

TESE DE DOUTORADO

Efeito Magnetocálorico em Compostos com Terras-Raras:  
Um Estudo Monte Carlo

*Eduardo Pilad Nóbrega*

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/MCT  
Janeiro de 2006

*“Deus não joga dados.”*

*Albert Einstein*

*“Não existem caminhos curtos.”*

*Yngwie Malmsteen.*

# Dedicatória

*À minha querida mamãe.*

# Agradecimentos

- Aos Profs. Amós Troper e Nilson Antunes de Oliveira, por suas generosidades e paciências;
- Aos Prof. Pedro von Ranke, por ter me iniciado nesse assunto;
- Aos meus pais: Ivan Neves Nóbrega e Maria de Lourdes Pilad Nóbrega;
- Aos meus irmãos: Dirceu R. N. Neto e Patrícia Pilad;
- Aos meus parentes, especialmente à minha tia Georgeta Neves e minhas ávos Gessy Neves e Jandira Neves pelo apoio;
- Ao amigo César Isidoro, que esteve presente desde o começo da graduação;
- Ao meus amigos (em ordem alfabética): Alan Alexandre Oliveira, Anderson Sereno, Carlos Belchior (Akuma), Leonardo Folly, Luciano Gomes M. Jr., Márcio Carvalho Costa, Mônica B. Gomes, Nilber Bheringer Cordeiro, Richard Bruno e Samuel Galvão pelo companheirismo de todos os dias;
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física;
- À trilha sonora que me acompanhou durante esses anos: Pain of Salvation, Dream Theater, Karmakanic, Yes, entre outras;
- Aos secretários da Pós-Graduação: Ricardo e Mirian.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro;
- À todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

# Conteúdo

Dedicatória . . . . .	iii
Agradecimentos . . . . .	iv
Resumo . . . . .	xvi
Abstract . . . . .	xviii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Efeito Magnetocalórico e a Refrigeração Magnética . . . . .	1
1.2 Os Sistemas Físicos . . . . .	2
1.3 O Propósito deste Trabalho . . . . .	3
<b>2 Efeito Magnetocalórico</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 Cálculo das Funções de Entropia Total . . . . .	8
2.3 Aplicação do Efeito Magnetocalórico . . . . .	10
2.4 Exemplo: Gadolínio. . . . .	11
<b>3 Aproximação de Campo Médio e Simulação Monte Carlo</b>	<b>15</b>
3.1 Introdução Geral . . . . .	15
3.2 Aproximação de Campo Médio . . . . .	16
3.2.1 Introdução. . . . .	16
3.2.2 Sistemas com Magnetização Espontânea . . . . .	16
3.2.3 Aproximação de Campo Médio . . . . .	17

3.3	Método de Monte Carlo. . . . .	19
3.3.1	Introdução. . . . .	19
3.3.2	Idéia Geral do Método. . . . .	20
3.3.3	Método de Monte Carlo na Mecânica Estatística. . . . .	21
3.3.4	Algoritimo de Metropolis . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Efeito Magnetocalórico nas Séries <math>RAl_2</math> e <math>RNi_2</math></b>	<b>24</b>
4.1	Introdução . . . . .	24
4.2	Teoria . . . . .	25
4.2.1	Aproximação de Campo Médio . . . . .	29
4.3	Resultados Numéricos . . . . .	31
4.3.1	Sistema: Gadolínio . . . . .	31
4.3.2	Efeito Magnetocalórico nas Séries $RAl_2$ e $RNi_2$ . . . . .	40
4.4	Conclusões . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Efeito Magnetocalórico no Composto <math>Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4</math></b>	<b>72</b>
5.1	Introdução . . . . .	72
5.2	Resultados . . . . .	73
5.3	Conclusões . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Efeito Magnetocalórico no Composto <math>(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4</math></b>	<b>87</b>
6.1	Introdução . . . . .	87
6.2	O Método . . . . .	89
6.3	Resultados e Discussões . . . . .	89
6.4	Conclusões . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Conclusões Finais e Perspectivas</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo de <math>\Delta S</math> e <math>\Delta T_{ad}</math></b>	<b>111</b>
<b>B</b>	<b>Projeção do Momento Angular de Spin</b>	<b>113</b>

C Regra de Soma Obtida pela Relação de Maxwell	115
D As Terras-raras	117
E Grandezas Termodinâmicas de Interesse	119

# Lista de Figuras

2.1	Funções de entropia total (S) para o $Gd_5Si_4$ sob campos magnéticos de $B_1 = 0 T$ $B_2 = 12 T$ . . . . .	6
2.2	Representações pictóricas de configurações de spins magnéticos para o sistema da Fig. 2.1 nos pontos A e B. . . . .	7
2.3	Ciclo ideal de Carnot para o sistema magnético da Fig. 2.1. . . . .	10
2.4	Gadolínio com 99.9% de pureza. [56] . . . . .	12
2.5	Comportamento de $\Delta S_{mag}$ no Gd para a variação de 0 a 5 T do campo magnético aplicado. [57]. . . . .	12
2.6	Comportamento de $\Delta T_{ad}$ no Gd para a variação de 0 a 5 T do campo magnético aplicado. [57] . . . . .	13
3.1	Pontos aleatórios atingindo o quadrado definido por $x \in [-1, 1]$ , $y \in [-1, 1]$ . . . . .	20
4.1	Comportamento da magnetização por íon de gadolínio com a temperatura. Os círculos sólidos e os triângulos abertos representam os cálculos Monte Carlo para os campos externos $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ respectivamente. . . . .	33
4.2	Curvas das capacidades térmicas totais como funções de temperatura submetidas a dois campos magnéticos: $B_1 = 0 T$ (a) e $B_2 = 5 T$ (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos abertos são os dados experimentais [71] e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio. . . . .	35



4.3	Curva da capacidade térmica magnética como função da temperatura na ausência de campo magnético externo. Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9), e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	36
4.4	Comportamento da entropia magnética como função de temperatura submetida a dois campos magnéticos: $B_1 = 0 T$ (a) e $B_2 = 5 T$ (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio. . . . .	37
4.5	Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [71]. A linha sólida representa o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	38
4.6	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [71]. A linha sólida representa o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	39
4.7	Comportamento da magnetização por íon versus a temperatura para o sistema $GdNi_2$ . A linha pontilhada mais quadrados cheios representa os resultados para $B_1 = 0 T$ e a linha pontilhada mais quadrados vazios os resultados para $B_2 = 7.5 T$ , calculados usando o método de Monte Carlo. . . . .	41
4.8	Curvas da capacidade térmicas magnética como função da temperatura para o sistema $GdNi_2$ , nos casos: (a) $B_1 = 0 T$ e (b) $B_1 = 7.5 T$ . Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9); linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio e os círculos abertos, os resultados experimentais [73].	42

4.9	Curvas da capacidade térmica total como função da temperatura submetida à ação do campo magnético externo para o sistema $GdNi_2$ , nos casos: (a) $B_1 = 0 T$ e (b) $B_1 = 7.5 T$ . Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9), a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio e os círculos abertos, os resultados experimentais [73]. . . . .	43
4.10	Comportamento da entropia magnética como função da temperatura submetida a dois campos magnéticos para o sistema $GdNi_2$ : $B_1 = 0 T$ (a) e $B_2 = 5 T$ (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio. . . . .	44
4.11	Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $7.5 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	46
4.12	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $7.5 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [51] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	47
4.13	Comportamento da magnetização por íon versus a temperatura para o sistema $GdAl_2$ usando o método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa os resultados para $B_1 = 0 T$ e a linha pontilhada mais quadrados vazios $B_2 = 5 T$ . . . . .	48
4.14	Curvas das capacidades térmicas magnéticas como funções de temperatura submetidas à ação do campo magnético externo para o sistema $GdAl_2$ , nos casos: $B_1 = 0 T$ - representado pela linha pontilhada mais quadrados cheios e $B_1 = 5.0 T$ - linha pontilhada mais quadrados vazios, usando o método Monte Carlo. . . . .	49
4.15	Comportamento da entropia magnética como função de temperatura submetida a dois valores campos magnéticos, $B_1$ e $B_2$ , para o sistema $GdAl_2$ usando o método Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para $B_1 = 0 T$ e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa $B_2 = 5 T$ . . . . .	50

4.16	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [74] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	52
4.17	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [74] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio. . . . .	53
4.18	Capacidade térmica magnética (a) e capacidade térmica total (b) para $B_1 = 0 T$ calculadas pelo método de Monte Carlo. . . . .	55
4.19	Entropia magnética como função de temperatura para $B_1 = 0 T$ calculada pelo método de Monte Carlo. As linhas pontilhadas mais símbolos cheios representam os resultados para $B_1 = 0 T$ e as linhas pontilhadas mais símbolos vazios representam os resultados para $B_2 = 5 T$ . . . . .	56
4.20	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ calculada pelo método de Monte Carlo. Os círculos vazios representam os dados experimentais para $x = 0.0$ [74]. . . . .	57
4.21	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ calculada pelo método de Monte Carlo. Os círculos vazios são os dados experimentais [74] para $x = 0.0$ . . . . .	58
4.22	Capacidade térmica magnética como função da temperatura sem a ação do campo magnético externo, para o sistema $DyAl_2$ . As linhas cheia e tracejada, representam os resultados via campo médio com e sem o efeito do CEF, respectivamente. Os triângulos cheios mais a linha pontilhada os resultados via Monte Carlo e os círculos vazios, os dados experimentais [69]. . . . .	61

4.23	Capacidade térmica total como função da temperatura submetidas à ação do campo magnético externo para o sistema $DyAl_2$ , nos casos: (a) $B_1 = 0 T$ e (b) $B_1 = 5.0 T$ . Em (a), os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio com CEF [69] e os círculos abertos, os resultados experimentais [76]. Em (b), os quadrados cheios representam os resultados para o Monte Carlo e a linha sólida o campo médio . . . . .	62
4.24	Entropia magnética como função da temperatura para $B_1 = 0 T$ calculado pelo método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para $B_1 = 0 T$ e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa $B_2 = 5 T$ . . . . .	63
4.25	Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida representa o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69]. . . . .	64
4.26	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69]. . . . .	65
4.27	Capacidade térmica magnética como função da temperatura sem a ação do campo magnético externo, para o sistema $ErAl_2$ . As linhas cheia e tracejada, representam os resultados via campo médio com e sem o efeito do CEF, respectivamente. Os triângulos cheios mais a linha pontilhada os resultados via Monte Carlo e os círculos vazios, os dados experimentais [69]. . . . .	67
4.28	Comportamento da entropia magnética como função de temperatura para $B_1 = 0 T$ calculado pelo método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para $B_1 = 0 T$ e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa $B_2 = 5 T$ . . . . .	68

4.29	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69]. . . . .	69
4.30	Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69]. . . . .	70
5.1	Comportamento da magnetização por íon de $Gd$ versus a temperatura para o sistema $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ para as concentrações: (a) $x = 0$ e (b) $x = 0.2$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para os campos externos $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ , respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas, o campo médio para $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ . . . . .	75
5.2	Capacidade térmica magnética para os compostos $Gd_5Si_4$ (a) e $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ (b) em função da temperatura, calculada sem a ação do campo magnético externo. Os triângulos vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos com campo Médio. . . . .	76
5.3	Capacidade térmica total para os compostos $Gd_5Si_4$ (a) e $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ (b) em função da temperatura calculada na ausência do campo magnético externo. Os triângulos vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos por campo médio. . . . .	78
5.4	Capacidade térmica total para os compostos $Gd_5Si_4$ (a) e $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ (b) em função da temperatura calculada sob à aplicação do campo magnético externo de $5 T$ . Os círculos vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos por campo médio. . . . .	79

5.5	Dependências da entropia magnética com a temperatura para o composto $Gd_5Si_4$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ . A linha sólida e pontilhada, os cálculos por campo médio para $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ . . . . .	80
5.6	Dependências da entropia magnética com a temperatura para o composto $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ . A linha sólida e pontilhada, os cálculos por campo médio para $B_1 = 0 T$ e $B_2 = 5 T$ . . . . .	81
5.7	Variação isotérmica da entropia para o composto $Gd_5Si_4$ para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . A linha sólida e os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo, obtidos pelas entropias totais e pela relação de Maxwell, respectivamente. A linha tracejada representa o cálculo por campo médio. Os círculos abertos são os dados experimentais [84]. . . . .	83
5.8	Variação isotérmica da entropia para o composto $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . A linha sólida e os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo, obtidos pelas entropias totais e pela relação de Maxwell, respectivamente. A linha tracejada representa o cálculo por campo médio. Os círculos abertos são os dados experimentais [84]. . . . .	84
5.9	Variação adiabática da temperatura para o composto $Gd_5Si_4$ para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . Os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo. A linha sólida, o cálculo por campo médio e os círculos abertos são os dados experimentais [85]. . . . .	85
5.10	Variação adiabática da temperatura para o composto $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . Os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo. A linha sólida, o cálculo por campo médio. . . . .	86

6.1	Capacidade térmica total do $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ na ausência de um campo magnético externo. As linhas sólidas representam os cálculos teóricos, enquanto que os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para $x = 0$ e $x = 0.7$ respectivamente. . . . .	91
6.2	Capacidade térmica total do $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ sem a ação do campo magnético externo (a) e sob um campo magnético de $5 T$ (b). As linhas sólidas representam os cálculos via Monte Carlo e os triângulos abertos são os dados experimentais [89]. . . . .	93
6.3	Entropia magnética do composto $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ . As linhas sólidas, pontilhadas e tracejadas correspondem aos cálculos teóricos para $B = 0$ , $B = 5 T$ e $B = 7.5 T$ , respectivamente. . . . .	94
6.4	Variação isotérmica da entropia calculada via Monte Carlo para o composto $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ mediante às seguintes variações do campo magnético externo: de $0$ a $2 T$ (linha pontilhada), de $0$ a $5 T$ (linha tracejada) e de $0$ a $7.5 T$ (linha sólida). Os quadrados, triângulos e círculos abertos são os dados experimentais [89] correspondentes. . . . .	95
6.5	Variação adiabática da temperatura calculada para o composto $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ mediante as seguintes variações do campo magnético externo: de $0$ a $2 T$ (linha pontilhada), de $0$ a $5 T$ (linha tracejada) e de $0$ a $7.5 T$ (linha sólida). Os quadrados, triângulos e círculos abertos são os dados experimentais [89] correspondentes. . . . .	97
6.6	Entropia magnética calculada teoricamente para os compostos $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ na ausência do campo magnético externo. . . . .	98
6.7	Variação isotérmica da entropia para $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ sob variação do campo magnético externo de $0$ a $2 T$ . As linhas sólidas representam os cálculos com a simulação Monte Carlo. Os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para $x = 0$ e $x = 0.9$ respectivamente (a); os quadrados abertos e os asteriscos são os dados experimentais [89] para $x = 5$ e $x = 1$ (b). . . . .	99

6.8	Variação isotérmica da entropia para $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ sob variação do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . As linhas sólidas representam os cálculos com a simulação Monte Carlo. Os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para $x = 0$ e $x = 0.9$ respectivamente (a); os quadrados abertos e os asteriscos são os dados experimentais [89] para $x = 5$ e $x = 1$ (b).	100
6.9	Variação adiabática da temperatura para $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ sob variação do campo magnético externo de 0 a 2 $T$ . As linhas sólidas correspondem aos nossos cálculos usando o método Monte Carlo.	101
6.10	Variação adiabática da temperatura para $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ sob variação do campo magnético externo de 0 a 5 $T$ . As linhas sólidas correspondem aos nossos cálculos usando o método Monte Carlo. Os círculos abertos representam os dados experimentais [89] para $x = 1.0$ .	102



# Resumo

Neste trabalho, calculamos o efeito magnetocalórico em alguns compostos intermetálicos com terras-raras. Usamos um Hamiltoniano modelo de spins interagentes, onde a interação spin-spin  $4f$  foi tratada pela simulação Monte Carlo. Os cálculos teóricos da variação isotérmica da entropia e da variação adiabática da temperatura sob a variação do campo magnético externo estão em boa concordância com os dados experimentais.

