $B$ .



Fonte: Autor, (2023)

### 3.3.2 Paramagnetismo

Pode-se dizer que um material exibe paramagnetismo quando seus átomos possuem elétrons desemparelhados e, na presença de um campo magnético externo, produz seu próprio campo magnético, ou seja, o momento dipolar magnético é orientado no mesmo sentido de campo externo. Sendo que a atração ocorre da região de menor intensidade do campo para uma área de campo mais intenso (BARBOZA, 2014). As substâncias paramagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética de intensidade comparável a das diamagnéticas, mas positiva e dependente da agitação térmica dos átomos que se opõe a qualquer tipo de ordem e que tenta manter os dipolos atômicos dispostos aleatoriamente (KAUFMAN; HANSEN; KLEINBERG, 2008). Na figura (3.5) está ilustrado o comportamento desse tipo de materiais.

Figura 3.5 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em um material paramagnético em relação a um campo magnético externo  $B$ .



Fonte: Autor, (2023)

### 3.3.3 Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo

O ferromagnetismo é um fenômeno magnético que certos materiais apresentam mesmo na ausência de um campo externo. O Ferro é o elemento químico que de forma direta evidencia a existência desse comportamento. Razão pela qual vulgarmente são chamados de ferromagnéticos todos os materiais que apresentam o magnetismo espontâneo. O ferromagnetismo é

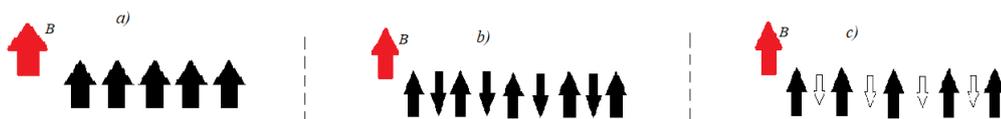
observado quando as temperaturas são suficientemente baixas, em que os momentos de dipolos se alinham espontaneamente devido a existência de interações de troca e essa energia térmica causa uma flutuação dos dipolos magnéticos (BUSCHOW; BOER, 2003).

Os efeitos dos estados mais aleatórios são mais importantes quando as temperaturas são altas e, eventualmente, causam a redução da intensidade de magnetização, a uma certa temperatura, o alinhamento dos dipolos magnéticos desaparece. Está é a chamada temperatura de Curie ( $T_c$ ) e, acima dela, o material se comporta como uma substância paramagnética, pois os dipolos magnéticos só são levados ao alinhamento (parcial) com aplicação de um campo magnético (BETTÍN et al., 2020).

Existem outros fenômenos magnéticos, como por exemplo, o antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. O material antiferromagnético exibe uma interação de troca entre átomos vizinhos que forçam os momentos magnéticos a assumirem orientações antiparalelas e, portanto, as substâncias com este comportamento apresentam um magnetismo externo muito pequeno ou mesmo nulo (KAUFMAN; HANSEN; KLEINBERG, 2008).

O ferrimagnetismo foi proposto por Néel (NÉEL, 1953) para descrever o comportamento de um certo grupo de óxidos vulgarmente conhecidos por ferrites. Estes materiais tem como fórmula geral  $MOFe_2O_3$  (PEREIRA et al., 2008). E caracterizam-se por apresentar dois tipos diferentes de íons magnéticos que também se orientam antiparalelamente, mas, como existem dois tipos de íons com momentos magnéticos bem distintos, a magnetização resultante não é nula, mas é inferior a do ferromagnetismo. Uma comparação esquemática entre estes três tipos de magnetismo é ilustrada na figura 3.6.

Figura 3.6 – Representação ilustrativa das orientações dos momentos magnéticos de dipolo magnético em relação a um campo magnético externo  $B$ , (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo.



Fonte: Autor, (2023)

### 3.4 Magnetismo e aplicação

A aplicação do magnetismo está diretamente relacionada a resposta que um material magnético pode dar quando este é submetido a um campo externo. Assim, o estudo sobre a estrutura eletrônica do composto estabelece o mecanismo de interação entre os momentos magnéticos e a rede cristalina. Se essa interação for suficientemente forte para sobrepor à agitação térmica, então eles tendem a ficar alinhados, o que resulta numa magnetização que determinará a resposta macroscópica a campos externos (BARBOZA, 2017).

- **Efeito Magnetocalórico e Refrigeradores magnéticos**

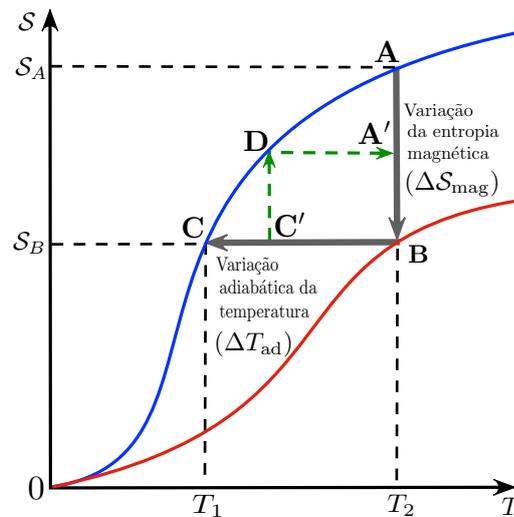
O efeito magnetocalórico ou (EMC) é um fenômeno que ocorre quando um material sofre variação na sua temperatura e entropia magnética devido a um campo magnético aplicado a ele. Este efeito foi descoberto por Warburg (WARBURG, 1881) e tem sido observado em uma variedade de materiais, como ligas de terras raras, óxidos magnéticos, e metais de transição, com exemplos notáveis de um efeito magnetocalórico gigante (GEMC) impulsionado por transições estruturais (LIU et al., 2012). Em 1951, Darby e seus colegas fizeram uma pesquisa pioneira no campo, projetando um regenerador magnetocalórico de dois estágios usando materiais com diferentes pontos Curie, alcançando reduções de temperatura até os valores finais tão baixos quanto 3mK a uma indução de 0,42T (DARBY et al., 1951).

O conceito de refrigeração magnética à temperatura ambiente foi introduzido quase um século após a descoberta do EMC. Em 1976, Brown desenvolveu um eficiente sistema de refrigeração utilizando gadolínio, marcando um significativo avanço (BROWN, 1976). A seguir, no final da década 90, Gschneidner descobriu o GEMC à temperatura ambiente em ligas de gadolínio-germânio-silício (Ga-Ge-Si) (PECHARSKY; JR, 1997). Na mesma época, Zimm propôs um protótipo mostrando a viabilidade da refrigeração magnética perto temperatura ambiente (ZIMM et al., 1998).

Esses desenvolvimentos levaram a importantes pesquisas experimental e teórica em materiais GEMC baseados em  $(Mn, Fe)_2$  (P, Si) (ZHANG et al., 2022). Materiais em nanoescala com GEMC ganharam atenção devido à sua alta relação superfície-volume, interações aprimoradas e rápida resposta térmica. Essas características torna valiosos para aplicações de controle de temperatura.

Na atualidade, a principal aplicação do efeito magnetocalórico é na refrigeração magnética. Nesses refrigeradores, a substância ativa é um composto que emite calor quando é submetido a um campo e absorve calor quando esse campo é retirado. Os refrigeradores magnéticos são mais vantajosos em relação aos convencionais pois estes são mais eficientes e dispensam o uso de poluentes. Espera-se que os mesmos refrigeradores operem com uma economia de energia até 30% em relação aos refrigeradores de ciclo de vapor convencionais (OLIVEIRA; RANKE, 2010). O EMC basicamente ocorre por meio de dois processos: Um processo isotérmico e outro adiabático conforme mostrado na figura (3.7). Para o processo isotérmico, o sistema é instigado de A para B, aumentando o campo e conseqüentemente, diminuindo a entropia devido ao aumento do alinhamento dos spins provocado pelo aumento do campo (ALFARO, 2019).

Figura 3.7 – Entropia magnética *versus* temperatura para diferentes campos



Fonte: Autor, (2023)

Seguidamente é isolado termicamente o material magnético e diminui o campo estaticamente, num processo adiabático (BC). Ao diminuir o campo a entropia deveria aumentar, mas como o processo é adiabático a temperatura diminui, obtendo – se assim a temperatura final.

A termodinâmica do EMC foi compreendida por Debye (DEBYE, 1926) e por Giauque (GIAUQUE, 1927). Ambos independentemente, sugeriram que poderia ser usado para atingir baixas temperaturas em um processo conhecido como desmagnetização adiabática. Logo após esta descoberta, um refrigerador de desmagnetização adiabática foi construído e utilizado por Giauque e McDougal (GIAUQUE; MACDOUGALL, 1933) para alcançar 0,53, 0,34 e 0,25 K

começando em 3,4, 2,0 e 1,5 K, respectivamente, usando um campo magnético de 0,8 T e 61g de  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  como refrigerante magnético.

Em um processo reversível, um ferroímã é resfriado à medida que a entropia magnética aumenta, e a entropia da rede diminui com a remoção adiabática do campo magnético. O aquecimento e o resfriamento de um material magnético em resposta a uma mudança campo magnético é semelhante ao aquecimento e resfriamento de um meio gasoso em resposta a uma compressão e expansão adiabática. Portanto, a refrigeração magnética opera por magnetizar ou desmagnetizar o material magnético. Como o refrigerante é um sólido (geralmente na forma de esferas ou folhas finas), a transferência de calor é fornecida por um fluido por exemplo, água, água com anticongelante ou um gás inerte.(JR; PECHARSKY, 2000).

#### • Princípios de refrigeração e aquecimento magnéticos

O processo de aquecimento e resfriamento através da variação do campo magnético pode ser descrito da seguinte maneira: quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente a um material ferromagnético usual, os momentos magnéticos tornam-se ordenados, de modo que a parte magnética da entropia total é reduzida. Portanto, para manter constante a entropia total no processo adiabático, a entropia da rede cristalina deve aumentar. Como resultado, o material aquece. Ocorre um efeito oposto, ou seja, o material esfria, se o campo magnético for removido adiabaticamente (OLIVEIRA; RANKE, 2010).

Quando o material magnético está sujeito a um campo magnético variando de  $\Delta B = B_F - B_I$  a pressão constante (os subscritos I e F indicam o campo magnético inicial intensidade do campo e o final, respectivamente), dois processos diferentes podem ocorrer em um material magnético.

O primeiro é o processo isotérmico que ocorre quando o campo magnético é alterado, mas o material permanece conectado ao ambiente (dissipador de calor ou reservatório de calor) e, portanto, permanece em temperatura constante. A entropia de um sólido magnético é então alterado por:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta B} = (S(T)B_F - S(T)B_I)_T; \quad (3.34)$$

onde  $\Delta S_M(T)_{\Delta B}$  é convencionalmente chamado de variação de entropia magnética. A variação de entropia magnética de um sólido caracteriza diretamente a capacidade de resfriamento,  $q$ ,

do material magnético e indica quanto calor pode ser transferido da extremidade fria (em  $T_1$ ) para a extremidade quente (em  $T_2$ ) do refrigerador em um ciclo termodinâmico ideal, pode ser escrita através da seguinte expressão:

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T)_{\Delta B} dT; \quad (3.35)$$

O segundo é um processo adiabático que ocorre quando o campo magnético é modificado, mas o material é isolado do ambiente e, portanto, a entropia total de um sólido permanece constante. A temperatura de um material magnético é então alterada por:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B} = (T(S)_{B_F} - T(S)_{B_I})_S; \quad (3.36)$$

e  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B}$  é convencionalmente chamado de variação de temperatura adiabática. A variação de temperatura adiabática indiretamente caracteriza tanto a capacidade de resfriamento quanto a diferença de temperatura entre as extremidades fria e quente da geladeira (geralmente um  $\Delta T_{ad}$  maior corresponde a uma maior capacidade de resfriamento do material e para um maior intervalo de temperatura do refrigerador).

Se tanto a magnetização quanto a entropia são funções contínuas da temperatura e campo magnético, então o campo magnético isobárico-isotérmico infinitesimal e a mudança de entropia podem estar relacionada com a magnetização ( $M$ ), a força do campo magnético ( $B$ ), e a temperatura absoluta ( $T$ ) usando uma das relações de Maxwell (CALLEN, 1985).

$$\left( \frac{\partial S_M(T, B)}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B; \quad (3.37)$$

que após a integração resulta na equação (3.38):

$$\Delta S_M(T)_{\Delta B} = \int_{B_I}^{B_F} dS_M(T, B)_T = \int_{B_I}^{B_F} \left( \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB. \quad (3.38)$$

combinando a equação (3.37), e a equação (3.39):

$$\left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B = \left( \frac{C(T, B)}{T} \right)_B; \quad (3.39)$$

e ainda com a equação (3.40):

$$TdS = T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B dT + T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right)_T dB. \quad (3.40)$$

neste caso, o aumento de temperatura adiabático infinitesimal ( $TdS = 0$ ) para o processo adiabático-isobárico reversível é:

$$dT(T, B) = - \left( \frac{T}{C(T, B)} \right)_B \left( \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB; \quad (3.41)$$

onde  $C(T, B)$  é a capacidade de calor dependente da temperatura e do campo magnético em pressão constante. A  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B}$  é obtido integrando:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B} = \int_{B_I}^{B_F} dT(T, B) = - \int_{B_I}^{B_F} \left( \frac{T}{C(T, B)} \right)_B \left( \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB. \quad (3.42)$$

Tanto  $\Delta S_M(T)_{\Delta B}$  quanto  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B}$  dependem da temperatura e  $\Delta B$  e geralmente são estudados e relatados como funções da temperatura para uma  $\Delta B$ , ou como funções de  $\Delta B$  para uma dada temperatura. O comportamento de ambas as características do efeito magnetocalórico, ou seja,  $\Delta S_M(T)_{\Delta B}$  e  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B}$ , são inter-dependentes, não podem ser facilmente previstos a partir dos primeiros princípios, e portanto, devem ser analisados experimentalmente (SPICHKIN; TISHIN, 2005).

### 3.5 Interações magnéticas

Existem diferentes tipos de interação magnética que são importantes para permitir que os momentos magnéticos em um sólido se comuniquem uns com os outros e potencialmente produzir ordens de longo alcance.

#### 3.5.1 Interação dipolar magnética

Esta interação desempenha um papel importante para explicar o comportamento dos materiais magnéticos. Ela considera uma situação em que dois dipolos magnéticos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  estão separados por uma distância  $\mathbf{r}$  e com uma energia  $E$  igual a:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})] \quad (3.43)$$

Esta interação é dependente de sua separação e do grau de mútuo alinhamento. Estima-se que a ordem de grandeza desse efeito seja de  $10^{-23}$ J que é equivalente a uma temperatura na ordem de 1K (BLUNDELL, 2001). Nessa ordem de valores, esta interação é considerada muito fraca e insuficiente para manter um estado ordenado até temperaturas razoavelmente altas, como acontece em inúmeros materiais magnéticos (SALINAS, 1997). No entanto, pode ser importante nas propriedades de aqueles materiais que se ordenam em temperaturas (mK) miliKelvin.

### 3.5.2 Interação de troca

Na década de 30, Dirac, Heisenberg e outros propuseram um novo mecanismo, baseado em argumentos quânticos e envolvendo interações de natureza coulombiana que seriam suficientemente fortes para explicar estados magnéticos ordenados mesmo a temperaturas mais altas (SALINAS, 1997).

As interações de troca são consideradas interações eletrostáticas, que surgem porque cargas de mesmo sinal custam energia quando estão próximos e economizam energia quando estão separados ou distantes (BLUNDELL, 2001).

- **Origem interação da troca**

Considerando um sistema em que dois elétrons que possuem coordenadas espaciais  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  respectivamente, a função de onda para o estado da junção será escrito como um produto de estados de um único elétron, de modo que se o primeiro elétron estiver no estado  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  e o segundo elétron está no estado  $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ , então a função de onda conjunta é  $\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$ . Mas, o estado de produto não obedece à simetria de troca, já que se trocarmos os dois elétrons, obtemos  $\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)$ , que é diferente do estado inicial.