# Abstract

In this work we calculate the magnetocaloric effect in some rare earth based intermetallic compounds. We use a model Hamiltonian of interacting spins, and treat the  $4f$  spin-spin interaction in the Monte Carlo simulation. The theoretically calculated isothermal entropy change and the adiabatic temperature change upon variation of the magnetic field are in good agreement with the available experimental data.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Efeito Magnetocalórico e a Refrigeração Magnética

Refrigeração magnética é baseada no efeito magnetocalórico (**EMC**) descoberto por Emil Warburg [1] em 1881, propriedade intrínseca de todos materiais magnéticos. No caso de um material ferromagnético, o material esquenta (aumenta sua temperatura) ao ser submetido à aplicação de um campo magnético externo e resfria quando o campo é removido. O efeito magnetocalórico é representado pelas seguintes grandezas termodinâmicas:  $\Delta S_{mag}$  (variação isotérmica da entropia magnética) e  $\Delta T_{ad}$  (variação adiabática da temperatura), calculadas numa variação de campo magnético externo ( $\Delta B$ ) qualquer.

Investigações sobre o efeito de campos magnéticos aplicados em entropias de substâncias paramagnéticas levaram William F. Giauque [2, 3], em 1933, a ganhar o prêmio Nobel em química. Ele conseguiu, através de processos de desmagnetização adiabática, reduzir a temperatura desses materiais abaixo de 1 *K*.

Em 1976, G. V. Brown [4, 5] idealizou um refrigerador magnético usando gadolínio como material para compor o ciclo termodinâmico (material no qual o campo magnético é aplicado e removido), capaz de funcionar na faixa de temperatura dos refrigeradores domésticos. Com

esse equipamento, a temperatura pode ser reduzida de  $319\text{ K}$  ( $46^\circ\text{C}$ ) para  $272\text{ K}$  ( $-1^\circ\text{C}$ ). Em 2001, a Astronautics Corporation of America [6] produziu com sucesso, o primeiro protótipo de um refrigerador magnético funcionando na temperatura ambiente, usando ímãs permanentes para a aplicação do campo magnético.

A refrigeração magnética possui certas vantagens em relação à refrigeração convencional (baseada na compressão-descompressão de um gás) [7]: não usa os gases poluentes CFCs e HCFCs; além de não poluir o meio ambiente, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia, cerca de 20 a 30 % mais eficiente que a refrigeração convencional. As dificuldades encontradas nos dias de hoje para a comercialização dos refrigeradores magnéticos são: o alto custo da produção de campos magnéticos intensos e a busca pelo material ativo ideal, ou seja, um material que apresente grande eficiência termodinâmica em altas temperaturas (entre  $-20^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$  - escala dos refrigeradores convencionais), sob campos magnéticos relativamente baixos (da ordem de 2 T).

## 1.2 Os Sistemas Físicos

Na última década, muitos esforços teóricos e experimentais têm sido feito para investigar o potencial magnetocalórico em diferentes materiais magnéticos, a fim de encontrar o sistema perfeito para o refrigerador magnético comercial. Alguns exemplos desses sistemas magnéticos são: intermetálicos com terras-raras [8–14]; compostos com metais de transição [15–22]; ligas amorfas [23, 24]; nanocompostos e materiais superparamagnéticos [25–28]; etc.

Dentre os sistemas, os que se destacam pelo seu potencial magnetocalórico são:  $Gd_5Si_2Ge_2$ , responsável pelo *efeito magnetocalórico gigante* na temperatura crítica de transição magnética (Curie)  $T_C \sim 276\text{ K}$ , descoberto por Gschneidner e colaboradores [29]. Esse efeito ocorre devido à uma transição de fase magnética de primeira ordem associada a uma transição de fase estrutural deste composto [30]. Outros compostos que apresentam efeito magnetocalórico gigante são:  $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$  [31] e  $MnAs$  [32–35], esses sistemas apresentam propriedades magnéticas itinerantes, responsáveis pela grande variação da entropia magnética em torno de

$T_C \sim 300 K$  [36–38].

No Brasil, foi descoberto o efeito magnetocalórico colossal no composto  $MnAs$  [39]. Foi observado que sob uma determinada pressão, este composto apresenta uma capacidade de retirar calor do ambiente 20 vezes maior que a do gadolínio à pressão ambiente. Outros trabalhos sobre os efeitos da pressão no efeito magnetocalórico podem ser encontrados nas referências [20, 40–42].

### 1.3 O Propósito deste Trabalho

Muitos resultados experimentais sobre o efeito magnetocalórico são avaliados nos dias atuais. Vários modelos teóricos microscópicos foram usados para descrever os efeitos de temperatura e pressão nas propriedades termodinâmicas, elásticas e estruturais no efeito magnetocalórico em diferentes casos, dependendo do material proposto. Alguns exemplos desses modelos podem ser encontrados em algumas referências citadas na seção 1.2.

As descrições teóricas [8–10, 12, 43–46] do efeito magnetocalórico nos compostos formados à base de terras-raras têm sido feitas usando um Hamiltoniano modelo do tipo Heisenberg, no qual a interação spin-spin é tratada pela aproximação de campo médio. Neste tipo de cálculo, muitos dos dados experimentais do efeito magnetocalórico nesses compostos têm sido explicados.

Usamos o cálculo de Monte Carlo, cujo princípio básico fundamental é a simulação de variáveis aleatórias, para calcular o efeito magnetocalórico nos seguintes compostos:  $RAl_2$ ,  $RNi_2$ ,  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  e  $(Gd_{1-x}Tb_x)_5Si_4$ , onde  $R$  representa elementos de terras-raras.

As principais motivações para a realização deste trabalho foram:

- o fato de que o efeito magnetocalórico nunca fora calculado pelo método Monte Carlo;
- um melhor entendimento dos resultados obtidos em relação à aproximação de campo médio, principalmente nas faixas de temperaturas onde ocorrem as transições magnéticas desse compostos. A aproximação de campo médio não explica os dados experimentais da

parte magnética da capacidade térmica total em torno da temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ );

- o estudo do composto desordenado  $(Gd_{1-x}Tb_x)_5Si_4$ , onde os íons  $Gd$  e  $Tb$  são distribuídos aleatoriamente na rede cristalina, se contrapondo aos princípios básicos da aproximação de campo médio.

Mergulhe nesse interessante mundo microscópico visto sob a óptica termodinâmica do efeito magnetocalórico. Em um futuro próximo, esperamos que o uso comercial da refrigeração magnética possa ser usado no dia a dia.

# Capítulo 2

## Efeito Magnetocalórico

### 2.1 Introdução

Em sua essência, o efeito magnetocalórico nos sólidos é o resultado de uma variação da entropia devido ao acoplamento de um sistema de spins magnéticos com o campo magnético. No caso de compostos a base de terras-raras com transição de fase de segunda ordem, a entropia total  $S$  pode ser escrita como a soma das entropias: eletrônica ( $S_{el}$ ) - devida ao gás de elétrons, da rede ( $S_{lat}$ ) - devida aos íons fixos na estrutura cristalina e a magnética ( $S_{mag}$ ) [46, 47]. Nos compostos à base de elementos de transição (magnetismo itinerante), a separação das três contribuições da entropia total, em geral, é mais complicada. Neste trabalho estudamos o efeito magnetocalórico em compostos a base de terras-raras que apresentam magnetismo localizado. Consideramos que a entropia magnética depende do campo magnético externo e que as contribuições eletrônica e da rede são independentes do campo magnético. Nesta aproximação e a pressão constante  $P$ , a entropia total se escreve como:

$$S(T, B)_P = [S_{el}(T) + S_{lat}(T) + S_{mag}(T, B)]_P. \quad (2.1)$$

Em alguns materiais por exemplo, Sc [48],  $CeCu_2Si_2$  [49],  $CeB_6$  [49],  $UBe_{13}$  [50], não podemos desprezar os efeitos de  $B$  em  $S_{el}$  [47].

As grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico são:  $\Delta S_{mag}$  (variação isotérmica da

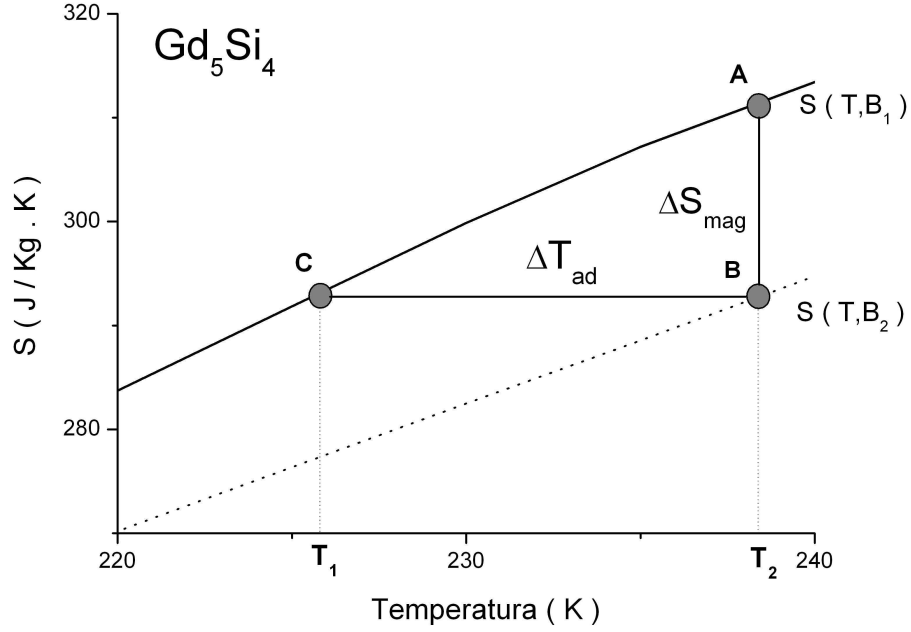


Figura 2.1: Funções de entropia total ( $S$ ) para o  $Gd_5Si_4$  sob campos magnéticos de  $B_1 = 0 T$   $B_2 = 12 T$ .

entropia magnética) e  $\Delta T_{ad}$  (variação adiabática da temperatura), calculadas numa variação de campo magnético externo ( $\Delta B$ ) qualquer.

A Fig. 2.1 mostra o comportamento das funções de entropia total do sistema  $Gd_5Si_4$  sob a ação de dois valores de campos magnéticos externos ( $B_1 < B_2$ ). No ponto  $A$ , temos um conjunto de valores definidos:  $T_2$ ,  $B_1$  e  $S(T_2, B_1)$ . Quando aplicamos um campo magnético externo  $B_2$  maior que  $B_1$  nesse sistema, o valor da entropia total cai para o ponto  $B$  como mostra a Fig. 2.1; definindo um novo conjunto de valores:  $T_2$ ,  $B_2$  e  $S(T_2, B_2)$ . A variação isotérmica da entropia, então, é definida:

$$\Delta S(T_2, B) = S(T_2, B_2) - S(T_2, B_1), \quad (2.2)$$

substituindo 2.1 em 2.2,  $T_2$  por  $T$  (fixa) e lembrando que as contribuições  $S_{el}$  e  $S_{lat}$  não dependem de  $B$ , temos:

$$\Delta S(T, B) = \Delta S_{mag}(T, B). \quad (2.3)$$

No gráfico 2.1,  $\Delta S_{mag}(T, B)$  é definido pelo segmento de reta que liga o ponto  $A$  ao ponto  $B$ .



Para entender esse decréscimo no valor da entropia, vamos analisar a figura abaixo:

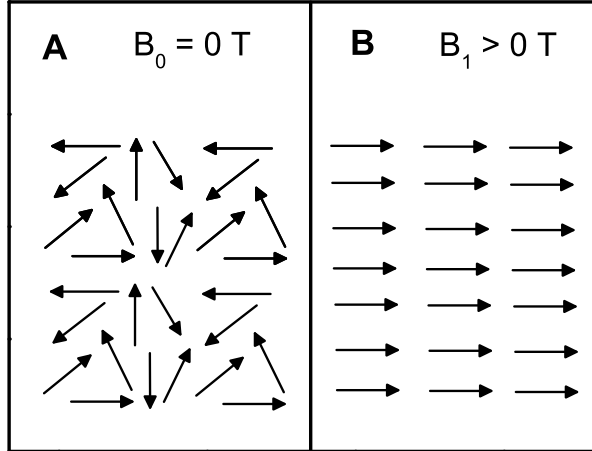


Figura 2.2: Representações pictóricas de configurações de spins magnéticos para o sistema da Fig. 2.1 nos pontos A e B.

Em A, temos um estado mais desordenado para a configuração de spins do sistema, com  $B_1 = 0$ , como mostra a Fig. 2.2. Quando aplicamos um campo magnético externo  $B_2 > 0$  sobre este sistema, os spins tendem a se alinhar na direção desse campo (ponto B), resultando num estado mais organizado e com menor entropia. O alinhamento total ocorre para um dado valor específico de  $B_2$ . O mesmo acontece, se fixarmos o valor do campo magnético externo e diminuirmos a temperatura em A até chegar no estado B, Fig. 2.2

O segmento de reta que une o pontos B e C como mostra a Fig. 2.1 define o valor da variação da temperatura ( $\Delta T$ ) na condição adiabática  $S_B = S_C$ , com  $T_2 > T_1$ . Ou seja,

$$\Delta T_{ad}(T, B) = T_2 - T_1. \quad (2.4)$$

Então, de acordo com as eqs 2.3 e 2.4, quando o comportamento da entropia total de um sólido magnético é conhecido como função da temperatura e do campo magnético, seu efeito magnetocalórico é totalmente caracterizado. Lembramos que as funções de entropia total não são medidas experimentais diretas. Seus resultados são feitos a partir de medidas de capacidades térmicas.

## 2.2 Cálculo das Funções de Entropia Total

Nesta seção vamos considerar um efeito magnetocalórico totalmente reversível em sistemas paramagnéticos e/ou ferromagnéticos com transição de fase de segunda ordem. A entropia total desses sistemas será sempre uma função contínua da temperatura.

Pela segunda lei da termodinâmica ( $dQ = TdS$ ),

$$dS(T)_B = \frac{C(T)_B}{T}dT, \quad (2.5)$$

onde  $C(T)_B$  é a capacidade térmica medida sob pressão  $P$  e campo magnético  $B$  constantes;  $S(T)_B$  é a entropia total em pressão constante  $P$  e campo magnético  $B$ ; e  $T$  a temperatura absoluta.

Consideramos que a capacidade térmica de um material magnético é medida, sob constante pressão, como função da temperatura entre  $T_1$  e  $T_2$  (onde  $T_1 < T_2$  e  $T_1 \rightarrow 0$ ) em dois valores de campos magnéticos  $B_1$  e  $B_2$  (onde  $B_1 < B_2$ , e  $B_1$  geralmente igual a zero). As entropias totais num dado valor arbitrário  $T$ , onde  $T_1 < T \leq T_2$ , podem ser facilmente calculadas a partir de 2.5 como:

$$S(T)_{B_2} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{B_2}}{T}dT, \quad (2.6)$$

e

$$S(T)_{B_1} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T)_{B_1}}{T}dT. \quad (2.7)$$

O efeito magnetocalórico como função da temperatura para um dado  $\Delta B = B_2 - B_1$  em termos da variação isotérmica da entropia, é definido por 2.3. Com isso, substituindo 2.6 e 2.7 em 2.3 e integrando na faixa de temperatura  $(0, T)$ , temos

$$\Delta S_{mag}(T)_{\Delta B} = \int_0^T \frac{[C(T)_{B_2} - C(T)_{B_1}]_P}{T}dT. \quad (2.8)$$

Com isso, um grande efeito magnetocalórico é esperado nos sistemas onde o campo magnético aplicado afeta fortemente suas capacidades térmicas.

A variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura podem ser relacionadas com a variação da magnetização  $M$  como função da temperatura e do campo magnético e podem ser calculadas através da conhecida relação de Maxwell [51–53]:

$$\Delta S_{mag}(T)_{\Delta B} = \int_{B_1}^{B_2} \left( \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.9)$$

e

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta B} = - \int_{B_1}^{B_2} \left( \frac{T}{C(T, B)} \times \frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_B dB. \quad (2.10)$$

As equações 2.9 e 2.10 são facilmente derivadas das relações gerais da termodinâmica (ver Apêndice A), porém existe uma descontinuidade no  $C(T, B)$  em sistemas que apresentam transições de fase de primeira ordem, dificultando o cálculo de  $\Delta T_{ad}(T)$  do efeito magnetocalórico nesses sistemas. Altos valores de  $\partial(M(T, B)/\partial T)_B$  são esperados nos sistemas magnéticos com transição de primeira ordem, principalmente na faixa de temperatura de transição, resultando em altos valores para o efeito magnetocalórico [29].

## 2.3 Aplicação do Efeito Magnetocalórico

Para ilustrarmos um processo de resfriamento magnético [7], escolhemos o ciclo ideal de Carnot [54], como mostra o retângulo  $BCDFB$  na Fig. 2.3, formado por dois processos

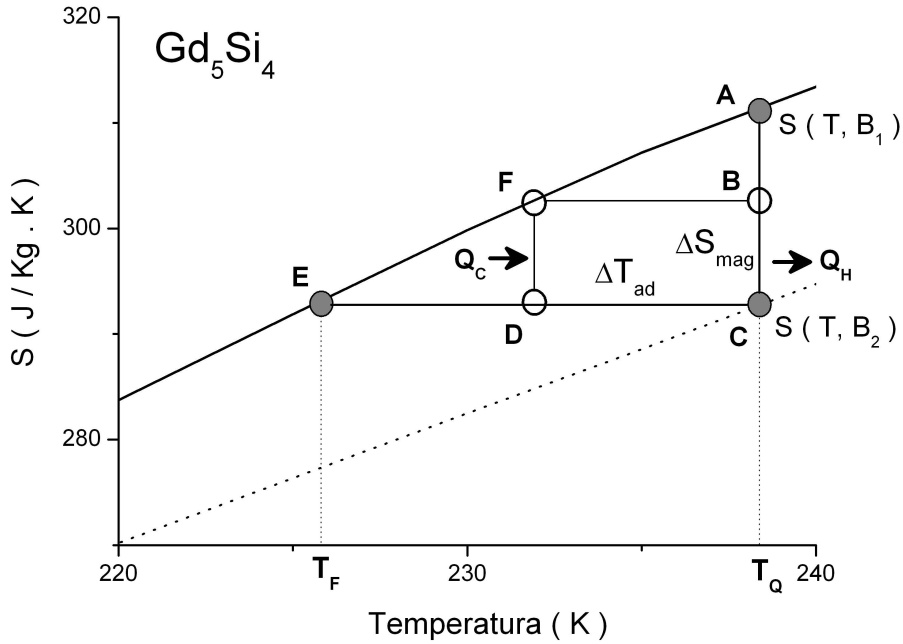


Figura 2.3: Ciclo ideal de Carnot para o sistema magnético da Fig. 2.1.

adiabáticos ( $FB$  e  $CD$ ) e dois processos isotérmicos ( $BC$  e  $DF$ ). Além do ciclo de Carnot, outros dois ciclos podem ser verificados e estudados : o ciclo de Erickson (dois processos isotérmicos e dois processos isocampos) e o ciclo de Brayton (dois processos adiabáticos e dois processos isocampos).

Vamos considerar, hipoteticamente, um material magnético qualquer sob aplicação de um campo magnético externo. Para conseguir uma grande capacidade de refrigeração, é preciso otimizar o ciclo termodinâmico, obtendo ao mesmo tempo uma variação isotérmica máxima de entropia magnética ( $\Delta S_{mag}$ ) e uma variação máxima de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ). Esses valores máximos são usualmente encontrados na faixa de temperatura de transição de fase magnética do material magnético em questão. Analisando o ciclo em 2.3, temos:

- $B \longrightarrow C$ : neste processo, o aumento do campo magnético diminui a entropia devido ao ordenamento dos momentos magnéticos. De acordo com a segunda lei da termodinâmica ( $dQ = TdS < 0$ ), de forma que uma certa quantidade de calor é liberada pelo material magnético.
- $C \longrightarrow D$ : a redução do campo magnético neste processo provoca uma diminuição na temperatura do material magnético.
- $D \longrightarrow F$ : neste processo, a diminuição do campo magnético aumenta a entropia. De acordo com a segunda lei da termodinâmica ( $dQ = TdS > 0$ ), de forma que uma certa quantidade de calor é absorvida pelo material magnético.
- $F \longrightarrow B$ : o aumento do campo magnético neste processo provoca um aumento na temperatura do material magnético.

A quantidade de calor absorvida  $Q_C$ , e liberada  $Q_H$ , nos processos isotérmicos, em temperaturas constantes  $T_C$  e  $T_H$  dos reservatórios térmicos, respectivamente, estão diretamente relacionadas com a capacidade refrigerante do material em questão [55]:

$$Q_H - Q_C = T_H \cdot \Delta S_{mag} - T_C \cdot \Delta S_{mag} = \Delta T_{ad} \cdot \Delta S_{mag}, \quad (2.11)$$

ou seja, representa a área do retângulo  $BCDFB$  da Fig. 2.3. O estudo da capacidade refrigerante do material é fundamental para a escolha do sistema para a refrigeração magnética.

## 2.4 Exemplo: Gadolínio.

Esta seção tem por finalidade, apresentar o comportamento das curvas de  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$  para o gadolínio, um sistema bem estudado e conhecido.

O gadolínio (Fig. 2.4) é um elemento da série dos lantanídeos (terras-raras), ver Apêndice D, com número atômico 64, massa atômica  $157,25 \text{ g/mol}$  e estrutura hexagonal. Sua configuração eletrônica no estado fundamental é:

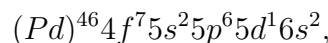




Figura 2.4: Gadolínio com 99.9% de pureza. [56]

possuindo a última camada  $4f$  incompleta com 7 elétrons. Então, o gadolínio se constitui num sistema que apresenta magnetismo localizado, produzido pelos momentos magnéticos efetivos associados aos elétrons da camada  $4f$ . O efeito de redução do momento magnético (**quenching**), devido ao campo elétrico cristalino, no efeito magnetocalórico do gadolínio pode ser desprezado [46].

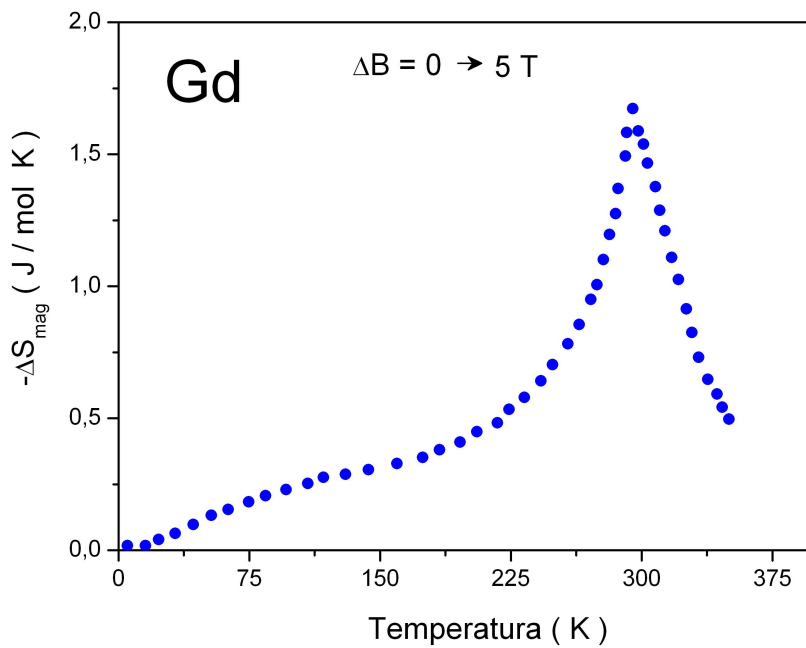


Figura 2.5: Comportamento de  $\Delta S_{mag}$  no Gd para a variação de 0 a 5 T do campo magnético aplicado. [57].

As figuras 2.5 e 2.6 mostram o comportamento das funções  $\Delta S_{mag}(T)$  (variação isotérmica da entropia) e  $\Delta T_{ad}(T)$  (variação adiabática da temperatura) no gadolínio, sob uma variação fixa do campo magnético aplicado,  $\Delta B = 5 T$ . Elas foram calculadas a partir de dados experimentais de capacidades térmicas  $C(T)_{B_1}$  e  $C(T)_{B_2}$ , medidas sob os campos magnéticos aplicados  $B_1 = 0$  e  $B_2 = 5 T$  [57].

A funções  $\Delta S_{mag}(T)$  e  $\Delta T_{ad}(T)$  da figuras 2.5 e 2.6 apresentam um pico agudo na temperatura de ordenamento magnético do gadolínio ( $T_c \sim 290K$ ), definindo os valores máximos de  $\Delta S_{mag}(T) \sim 1,6 J/molK$  e  $\Delta T_{ad} \sim 12 K$  para  $\Delta B = 5 T$ . A transição de fase magnética observada é de segunda ordem do estado ferro-paramagnética.

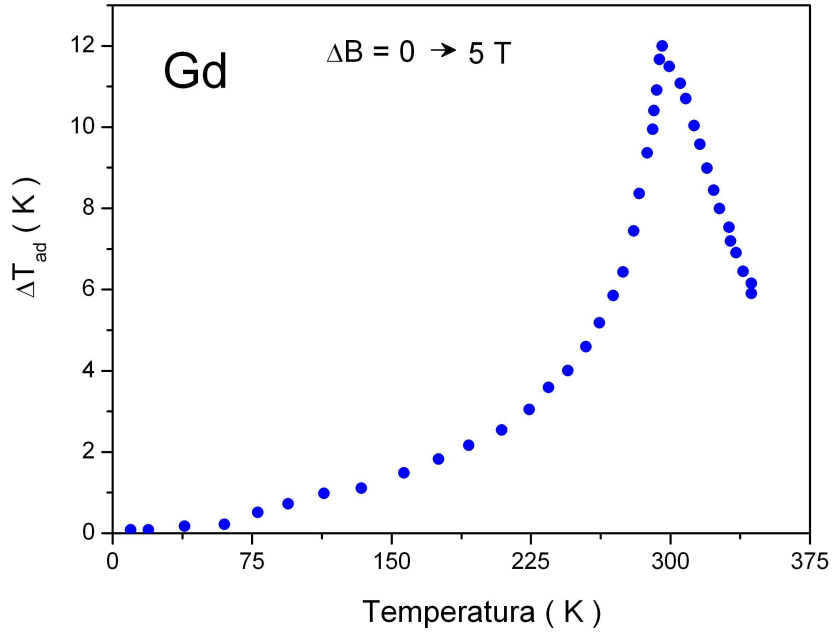


Figura 2.6: Comportamento de  $\Delta T_{ad}$  no Gd para a variação de 0 a 5 T do campo magnético aplicado. [57]

Os valores máximos de  $\Delta S_{mag}(T)$  e  $\Delta T_{ad}(T)$  são explicados pelos valores máximos das entropias  $S(T)_{B_1}$  e  $S(T)_{B_2}$ , associados aos valores máximos das capacidades térmicas  $C(T)_{B_1}$  e  $C(T)_{B_2}$  na temperatura de Curie, onde ocorre a transição de fase magnética.