Para elétrons, a função de onda geral será anti-simétrica, sendo que parte da função de onda do spin será um estado singleto anti-simétrico  $\chi_S$  ( $S = 0$ ) no caso de um estado espacial simétrico ou um estado tripleto simétrico  $\chi_T$  ( $S = 1$ ) no caso de um estado espacial anti-simétrico. Portanto podemos escrever a função de onda para o caso singleto  $\chi_S$  e o caso tripleto  $\chi_T$  como:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_S. \quad (3.44)$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_T. \quad (3.45)$$

onde as partes espacial e de spin da função de onda estão incluídas. As energias dos dois estados possíveis são:

$$E_S = \int \Psi_S^* \mathbf{H} \Psi_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.46)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \mathbf{H} \Psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.47)$$

em que  $\mathbf{H}$  é o Hamiltoniano do sistema e a integração é feita sobre todo o espaço.

Se as partes de spin da função de onda  $\chi_S$  e  $\chi_T$  estiverem normalizadas. A diferença entre as duas energias é:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\mathbf{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.48)$$

A diferença entre os estados singleto e tripleto pode ser parametrizado usando  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ . Para um estado singleto  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}$  enquanto por um estado tripleto  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}$ . Portanto, o Hamiltoniano pode ser escrito na forma:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (3.49)$$

A equação (3.49) é composta por um termo constante e um termo que depende do spin. A constante pode ser absorvida em outros termos de energia constante, mas o segundo termo é mais interessante. A constante de troca (ou integral de troca),  $J$  é definido por:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.. \quad (3.50)$$

O termo dependente de spin no Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{H}^{spin} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (3.51)$$

Se  $J > 0$ ,  $E_S > E_T$  e o estado tripleto  $S = 1$  é favorecido. Se  $J < 0$ ,  $E_S < E_T$  e o estado singleto  $S = 0$  é favorecido.

A equação (3.51) motivou o Hamiltoniano do modelo Heisenberg, pois nos primórdios da mecânica quântica acreditava-se que estas interações provavelmente se aplicavam entre todos os átomos vizinhos (BLUNDELL, 2001). Esse Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (3.52)$$

onde  $J_{ij}$  é a constante de troca entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo spin. O fator de 2 é omitido porque a soma inclui cada par de spins duas vezes.

O cálculo da integral de troca apresenta algumas características gerais. Primeiro, se os dois elétrons estão no mesmo átomo, a integral de troca é geralmente positiva. Isso estabiliza o estado tripleto e garante um estado espacial anti-simétrico que minimiza a repulsão Coulomb entre os dois elétrons, mantendo-os separados. Quando os dois elétrons estão em átomos vizinhos, a situação é muito diferente. Qualquer estado conjunto será uma combinação de um estado centrado em um átomo e um estado centrado no outro. Os elétrons, portanto, podem economizar energia cinética formando ligações porque isso permite que eles vaguem em torno de ambos os átomos em vez de apenas um (SILVEIRA, 2015).

### 3.5.3 Interação de Troca direta

Esta interação acontece entre átomos magnéticos que são suficientemente próximos, fazendo com que as funções de onda de suas distribuições de carga se superponham. Pois a interação de troca ocorre diretamente sem a necessidade de um intermediário (BUSCHOW; BOER, 2003).

Muitas vezes, a troca direta não é um mecanismo importante no controle das propriedades magnéticas porque não há sobreposição direta suficiente entre orbitais magnéticos vizinhos. Por exemplo, em terras raras, os elétrons 4f estão fortemente localizados e ficam muito próximos do núcleo, com pouca densidade de probabilidade que se estende significativamente além de cerca de um décimo da distância interatômica (BLUNDELL, 2001). Isso significa que é im-

provável que a interação de troca direta seja muito eficaz em terras raras. Mesmo em metais de transição, como Fe, Co e Ni, onde os orbitais 3d se estendem além do núcleo, é extremamente difícil justificar por que a troca direta deverá levar às propriedades magnéticas observadas.

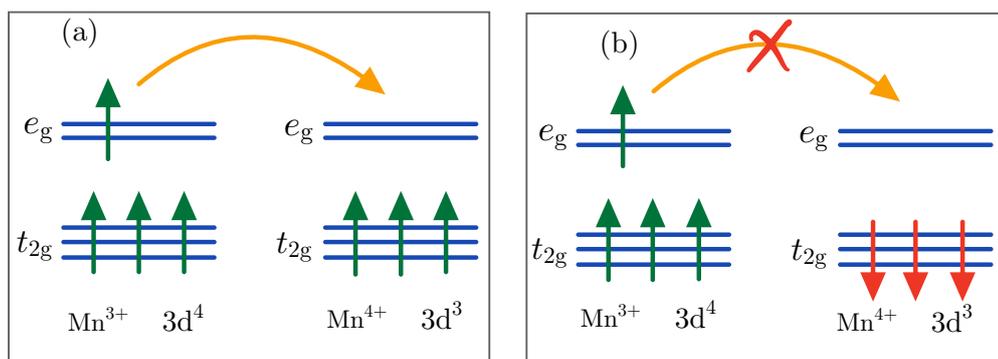
Esses materiais são metais, o que significa que o papel da condução eletrônica não deve ser negligenciado, e uma descrição correta deve contemplar a localização e a banda dos elétrons. Assim, em muitos materiais magnéticos é necessário considerar algum tipo de interação de troca indireta (BRANSDEN; JOACHAIN, 2003).

### 3.5.4 Interação de troca dupla

É uma interação de troca ferromagnética que ocorre quando o íon magnético apresenta valência mista, ou seja, pode existir em mais de um estado de oxidação. Exemplos disso incluem compostos contendo o íon Mn que pode existir no estado de oxidação 3 ou 4, ou seja, como  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  (BLUNDELL, 2001).

O alinhamento ferromagnético é devido ao mecanismo de dupla troca que pode ser entendido com referência à Fig. (3.8). O elétron por exemplo em um íon  $\text{Mn}^{3+}$  pode saltar para um sítio vizinho apenas se houver uma vaga do mesmo spin. Se o vizinho é um  $\text{Mn}^{4+}$  que não tem elétrons em sua camada,  $e_g$ , isso deve ocorrer sem problemas. Mas, por consequência da regra número 1 de Hund, a interação de troca entre o elétron,  $e_g$ , e os três elétrons no nível  $t_{2g}$  que se deseja mantê-los todos alinhados. Logo não é energeticamente favorável para um elétron,  $e_g$ , saltar para um íon vizinho no qual o spin  $t_{2g}$  será antiparalelo ao elétron  $e_g$  Fig. 3.8(b).

Figura 3.8 – Mecanismo de troca dupla em acoplamento ferromagnético entre íons  $\text{Mn}^{3+}$  e íons  $\text{Mn}^{4+}$ .



Fonte: Autor, (2023)

A habilidade do spin saltar dá uma economia de energia cinética, este processo de salto mostrado na Fig. 3.8(a) permite reduzir a energia total. Assim, o sistema se alinha ferromagneticamente para minimizar energia. Além disso, o alinhamento ferromagnético permite que, os elétrons  $e_g$ , saltem através do cristal e o material torna-se metálico.

A interação de troca dupla é, essencialmente, uma supertroca ferromagnética em um sistema estendido, pois, normalmente é aplicada a dois íons isolados (SILVEIRA, 2015).

### 3.5.5 Interação de troca anisotrópica

Este tipo de interação surge de um forte acoplamento spin-órbita e da quebra da simetria de inversão (PIMENTA et al., 2021). Aqui o estado excitado é produzido pela interação spin-órbita em um dos íons magnéticos. Há então uma interação de troca entre o estado excitado de um íon e o estado fundamental do outro íon. Isso é conhecido como a interação de troca anisotrópica, ou também como interação Dzyaloshinsky-Moriya (BLUNDELL, 2001). Ao atuar entre dois spins  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  leva a um termo no Hamiltoniano,  $\hat{H}_{DM}$  igual a:

$$\mathbf{H}_{DM} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2. \quad (3.53)$$

$\mathbf{D}$  é um vetor que desaparece quando o campo cristalino tiver uma simetria de inversão em relação ao centro entre os dois íons magnéticos.

Geralmente o vetor  $\mathbf{D}$  não desaparecerá, ficará paralelo ou perpendicular à linha conectando os dois spins, dependendo da simetria. A forma da interação é tal que tenta forçar  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  a ficarem em ângulos retos em um plano perpendicular ao vetor  $\mathbf{D}$  em uma orientação que assegure que a energia seja negativa (BRANSDEN; JOACHAIN, 2003).

## 4 O MODELO DE HEISENBERG NA ESTRUTURA TRIANGULAR: INVESTIGAÇÃO DO COMPOSTO $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$ ( $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ )

Neste capítulo, apresentaremos o modelo de Heisenberg, base para o nosso estudo e posteriormente detalharemos o modelo específico estudado que descreve com boa aproximação o sistema de 3 átomos de cobre. Também serão apresentadas as propriedades termodinâmicas do modelo bem como uma análise do efeito magnetocalórico. Os resultados apresentados neste capítulo são originais deste trabalho e já foram submetidos para publicação em periódico internacional.

### 4.1 Modelo de Heisenberg

É um modelo estatístico quântico proposto em 1928 por Werner Heisenberg (BORN; HEISENBERG, 1928), usado no estudo de pontos críticos e transições de fase, propriedades magnéticas, nos quais os spins dos sistemas magnéticos são tratados levando em conta efeitos quânticos mais realistas. O modelo é uma generalização do modelo de Ising. Nele é levado em conta as outras componentes  $S^x, S^y$  além de  $S^z$  que corresponde ao modelo de Ising (SALINAS, 1997). Historicamente o modelo foi introduzido quase que simultaneamente por Paul Dirac (DIRAC, 1932) e foi primeiramente usado na teoria do magnetismo de Van Vleck (1932). Esse modelo ainda hoje é um dos mais estudados e o seu Hamiltoniano na ausência de campo externo pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{H} = - \sum_{j=1}^N J_x(S_j^x \cdot S_{j+1}^x) + J_y(S_j^y \cdot S_{j+1}^y) + J_z(S_j^z \cdot S_{j+1}^z), \quad (4.1)$$

onde  $J_x, J_y$  e  $J_z$  são as constantes de acoplamento entre os spins Heisenberg de primeiros vizinhos. Os operadores são descritos por  $S^x, S^y$  e  $S^z$ :

$$S^x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S^z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

As respectivas projeções dos spins nos sentidos positivo e negativo ficam:

$$S^z|\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \quad S^z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \quad (4.3)$$

$$S^x|\uparrow\rangle = +\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \quad S^x|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \quad (4.4)$$

$$S^y|\uparrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}i|\downarrow\rangle, \quad S^y|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}i|\uparrow\rangle. \quad (4.5)$$

Dependendo do parâmetro de troca, podemos ter os seguintes modelos: Modelo XXX, onde os parâmetros de troca são iguais  $J_x = J_y = J_z$ , chamado modelo isotrópico; o modelo XXZ, onde  $J_x = J_y \neq J_z$ , chamado de modelo anisotrópico na componente  $z$ ; e o modelo XYZ, onde  $J_x \neq J_y \neq J_z$ , chamado de modelo completamente anisotrópico. Em particular, o modelo de Heisenberg linear de spins  $-\frac{1}{2}$  tem solução exata e não trivial, enquanto o modelo de spins  $-1$  não possui solução exata (FERREIRA, 2020).

Quando considerarmos a presença do campo magnético externo  $B > 0$  na direção  $z$  o Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = -J \sum_{j=1}^N \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+1} - gB\mu_B \sum_{j=1}^N S_j^z; \quad (4.6)$$

onde o segundo termo representa a interação dos spins com um campo magnético externo,  $J$  é o parâmetro de troca (*exchange*) e a primeira soma deve ser feita sobre pares de vizinhos mais próximos numa rede cristalina, para  $J > 0$  temos um acoplamento ferromagnético e caso contrário  $J < 0$ , esse acoplamento é antiferromagnético.

Os operadores de spin estão em unidades de  $\hbar$ . Levando em conta as definições

$$S^\pm = S^x \pm iS^y. \quad (4.7)$$

As regras de comutação dos operadores de momento angular seguem as seguintes permutações cíclicas:

$$[S^x, S^y] = iS^z, \quad [S^z, S^x] = iS^y, \quad [S^y, S^z] = iS^x. \quad (4.8)$$

As componentes de operadores de momento angular não comutam, implicando uma impossibilidade de medi-las ao mesmo tempo. De forma convencional escolhe-se a projeção

ao longo do eixo  $z$  para estimar o spin total, uma vez que em outras direções este valor é indeterminado. Através desses operadores e fazendo as permutações necessárias, quando  $J_x = J_y$  podemos escrever a equação (4.1) da seguinte maneira:

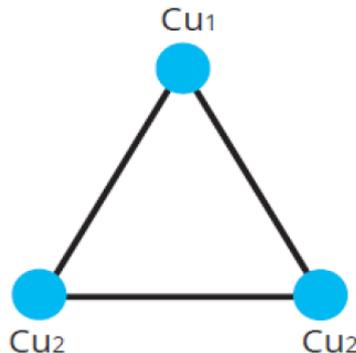
$$\mathbf{H} = -J \sum_{j=1}^N [S_j^z \cdot S_{j+1}^z + \frac{\lambda}{2} (S_j^+ \cdot S_{j+1}^- + S_j^- \cdot S_{j+1}^+)] - Bg\mu_B \sum_{j=1}^N S_j^z; \quad (4.9)$$

em que  $\lambda$  é um parâmetro de anisotropia e caracteriza a existência ou não de uma direção preferencial para os spins apontarem (PEREIRA et al., 2008). Dependendo do  $\lambda$  poderemos ter modelo de Heisenberg isotrópico ( $\lambda = 1$ ) em que os spins podem alinhar nas 3 direções ( $xyz$ ); modelo de Heisenberg de plano - fácil ( $0 < \lambda < 1$ ), os spins tendem a alinhar a um plano ou a duas direções, modelo bidimensional  $xy$  ( $\lambda = 0$ ), os spin não alinham numa determinada direção e o modelo de eixo - fácil ( $\lambda > 1$ ) em que os spins têm a tendência de alinhar ao eixo de apenas uma direção (CARNEIRO, 2006).

#### 4.2 Modelo de Heisenberg na estrutura triangular

Nesse estudo consideramos uma estrutura magnética triangular  $Na_{12}[X_2W_{18}Cu_3O_{66}(H_2O)_3]$ .  $32H_2O$  [abreviadamente  $\{Cu_3 - X\}$  ( $X = As, Sb$ )] como mostrado na figura (4.1), em que cada vértice desse triângulo existe um átomo. Cada átomo é caracterizado pela direção de seu momento de dipolo magnético. A partir do modelo Heisenberg, consideramos por simplificação apenas dois estados acessíveis a cada átomo, ou seja, com momento de dipolo apontando para cima ou para baixo. O modelo é baseado em interações entre partículas, considerando essencialmente as interações entre átomos vizinhos mais próximos.

Figura 4.1 – Esboço de estrutura do aglomerado triangular  $\{Cu_3 - X\}$ .



Fonte: Adaptado em (CHOI et al., 2012)

A distância entre  $\text{Cu}_1$  e  $\text{Cu}_2$  representa a constante de acoplamento entre os spins. As variáveis dinâmicas podem ser imaginadas como sendo componentes de spin do átomo numa dada direção que apontam para cima quando o sinal for (+) e para baixo quando o sinal for (-).