O comportamento das funções  $\Delta S_{mag}(T)$  e  $\Delta T_{ad}(T)$  de todos os sistemas que apresentam

transição de fase ferro-paramagnética de segunda ordem é bem parecido com os resultados do gadolínio aqui apresentados.



# Capítulo 3

## Aproximação de Campo Médio e Simulação Monte Carlo

### 3.1 Introdução Geral

Apesar do avanço das diversas técnicas analíticas usadas nos dias de hoje, o cálculo numérico passou a ser uma ferramenta importante e com um profundo impacto, alcançado pelo progresso dos computadores, no desenvolvimento das ciências em geral. Soma-se também o fato de que em simulações numéricas temos o poder de alterar parâmetros físicos de forma conveniente, o que dificilmente conseguiríamos experimentalmente (exemplos: parâmetros de rede, valores de potenciais atômicos, valores de interações de troca, etc.).

Este capítulo tem por finalidade apresentar uma breve introdução dos conceitos fundamentais da aproximação de campo médio e do método de Monte Carlo. Serão apresentados princípios básicos, alguns exemplos de aplicações e a descrição do algoritmo de Metropolis. Os resultados numéricos obtidos no estudo de caso proposto neste trabalho estão fundamentados nesse capítulo.

## 3.2 Aproximação de Campo Médio

### 3.2.1 Introdução.

Nessa seção iremos fazer uma breve introdução da teoria de campo médio, a mais conhecida e mais antiga técnica de aproximação entre as usadas para tratar dos fenômenos críticos na Mecânica Estatística. Com efeito, o método de campo médio mostrou-se de grande eficiência em muitas aplicações. Como exemplo, recordamos que esse método foi empregado pela primeira vez no desenvolvimento da teoria de Van der Waals para a transição de fase líquido-gás; na teoria de Weiss do ferromagnetismo, na teoria BCS para a supercondutividade, etc.

Iremos usar a teoria de campo médio para calcular o efeito magnetocalórico em alguns sistemas apresentados nos capítulos finais desse presente trabalho, a fim de um melhor entendimento dos resultados obtidos com o método de Monte Carlo.

### 3.2.2 Sistemas com Magnetização Espontânea

Os compostos estudados neste trabalho são ferromagnéticos, ou seja, apresentam magnetização espontânea para certos valores de temperatura. São compostos formados à base de certos lantanídeos - os terras-raras [58], apresentando então, magnetismo localizado.

Num material ferromagnético, as interações entre os átomos magnéticos favorecem um alinhamento dos momentos magnéticos atômicos. No zero absoluto, esse alinhamento é completo e a magnetização tem o seu valor máximo possível. À medida que a temperatura aumenta, aumentam os efeitos da agitação térmica, favorecendo uma orientação aleatória dos momentos magnéticos. A magnetização espontânea decresce com o aumento da temperatura, num primeiro momento, gradualmente, e depois cada vez mais rápido, até se tornar zero numa temperatura característica, conhecida como temperatura de Curie ( $T_c$ ) [59].

### 3.2.3 Aproximação de Campo Médio

Para sistemas magnéticos, onde as distâncias entre as terras-raras é suficientemente pequena para que a interação magnética não possa ser desprezada, usa-se a aproximação de campo molecular.

Para explicar a magnetização espontânea, Pierre Weiss [60] supôs que o momento magnético localizado em um sítio  $i$  está submetido a um campo magnético efetivo proporcional à intensidade da magnetização da parte do sólido que envolve a vizinhança mais imediata do momento em questão. A justificativa para se supor que o campo efetivo é proporcional à magnetização local é a expectativa que as forças que tendem a alinhar um momento atômico dependem da proporção em que suas vizinhanças estejam alinhadas. A magnetização de suas vizinhanças é uma medida disto.

Vamos aplicar a aproximação de campo médio no modelo proposto por Heisenberg. O modelo sugere que a magnetização espontânea surge devido ao acoplamento entre os momentos angulares de spin. O hamiltoniano de interação de Heisenberg é o seguinte:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} \lambda_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.1)$$

onde  $\lambda_{ij}$  é o parâmetro de troca entre dois elétrons localizados nos sítios vizinhos  $i$  e  $j$ ,  $\vec{S}_i$  é o momento angular de spin do elétron  $i$  e  $\vec{S}_j$  do elétron  $j$ .

Para as terras-raras devemos considerar também a contribuição do momento angular orbital,  $L$ , ver tabela D.1. Usando a relação entre o momento angular total e o momento angular de spin demonstrada no apêndice B,

$$\vec{S} = (g - 1) \vec{J},$$

para reescrever (3.1), temos:

$$\hat{H} = -2(g - 1)^2 \sum_{i,j} \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (3.2)$$

Levando em conta o caso em que todos os átomos magnéticos são idênticos e todos os sítios magnéticos da rede são cristalograficamente equivalentes [60], a equação (3.2) por íon se torna:

$$\hat{H} = -2(g-1)^2\lambda \vec{\hat{J}}_i \cdot \sum_{j=1}^z \vec{\hat{J}}_j, \quad (3.3)$$

onde a soma é feita sobre os  $z$  primeiros vizinhos do  $i$ -ésimo átomo. Os índices subscritos de  $\lambda$  foram retirados supondo que interação entre qualquer par de íons seja a mesma. Reescrevendo (3.3), temos:

$$\hat{H} = -g\mu_B \vec{\hat{J}}_i \cdot \vec{B}_{ef}. \quad (3.4)$$

Na aproximação de campo médio, substituímos cada termo  $\vec{\hat{J}}_j$  da soma pelo seu valor médio  $\langle \vec{\hat{J}}_j \rangle$ . Como todos os átomos são idênticos e equivalentes,  $\langle \vec{\hat{J}}_j \rangle$  é diretamente relacionado ao momento magnético médio total do cristal pela relação  $M = Ng\mu_B \langle \vec{\hat{J}}_j \rangle$ . Então:

$$\vec{B}_{ef} = \frac{2z(g-1)^2\lambda}{g\mu_B} \langle \vec{\hat{J}}_j \rangle, \quad (3.5)$$

dando o campo médio do modelo de Weiss:

$$\vec{B}_{ef} = \delta \vec{M}, \quad (3.6)$$

com o fator;

$$\delta = \frac{2z(g-1)^2\lambda}{Ng^2\mu_B^2}.$$

## 3.3 Método de Monte Carlo.

### 3.3.1 Introdução.

Métodos aleatórios de computação e experimentação (geralmente considerados formas de simulações estocásticas) foram primeiramente introduzidos pelos pioneiros na teoria probabilística (exemplo: trabalho com pequenas amostras de William Gosset no começo do século passado) [61]. Dentre as técnicas numéricas conhecidas, a de Monte Carlo, cujo princípio básico fundamental é a simulação de variáveis aleatórias em computadores, tem destaque em todas as áreas da ciência. Na física computacional, suas aplicações vão desde a mecânica estatística à física de altas energias.

O método Monte Carlo, originalmente, era usado sob nomes de formas mais genéricas, tais como *a amostragem estatística*. A designação *Monte Carlo*, popularizada pelos pioneiros avançados nesse campo (incluindo Stanislaw Marcin Ulam, Enrico Fermi, John von Neumann e Nicholas Metropolis), é uma referência ao famoso cassino em Mônaco. Seu uso do processo aleatório e a natureza do uso repetitivo deste, são análogos às atividades conduzidas no casino. Stanislaw Marcin Ulam conta em sua autobiografia *Adventures of a Mathematician* que o método foi nomeado em homenagem ao seu tio, como sugestão de Metropolis [62].

Existe uma diferença entre as simulações Monte Carlo e as anteriores. Métodos anteriores de simulação e amostragem estatísticas geralmente usavam simulações para testarem problemas determinísticos previamente entendidos. Nas simulações Monte Carlo, os problemas determinísticos são tratados primeiramente encontrando um análogo probabilístico. Stanislaw Marcin Ulam e John von Neumann foram os primeiros a advogarem a idéia de sistematicamente inverterem a situação usual no tratamento de problemas determinísticos [63].

O marco histórico no desenvolvimento do método de Monte Carlo é o trabalho de Nicolas Metropolis e colaboradores em 1953 [64], em que desenvolveram o algoritmo de Metropolis. Usamos esse algoritmo para ilustrar muitos dos conceitos gerais envolvidos num cálculo de Monte Carlo.

### 3.3.2 Idéia Geral do Método.

Um dos exemplos mais conhecidos para entender a idéia básica do método Monte Carlo é a estimativa do número pi ( $\pi$ ). Podemos estimar o valor de pi pelo cálculo da área de um círculo de raio igual a 1 e área  $a$  através do lançamento de pontos aleatórios no quadrado de área  $A$  definido por  $x \in [-1, 1]$ ,  $y \in [-1, 1]$ , como mostra a Fig. 3.1

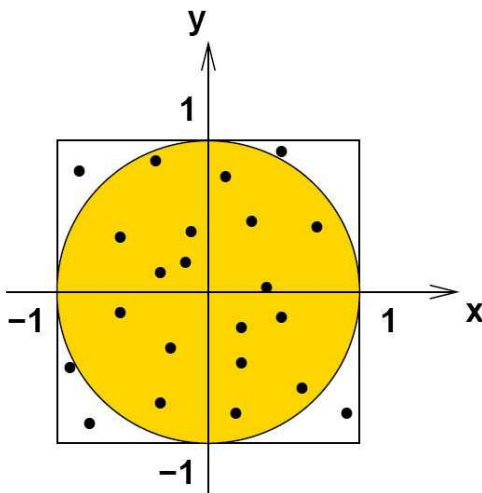


Figura 3.1: Pontos aleatórios atingindo o quadrado definido por  $x \in [-1, 1]$ ,  $y \in [-1, 1]$ .

Sendo  $N$  o número total de pontos contidos no quadrado e  $n$  o número de pontos contidos no círculo, podemos estimar  $a$ , no limite de grande número  $N$ , pela relação:

$$\frac{a}{A} = \frac{\pi}{4} = \frac{n}{N}, \quad (3.7)$$

então  $\pi = \frac{4n}{N}$  com  $n < N$ .

Podemos escrever  $n$  como uma soma de variáveis aleatórias  $n_i$  - independentes e igualmente distribuídas ( $n = \sum_{i=1}^N n_i$ ) - assumindo o valor de 1 se o ponto estiver contido no círculo e 0 se não estiver. Neste caso o método de Monte Carlo consiste em estimar a razão das áreas desejadas ( $n/N$ ) através da média dos  $N$  valores gerados de  $n_i$  (Eq. 3.7):

$$\bar{n} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i \quad (3.8)$$

Esta média é uma variável aleatória que flutua ao redor de seu valor esperado ( $\pi/4$ ), com uma certa variância ou desvio quadrático médio. Aplicando a variância na Eq. 3.8, temos:

$$\sigma_{\bar{n}}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_{n_i}^2 \quad (3.9)$$

Como as variáveis  $n_i$  são independentes e igualmente distribuídas:

$$\sigma_{\bar{n}}^2 = \frac{1}{N} \sigma_{n_i}^2, \quad (3.10)$$

onde a variância individual  $\sigma_{n_i}^2$  é um número finito. A raiz quadrada de  $\sigma_{\bar{n}}^2$  constitui uma medida da imprecisão ou erro na determinação do valor médio de  $\pi/4$ , ou seja:

$$\sigma_{\bar{n}} \sim \sqrt{\frac{1}{N}} \quad (3.11)$$

Vemos portanto que o erro estatístico  $\sigma_{\bar{n}}$  associado à grandeza  $\bar{n}$  - produzida como estimativa para a quantidade determinística  $a/A$ , em que estamos interessados - decresce com a raiz quadrada do número  $N$  de pontos gerados. Esse comportamento é bastante comum a todos os métodos Monte Carlo.

### 3.3.3 Método de Monte Carlo na Mecânica Estatística.

A determinação do valor médio de uma grandeza física qualquer  $Q$ , em mecânica estatística, é feita pela seguinte expressão:

$$\langle Q \rangle = \sum_i^N Q(c_i) P(c_i), \quad (3.12)$$

onde  $P(c_i)$  é a probabilidade de encontrar o sistema num certo estado  $c_i$ , em equilíbrio, dada na estatística de Boltzmann por:

$$P(c_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (3.13)$$

sendo  $Z = \sum_i^N e^{-\beta E_i}$  a função de partição, com  $\beta = 1/\kappa_B T$  ( $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann) e  $E_i$  o valor da energia na  $i$ -ésima configuração. A soma é feita para todos os  $N$  estados possíveis do sistema.

Em geral, o cálculo dessa soma é difícil para um sistema físico que apresenta um grande número de graus de liberdade. No caso do modelo Ising [65] com  $N$  sítios, por exemplo, essa soma deve ser realizada sobre  $2^N$  configurações. Portanto, para um  $N$  muito grande, torna-se impraticável o uso de 3.12 para um cálculo de valor médio.

Uma idéia para contornar esse problema consiste em incluir na soma somente as configurações mais importantes do sistema físico em questão, o que reduziria significativamente o número de termos no cálculo das médias, como fizemos para o cálculo de  $\pi$  (Eq. 3.8) na seção 3.3.2. Nesse caso, desejamos transformar a eq. 3.12 numa simples média aritmética sobre  $N$  estados:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N Q(c_i) \quad (3.14)$$

Precisamos saber agora quais procedimentos devemos tomar para determinar essa amostragem por importância das  $N$  configurações. Para solucionar esse problema, descrevemos o método de Monte Carlo [66,67] que utiliza o algoritmo de Metropolis [64] para fornecer essas configurações.

### 3.3.4 Algoritmo de Metropolis

A idéia do algoritmo de Metropolis [66,67] consiste em gerar uma sequência de configurações  $c_1, c_2, \dots, c_i, c_{i+1}, \dots, c_N$  independentes, de tal forma que a configuração  $c_{i+1}$  seja gerada a partir de  $c_i$  através de uma probabilidade de transição por unidade de tempo  $w(c_i \rightarrow c_{i+1})$  previamente definida, constituindo assim uma cadeia de Markov.