O Hamiltoniano para essa estrutura pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^3 \sum_{\alpha} J_{j,j+1}^{\alpha} S_j^{\alpha} S_{j+1}^{\alpha} + \sum_{j=1}^3 [\mathbf{D}_j \cdot (\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_{j+1}) + \mu_B \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{g}_j \cdot \mathbf{B}_j]. \quad (4.10)$$

onde  $S_j^{\alpha}$  denota a localização dos componentes spin-1/2 do  $\text{Cu}_3$  com  $\alpha = [x, y, z]$ , e  $J_{j,j+1}^{\alpha}$  (simplificado como  $J_j^{\alpha}$ ) representa os parâmetros de interação de troca entre o sítio  $j$  e  $j + 1$ . O segundo termo corresponde ao vetor de interação Dzyaloshinskii – Moriya  $\mathbf{D}_{j,j+1} = (D_{j,j+1}^x, D_{j,j+1}^y, D_{j,j+1}^z)$ , os fatores  $\mathbf{g}$  são definidos como quantidades dependentes do sítio  $\mathbf{g}_j = [\mathbf{g}_j^x, \mathbf{g}_j^y, \mathbf{g}_j^z]$ , enquanto o último termo corresponde ao campo magnético  $\mathbf{B}$  que assumimos a sua independência do sítio de spin no triângulo e  $\mu_B$  denota o magneton de Bohr. Os parâmetros específicos foram obtidos usando Ressonância Eletrônica de Spin (ESR) e esses dados constam em CHOI et al., 2012, que reproduzimos na tabela (4.1) para ambos os compostos, que consideramos no estudo. Para  $\mathbf{D}_{1,2} = (D, D, D)$  o modelo é isotrópico, enquanto  $\mathbf{D}_{2,3} = \mathbf{D}_{3,1} = (0, 0, D)$ , ou seja, apenas tem sua contribuição no componente z. Outras interações, como o efeito de campo cristalino e anisotropia magneto-cristalina, foram desconsiderados neste estudo porque suas contribuições não são consideradas altamente relevantes (KORTZ et al., 2004).

#### • Parâmetros Hamiltonianos

Para estudar o Hamiltoniano (4.10), usamos unidades convenientes de Kelvin (K) e redefinimos,  $\mu_B \rightarrow \hat{\mu}_B = \frac{\mu_B}{k_B} = 0.6717156644K/T$  com  $k_B$  denotando a constante de Boltzmann. O campo magnético  $B$  é convenientemente medido em unidades Tesla (T). Isso pode ser equivalente para fixar a constante de Boltzmann em  $k_B = 1$ , implicando uma simplificação das unidades, sendo expressas em unidades de  $k_B$ .

Usando os parâmetros mostrados na tabela (4.1), diagonalizamos numericamente o Hamiltoniano (4.10). Mais detalhes sobre os espectros de energia podem ser encontrados em (CHOI et al., 2006), e escrevemos os autovalores da seguinte forma:

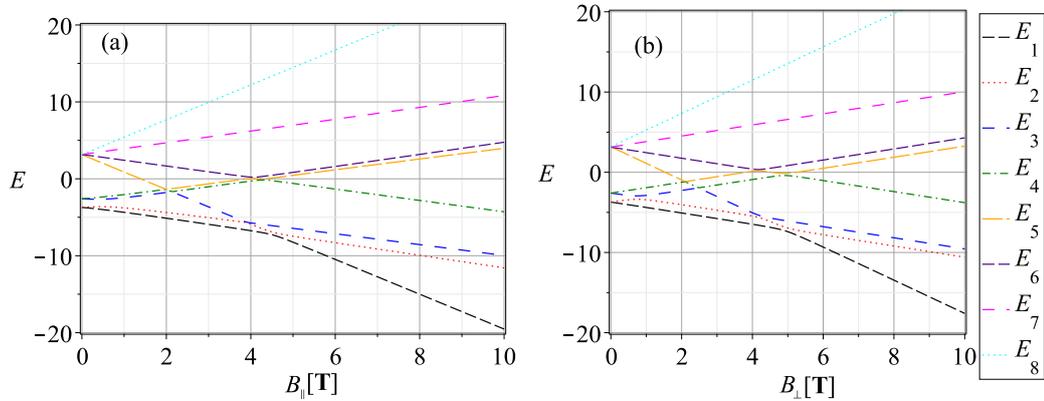
$$\mathbf{U}\mathbf{H}\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{E} = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_8); \quad (4.11)$$

Tabela 4.1 – Parâmetros magnéticos dos compostos  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$ 

Parâmetros magnéticos	=	$\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$	$\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$
$J_1^x = J_1^y$	$J_1$	4.50 K	4.49 K
$J_1^z$	$J_1^z$	4.56 K	4.54 K
$J_2^x = J_2^y = J_3^x = J_3^y$	$J_2$	4.03 K	3.91 K
$J_2^z = J_3^z$	$J_2^z$	4.06 K	3.96 K
$D_1^z = D_2^z = D_3^z$	D	0.529 K	0.571 K
$D_1^x = D_1^y$	D	0.529 K	0.571 K
$g_1^x = g_1^y$	$g_1$	2.25	2.24
$g_2^x = g_2^y$	$g_2$	2.10	2.11
$g_3^x = g_3^y$	$g_3$	2.40	2.40
$g_1^z = g_2^z = g_3^z$	$g_z$	2.06	2.07

Fonte: (CHOI et al., 2012)

onde  $U$  é uma matriz  $8 \times 8$  que diagonaliza o Hamiltoniano, que obviamente depende dos parâmetros Hamiltonianos e só pode ser obtido numericamente para um campo magnético fixo.

Figura 4.2 – Gráficos da energia em função com campo magnético (a)  $B_{\parallel}$  e (b)  $B_{\perp}$  do modelo  $\text{Cu}_3 - \text{As}$ .

Fonte: Autor, (2023)

A Figura 4.2 apresenta o comportamento do espectro de Energia em função do campo magnético  $B$ , onde variamos o campo magnético  $B$  de 0 à 10 T. Notamos através do gráfico que o estado fundamental é duplamente degenerado em  $B = 0$  com energia dada por  $E_1$  e  $E_2$  com as seguintes configurações de spins ( $\uparrow\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow\uparrow$ ). A partir de  $B_{\parallel} \approx 4.5\text{T}$  e  $B_{\perp} \approx 5\text{T}$ , o estado fundamental ainda é dado pela energia  $E_1$ , pois não existe transição de fase apenas uma tendência de transição.

Portanto, a função de partição pode ser expressa através da equação (4.12) como:

$$\mathcal{Z} = \text{tr}(e^{-\beta\mathbf{E}}) = \sum_{j=1}^8 e^{-\varepsilon_j\beta}; \quad (4.12)$$

Os autovalores  $\varepsilon_j$  (em unidades Kelvin) dependem dos parâmetros Hamiltonianos fornecidos na tabela (4.1), o campo magnético  $B$  (em Tesla)  $\mathbf{B} = (B_{\parallel}, B_{\perp})$  ao plano do triângulo e  $T$  (em Kelvin), que representa a temperatura do sistema. Em princípio, pode-se obter qualquer quantidade física partindo da função de partição. No entanto, os autovalores só podem ser obtidos numericamente, então quantidades físicas como a magnetização, suscetibilidade magnética entre outros podem ser obtidas fazendo derivadas numéricas, mas devemos ter cuidado ao calcular, pois derivada numérica não apresenta precisão suficientemente aceitável. Então, para obter todas as grandezas físicas que estamos a considerar, evitamos derivadas numéricas, ou seja, combinamos cálculo numérico e analítico para obter com segurança todas as quantidades físicas.

A este respeito, a energia livre pode ser denotada pela expressão:

$$f = -T \ln(\mathcal{Z}); \quad (4.13)$$

É importante notar que a energia livre também é representada em unidades de  $k_B$ .

#### 4.2.1 Propriedades termodinâmicas

- **Energia interna**

A energia interna influencia diretamente na magnitude do efeito magnetocalórico. Como referimos anteriormente, os autovalores do hamiltoniano podem ser obtidos usando os parâmetros apresentados na tabela (4.1) e um campo magnético fixo. Formalmente, a energia interna média pode ser representada como:

$$U = \langle \mathbf{H} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{tr}\{\mathbf{H}e^{-\mathbf{H}/T}\} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{j=1}^8 \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/T}; \quad (4.14)$$

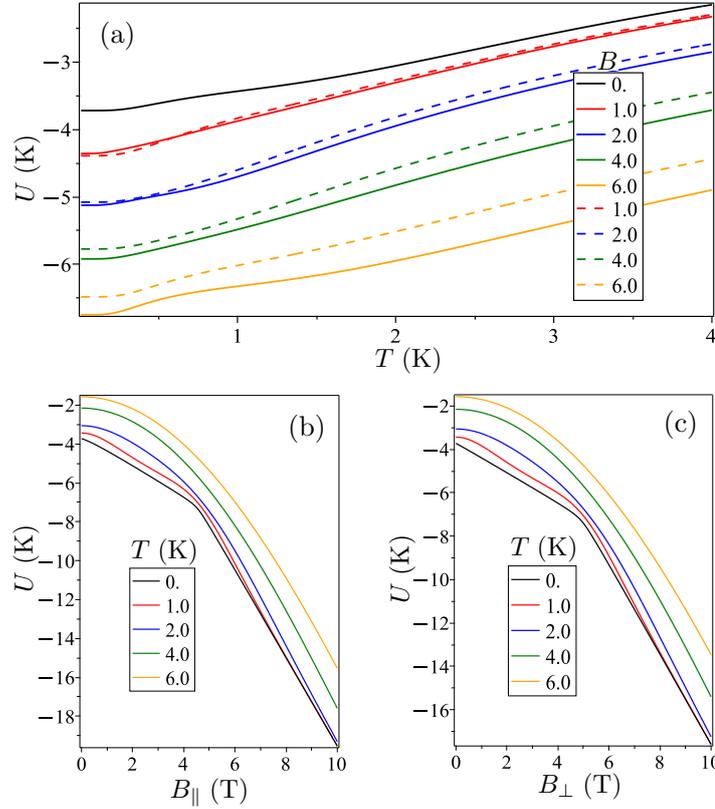
Neste trabalho, concentramo-nos no composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$ . O composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$  exhibe características análogas porque os parâmetros dados na tabela (4.1) são bastante semelhantes.

A Figura (4.3) representa a energia interna ( $U$ ) em função de temperatura, assumindo um campo magnético externo paralelo ao plano triângulo (linha contínua) e perpendicular (linha tracejada). A energia interna varia ligeiramente entre os campos magnéticos paralelo e perpendicular. À medida que o campo magnético aumenta, a discrepância torna-se mais evidente.

Os painéis (b e c) mostram a energia interna em função da campos magnéticos externos paralelos e perpendiculares, respectivamente. Esses números assumem várias temperaturas fixas, conforme especificado dentro do legenda. Em temperatura zero, observamos uma mudança significativa de temperatura em  $B_{\parallel} \approx 4,5T$ . Acima deste campo magnético, o sistema se alinha inteiramente paralelo ao campo magnético, enquanto para  $B_{\parallel} \lesssim 4,5T$ , a configuração compreende dois spins alinhados e um terceiro com alinhamento oposto. Observamos um comportamento semelhante quando o campo magnético externo atua perpendicularmente ao plano triangular, mas a mudança ocorre em um campo magnético ligeiramente maior,  $B_{\perp} \approx 5T$ . Essa semelhança foi observada em espectros de energia e magnetização a temperatura zero (CHOI et al., 2012).

À medida que a temperatura aumenta, esta curvatura suaviza e na ausência de um campo magnético externo, esses momentos de spin são orientados aleatoriamente, levando a um estado de maior energia interna. Quando um campo magnético externo é aplicado, os spins se alinham com o campo, reduzindo a energia interna do composto. Esta variação de energia se manifesta como uma mudança na componente temperatura, representando a essência do efeito magneto-calórico.

Figura 4.3 – Gráficos da (a) Energia interna  $U$  em função da temperatura, as linhas sólidas correspondem a  $B_{\perp}$ , enquanto as linhas tracejadas correspondem para  $B_{\parallel}$ . (b-c) Energia interna  $U$  em função do campo magnético externo paralelo e perpendicular, respectivamente.



Fonte: Autor, (2023)

### • Entropia

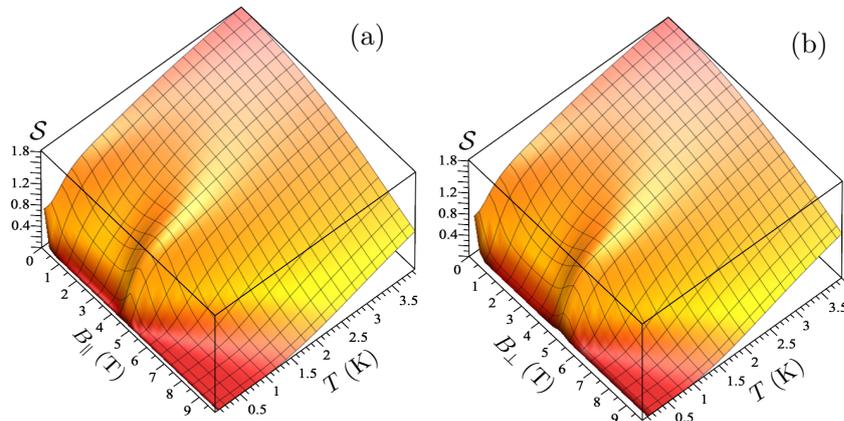
É importante calcular a entropia, pois ela desempenha um papel crucial no EMC. É essencialmente a força motriz para entender o EMC direto e inverso. A entropia é muito importante para o mecanismo fundamental de EMC e é pertinente em aplicações como refrigeração magnética. Sendo que a função de partição pode ser expressa analiticamente para autovalores Hamiltonianos fixos e valores arbitrários da temperatura, obtemos a entropia através da equação (4.15):

$$S = \frac{\langle \mathbf{H} \rangle - f}{T}; \quad (4.15)$$

Na Figura (4.4) a entropia é ilustrada no plano de temperatura (em Kelvin) e o campo magnético externo paralelo (Tesla). É importante notar que  $B_{\parallel} \approx 4,5\text{T}$  onde a entropia aumenta muito rápido na região de baixa temperatura, isso ocorre porque a região dominada por dois

spins alinhados e um spin alinhado de forma oposta ( $\uparrow\uparrow\downarrow$  ;  $\downarrow\uparrow\uparrow$ ), muda para uma região com todos os spins alinhados ao campo magnético. De forma similar, no painel (b) é ilustrada a entropia como no plano de temperatura e campo magnético externo perpendicular. Embora o comportamento seja bastante semelhante ao painel (a), há algumas diferenças como uma forte mudança que ocorre em um campo magnético um pouco mais alto  $B_{\perp} \approx 5T$ . Observamos que na ausência de campo magnético externo o sistema é duplamente degenerado, então a entropia tende a  $S \rightarrow \ln(2)$ .

Figura 4.4 – Gráficos da (a) Entropia  $S$  no plano de temperatura (em Kelvin) e campo magnético externo paralelo (Tesla). (b) Entropia  $S$  no plano de temperatura (em Kelvin) e perpendicular campo magnético externo (Tesla).



Fonte: Autor, (2023)

### • Calor específico

O calor específico desempenha um papel significativo no efeito magnetocalórico (EMC), pois influencia fundamentalmente na quantidade de calor adsorvido ou liberado durante a aplicação ou remoção de um campo magnético. Ele quantifica a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de um material em certa quantidade. Assim, materiais com maior calor específico podem absorver ou liberar mais calor para determinada mudança de temperatura. Em termos de EMC, isso se traduz em resfriamento ou aquecimento magnético mais eficaz. Portanto, ao selecionar materiais para aplicações envolvendo EMC, um alto calor específico é uma propriedade desejável, pois pode contribuir para a eficiência e eficácia geral do sistema.