É possível escolher uma probabilidade de transição de uma configuração inicial  $c_i$  até uma configuração qualquer  $c'_i$ , tal que, após gerarmos um número muito grande de configurações através do processo de Markov, a função de distribuição tenda à distribuição de equilíbrio (Eq. 3.13). A condição suficiente para o equilíbrio é dada pelo princípio do balanço detalhado:

$$P(c_i)w(c_i \rightarrow c'_i) = P(c'_i)w(c'_i \rightarrow c_i). \quad (3.15)$$

As probabilidades de transição devem ser escolhidas de tal forma que:



$$\frac{w(c_i \rightarrow c'_i)}{w(c'_i \rightarrow c_i)} = e^{-\beta\Delta E_i}, \quad (3.16)$$

onde  $\Delta E_i$  é a diferença de energia entre as configurações  $c'_i$  e  $c_i$ . Uma condição para resolver a Eq. 3.16 foi proposta por Metropolis e colaboradores [64], que apresentaram a seguinte prescrição para a probabilidade de transição:

$$w(c_i \rightarrow c'_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta E_i \leq 0, \\ e^{-\beta\Delta E_i} & \text{se } \Delta E_i > 0, \end{cases} \quad (3.17)$$

Podemos usar o método de Monte Carlo [66,67] para calcular o algoritmo acima da seguinte forma:

1. seja a configuração inicial  $c_i$  do sistema com energia  $E_I$ ;
2. a partir de  $c_i$ , geramos uma nova configuração  $c'_i$  com energia  $E_F$ , e calculamos a variação  $\Delta E_i = E_F(c'_i) - E_I(c_i)$
3. se  $\Delta E_i < 0$  ou seja, a energia do sistema diminui, esta nova configuração é aceita incondicionalmente;
4. se  $\Delta E_i > 0$  ou seja, a energia do sistema aumenta, a nova configuração é aceita calculando o fator  $p = e^{-\beta\Delta E(c_i)}$  e gerando um número aleatório  $r$  tal que,  $0 \leq r \leq 1$ :
  - se  $r < p$ , a nova configuração é aceita,
  - caso contrário ela é rejeitada e a configuração inicial do sistema é preservada.

As primeiras configurações geradas do sistema geralmente estão fora do equilíbrio. Devemos descartá-las a fim de colocar o sistema em banho térmico para o cálculo das médias termodinâmicas das grandezas físicas que nos interessam. Esse algoritmo será implementado nas simulações de Monte Carlo que serão desenvolvidas nos capítulos finais desse trabalho.

# Capítulo 4

## Efeito Magnetocalórico nas Séries $RAl_2$ e $RNi_2$

### 4.1 Introdução

Como ponto de partida, iremos discutir o efeito magnetocalórico no sistema gadolínio, apresentado na seção 2.4. Para isso, usamos o modelo de Heisenberg, para o qual as interações spin-spin ( $4f$ ) foram calculadas através do método de Monte Carlo clássico. As grandezas magnetocalóricas: variação isotérmica da entropia  $\Delta S_{mag}$  e variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{ad}$  foram calculadas a partir dos resultados de capacidades térmicas como funções da temperatura, obtidos no modelo proposto para uma variação do campo magnético externo de  $5 T$ .

Não é difícil entender o porquê começar com o gadolínio. Seu potencial magnetocalórico foi bem estudado e é conhecido na literatura. O gadolínio não sofre a ação da anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino, e com isso, podemos desconsiderar esse efeito no Hamiltoniano modelo.

O próximo passo foi calcular o efeito magnetocalórico para os seguintes sistemas à base de terras-raras:

- $RAl_2$  onde  $R = Gd, Er, Dy$
- $GdNi_2$
- $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$ .

Os efeitos magnetocalóricos nos compostos  $(Er, Dy)Al_2$  e  $GdNi_2$  foram estudados e discutidos usando um modelo hamiltoniano que contém o termo de Heisenberg para as interações spin-spin (4f), o acoplamento desses spins com o campo magnético aplicado (termo Zeeman) e a anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino, calculados pela aproximação de campo médio [8, 9, 46, 69]. Neste trabalho usamos o método de Monte Carlo clássico para obter o efeito magnetocalórico nesses compostos, como fizemos para o gadolínio. Como se trata de sistemas com magnetismo localizado, essa técnica até então inédita para tais cálculos, é uma boa aproximação.

Os resultados encontrados nesse capítulo foram comparados com dados experimentais encontrados na literatura e com resultados obtidos a partir da aproximação de campo médio.

## 4.2 Teoria

A fim de calcular o efeito magnetocalórico nos compostos citados na seção anterior, começaremos com a seguinte energia:

$$E = - \sum_{ij} \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \sum_i \zeta_i (\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2 - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}. \quad (4.1)$$

O primeiro termo da Eq. 4.1 é o termo de interação de Heisenberg, onde  $\lambda_{ij}$  é o parâmetro de interação de troca entre os sítios vizinhos  $i$  e  $j$ ;  $\vec{J}_i$  é o momento angular total dos íons de terras-raras no sítio  $i$  e  $\vec{J}_j$  o momento angular total no sítio  $j$ .

O termo  $\zeta_i (\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2$  é definido para cada momento angular total  $\vec{J}_i$ , representando a anisotropia de um único íon,  $\vec{r}_i$  e  $\zeta_i$  são, respectivamente, a direção e o coeficiente dessa anisotropia. O último termo se refere ao acoplamento entre o campo magnético aplicado  $B$  e o momento angular total  $\vec{J}_i$  do íon (efeito Zeeman), sendo  $g$  o fator de Landé e  $\mu_B$  o magnetón de Bohr.

Para uma dada temperatura  $T$ , usamos o método de Monte Carlo clássico para calcular a energia média  $\langle E \rangle$  a partir da Eq. 4.1, através da simulação de diferentes configurações para os momentos angulares totais.

No Monte Carlo clássico os momentos angulares totais são tratados como variáveis clássicas as quais podem assumir valores contínuos. Com isso, esse método apresenta um problema: ele não prevê o valor da saturação da entropia magnética  $S_{mag} = \mathfrak{R} \ln(2J + 1)$ , onde  $\mathfrak{R}$  é o valor da constante universal dos gases e o termo  $(2J + 1)$  representa o número de estados acessíveis do sistema. A fim de reproduzir os valores esperados das saturações das entropias magnéticas, usamos um modelo [66,67] onde as componentes azimutais dos momentos angulares totais são consideradas quantidades quânticas que assumem valores discretos no intervalo  $-J \leq J^Z \leq J$ .

Para o cálculo da energia média (Eq. 3.14) da Eq. 4.1, implementamos o algoritmo de Metropolis descrito na seção 3.3.4 da seguinte forma:

1. uma configuração inicial de spins ( $c_i$ ) é gerada aleatoriamente e a energia ( $E_I$ ) dessa configuração inicial é calculada através da Eq. 4.1;
2. escolhemos um sítio particular  $\mathbf{i}$  e trocamos aleatoriamente o valor da componente azimutal ( $z$ ) do momento angular total do íon localizado nesse sítio;
3. calculamos a energia para esse nova configuração ( $E_F(c'_i)$ ) pela solução da Eq. 4.1 e a variação de energia  $\Delta E_i = E_F(c'_i) - E_I(c_i)$ ;
4. se  $\Delta E_i < 0$ , ou seja, a energia do sistema diminui, esta nova configuração de momentos é aceita incondicionalmente e retornamos ao passo 2;
5. se  $\Delta E_i > 0$ , ou seja, a energia do sistema aumenta, calculamos o fator de probabilidade  $p = e^{-\beta \Delta E(c_i)}$  e geramos um número aleatório  $r$  tal que  $0 \leq r \leq 1$  com a condição:
  - se  $r < p$ , aceitamos a nova configuração de momentos com a energia  $E_F$ ,
  - caso contrário ela é rejeitada e a configuração inicial de momentos é preservada com energia  $E_I$ .

6. Movemos para o próximo sítio, trocamos aleatoriamente o valor da componente azimutal ( $z$ ) do momento angular total do íon localizado nesse sítio e ]retornamos ao passo 3;
7. Repetimos todos os passos acima até que todos os sítios da rede sejam percorridos.

Todo o processo descrito anteriormente constitui apenas um passo no cálculo de Monte Carlo. Para um passo Monte Carlo, a energia do sistema é a energia da última configuração de momentos gerada, todos os outros valores médios calculados neste trabalho serão feitos a partir dessa configuração. Chamamos essa energia de  $E_i$ , sendo o índice  $i$  o número de passos de Monte Carlo dados para o seu cálculo.

Para uma dada temperatura  $T$ , a energia média e a energia quadrada média podem ser calculadas através da Eq. 3.14 como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{(N_C - N_0)} \sum_{i>N_0}^{N_C} E_i, \quad (4.2)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{(N_C - N_0)} \sum_{i>N_0}^{N_C} E_i^2, \quad (4.3)$$

onde:  $N_C$  representa o número total de passos Monte Carlo e  $N_0$  o número de passos usados de  $N_C$  para colocar o sistema inicialmente em equilíbrio térmico. Então a soma nas Eqs. 4.2 e 4.3 é feita sobre os  $i = N_C - N_0$  passos.

Para um passo Monte Carlo, a média dos momentos angulares totais dos íons localizados nos sítios da rede é calculada pela soma desses momentos dividido pela número total de sítios, ou seja:

$$\langle \vec{J} \rangle_i = \frac{1}{N_S} \sum_{k=1}^{N_S} \vec{J}_k, \quad (4.4)$$

O índice  $i$  representa o passo Monte Carlo e o índice  $k$  representa os sítios da rede.  $N_S$  é o número de sítios da rede e  $\vec{J}_k$  é o momento angular total do íon localizado em cada sítio.

Para uma dada temperatura, o valor médio do momento angular total por sítio da rede é calculado pela soma de todas as médias  $\langle \vec{J} \rangle_i$  dadas por Eq. 4.4 para todos os passos Monte Carlo usados.

$$\langle \vec{J} \rangle = \frac{1}{(N_C - N_0)} \sum_{i>N_0}^{N_C} \langle \vec{J} \rangle_i, \quad (4.5)$$

Nessa temperatura dada, a magnetização por íon é calculada por:

$$\vec{M} = g\mu_B \langle \vec{J} \rangle, \quad (4.6)$$

$$x = g\mu_B \frac{[B + \frac{\lambda \langle \vec{J} \rangle}{g\mu_B}]}{\kappa_B T} \quad (4.7)$$

onde a média  $\langle \vec{J} \rangle$  é obtida pela Eq. 4.5.

Para uma dada temperatura, a capacidade térmica total é:

$$C(T, B) = C_{mag}(T, B) + C_{el}(T) + C_{lat}(T). \quad (4.8)$$

O primeiro termo,  $C_{mag}$ , representa a parte magnética da capacidade térmica total e é a única função das três contribuições de 4.8, neste trabalho, que depende do campo magnético total,  $B$ , aplicado. Podemos obter  $C_{mag}$  a partir das Eqs. 4.2 e 4.3, relação demonstrada no Apêndice E, como:

$$C_{mag}(T) = \left[ \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\kappa_B T^2} \right]_{B=cte}. \quad (4.9)$$

O termo  $C_{el}$ , capacidade térmica eletrônica, se refere à contribuição dos elétrons de condução na capacidade térmica total. Neste trabalho  $C_{el}$  é tomado como:

$$C_{el} = \gamma T, \quad (4.10)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de Sommerfeld. A contribuição da rede cristalina ( $C_{lat}$ ) à capacidade térmica total, é tomada neste trabalho pela aproximação de Debye, no qual é dada por:

$$C_{lat}(T) = 9\Re N_i \left[ 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx - \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{(e^{\theta_D/T} - 1)} \right], \quad (4.11)$$

onde  $N_i$  é o número de íons por unidade de fórmula,  $\Re$  é a constante universal dos gases e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye.

A função entropia total desse modelo, numa dada temperatura, é dada pela Eq. 2.1, ou seja,  $S(T, B) = [S_{el}(T) + S_{lat}(T) + S_{mag}(T, B)]$ . Lembrando da relação 2.6 podemos escrever as contribuições da entropia total da seguinte forma:

- Entropia magnética - contribuição vinda dos íons magnéticos:

$$S_{mag}(T, B) = \int_0^T \frac{C_{mag}(T, B)}{T} dT, \quad (4.12)$$

onde  $C_{mag}(T, B)$  é a parte magnética da capacidade térmica total calculada pela Eq. 4.9;

- Entropia eletrônica - contribuição vinda dos elétrons de condução:

$$S_{el}(T) = \gamma T; \quad (4.13)$$

- Entropia da rede - contribuição vinda da rede cristalina é, assim como  $C_{lat}(T)$ , tomada pela aproximação de Debye, é:

$$S_{lat}(T) = N_i \left[ -3\Re \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) + 12\Re \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx \right]. \quad (4.14)$$

Usamos os valores encontrados das funções entropias totais com a temperatura sob determinados valores de campo magnético externo, dados pelo conjunto de Eqs. 4.12, 4.13 e 4.14 para o cálculo da variação adiabática da temperatura dada pela Eq. 2.4. O cálculo da variação isotérmica da entropia depende apenas da parte magnética da capacidade térmica total, e seu valor pode ser obtido como:

$$\Delta S_{mag}(T)_{\Delta B} = \int_0^T \frac{\{[C(T)_{mag}]_{B_2} - [C(T)_{mag}]_{B_1}\}}{T} dT, \quad (4.15)$$

forma reescrita da Eq. 2.8, pois a única parte da capacidade térmica total dependente do campo magnético externo é a magnética. Os termos  $[C(T)_{mag}]_{B_1}$  e  $[C(T)_{mag}]_{B_2}$  são calculados pela Eq. 4.9 para os valores fixos  $B_1$  e  $B_2$  dos campos magnéticos externos respectivamente.

### 4.2.1 Aproximação de Campo Médio

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, iremos também calcular as grandezas magnetocalóricas,  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$ , pela aproximação de campo médio e compará-las com as

calculadas pelo método de Monte Carlo. Na teoria de campo médio, a magnetização pode ser obtida também pela Eq. 4.6, onde a média  $\langle \vec{J}_i \rangle$ , associada com a Eq. 4.1, é calculada em termos da função de Brillouin.

A entropia magnética, na aproximação de campo médio, é dada por:

$$S_{mag}(T, B) = N_m \mathfrak{R} \left[ \frac{1}{\kappa_B T} \frac{\sum_{k=1}^{2J+1} E_m \exp(-\beta E_m)}{\sum_{k=1}^{2J+1} \exp(-\beta E_m)} + \ln \sum_{k=1}^{2J+1} \exp(-\beta E_m) \right]. \quad (4.16)$$

O termo  $N_m$  representa o número de íons magnéticos por unidade de fórmula química.  $E_m$  são os autovalores associados ao hamiltoniano modelo proposto por Heisenberg. A soma em 4.16 é feita sobre os  $m = 2J + 1$  estados acessíveis do sistema.

Na ausência do efeito de campo elétrico cristalino, a Eq 4.16 pode ser reescrita como:

$$S_{mag}(T, B) = N_m \mathfrak{R} [\ln Z - x \langle J \rangle B_J(x)], \quad (4.17)$$

onde  $Z = \sum_m^{2J+1} e^{-\beta E_m}$  é a função partição do sistema;  $B_J$  é a função Brillouin com  $x = g\mu_B[B + \frac{\lambda \langle J \rangle}{g\mu_B}] / \kappa_B T$ , onde  $\lambda$  é parâmetro de interação de troca.

A capacidade térmica magnética é ser numericamente obtida pela seguinte relação da termodinâmica:

$$C_{mag}(T, B) = T \left[ \frac{\partial S_{mag}(T, B)}{\partial T} \right]_{B=cte}. \quad (4.18)$$

A capacidade térmica eletrônica e da rede cristalina também são calculadas pelas relações 4.10 e 4.11 respectivamente.



## 4.3 Resultados Numéricos

### 4.3.1 Sistema: Gadolínio

Nesta seção iremos apresentar e discutir os resultados obtidos para o sistema gadolínio ( $Gd$ ). Algumas características químicas, físicas e a natureza do magnetismo desse elemento foram discutidas na seção 2.4

Usamos o método de Monte Carlo para calcular a variação isotérmica da temperatura e a variação adiabática da temperatura para o sistema  $Gd$ . Para isso, construímos um programa computacional baseado na estrutura do programa da referência [70]. Para o cálculo da energia média e o valor médio do momento angular total do  $Gd$ , Eqs. 4.2 e 4.5, usamos um cluster tridimensional com  $5 \times 5 \times 5$  células unitárias. Cada célula unitária possui 8 átomos de  $Gd$  arranjados de tal forma a compor uma estrutura hexagonal. A rede cristalina formada pelas 125 células unitárias possui conexidade periódica, não apresentando efeito de borda. Neste cálculo, apenas as interações entre os primeiros vizinhos foram considerada. O fator de Landé ( $g$ ) foi considerado 2 e o momento angular total ( $J$ ) igual a  $7/2$ .

O parâmetro de troca  $\lambda_{ij}$  é relacionado com a distância entre os sítios vizinhos ocupados pelos íons de  $Gd$ . Ele foi utilizado como parâmetro de ajuste e seu valor foi escolhido de tal forma a reproduzir corretamente nos cálculos o valor experimental da temperatura de ordenamento magnético. O fator constante  $2(g - 1)^2$  omitido do termo de Heisenberg da Eq. 4.1, foi incorporado ao fator de ajuste  $\lambda_{ij}$ .

Adaptamos o programa [70] principal para obter os valores discretos e esperados da componente azimutal ( $J^Z$ ) do momento total de spin dos íons de  $Gd$  em cada sítio. Seguindo as regras usuais da mecânica quântica, os valores esperados para  $J^Z$  devem estar contidos no intervalo:  $-J \leq J^Z \leq +J$ . Como  $J = 7/2$ , os valores esperados de  $J^Z$  são:  $-3.5, -2.5, -1.5, -0.5, +0.5, +1.5, +2.5$  e  $+3.5$ , no total de  $2J + 1$  valores. A fim de estabelecer esses valores, implementamos um algoritmo simples no programa principal que funciona da seguinte forma:

primeiramente geramos um número aleatório  $r$  compreendido no intervalo  $0 \leq r \leq 1$ , depois fixamos o valor de  $J^Z$  em relação a  $r$ :

- $J^z = -3.5$ , se  $0 \leq r \leq 0.125$ ;
- $J^z = -2.5$ , se  $0.125 < r \leq 0.25$ ;
- $J^z = -1.5$ , se  $0.25 < r \leq 0.375$ ;
- $J^z = -0.5$ , se  $0.375 < r \leq 0.5$ ;
- $J^z = +0.5$ , se  $0.5 < r \leq 0.625$ ;
- $J^z = +1.5$ , se  $0.625 < r \leq 0.75$ ;
- $J^z = +2.5$ , se  $0.75 < r \leq 0.875$ ;
- $J^z = +3.5$ , se  $0.875 < r \leq 1$ .

Os valores esperados das componentes transversais  $J^X$  e  $J^Y$  são aleatoriamente estabelecidos pela relação:  $(J^X)^2 + (J^Y)^2 = J^2 - (J^Z)^2$ . Pela quantização da componente azimutal garantimos o valor esperado para a saturação da entropia magnética,  $S_{mag} = \mathfrak{R} \cdot \ln 8$ , em unidades de  $Jmol^{-1}K^{-1}$  do sistema *Gd*.

Para uma dada temperatura, realizamos a simulação computacional com 5000 passos Monte Carlo, onde 2000 desses passos foram utilizados para termalizar o sistema e os 3000 restantes para calcular os valores esperados das grandezas físicas de interesse. Os valores médios da energia e de spin são dados pelas Eqs. 4.2 e 4.5.

A Fig. 4.1 mostra o comportamento da curva de magnetização, por íon, em função da temperatura para os valores fixos de campo magnético aplicado:  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$  calculada pela Eq. 4.6. No limite de baixas temperaturas o valor da magnetização é  $7 \mu_B$ , valor de saturação previsto na teoria ( $g \cdot J$ ). Uma transição de fase magnética de segunda ordem é observada. A temperatura dessa transição ferro-paramagnética, temperatura de Curie ( $T_C$ ), é da ordem de  $290 K$ .

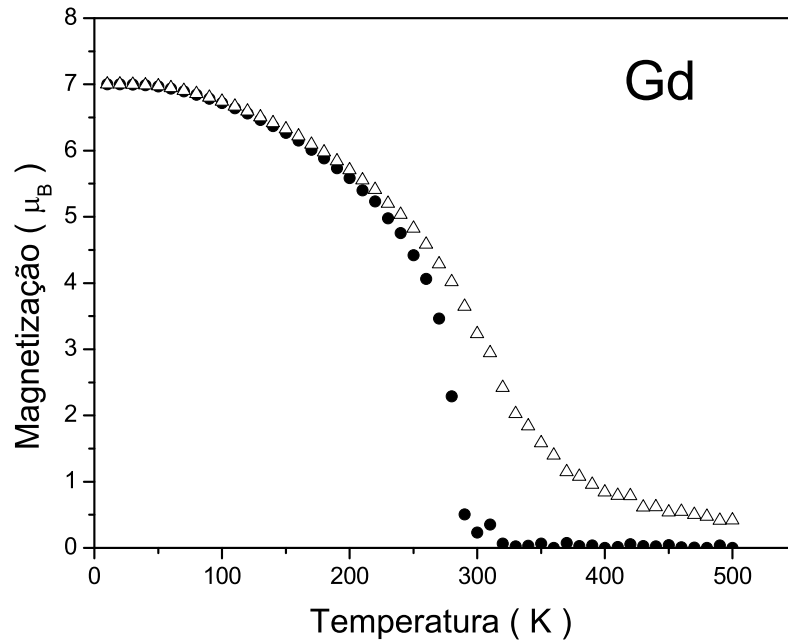


Figura 4.1: Comportamento da magnetização por íon de gadolínio com a temperatura. Os círculos sólidos e os triângulos abertos representam os cálculos Monte Carlo para os campos externos  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$  respectivamente.

A Fig. 4.2 mostra o comportamento das capacidades térmicas totais por mol de gadolínio, como função de temperatura sob a aplicação de dois campos magnéticos externos:  $B_1 = 0 T$  - Fig. 4.2 (a) e  $B_2 = 5 T$  - Fig. 4.2 (b). Os triângulos cheios são os resultados calculados pelo método de Monte Carlo, os círculos vazios são os dados experimentais [71] e as linhas sólidas, os resultados calculados pela aproximação de campo médio.

A parte magnética da capacidade térmica total foi calculada pela Eq. 4.9. Os cálculos das capacidades térmicas: eletrônica e da rede cristalina, não passam pela simulação Monte Carlo e são feitos diretamente a partir das Eqs. 4.10 e 4.11, com os parâmetros  $\gamma = 5.4 mJ/mol K^2$  [72] e  $\Theta_D = 154 K$  [71].

Na Fig. 4.2 (a), podemos perceber uma certa elevação nos resultados, entre 150 e 300 K, região de transição ferro-paramagnética. O pico desta elevação está na temperatura de Curie ( $T_c \sim 290 K$ ). Esse comportamento é devido à parte magnética da capacidade térmica total

deste sistema e é comprovado na Fig. 4.3 que mostra apenas o seu resultado. A curva mostrada pela linha sólida em 4.2 (a) cai abruptamente em  $T_C$ , e essa queda é esperada nos resultados de campo médio para a capacidade térmica total e é causada pelo fato de não considerar as interações de curto alcance. Os resultados de Monte Carlo mostram uma suavidade nessa queda, se assemelhando ao resultado experimental [71]. Podemos notar que todas as curvas da capacidade térmica saturam em torno de  $25 (J/mol K)$ , resultado previsto por Dulong-Petit.

Na Fig. 4.2 (b) essa elevação é reduzida devido ao campo magnético aplicado de  $5 T$ . Uma boa concordância também é vista entre os resultados calculados e os dados experimentais.

A Fig. 4.4 mostra o comportamento da entropia magnética por mol de gadolínio, como função da temperatura em duas situações: Fig. 4.4 (a) sem campo magnético e Fig. 4.4 (b) com campo magnético externo de  $5 T$ . Os triângulos sólidos representam os nossos resultados do Monte Carlo e foram calculados a partir da capacidade térmica magnética pela Eq. 4.12, as linhas sólidas são os resultados pela aproximação de campo médio. Nota-se que, nas regiões entre  $0 - 100 K$  e  $400 - 500 K$  os dois resultados são praticamente iguais para os dois campos,  $0$  e  $5 T$ . A discrepância maior ocorre na região entre  $100 - 400 K$ .

O valor de saturação da entropia magnética observado na Fig. 4.4 é da ordem de  $17,3 Jmol^{-1}K^{-1}$ , e está de acordo com o valor previsto  $[\Re \ln(8)]$ .

A variação isotérmica da entropia em função da temperatura,  $[\Delta S_{mag}]_{\Delta B=5T}$ , foi calculada a partir da Eq. 4.12 para uma variação do campo magnético externo de  $B_2 - B_1 = 5 T$ ; como é mostrada na Fig. 4.5. A linha sólida com os quadrados vazios representa os resultados para o cálculo Monte Carlo, a linha sólida representa o campo médio e os círculos cheios os dados experimentais [71]. Uma boa semelhança entre os cálculos teóricos e os dados experimentais é observada nas curvas.

O valor de  $[\Delta S_{mag}]_{\Delta B=5T}$ , para ambas curvas na Fig 4.5, cresce com a temperatura até atingir o seu máximo na temperatura de transição magnética ( $T_C$ ); o sistema, nessa região, está na fase ferromagnética. Os valores máximos estão entre  $10$  a  $12 J/kgK$ . Após  $T_C$ , o valor de  $[\Delta S_{mag}]_{\Delta B=5T}$  decresce com a temperatura (região paramagnética). Esses altos valores estão relacionados com os altos valores encontrados na parte magnética da capacidade térmica total, mostrados nas Figs. 4.2 e 4.3.

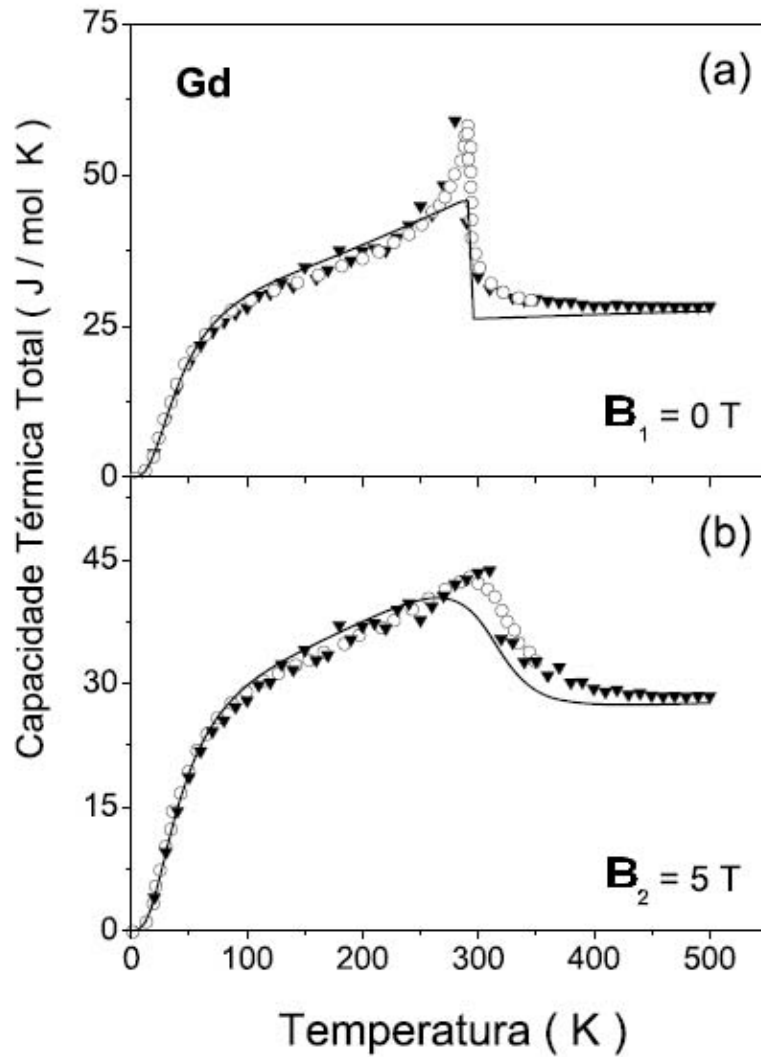


Figura 4.2: Curvas das capacidades térmicas totais como funções de temperatura submetidas a dois campos magnéticos:  $B_1 = 0 \text{ T}$  (a) e  $B_2 = 5 \text{ T}$  (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos abertos são os dados experimentais [71] e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio.