O calor específico pode depender analiticamente da temperatura. Para obter o calor específico, partimos do raciocínio semelhante ao da entropia, e o obtemos através da equação (4.16):

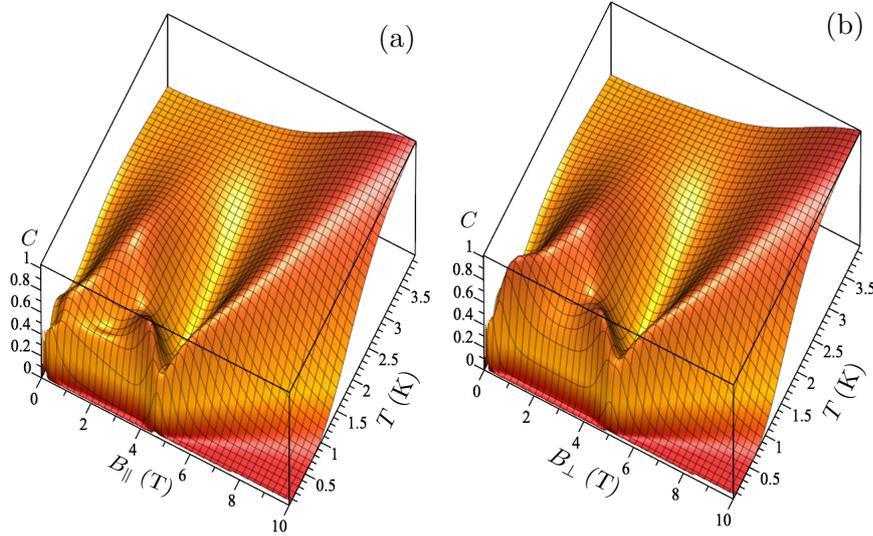
$$C = \frac{\langle \mathbf{H}^2 \rangle - \langle \mathbf{H} \rangle^2}{T^2}; \quad (4.16)$$

sendo que:

$$\langle \mathbf{H}^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{j=1}^8 \epsilon_j^2 e^{-\beta \epsilon_j}; \quad (4.17)$$

Na figura (4.5) representamos o calor específico em (a) e (b), como funções da temperatura em (Kelvin) para diferentes campos magnéticos paralelos e perpendiculares, respectivamente. Observamos a existência de um comportamento incomum em torno das temperaturas baixas na ordem de  $T \sim 1\text{K}$ , onde o sistema vai absorvendo ou liberando calor de forma mais eficiente para uma determinada temperatura variar. No painel (a) surgem dois picos anômalos em  $B = 2\text{T}$ , sendo característico em sistemas com interações competitivas ou que apresentam frustração. Todas as regiões para campo magnético fixo exibem apenas um pico anômalo. Um comportamento anômalo também é perceptível em  $B_{\parallel} \approx 4.5\text{T}$ , que se manifesta como um pico incomum na região de baixa temperatura. No painel (b) é ilustrado um gráfico semelhante, para  $B_{\perp}$ . As curvas de calor específico são semelhantes ao painel anterior, a única diferença é que não existe um mínimo em  $B_{\perp} = 2\text{T}$ , enquanto o comportamento anômalo de baixa temperatura ocorre em  $B_{\perp} = 5\text{T}$ . Isso acontece porque os spins dos momentos magnéticos tendem a alinhar-se com o campo magnético  $B$ ; ou seja, a baixas temperaturas temos uma competitividade de picos que demonstra a ocorrência de ordens magnéticas de longo alcance, pois, a capacidade calorífica específica começa a aumentar com o aumento da temperatura até chegar a um determinado ponto onde ela começa a diminuir. Este comportamento demonstra uma anomalia, conhecida como anomalia de Schottky, pois geralmente a capacidade de calorífica devia aumentar ou manter-se constante com o aumento da temperatura.

Figura 4.5 – Gráficos do calor específico  $C$  (a) em função da temperatura e campo magnético externo paralelo. (b) em função da temperatura e do campo magnético externo perpendicular.



Fonte: Autor, (2023)

### • Magnetização

A magnetização desempenha um papel crítico no EMC. Pois, a força do EMC está diretamente relacionada à mudança na magnetização do material em resposta a variação de temperatura e com o campo magnético aplicado. Isso ocorre porque o alinhamento ou desalinhamento dos momentos magnéticos resulta na magnetização ou desmagnetização e é acompanhada por mudanças na entropia dos materiais.

A melhor maneira de obter a magnetização sem derivação numérica é através da seguinte equação:

$$\left\langle \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial B_k} \right) \right\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{tr} \{ \mathbf{H}_{B_k} e^{-\mathbf{H}/T} \} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{tr} \{ \tilde{\mathbf{H}}_{B_k} e^{-\mathbf{E}/T} \}; \quad (4.18)$$

onde  $\tilde{\mathbf{H}}_{B_k} = \mathbf{U} \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial B_k} \right) \mathbf{U}^{-1}$ , com  $k = \{ \parallel, \perp \}$ . Esse é um procedimento típico para evitar derivadas numéricas, uma vez que Hamiltoniano pode ser derivado analiticamente em relação a  $B_k$ . Portanto, a magnetização torna-se:

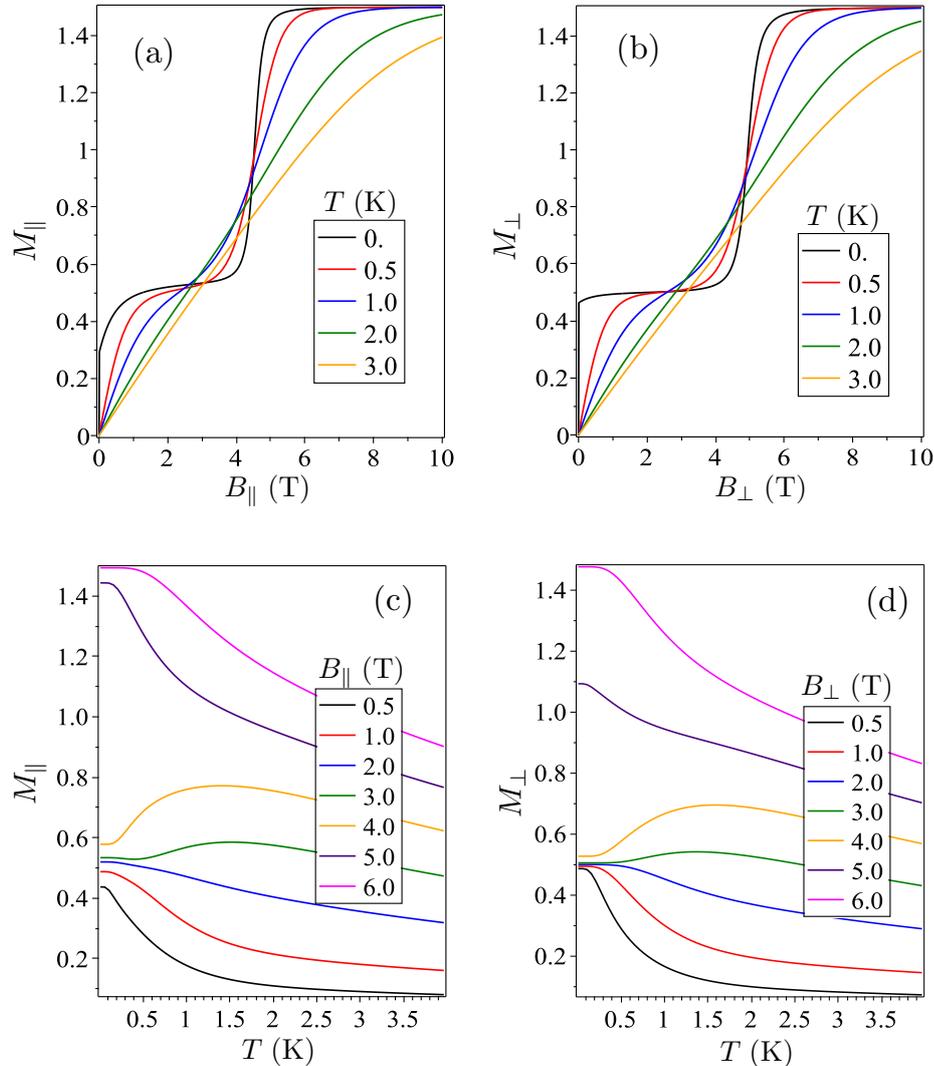
$$M_k = -\frac{1}{g_k} \left\langle \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial B_k} \right) \right\rangle. \quad (4.19)$$

onde  $g_k$  é uma normalização constante escolhida por conveniência, definida da seguinte forma:  $g_k = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 g_j^k$ . Os valores de  $g_{\parallel} = 2.25$  para ambos os compostos, enquanto os valores de  $g_{\perp}$  são 2.06 e 2.07 para As e Sb, respectivamente.

A Figura (4.6) apresenta a magnetização em função do campo magnético paralelo,  $B_{\parallel}$ , para vários valores de temperaturas, incluindo temperatura zero. Mais detalhes podem ser encontrado na legenda do painel. Observamos que aparece um quase-platô 1/3 característico, desaparecendo à medida que a temperatura aumenta para cerca de 1K. Da mesma forma, o painel (b) relata a magnetização em função de um campo magnético externo perpendicular. Aqui, o quase-platô de 1/3 torna-se mais perceptível, com efeitos que refletem em grande parte os do painel anterior. Por outro lado, o painel (c) exhibe a magnetização em função da temperatura, considerando múltiplos campos magnéticos paralelos ao plano do triângulo. Nesse painel, a região de quase-platô converge para  $M \sim 0,5$ , com uma região saturada em  $M \rightarrow 1,5$ . Uma mudança significativa na temperatura ocorre em torno de 1K.

Finalmente, o painel (d) ilustra a magnetização em função da temperatura para um campo magnético externo perpendicular ao plano triangular. O comportamento da magnetização se assemelha ao comportamento observado no painel (c), mas com um aspecto de convergência mais perceptível para o quase-platô de 1/3 em regiões de baixa temperatura. Aqui, novamente, a mudança significativa na temperatura acontece também aproximadamente a 1K.

Figura 4.6 – Gráficos da (a) Magnetização versus campo magnético paralelo em várias temperaturas. (b) Magnetização versus campo perpendicular magnético nas mesmas temperaturas. (c) Magnetização dependente da temperatura para diferentes campos magnéticos paralelos. (d) Analogamente, magnetização dependente da temperatura para vários Campos magnéticos perpendiculares.



Fonte: Autor, (2023)

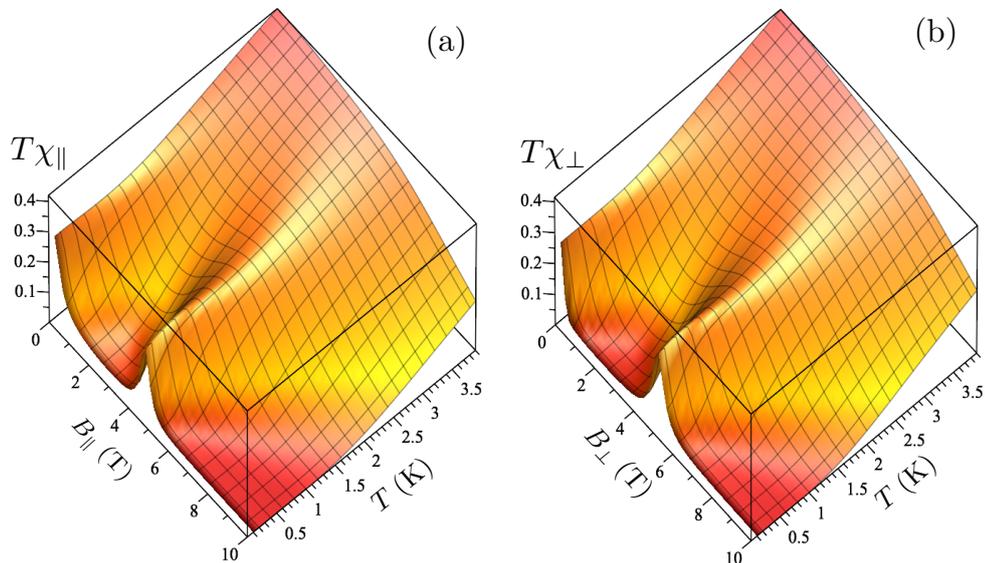
### • Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética é outra grandeza relevante para estudar o EMC, pois determina a facilidade com que um material pode ser magnetizado ou desmagnetizado. Para obter essa quantidade, podemos seguir um procedimento semelhante ao anterior para obter uma expressão para a susceptibilidade magnética. Este método evita derivadas numéricas e é descrito do seguinte modo:

$$\chi_k = \frac{1}{g_k^2 T} \left\{ \left\langle \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial B_k} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial B_k} \right) \right\rangle^2 \right\}. \quad (4.20)$$

A Figura (4.7) ilustra o produto da susceptibilidade magnética pela temperatura ( $T\chi_{\parallel}$ ) para composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$ , plotado em função da temperatura (em Kelvin) e campo magnético externo paralelo (Tesla). É importante ressaltar que em  $B_{\parallel} \approx 4.5\text{T}$ ,  $T\chi_{\parallel}$  mantém um valor constante de cerca de ( $T\chi_{\parallel} \approx 0.3$ ). Isso significa que a susceptibilidade magnética depende inversamente da temperatura na região de baixa temperatura. Um valor finito semelhante é observado para o campo magnético nulo. Isso se deve ao deslocamento de regiões dominadas por dois spins alinhados e um spin oposto, levando ao alinhamento completo com o campo magnético externo. O composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$ , com maior susceptibilidade magnética, pode ser magnetizado ou desmagnetizado mais facilmente, resultando em maior transferência de energia e uma mudança de temperatura mais significativa, aproximadamente em  $T \lesssim 1\text{K}$ .

Figura 4.7 – Gráficos da (a) Suscetibilidade magnética vezes temperatura,  $T\chi_{\parallel}$  no plano de temperatura e campo magnético externo paralelo. (b) Suscetibilidade magnética  $T\chi_{\perp}$  no plano de temperatura e campo magnético externo perpendicular.



Fonte: Autor, (2023)

De forma semelhante, o painel (b) mostra o produto da susceptibilidade magnética e temperatura,  $T\chi_{\perp}$ , no plano de temperatura e campo magnético externo perpendicular. Embora o comportamento seja bastante semelhante ao painel (a), existem pequenas diferenças, como a mudança pronunciada ocorrendo em campo magnético um pouco mais alto,  $B_{\perp} \approx 5\text{T}$ . Portanto, a susceptibilidade magnética afeta a magnitude da mudança de temperatura observada durante

o EMC e pode desempenhar um papel crucial no aprimoramento dos sistemas de refrigeração magnética.

#### 4.2.2 Efeito magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) refere-se a resposta calorífica de um material à mudança do campo magnético externo. O fenômeno possui potencial para aplicações práticas em tecnologias de refrigeração energeticamente eficientes. Assim, discutiremos aspectos como a curva isentrópicas e o parâmetro Grüneisen.

- **Curva isentrópica**

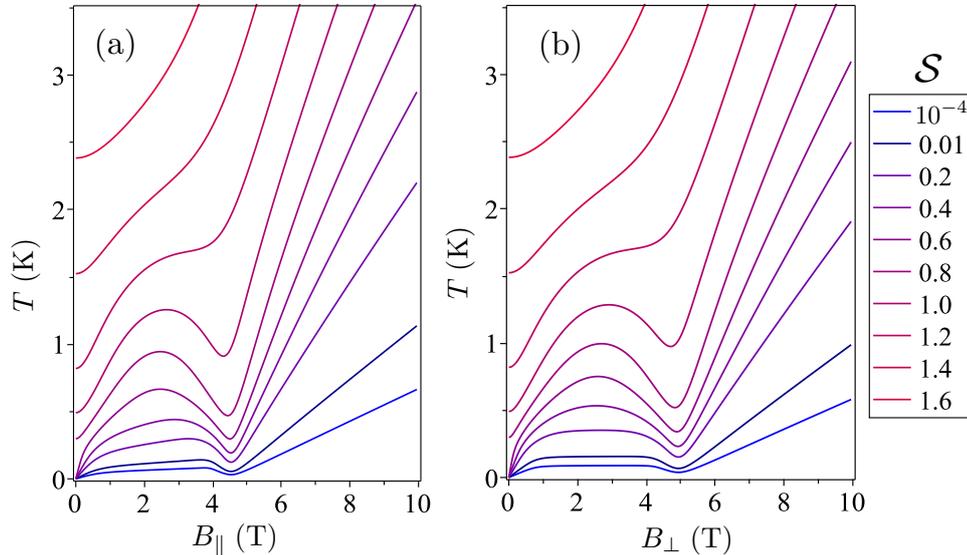
As curvas isentrópicas são ferramentas úteis para entender o comportamento termodinâmico de sistemas magnéticos. Estas curvas descrevem a relação entre a temperatura e entropia magnética de um sistema, sob condições de entropia constante.

O estudo de curvas isentrópicas em sistemas magnéticos tem levado a uma melhor compreensão das propriedades magnéticas de materiais e tem contribuído para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos. No geral, o uso de curva isentrópica permite entender a termodinâmica de materiais magnéticos, e tem o potencial de informar o *design* de novos materiais para uma variedade de aplicações tecnológicas.

Em sistemas magnéticos, curvas isentrópicas são particularmente relevantes, pois fornecem informações sobre as propriedades magnéticas de materiais. Por exemplo, para um campo magnético específico, as susceptibilidades térmica e magnética podem ser derivadas da curva isentrópica. Além disso, a forma da curva isentrópica pode revelar informações importantes sobre o campo magnético e transições de fase pelas quais um material pode passar.

As curvas isentrópicas têm sido amplamente utilizadas no estudo de materiais magnéticos, incluindo ferromagnetos, antiferromagnetos, e vidros giratórios. Por exemplo, em materiais ferromagnéticos, as curvas isentrópicas exibem um pico que corresponde à temperatura de Curie, que é a temperatura na qual o material perde sua ordem magnética. Em antiferromagnetos, a curva isentrópica pode mostrar dois picos que correspondem à temperatura de Néel, que é a temperatura na qual o material sofre uma transição de um paramagnético para um estado antiferromagnético.

Figura 4.8 – (a) Gráfico da curva isentrópica  $S$  (em unidades de  $k_B$ ) de temperatura  $T$ [K] em função do campo magnético paralelo  $B_{\parallel}$ [T]. (b) Gráfico de isentrópica curva a temperatura  $T$ [K] em função do campo magnético  $B_{\perp}$ [T].



Fonte: Autor, (2023)

Na Figura (4.8a), a curva isentrópica para  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$  é ilustrada para um campo magnético paralelo. Entre campo magnético nulo e  $B_{\parallel} \approx 4.5\text{T}$ , o sistema exibe o primeiro passo de magnetização, com dois spins alinhados paralelamente ao campo magnético enquanto o terceiro está alinhado antiparalelo. Certamente, para  $B_{\parallel} \gtrsim 4.5\text{T}$ , todos os spins ficam alinhados com o campo magnético.

A curva isentrópica mostra alta sensibilidade em entropia relativamente baixa, e à medida que a temperatura aumenta, a região de cruzamento entre esses dois estados se manifesta como um mínimo. Este mínimo desaparece gradualmente em torno de  $T \sim 1\text{K}$ . São notáveis, declives acentuados das curvas isentrópicas que ocorrem em torno do mínimo, indicando um grande EMC nesta região. Na figura (4.8b), a curva isentrópica é representada para um campo magnético perpendicular. O comportamento da curva isentrópica é análogo ao caso anterior, a única diferença é que o mínimo ocorre em aproximadamente  $B_{\perp} \approx 5\text{T}$ .

Essas curvas fornecem informações sobre as mudanças de temperatura de um sistema em resposta à aplicação ou remoção de um campo magnético externo. Adicionalmente, a forma da curva isentrópica pode fornecer informações valiosas sobre possíveis transições de fase magnéticas à temperatura zero no composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$ .

- **Parâmetros de Grüneisen**

O parâmetro Grüneisen  $\Gamma$  é uma grandeza termodinâmica adimensional adotada em homenagem ao físico alemão Eduard Grüneisen (GRÜNEISEN, 1931), cuja definição original foi formulada em termos da não linearidade do fônon.

Por causa das equivalências de muitas propriedades e derivadas dentro da termodinâmica, existem muitas formulações do parâmetro de Grüneisen que são igualmente válidas, levando a inúmeras interpretações de seu significado (CHOI et al., 2012). Desempenha um papel crucial na compreensão o EMC, pois, refere à mudança de temperatura de um material resultante de variações em uma aplicação do campo magnético. Este efeito tem aplicações significativas em tecnologias de resfriamento magnético. O parâmetro Grüneisen quantifica a relação entre a mudança na temperatura do composto e no campo magnético sob condições de entropia constante.

Nesse estudo o parâmetro de controle é o campo magnético externo  $B$ , portanto, o papel do parâmetro é relacionar a razão representada pela derivada da magnetização  $M$  (por mol) em função da temperatura  $T$  para o calor específico molar.

$$\Gamma_k = -\frac{1}{C} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_k} = -\frac{1}{T} \frac{(\partial S / \partial B_k)_T}{(\partial S / \partial T)_{B_k}} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial B_k} \right)_S. \quad (4.21)$$

com  $C = (\langle \mathbf{H}^2 \rangle - \langle \mathbf{H} \rangle^2) / T^2$ . Para evitar derivadas numéricas, uma expressão equivalente do parâmetro Grüneisen é:

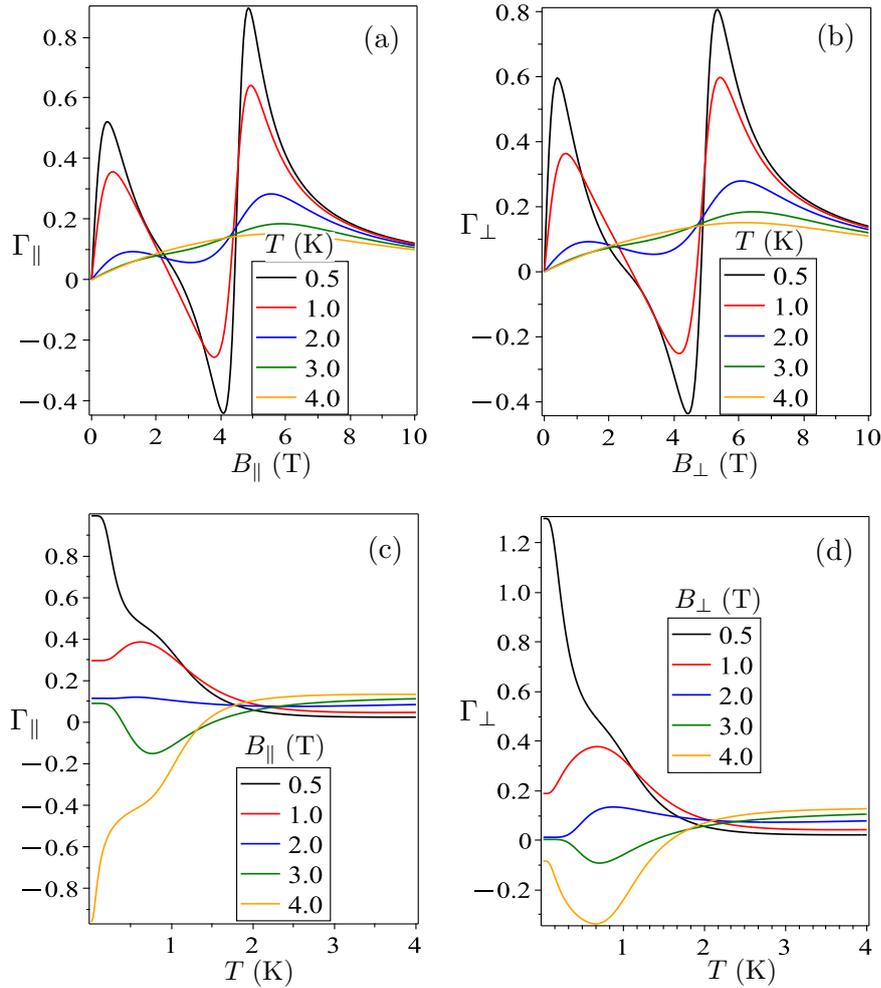
$$\Gamma_k = \frac{1}{g_k} \frac{\langle \mathbf{H}_{B_k} \mathbf{H} \rangle - \langle \mathbf{H}_{B_k} \rangle \langle \mathbf{H} \rangle}{\langle \mathbf{H}^2 \rangle - \langle \mathbf{H} \rangle^2}. \quad (4.22)$$

Onde  $\Gamma_k$  é o parâmetro de Grüneisen,  $C$  é o calor específico e  $(\partial M / \partial T)_B$  é a variação da magnetização  $M$  com relação à variação de temperatura  $T$ . Este parâmetro  $\Gamma_k$  constitui uma das formas de quantificar o efeito magnetocalórico.

Na Figura (4.9a), o parâmetro Grüneisen é ilustrado como uma função do campo magnético paralelo  $B$  para várias temperaturas fixas. O parâmetro Grüneisen mostra significativas mudanças em resposta a um campo magnético aplicado, com as variações mais notáveis ocorrendo em  $B_{\parallel} \approx 1\text{T}$  para temperaturas em torno de  $T \approx 1\text{K}$ . Conforme a temperatura aumenta, a magnitude dessas mudanças diminui. Outra região onde o parâmetro Grüneisen se torna relevante está em torno de  $B_{\parallel} \approx 4.5\text{T}$ , apresentando uma forte variação. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, a magnitude do parâmetro Grüneisen nesta intensidade de campo

diminui. O painel (b) apresenta uma quantidade equivalente obtida pela aplicação de um campo magnético perpendicular  $B_{\perp}$ , obtendo resultados equivalentes ao caso anterior.

Figura 4.9 – Gráficos do parâmetro de Grüneisen para o modelo triangular Heisenberg  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$ , em função: (a) do  $B_{\parallel}$  para vários valores de temperatura; (b) do  $B_{\perp}$  para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para vários valores de  $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para vários valores de  $B_{\perp}$ .



Fonte: Autor, (2023)

Além disso, no painel (c), representamos a variação de  $\Gamma$  como uma função da temperatura para diferentes campos magnéticos externos paralelos. Uma mudança significativa no parâmetro Grüneisen  $\Gamma_{\parallel}$  é observado para temperaturas abaixo de  $T \sim 2\text{K}$ . Quando o campo magnético é menor que  $B_{\parallel} \approx 2\text{T}$ ,  $\Gamma_{\parallel}$  é positivo, enquanto que para  $B_{\parallel} \gtrsim 2\text{T}$ , este parâmetro torna-se negativo. Além disso, para temperaturas  $T \gtrsim 2\text{K}$ , o parâmetro Grüneisen diminui significativamente. O painel final é semelhante ao painel (c), mas para um campo magnético perpendicular. Surgem algumas diferenças, como um  $\Gamma_{\perp}$  mais forte em comparação ao caso

paralelo para campos magnéticos baixos ( $B_{\perp} \approx 0.5\text{T}$ ) e a região de baixa temperatura. Ao contrário, para grandes campos magnéticos ( $B_{\perp} \approx 4.0\text{T}$ ), o parâmetro Grüneisen ( $\Gamma_{\perp}$ ) é mais fraco do que no caso paralelo. O estudo de  $\{\text{Cu}_3 - \text{As}\}$  revela um parâmetro de Grüneisen significativo em torno de  $B \approx 5\text{T}$ , indicando um EMC proeminente. Esta descoberta tem implicações cruciais para a seleção e projeto de sistemas de refrigeração magnética.

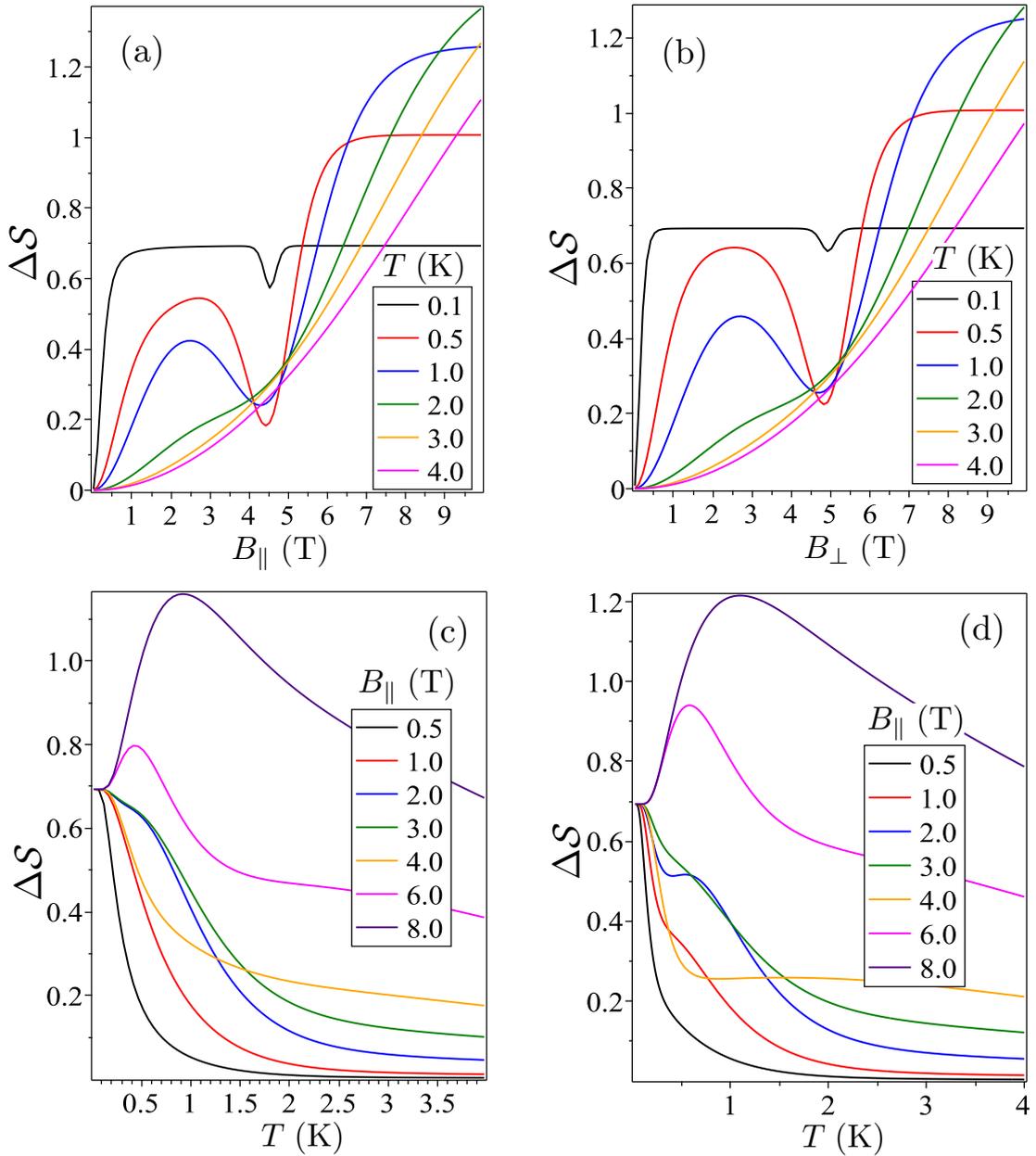
- **Variação da entropia**

O EMC também pode ser analisado através da variação da entropia,  $\Delta S = S(0, T) - S(B, T)$ , associada à fase magnética. Esta variação ocorre devido ao alinhamento ou realinhamento de spins, resultando em mudanças na desordem e na ordem do composto  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$  e levando a uma mudança de temperatura. Portanto,  $\Delta S$  é uma quantidade importante para explicar o desempenho do efeito magnetocalórico.