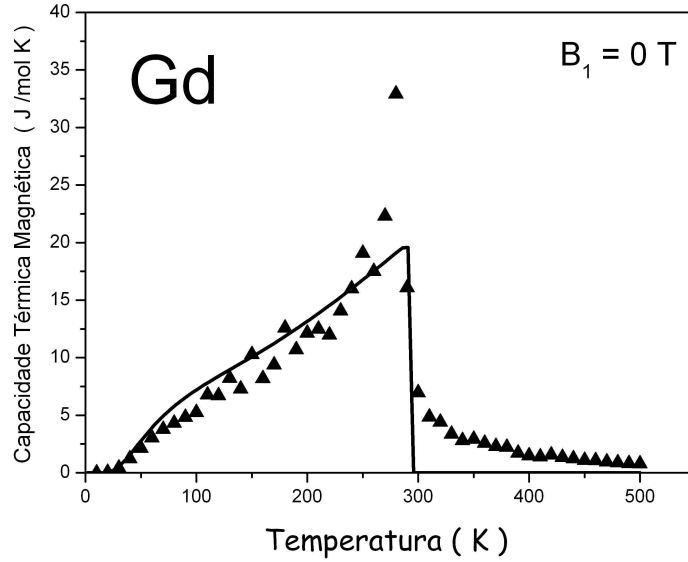


Figura 4.3: Curva da capacidade térmica magnética como função da temperatura na ausência de campo magnético externo. Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9), e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio.

O valor da temperatura de transição para esse sistema é da ordem de  $290$  K, ou seja, bem próximo do valor da temperatura ambiente. Esse dado é fundamental para a escolha do material no processo de fabricação do refrigerador magnético.

A Fig. 4.6 mostra o comportamento da variação adiabática da temperatura,  $\Delta T_{ad}$ , em função da temperatura para o sistema gadolínio. As curvas teóricas: linha com quadrados vazios (Monte Carlo) e apenas linha (campo médio) foram calculadas a partir da Eq. 2.4 para uma variação do campo magnético externo de  $B_2 - B_1 = 5$  T e comparadas com os dados experimentais (círculos cheios) [71].

O comportamento das curvas de  $\Delta T_{ad}$  é muito parecido com o comportamento das curvas de  $\Delta S$  mostradas na Fig. 4.5. Os valores máximos de  $\Delta T_{ad}$  encontrados, entre 11 e 13 K, estão em  $T_C \sim 290$  K. Uma melhor concordância entre as curvas teóricas e experimental é visto na região ferromagnética.

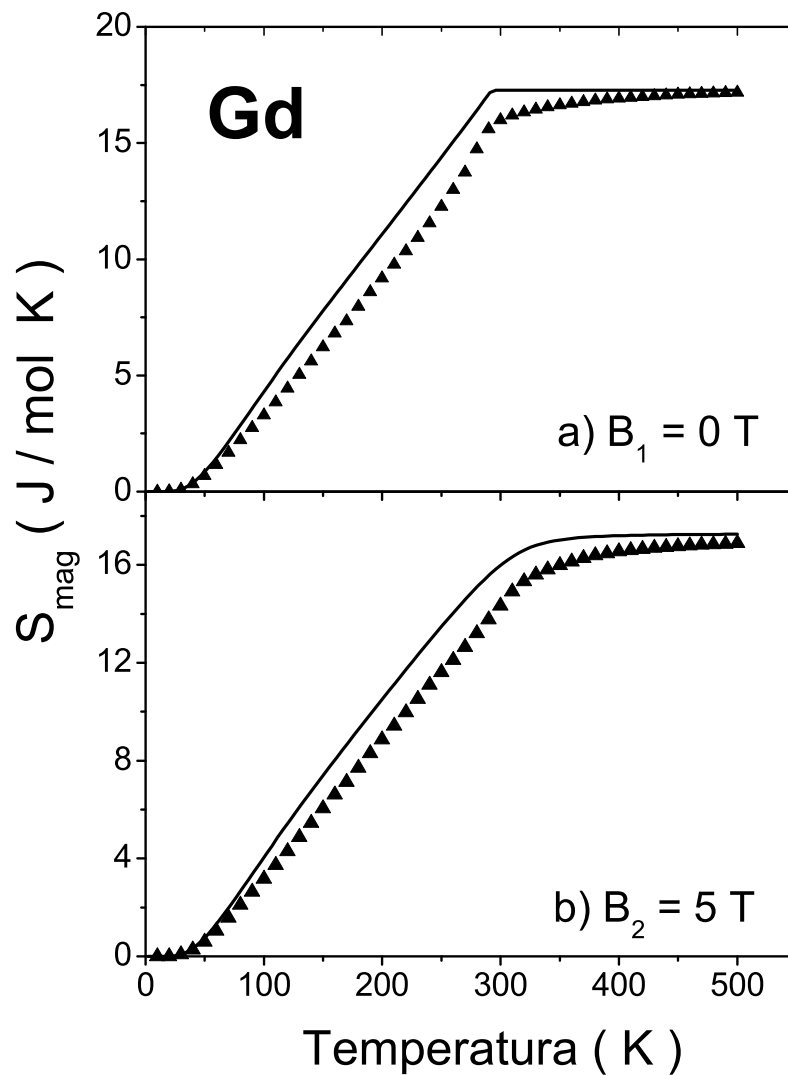


Figura 4.4: Comportamento da entropia magnética como função de temperatura submetida a dois campos magnéticos:  $B_1 = 0$  T (a) e  $B_2 = 5$  T (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio.

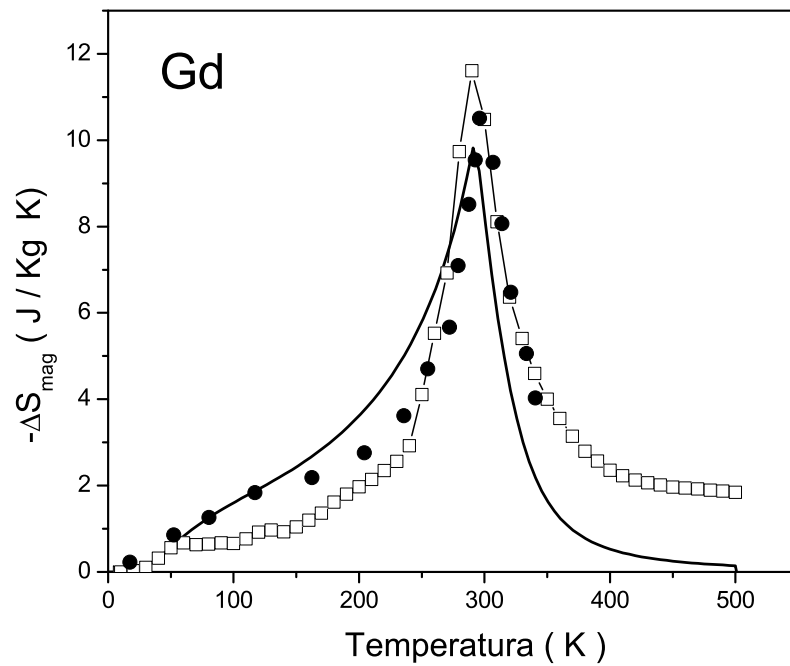


Figura 4.5: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 0 a 5 T. A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [71]. A linha sólida representa o resultado para a aproximação de campo médio.



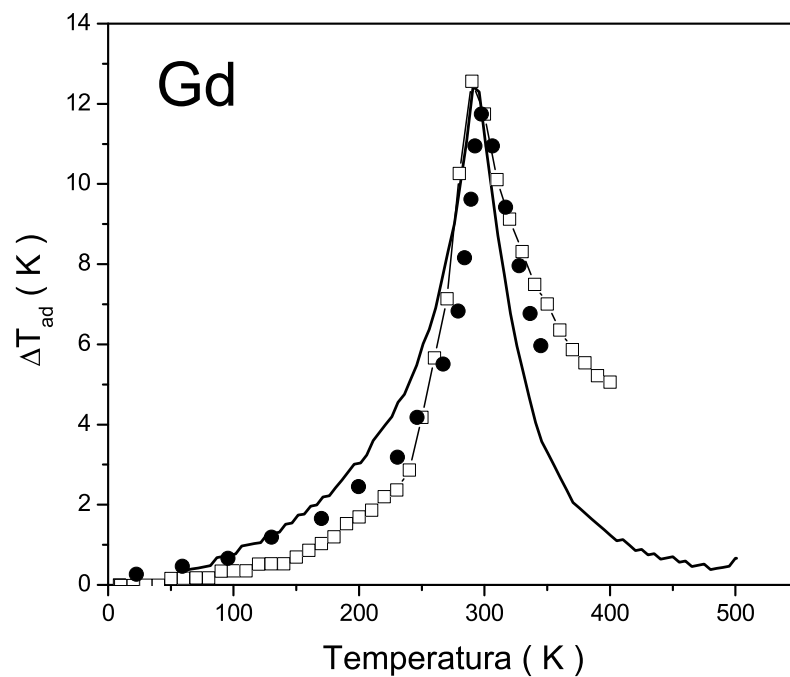


Figura 4.6: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 0 a 5 T. A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [71]. A linha sólida representa o resultado para a aproximação de campo médio.

### 4.3.2 Efeito Magnetocalórico nas Séries $RAl_2$ e $RNi_2$ .

Compostos à base de gadolínio.

- $GdNi_2$ ,  $GdAl_2$  e  $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$ .

Nesta seção iremos discutir e apresentar os resultados para os sistemas:  $GdNi_2$ ,  $GdAl_2$  e  $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$ . Como o magnetismo localizado desses sistemas é devido aos íons de gadolínio, o algoritmo implementado no programa Monte Carlo, usado no cálculo das grandezas magnetocalóricas, é idêntico ao usado no sistema gadolínio puro.

Foi utilizado novamente, como entrada no programa Monte Carlo, um "cluster" tridimensional com  $5 \times 5 \times 5$  células unitárias. Cada célula unitária possui 8 átomos de  $Gd$  arranjados de tal forma a compor, neste caso, uma estrutura cúbica. No caso do gadolínio puro a estrutura era hexagonal.

Usamos 3000 passos para o cálculo das médias de interesse e 2000 passos para termalizar esses sistemas. Os parâmetros de troca foram  $\lambda = 0.034 \text{ meV}$  para o  $GdNi_2$  e  $\lambda = 0.082 \text{ meV}$  para o  $GdAl_2$ , ajustados conforme os parâmetros de rede desses sistemas, a fim de reproduzir suas temperaturas de transições magnéticas. As massas atômicas utilizadas para o  $Ni$  e o  $Al$ , respectivamente, foram: 58.963 e 26.981.

Utilizamos a Eq. 4.6 para calcular a magnetização por íon de gadolínio em função da temperatura para o sistema  $GdNi_2$  como mostra a Fig. 4.7; nos casos: sem a ação do campo magnético externo,  $B_1 = 0 \text{ T}$  (linhas pontilhadas mais quadrados cheios) e com o campo magnético externo  $B_2 = 7.5 \text{ T}$  (linhas pontilhadas mais quadrados vazios).

Ambas as curvas de magnetização saturam em  $g \cdot J = 7 \mu_B$  como prevê a teoria. A curva que mostra o resultado sem o campo magnético vai a zero na temperatura de transição magnética ( $T_C \sim 74 \text{ K}$ ), no caso ferro-paramagnética. Com a aplicação do campo magnético de  $7.5 \text{ T}$ , os resultados mostram uma curva mais suavizada e com valores maiores, a partir de  $T_C$ , para

a magnetização em relação aos resultados sem o campo magnético. Esse efeito se deve ao alinhamento de parte dos spins no sentido do campo magnético aplicado.

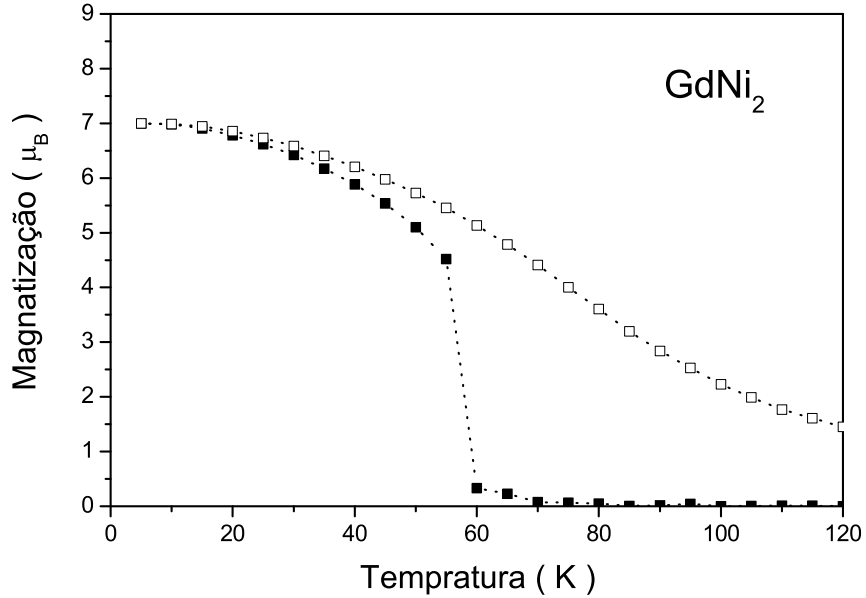


Figura 4.7: Comportamento da magnetização por íon versus a temperatura para o sistema  $GdNi_2$ . A linha pontilhada mais quadrados cheios representa os resultados para  $B_1 = 0 T$  e a linha pontilhada mais quadrados vazios os resultados para  $B_2 = 7.5 T$ , calculados usando o método de Monte Carlo.

A Fig. 4.8 mostra a parte magnética da capacidade térmica total como função da temperatura para os dois casos: (a) sem a ação do campo magnético externo e (b) sob um campo de  $B_2 = 7.5 T$  para o sistema  $GdNi_2$ .

Os resultados calculados pelo método de Monte Carlo (Fig. 4.8, triângulos cheios) foram calculados pela Eq. 4.9 e comparados com os resultados experimentais [73], círculos vazios como mostra a Fig. 4.8 (a). Para um melhor esclarecimento desses cálculos, também representamos os resultados calculados pelo campo médio - linha sólida. Apenas dados experimentais para  $B_1 = 0 T$  foram encontrados.