Na figura (4.10a), ilustramos  $\Delta S$  como uma função do campo magnético externo paralelo  $B_{\parallel}$  para várias temperaturas fixas. Observamos que a uma temperatura de  $T \approx 0,1\text{K}$ , a entropia permanece quase constante ( $\Delta S \sim \ln(2) \approx 0,7$ ). Isso é devido ao sistema ser aproximadamente duplamente degenerado em campo magnético nulo, e a degenerescência é quebrada pela presença de um campo magnético. Há uma leve depressão em  $T \approx 4,5\text{K}$ , indicando uma mudança nas fases dominantes neste campo magnético. Esse comportamento muda significativamente a medida que a temperatura aumenta. Para  $B_{\parallel} \lesssim 4.5\text{T}$ ,  $\Delta S$  diminui significativamente, enquanto para  $B_{\parallel} \gtrsim 4.5\text{T}$ , torna-se maior.

O painel (b) mostra um comportamento semelhante, mas para o campo magnético externo perpendicular  $B_{\perp}$ . A única diferença é que a depressão ocorre em  $B_{\perp} \gtrsim 5.0\text{T}$ . Além disso, no painel (c), apresentamos  $\Delta S$  como uma função de temperatura para vários campos magnéticos paralelos fixos  $B_{\parallel}$ . Para campos magnéticos abaixo de  $B_{\parallel} \lesssim 4.5\text{T}$ ,  $\Delta S$  diminui monotonicamente. No entanto, para campos magnéticos mais fortes  $B_{\parallel} \gtrsim 4.5\text{T}$ , um máximo aparece, indicando um pico em  $\Delta S$ . Da mesma forma, o painel (d) descreve  $\Delta S$  como uma função de temperatura, assumindo um campo magnético perpendicular fixo  $B_{\perp}$ . O comportamento é semelhante ao painel (c), embora  $\Delta S$  não diminua monotonicamente. Para campos magnéticos fortes, a variação da entropia também exibe um máximo, como observado em (c).

Figura 4.10 – Gráficos da (a) Variação de entropia  $\Delta S$  em função do campo magnético paralelo, um conjunto de temperaturas fixas. (b) Variação de entropia  $\Delta S$  em função do campo magnético perpendicular. (c)  $\Delta S$  em função da temperatura para um conjunto de campos magnéticos paralelos campo. (d)  $\Delta S$  em função da temperatura para um conjunto de campo magnético perpendicular.



Fonte: Autor, (2023)

## 5 CONCLUSÕES

O estudo de materiais magnéticos tem chamado muita atenção por apresentarem uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Esse interesse surge devido às potenciais aplicações desses materiais em várias áreas como na engenharia atômica, spintrônica e biomedicina entre outros. Compreender o interesse tanto do ponto de vista fundamental quanto dos mecanismos fundamentais responsáveis por essas propriedades magnéticas observadas, atualmente é o principal desafio de várias pesquisas.

A comunidade científica tem mostrado um crescente interesse na exploração de diversos campos magnéticos compostos, devido ao seu potencial diversificado em áreas como spintrônica, engenharia atômica e biomedicina (BOUAMMALI et al., 2022).

Neste trabalho, analisamos teoricamente um sistema de spin antiferromagnético  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$  (onde  $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ ), que é identificado por triângulos isósceles ou configurações triangulares equiláteras ligeiramente distorcidas, conforme detalhado em (CHOI et al., 2006). Este sistema pode ser precisamente representado usando o modelo de Heisenberg em uma estrutura triangular, incorporando fatores como a interação de troca, interação Dzyaloshinskii-Moriya, fatores  $g$ , e campos magnéticos externos.

Nossa investigação usa uma abordagem numérica para analisar comportamentos de temperatura zero e temperatura finita do sistema de spin do tipo  $\text{Cu}_3$ . Na temperatura zero, o sistema exibe energia duplamente degenerada na ausência de um campo magnético e uma magnetização quase platô de  $1/3$  quando o campo magnético é variado. Em temperaturas finitas, nosso foco está principalmente na análise de propriedades magnéticas como magnetização, susceptibilidade magnética, entropia, e calor específico.

Examinamos também o EMC em relação a um campo magnético aplicado externamente, orientado paralelo e perpendicular ao plano da estrutura triangular. Observamos que o aglomerado  $\{\text{Cu}_3 - \text{X}\}$  exibe um comportamento notavelmente consistente para ambas as orientações do campo magnético. Estendemos nossa análise para incluir a avaliação da curva isentrópica, o parâmetro de Grüneisen e a variação de entropia durante a aplicação ou remoção do campo magnético. Portanto, na região de temperatura abaixo de  $T \sim 1\text{K}$  e para aproximadamente  $4.5\text{T}$  e  $5.0\text{T}$  para campos magnéticos paralelos e perpendiculares, respectivamente, nossos resultados confirmam que o EMC é mais proeminente nessa região. Este estudo pode auxiliar na pesquisa e desenvolvimento de nano-compostos em estruturas com formatos triangulares, melhorando

potencialmente o desempenho do efeito magnetocalórico (EMC). Tais avanços podem ser especialmente intrigantes para aplicações na faixa de temperatura criogênica que utiliza campos magnéticos moderados.

## REFERÊNCIAS

- ALFARO, F. **VARIAÇÃO ISOTÉRMICA DA ENTROPIA MAGNÉTICA DE FILMES FINOS MULTICAMADAS EM Gd/GdN**. Tese (Doutorado), 2019.
- AMORIM, E. P. M. **Propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre e ouro**. Dissertação (Mestrado), 2010.
- BA, D. N.; BECERRA, L.; CASARETTO, N.; DUVAUCHELLE, J.-E.; MARANGOLO, M.; AHMIM, S.; ALMANZA, M.; LOBUE, M. Magnetocaloric gadolinium thick films for energy harvesting applications. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 10, n. 3, 2020.
- BARBOZA, F. S. **ESTUDO ANALÍTICO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE DÍMEROS DE SPIN 1/2 trabalho final de curso de bacharelado**. [S.l.]: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA, 2014.
- BARBOZA, F. S. Propriedades termodinâmicas e emaranhamento quântico de um modelo para compostos magnéticos heterotrimetálicos. **Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Dissertação**, 2017.
- BETTÍN, F. J. F. et al. **Fenómenos críticos de un ferrimagneto de momentos magnéticos 3/2 y 5/2: tratamiento monte carlo**. [S.l.]: Facultad de Ciencias Básicas, 2020.
- BHUIYAN, A. L. **Effect of the Strong Field on the Magnitude of the Bohr Magneton**. [S.l.]: Physics Essays Publication, 2005. v. 18. 309–315 p.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2001.
- 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.
- BOUAMMALI, M.-A.; SUAUD, N.; GUIHÉRY, N.; MAURICE, R. Antisymmetric exchange in a real copper triangular complex. **Inorganic Chemistry**, ACS Publications, v. 61, n. 31, p. 12138–12148, 2022.
- BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. **Physics of atoms and molecules**. [S.l.]: Pearson Education India, 2003.
- BROWN, G. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 47, n. 8, p. 3673–3680, 1976.
- BRUSH, S. G. History of the lenz-ising model. **Reviews of modern physics**, APS, v. 39, n. 4, p. 883, 1967.
- BUSCHOW, K.; BOER, F. de. The magnetically ordered state. In: **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.]: Springer, 2003. p. 19–42.
- CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics 2nd Edition**, JohnWiley & sons. [S.l.]: Inc, 1985.

CARNEIRO, D. F. **COMPORTAMENTO DE VÓRTICES EM NANODISCOS MAGNÉTICOS NA PRESENÇA DE DEFEITOS NÃO-MAGNÉTICOS**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA, 2006.

CARVALHO, R. C. P. Propriedades magnéticas e termodinâmicas de uma cadeia dupla formada por spins híbridos. **Universidade Federal de Alagoas, Dissertação**, 2016.

CHAUDHARY, V.; WANG, Z.; RAY, A.; SRIDHAR, I.; RAMANUJAN, R. Self pumping magnetic cooling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 50, n. 3, p. 03LT03, 2016.

CHOI, K.-Y.; MATSUDA, Y. H.; NOJIRI, H.; KORTZ, U.; HUSSAIN, F.; STOWE, A. C.; RAMSEY, C.; DALAL, N. S. Observation of a half step magnetization in the {Cu 3}-type triangular spin ring. **Physical review letters**, APS, v. 96, n. 10, p. 107202, 2006.

CHOI, K.-Y.; WANG, Z.; NOJIRI, H.; TOL, J. V.; KUMAR, P.; LEMMENS, P.; BASSIL, B.; KORTZ, U.; DALAL, N. Coherent manipulation of electron spins in the {Cu 3} spin triangle complex impregnated in nanoporous silicon. **Physical review letters**, APS, v. 108, n. 6, p. 067206, 2012.

COSTA, L. M. da. O modelo de ising 2d. **Física Estatística**, Instituto de Física, Departamento de Física Geral - USP, 2006.

DARBY, J.; HATTON, J.; ROLLIN, B.; SEYMOUR, E.; SILSBEE, H. Experiments on the production of very low temperatures by two-stage demagnetization. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, IOP Publishing, v. 64, n. 10, p. 861, 1951.

DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 386, n. 25, p. 1154–1160, 1926.

DEUS, J. D. d. et al. **Introdução à Física**. [S.l.]: Mc Graw Hill, Instituto Superior tecnico, Lisboa, 2000. v. 2.

DIRAC, P. A. M. Relativistic quantum mechanics. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 136, n. 829, p. 453–464, 1932.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica, Ed.** [S.l.: s.n.], 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. **Universidade Federal de Lavras, Dissertação**, 2014.

FERREIRA, N. Propriedades magnetoelásticas de uma cadeia de diamante ising-heisenberg com spin-1/2 na vizinhança de um ponto triplo. **Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, Dissertação**, 2020.

GIAUQUE, W. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 49, n. 8, p. 1864–1870, 1927.

- GIAUQUE, W.; MACDOUGALL, D. Attainment of temperatures below 1 absolute by demagnetization of  $\text{gd}^2(\text{so}^4)^3 \cdot 8 \text{ h}^2 \text{ o}$ . **Physical Review**, APS, v. 43, n. 9, p. 768, 1933.
- GILBERT, W. **De magnete**. [S.l.]: Courier Corporation, 1958.
- GOMES, D. F. **Magnetolipossomas com resposta magnética controlada para aplicações biomédicas**. Tese (Doutorado), 2018.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2005.
- GRÜNEISEN, E. **Emil Warburg**. [S.l.]: Wiley Online Library, 1931.
- ISING, E. Contribution to the theory of ferromagnetism. **Z. Phys**, v. 31, n. 1, p. 253–258, 1925.
- JR, K. G.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. **Annual review of materials science**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 30, n. 1, p. 387–429, 2000.
- KAUFMAN, A. A.; HANSEN, R. O.; KLEINBERG, R. L. Paramagnetism, diamagnetism, and ferromagnetism. **Methods in Geochemistry and Geophysics**, Elsevier, v. 42, p. 207–254, 2008.
- KLINAR, K.; ROJO, M. M.; KUTNJAK, Z.; KITANOVSKI, A. Toward a solid-state thermal diode for room-temperature magnetocaloric energy conversion. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 127, n. 23, 2020.
- KORTZ, U.; NELLUTLA, S.; STOWE, A. C.; DALAL, N. S.; TOL, J. V.; BASSIL, B. S. Structure and magnetism of the tetra-copper (ii)-substituted heteropolyanion  $[\text{Cu}_4\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\alpha\text{-asw}_9\text{o}_{33})_2]^{8-}$ . **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 43, n. 1, p. 144–154, 2004.
- KOWALEWSKA, P.; SZAŁOWSKI, K. Magnetocaloric properties of  $\text{v}_6$  molecular magnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 496, p. 165933, 2020.
- LI, J.; QU, Y.; REN, J.; YUAN, W.; SHI, D. Magnetocaloric effect in magnetothermally-responsive nanocarriers for hyperthermia-triggered drug release. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 23, n. 50, p. 505706, 2012.
- LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K. P.; MOORE, J. D.; GUTFLEISCH, O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 7, p. 620–626, 2012.
- LIU, X.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHU, W.; LI, G.; MA, X.; ZHANG, Y.; CHEN, S.; TIWARI, S.; SHI, K. et al. Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy. **Theranostics**, Ivyspring International Publisher, v. 10, n. 8, p. 3793, 2020.
- NÉEL, L. Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 25, n. 1, p. 58, 1953.
- OLIVEIRA, N. D.; RANKE, P. J. von. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. **Physics Reports**, Elsevier, v. 489, n. 4-5, p. 89–159, 2010.

- ONSAGER, L.; HEMMER, P. C.; HOLDEN, H. **Lars Onsager**. [S.l.]: World Scientific, 1996. v. 17.
- PATTANAİK, M.; CHEEKATI, S.; VARMA, V. B.; RAMANUJAN, R. A novel magnetic cooling device for long distance heat transfer. **Applied Thermal Engineering**, Elsevier, v. 201, p. 117777, 2022.
- PECHARSKY, V. K.; JR, K. A. G. Giant magnetocaloric effect in gd 5 (si 2 ge 2). **Physical review letters**, APS, v. 78, n. 23, p. 4494, 1997.
- PEREIRA, M. S. S. et al. **Platô na magnetização e efeito magnetocalórico na cadeia diamante cineticamente frustrada**. Dissertação (Mestrado), 2008.
- PIMENTA, T. H. et al. **Transições de fases quânticas em sistemas bidimensionais com anisotropia de plano fácil**. Dissertação (Mestrado), 2021.
- QIAN, M.; ZHANG, X.; WEI, L.; MARTIN, P.; SUN, J.; GENG, L.; SCOTT, T. B.; PENG, H.-X. Tunable magnetocaloric effect in ni-mn-ga microwires. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 16574, 2018.
- SALINAS, S. R. **Introdução a física estatística vol. 09**. [S.l.]: Edusp, 1997.
- SEN, U.; CHATTERJEE, S.; SEN, S.; TIWARI, M. K.; MUKHOPADHYAY, A.; GANGULY, R. Dynamics of magnetic modulation of ferrofluid droplets for digital microfluidic applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 421, p. 165–176, 2017.
- SILVEIRA, L. G. D. d. **Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmica multiferróicas por meio de espectroscopia dialétrica**. Tese (Doutorado), 2015.
- SPICHKIN, Y.; TISHIN, A. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 403, n. 1-2, p. 38–44, 2005.
- TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K.; BOER, F. D. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 415, n. 6868, p. 150–152, 2002.
- TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros (Vol. II)**. [S.l.: s.n.], 2006.
- 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**, 2020.
- TORRICO, J.; PLASCAK, J. Study of the ground state and thermodynamic properties of cu5-nipa-like molecular nanomagnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 552, p. 169151, 2022.
- VERSCHUUR, G. L. **Hidden attraction: the history and mystery of magnetism**. [S.l.]: Oxford University Press, 1996.
- WARBURG, E. Magnetische untersuchungen. **Annalen der Physik**, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 249, n. 5, p. 141–164, 1881.

ZHANG, F.; TAAKE, C.; HUANG, B.; YOU, X.; OJIYED, H.; SHEN, Q.; DUGULAN, I.; CARON, L.; DIJK, N. van; BRÜCK, E. Magnetocaloric effect in the (mn, fe) 2 (p, si) system: From bulk to nano. **Acta Materialia**, Elsevier, v. 224, p. 117532, 2022.

ZIMM, C.; JASTRAB, A.; STERNBERG, A.; PECHARSKY, V.; GSCHNEIDNER, K.; OSBORNE, M.; ANDERSON, I. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator. **Advances in cryogenic engineering**, Springer, p. 1759–1766, 1998.

## APÊNDICE A – MODELO DE ISING

O modelo de Ising é uma ferramenta que trata o comportamento de elementos individuais como componentes de spins, presença de átomos ou moléculas em sítios, atividade neural, etc (COSTA, 2006).

Esses átomos modificam suas propriedades 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 o campo magnético externo. Devido a essa grande variedade de aplicações é considerado um modelo de sucesso, usado em diferentes situações e problemas.

O modelo foi proposto por Wilhelm Lenz em 1920 (BRUSH, 1967), para o estudo de fenômenos magnéticos em materiais e foi resolvido exatamente para uma dimensão pelo estudante Ernst Ising em 1925 (ISING, 1925). O nome “Modelo de Ising” foi concebido em publicação de 1936 de R. Peierls com o título “*On Ising’s Model of Ferromagnetism*” no qual demonstra que a magnetização espontânea pode existir no caso bidimensional (COSTA, 2006).

Lars Onsager (ONSAGER; HEMMER; HOLDEN, 1996) resolveu o modelo para duas dimensões na ausência de um campo magnético em 1944 e demonstrou a transição de fase. Sem nenhuma aproximação, até ao momento, não existe solução analítica exata para três dimensões. Embora seja um problema em aberto, sabe-se que é possível provar a existência da magnetização espontânea a baixas temperaturas para o caso de três dimensões (COSTA, 2006).

O Hamiltoniano desse modelo na presença do campo externo pode ser descrito do seguinte modo:

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

em que  $J$  é chamada de constante de troca ou *exchange* ( $J > 0$  e  $J < 0$ ) correspondem aos sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos respectivamente),  $B$  é o campo externo e o  $\sigma = \pm 1$  indicam os graus de liberdade de spin.

A função de partição pode ser escrita da seguinte maneira:

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

em que  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Assim a função de partição ficará:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\sigma_i} \prod_{i=1}^N \langle \sigma_i | \hat{V} | \sigma_{i+1} \rangle = \sum_{\sigma_i} \langle \sigma_1 | \hat{V} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{V} | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | \hat{V} | \sigma_1 \rangle. \quad (3)$$

Sendo que a relação de completude da projeção dos operadores é a seguinte:  $|\sigma\rangle\langle\sigma|$ , ou seja,

$$\sum_{\sigma_i} |\sigma_i\rangle\langle\sigma_i| = 1, \quad (4)$$

Para a matriz unidade, teremos:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{(\sigma_i)} \langle \sigma_i | \hat{V}^N | (\sigma_i) \rangle = \text{Tr} \hat{V}^N. \quad (5)$$

Reescrevendo a função de partição teremos:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{(\sigma_i)} \prod_{i=1}^N e^{[\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta B \sigma_i]}. \quad (6)$$

Utilizando a técnica de matriz transferência. Os elementos da matriz podem ser definidos da seguinte maneira:

$$\langle \sigma_i | \hat{V} | \sigma_{i+1} \rangle = \exp \left[ \beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{\beta B}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (7)$$

De forma matricial a interação entre os primeiros vizinhos fica:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} V_{1,1} & V_{1,-1} \\ V_{-1,1} & V_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta J}{4} + \frac{\beta B}{2}} & e^{-\frac{\beta J}{4}} \\ e^{-\frac{\beta J}{4}} & e^{\frac{\beta J}{4} - \frac{\beta B}{2}} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Os autovalores na forma hiperbólica ficam:

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} [\cosh(\beta B) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta B) + e^{-4\beta J}}]. \quad (9)$$

Reescrevendo a matriz transferência em uma base diagonal, uma vez que o traço é invariante sobre a mudança de base a função de partição pode ser escrita como a soma dos autovalores da matriz  $\hat{V}$  do seguinte modo:

$$\mathcal{Z}_N = \text{Tr} \hat{V}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (10)$$

Sendo  $\lambda_+ > \lambda_-$ , podemos escrever:

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_+^N + \frac{\lambda_-^N}{\lambda_+^N}. \quad (11)$$

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

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_+^N. \quad (12)$$

Fazendo a devida substituição para  $\lambda_+$  em (9) na equação (12) teremos a função de partição no limite termodinâmico:

$$\mathcal{Z}_N = \left[ e^{\beta J} \cosh(\beta B) + \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2(\beta B) - 2 \sinh(2\beta J)} \right]^N, \quad (13)$$

e é através da função de partição definida na equação (13) que podemos encontrar as propriedades termodinâmicas que foram apresentadas no capítulo (3).

## APÊNDICE B – MODELO DE ISING NA DIREÇÃO Z

O Hamiltoniano do modelo estudado foi:

$$\hat{H} = -J(S_1^z \cdot S_2^z + S_2^z \cdot S_3^z + S_1^z \cdot S_3^z) - B \sum_{i=1}^3 S_i^z. \quad (14)$$

As energias associadas ao Hamiltoniano (6.1) são:

$$E_1 = -\frac{3J}{4} - \frac{3B}{2}; \quad (15)$$

$$E_2 = \frac{J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (16)$$

$$E_3 = \frac{J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (17)$$

$$E_4 = \frac{J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (18)$$

$$E_5 = \frac{J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (19)$$

$$E_6 = \frac{J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (20)$$

$$E_7 = \frac{J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (21)$$

$$E_8 = -\frac{3J}{4} + \frac{3B}{2}. \quad (22)$$

A função de partição do sistema é dada através da equação (23):

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta(-\frac{3J}{4}-\frac{3B}{2})} + 3e^{-\beta(\frac{J}{4}-\frac{B}{2})} + 3e^{-\beta(\frac{J}{4}+\frac{B}{2})} + e^{-\beta(-\frac{3J}{4}+\frac{3B}{2})} \quad (23)$$

A Energia livre de Helmholtz

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln[e^{-\beta(-\frac{3J}{4}-\frac{3B}{2})} + 3e^{-\beta(\frac{J}{4}-\frac{B}{2})} + 3e^{-\beta(\frac{J}{4}+\frac{B}{2})} + e^{-\beta(-\frac{3J}{4}+\frac{3B}{2})}] \quad (24)$$

Através das equações (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), (3.11) e (3.14) calculamos manualmente e com ajuda do MAPLESOFT os valores da entropia, calor específico, magnetização e a susceptibilidade magnética.

### APÊNDICE C – MODELO DE HEISENBERG

Analizamos o triângulo Heisenberg com  $J_1 = J_2 = J_3$  e com  $J_1, J_2, J_3$  diferentes ambos isotrópicos, obtivemos a matriz do Hamiltoniano, energias e auto estados, cálculo da magnetização e a entropia em temperatura zero. Construção dos gráficos da energia, diagrama de fase e magnetização, calculamos a função de partição, energia livre e derivadas termodinâmicas (magnetização, susceptibilidade, entropia, calor específico). Construimos gráficos da magnetização, susceptibilidade, entropia, calor específico.

- **Modelo de HEISENBERG no triângulo equilátero ( $J_1 = J_2 = J_3$ )**

O Hamiltoniano do modelo estudado foi:

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - B \sum_{i=1}^3 S_i^z. \quad (25)$$

Devido a simetria na magnetização da Hamiltoniana (25), temos:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1(B) \oplus \mathbf{H}_2(B) \oplus \mathbf{H}_2(-B) \oplus \mathbf{H}_1(-B). \quad (26)$$

em que o operador  $\mathbf{H}_1$  é da dimensão de  $1 \times 1$  e dispensa a diagonalização.

$$\mathbf{H}_1(B) = \left[ -\frac{3J}{4} - \frac{3B}{2} \right]; \quad (27)$$

enquanto que  $\mathbf{H}_2$  tem dimensão  $3 \times 3$ ;

$$\mathbf{H}_2(B) = \begin{bmatrix} \frac{J}{4} - \frac{B}{2} & -\frac{J}{2} & -\frac{J}{2} \\ -\frac{J}{2} & \frac{J}{4} - \frac{B}{2} & -\frac{J}{2} \\ -\frac{J}{2} & -\frac{J}{2} & \frac{J}{4} - \frac{B}{2} \end{bmatrix}. \quad (28)$$

O qual pode ser diagonalizado facilmente, logo, as energias associadas ao Hamiltoniano (25) são:

$$E_1 = -\frac{3J}{4} - \frac{3B}{2}; \quad (29)$$

$$E_2 = \frac{3J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (30)$$

$$E_3 = \frac{3J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (31)$$

$$E_4 = \frac{3J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (32)$$

$$E_5 = \frac{3J}{4} - \frac{B}{2}; \quad (33)$$

$$E_6 = \frac{3J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (34)$$

$$E_7 = \frac{3J}{4} + \frac{B}{2}; \quad (35)$$

$$E_8 = -\frac{3J}{4} + \frac{3B}{2}. \quad (36)$$

A função de partição do sistema é dada através da equação (37):

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta(-\frac{3J}{4} - \frac{3B}{2})} + 2e^{-\beta(-\frac{3J}{4} - \frac{B}{2})} + 2e^{-\beta(\frac{3J}{4} + \frac{B}{2})} + 2e^{-\beta(\frac{3J}{4} - \frac{B}{2})} + e^{-\beta(-\frac{3J}{4} + \frac{3B}{2})}. \quad (37)$$

A Energia livre de Helmholtz

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}. \quad (38)$$

Através das equações (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), (3.11) e (3.14) calculamos os valores da entropia, calor específico, magnetização e a susceptibilidade magnética. Os gráficos obtidos mostraram muita semelhança com os obtidos através do modelo Ising no apêndice B.

• **Modelo de HEISENBERG no triângulo escaleno ( $J_1 \neq J_2 \neq J_3$ )**

O Hamiltoniano do modelo estudado foi:

$$\mathbf{H} = -J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - J_2(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - J_3(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - B \sum_{i=1}^3 S_i^z. \quad (39)$$

Também devido a simetria na magnetização da Hamiltoniana (39), pode ser escrita em matrizes bloco:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1(B) \oplus \mathbf{H}_2(B) \oplus \mathbf{H}_2(-B) \oplus \mathbf{H}_1(-B). \quad (40)$$

em que:

$$\mathbf{H}_1(B) = \left[ -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3B}{2} \right]; \quad (41)$$

e

$$\mathbf{H}_2(B) = \begin{bmatrix} -\frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2} & -\frac{J_2}{2} & -\frac{J_3}{2} \\ -\frac{J_2}{2} & \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2} & -\frac{J_1}{2} \\ -\frac{J_3}{2} & -\frac{J_1}{2} & \frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2} \end{bmatrix}; \quad (42)$$

O que facilita a sua diagonalização. Assim os autovalores da equação (39) podem ser expressos da seguinte maneira:

$$E_1 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{3B}{2}; \quad (43)$$

$$E_2 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{3B}{2}; \quad (44)$$

$$E_3 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2}; \quad (45)$$

$$E_4 = -\frac{J_1}{4} - \frac{J_2}{4} - \frac{J_3}{4} + \frac{B}{2}; \quad (46)$$

$$E_5 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2} - \frac{\sqrt{J_1^2 - J_1J_2 - J_1J_3 + J_2^2 - J_2J_3 + J_3^2}}{2}; \quad (47)$$

$$E_6 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} - \frac{B}{2} + \frac{\sqrt{J_1^2 - J_1J_2 - J_1J_3 + J_2^2 - J_2J_3 + J_3^2}}{2}; \quad (48)$$

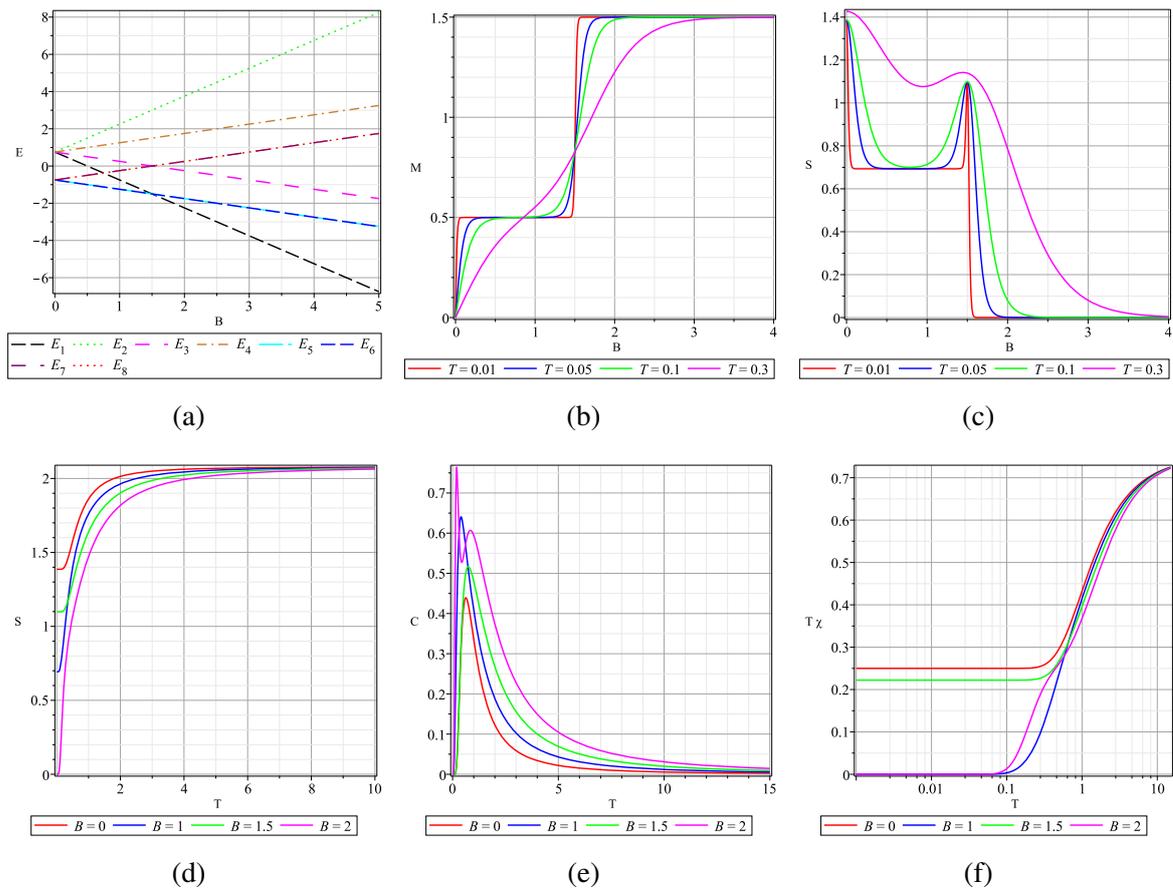
$$E_7 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{B}{2} + \frac{\sqrt{J_1^2 - J_1J_2 - J_1J_3 + J_2^2 - J_2J_3 + J_3^2}}{2}; \quad (49)$$

$$E_8 = \frac{J_1}{4} + \frac{J_2}{4} + \frac{J_3}{4} + \frac{B}{2} - \frac{\sqrt{J_1^2 - J_1J_2 - J_1J_3 + J_2^2 - J_2J_3 + J_3^2}}{2}; \quad (50)$$

Com o apoio dos valores de energia determinamos a função de partição e a Energia livre de Helmholtz e através das equações (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), (3.11) e (3.14) calculamos os valores da entropia, calor específico, magnetização e a susceptibilidade magnética.

Por simplicidade, a seguir mostraremos somente os gráficos das quantidades termodinâmicas para  $J_1, J_2, J_3 = -1$ .

Figura 1 – Gráficos do modelo triangular Heisenberg, assumindo parâmetros  $J_1 = J_2 = J_3 = -1$ , (a) das energias em função de  $B$ ; (b) da Magnetização em função de  $B$ ; (c) da entropia em função de  $B$ ; (d) da entropia em função de  $T$ , (e) do calor específico em função de  $T$  e (f) da susceptibilidade magnética em função de  $T$ .



Fonte: Autor, (2023)

A Figura 1 (a) apresenta o comportamento do espectro de Energia em função do campo magnético  $B$ , onde variamos o campo magnético  $B$  de 0 à 5. Notamos através do gráfico que o estado fundamental é duplamente degenerado até  $B = 1,5$  com energia dada por  $E_5$  e  $E_6$  com as seguintes configurações de spins ( $\uparrow\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow\uparrow$ ). Para  $B > 1,5$  o estado fundamental é dado pela energia  $E_1$  e a seguinte configuração dos spins ( $\uparrow\uparrow\uparrow$ ). Além disso, em  $B = 0$ , podemos ver que o estado fundamental é quadruplicadamente degenerado com energias,  $E_5, E_6, E_7$  e  $E_8$ .

Na figura 1 (b) está representado o gráfico da Magnetização  $M$  em função do campo magnético  $B$ , para temperaturas iguais a  $T = [0.01; 0.05; 0.1; 0.3]$ . Podemos ver nitidamente a presença de dois platôs, um com magnetização  $\frac{1}{2}$  até o campo magnético crítico,  $B = 1.5$ , e outro

com magnetização saturada de  $\frac{3}{2}$ . Podemos observar também que a medida que aumentamos a temperatura, aumenta também a suavização da curva.

Na figura 1 (c). Representamos o gráfico da Entropia  $S$  em função do campo magnético  $B$ , para temperaturas  $T = [0.01; 0.05; 0.1; 0.3]$ . Podemos ver nitidamente a presença de um máximo em  $B = 0$ , associado ao fato de 4 estados serem degenerados, por isso  $S \sim \ln 4$ . O outro máximo ocorre em  $B \geq 1.5$  com a entropia  $S \sim \ln 3$ .

Na figura 1(d) está representado o gráfico da Entropia  $S$ , em função da temperatura  $T$ , para campos magnéticos iguais a  $B = [0; 1; 1.5; 2]$  e a temperatura variando de 0 à 10. Podemos ver que para  $B = 0$  e  $B = 1.5$ ; existe entropia residual com valores, respectivamente iguais a  $S \sim \ln 4$  e  $S \sim \ln 3$ . Notamos através do gráfico que a desordem do sistema aumenta à medida que a temperatura vai aumentando.

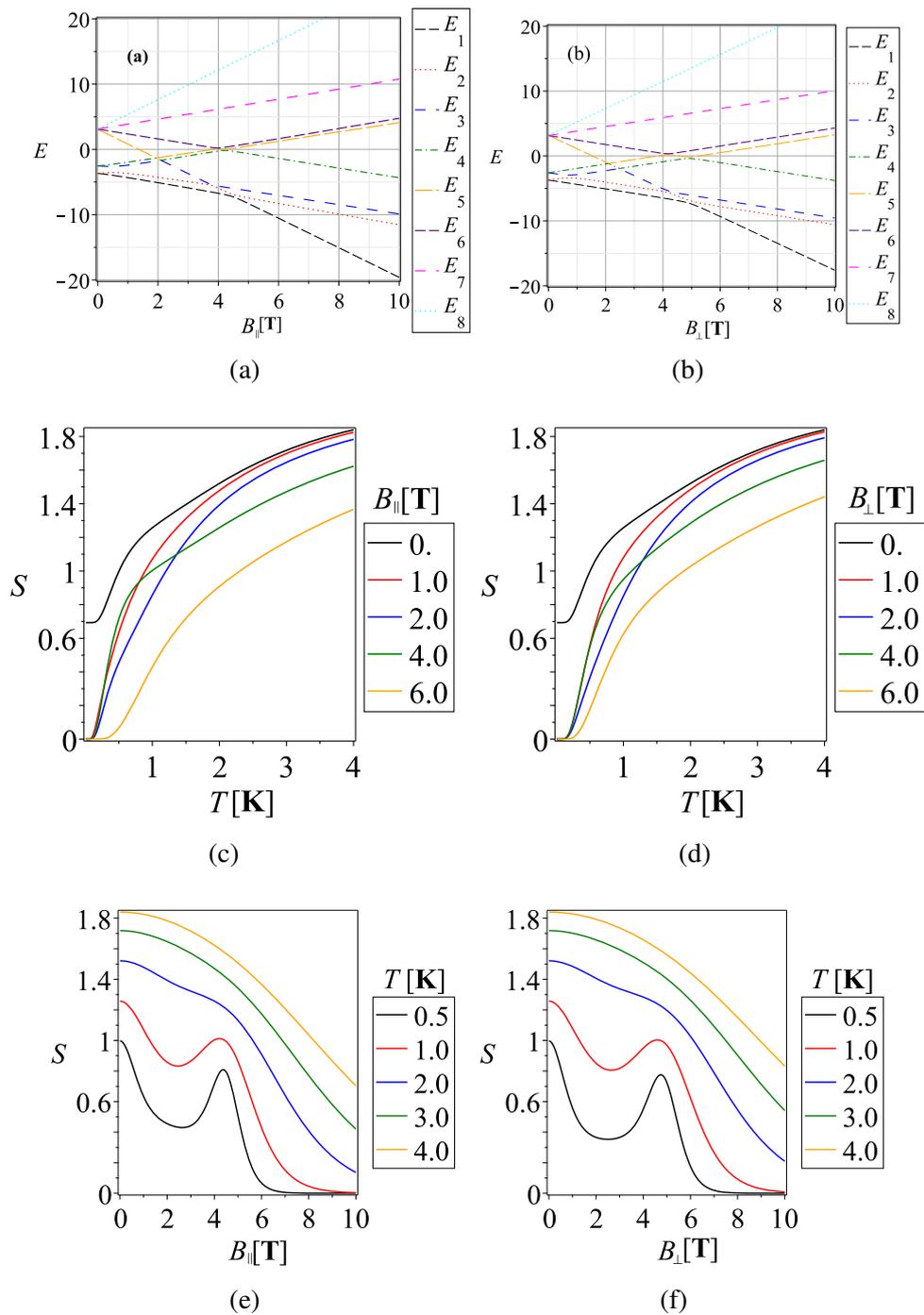
Na figura 1 (e) está representado o gráfico do calor específico em função da temperatura, para campos magnéticos iguais a  $B = [0; 1; 1.5; 2]$ . A temperatura variando de 0 à 15 e observamos que a temperaturas menores é difícil alterar a energia do sistema, pois essa energia não é suficiente para excitar transições no estado fundamental, logo, os spins dos momentos magnéticos tendem a alinhar-se com o campo magnético  $B$ ; ou seja, a baixas temperaturas temos um pico, pois, a capacidade calorífica específica começa a aumentar com o aumento da  $T$  chegando a um determinado ponto ela começa a diminuir. Este comportamento demonstra uma anomalia, conhecida como anomalia de Schottky, pois geralmente a capacidade de calor devia aumentar ou manter-se constante com o aumento da temperatura.

Na figura 1 (f) está representado o gráfico da susceptibilidade vezes de temperatura, em função da temperatura, para campos magnéticos iguais a  $B = [0; 1; 1.5; 2]$ . Podemos observar que para  $B = 0$  e  $B = 1.5$ ,  $T\chi(t)$  tende a valores diferentes de zero quando  $T \rightarrow 0$ . A capacidade de magnetizar o sistema é menor para temperaturas baixas e à medida que temperatura vai aumentando, também aumentamos essa capacidade.

Todo o desenvolvimento associado a esse modelo, foi aplicado ao nosso modelo de estudo.

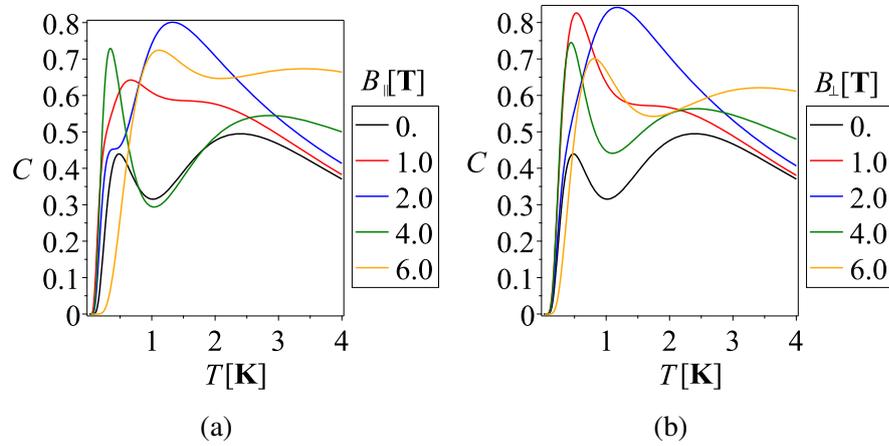
## APÊNDICE D – MODELO HEISENBERG TRIANGULAR $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$

Figura 2 – Gráficos da energia em função com campo magnético (a)  $B_{\parallel}$  e (b)  $B_{\perp}$ ) do modelo  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ . Gráficos da entropia em função da temperatura (c) para valores de  $B_{\parallel}$  e (d) para valores de  $B_{\perp}$ ). (e) e (f) são funções de entropia *versus* campo magnético  $B_{\parallel}$  e  $B_{\perp}$ ) respetivamente



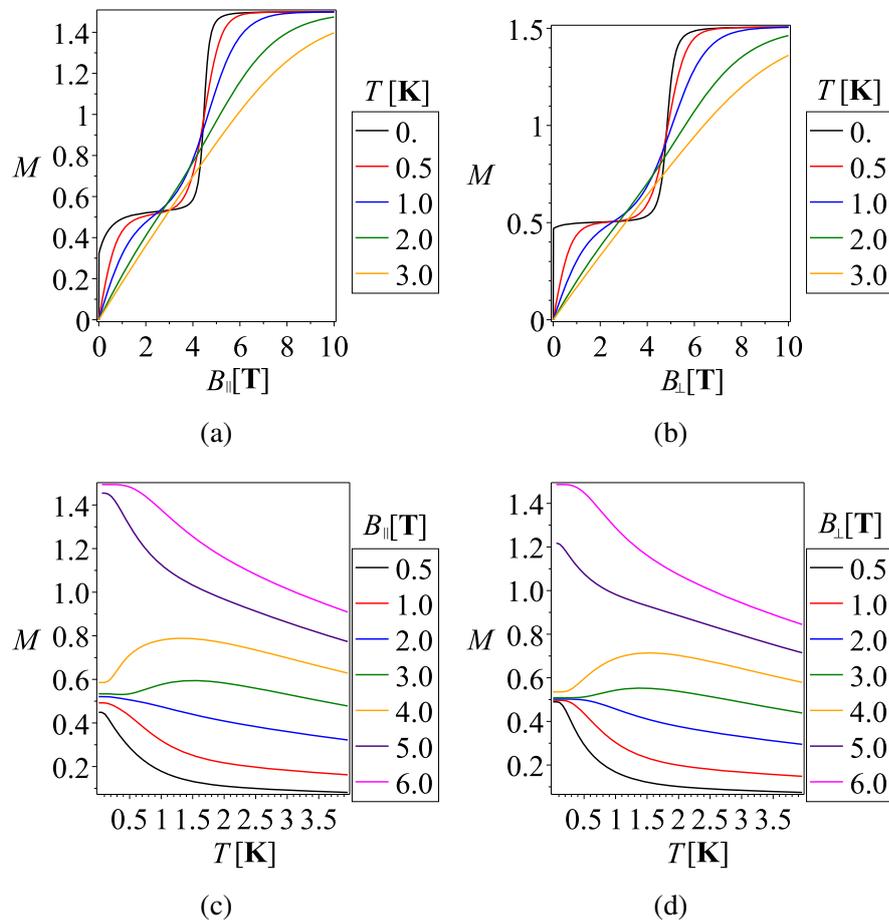
Fonte: Autor, (2023)

Figura 3 – Gráficos do calor específico para o modelo triangular Heisenberg  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) da temperatura para valores de  $B_{\parallel}$ ; (b) da temperatura para valores de  $B_{\perp}$ .



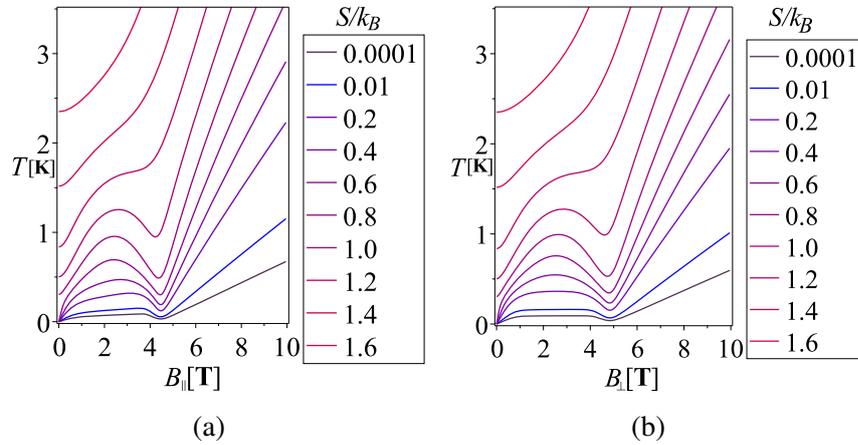
Fonte: Autor, (2023)

Figura 4 – Gráficos da magnetização para o modelo triangular Heisenberg  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do  $B_{\parallel}$  para vários valores de temperatura; (b) do  $B_{\perp}$  para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para valores de  $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para valores de  $B_{\perp}$ .



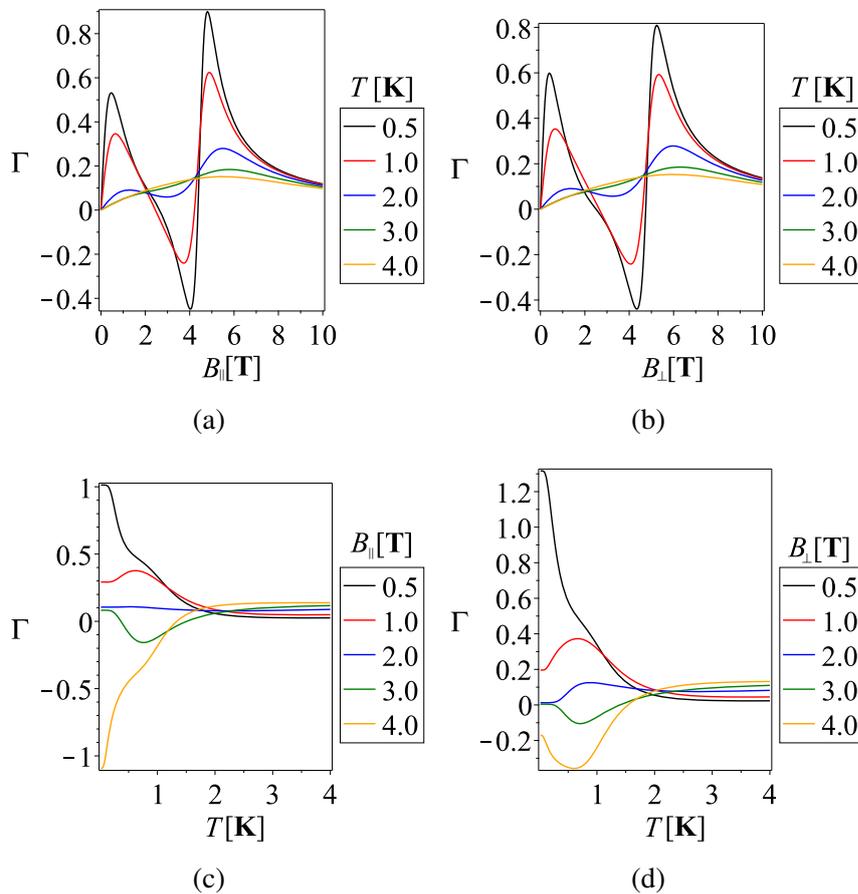
Fonte: Autor, (2023)

Figura 5 – Curva isentrópica de temperatura  $T$  [K] para o modelo triangular Heisenberg  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do campo magnético  $B_{\parallel}$ ; (b) do campo magnético  $B_{\perp}$ .



Fonte: Autor, (2023)

Figura 6 – Gráficos do parâmetro de Gruneisen para o modelo triangular Heisenberg  $\{\text{Cu}_3 - \text{Sb}\}$ , em função: (a) do  $B_{\parallel}$  para vários valores de temperatura; (b) do  $B_{\perp}$  para vários valores de temperatura; (c) da temperatura para vários valores de  $B_{\parallel}$ ; (d) da temperatura para vários valores de  $B_{\perp}$ .



Fonte: Autor, (2023)