Os valores máximos encontrados para  $C_{mag}$  em  $B_1 = 0 T$  são:  $29.6 J/Kmol$  (Monte Carlo),  $27.4 J/Kmol$  (experimental) [73] e  $19.7 J/Kmol$  (campo médio) e estão sobre a temperatura de transição ferro-paramagnética, cerca de  $74 K$ , como era esperado. Novamente podemos

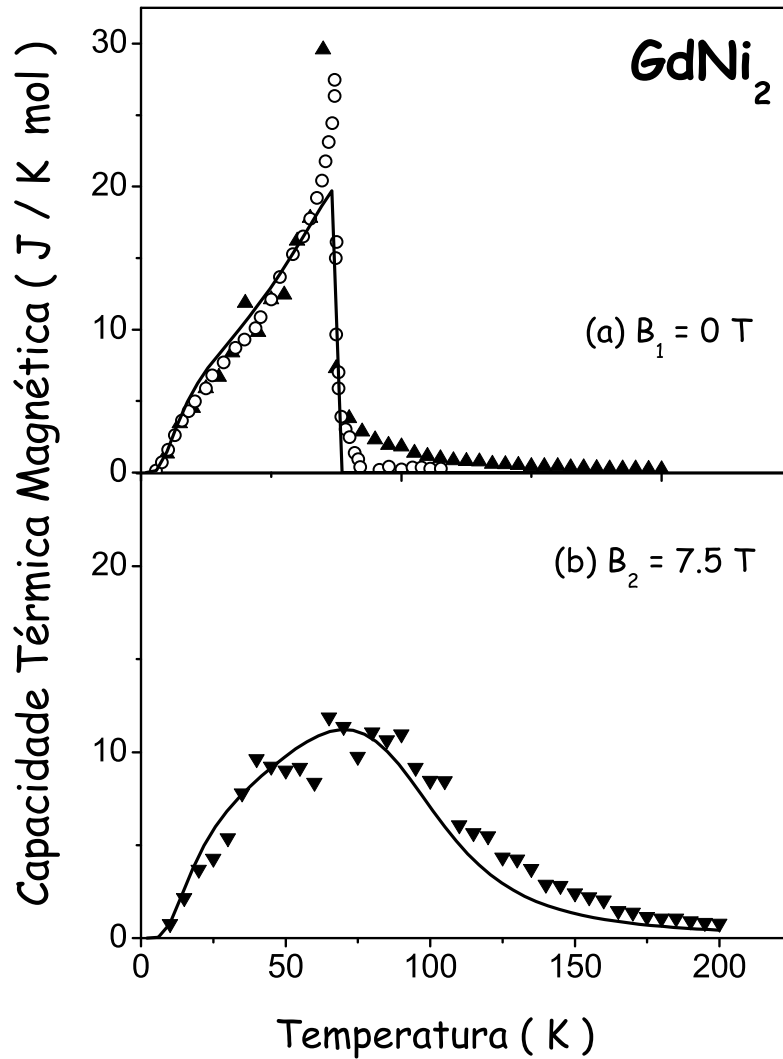


Figura 4.8: Curvas da capacidade térmica magnética como função da temperatura para o sistema  $GdNi_2$ , nos casos: (a)  $B_1 = 0 T$  e (b)  $B_1 = 7.5 T$ . Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9); linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio e os círculos abertos, os resultados experimentais [73].

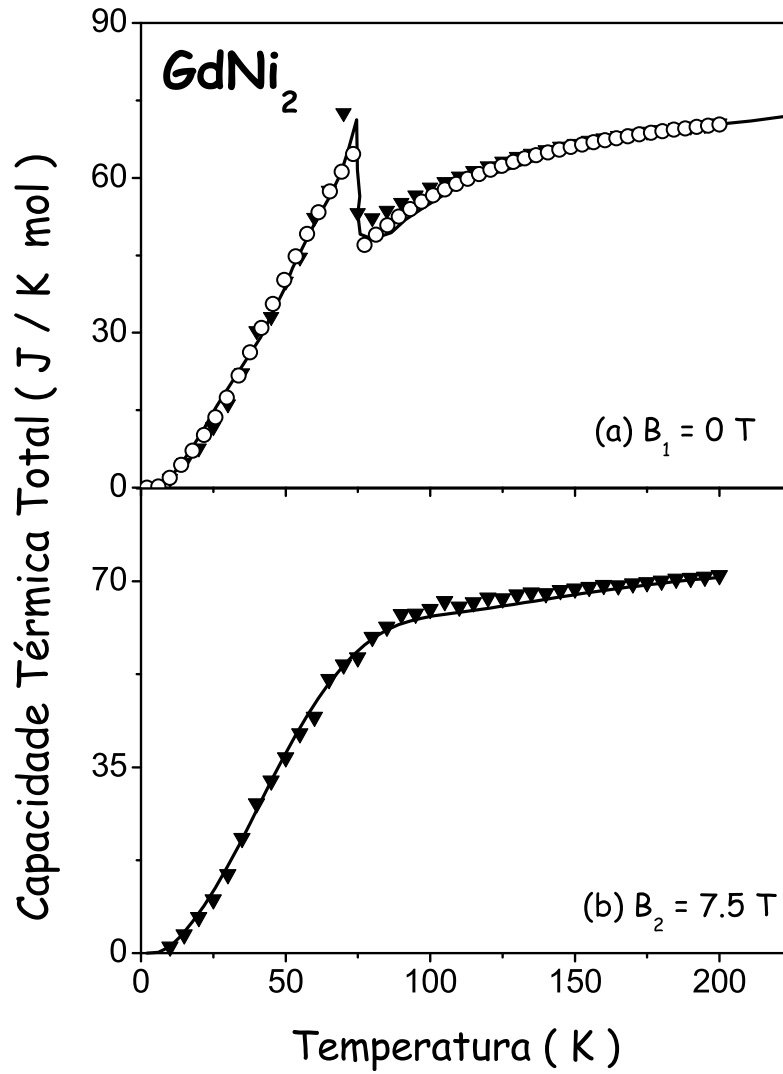


Figura 4.9: Curvas da capacidade térmica total como função da temperatura submetida à ação do campo magnético externo para o sistema  $GdNi_2$ , nos casos: (a)  $B_1 = 0 T$  e (b)  $B_1 = 7.5 T$ . Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo (Eq. 4.9), a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio e os círculos abertos, os resultados experimentais [73].

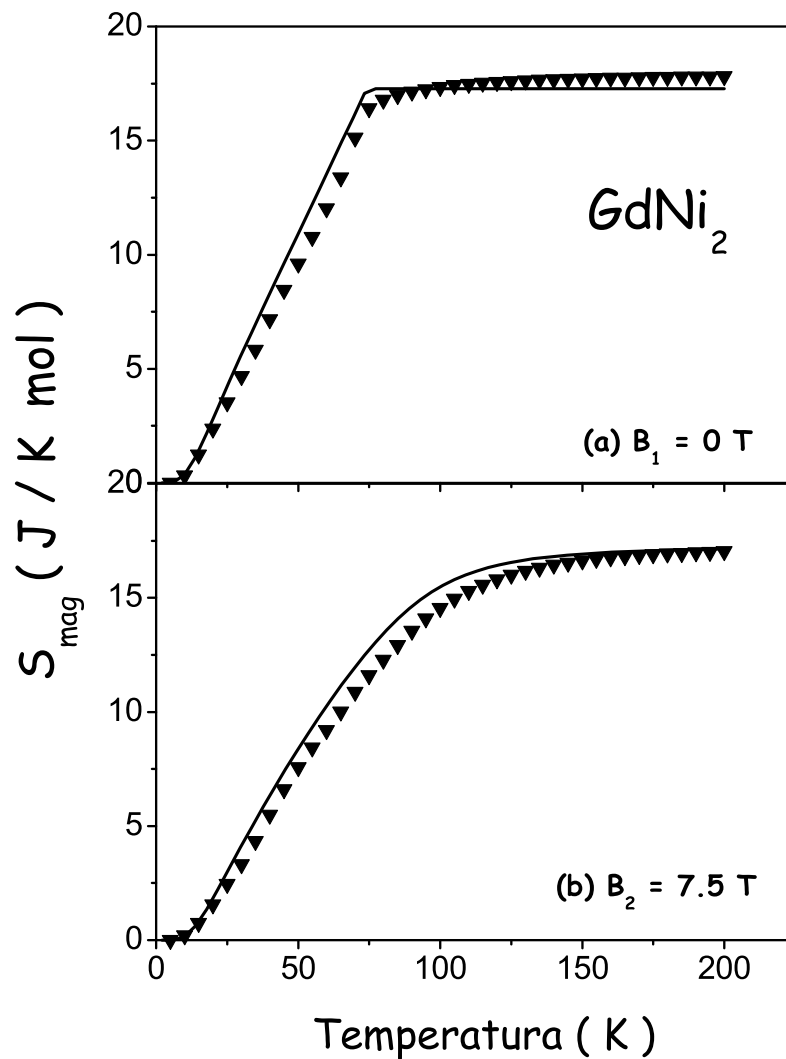


Figura 4.10: Comportamento da entropia magnética como função da temperatura submetida a dois campos magnéticos para o sistema  $\text{GdNi}_2$ :  $B_1 = 0 \text{ T}$  (a) e  $B_2 = 5 \text{ T}$  (b). Os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e as linhas sólidas, os resultados para a aproximação de campo médio.

observar uma suavidade na curva de Monte Carlo no momento em que o sistema passa a ser paramagnético, o que difere do campo médio, onde a curva cai abruptamente em  $T_C$ .

Na presença do campo magnético externo,  $B_2 = 7.5 T$ , observamos uma maior flutuação na região de transição em relação ao resultado calculado pelo campo médio.

Na Fig. 4.9 temos a capacidade térmica total pela temperatura sem a presença do campo magnético, (a) e com a presença do campo,  $B_2 = 7.5 T$  em (b). Para esses cálculos utilizamos os seguintes parâmetros: temperatura de Debye,  $\Theta_B = 250 K$  [69]; coeficiente da capacidade térmica eletrônica,  $\gamma = 5.4 mJ/molK^2$  [72] para ambos os métodos.

Podemos notar uma boa semelhança entre os resultados e os dados experimentais [73] na Fig. 4.9 (a). Novamente a parte magnética da capacidade térmica total contribuiu para a presença da elevação das curvas na região de transição. Na presença do campo magnético,  $B_2 = 7.5 T$ , essa elevação é bem pequena e é notada melhor na Fig. 4.8 (b), que mostra apenas a capacidade térmica magnética. O valor da saturação para todos os resultados alcança o valor teórico de Dulong-Petit.

As entropias magnéticas como funções de temperatura estão apresentadas na Fig. 4.10, nos casos: (a)  $B_1 = 0 T$  e (b)  $B_2 = 7.5 T$ . Em (a), os valores das saturações são:  $17.81 J/molK$  (Monte Carlo) e  $17.28 J/molK$  (campo médio), o valor esperado é  $\Re \ln(8) = 17.28 J/molK$ . Um desvio de aproximadamente 3% é observado no resultado de Monte Carlo. Em (b), ambas as curvas saturam em cerca de  $17.14 J/molK$ .

A Fig. 4.11 mostra os resultados da variação isotérmica da entropia em função da temperatura submetida à variação fixa do campo magnético externo de  $7.5 T$  para o sistema  $GdNi_2$ . Os quadrados vazios com a linha pontilhada representam os resultados calculados por Monte Carlo e a linha sólida os resultados pelo campo médio. Dados experimentais para o  $\Delta S_{mag}$ , não foram encontrados na literatura para esse sistema. Podemos observar uma boa semelhança entre os resultados na região ferromagnética. Na região após  $T_C$ , ocorre uma discrepância entre as curvas como mostra a figura. Os valores máximos encontrados de  $\Delta S_{mag}$  nas curvas foram:  $17.51 J/molK$  (Monte Carlo) e  $16.75 J/molK$  (campo médio), esses valores estão sobre a temperatura de transição,  $T_C \sim 74 K$ .

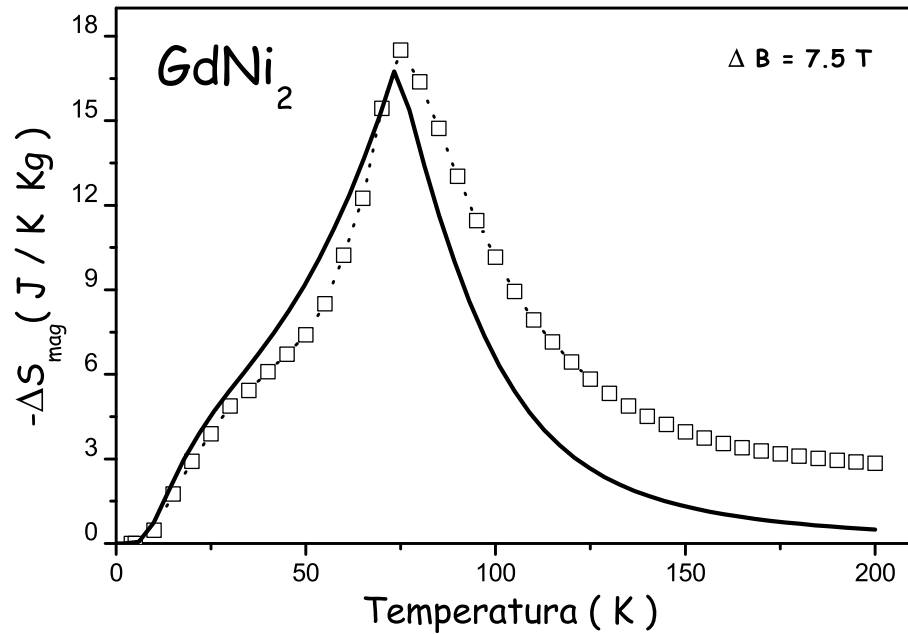


Figura 4.11: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $7.5 \text{ T}$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio.

A Fig. 4.12 mostra os resultados da variação adiabática da temperatura em função da temperatura submetida à variação fixa do campo magnético externo de  $7.5 \text{ T}$  para o sistema  $\text{GdNi}_2$ . Os quadrados vazios com a linha pontilhada representam os resultados calculados por Monte Carlo, os círculos cheios os dados experimentais [51] e a linha sólida os resultados pelo campo médio.

Podemos observar uma certa semelhança entre os resultados teóricos e os dados experimentais [51] na região ferromagnética. Na região após  $T_C$ , um afastamento da curva calculada por Monte Carlo é observado na figura.

Os valores máximos encontrados de  $\Delta T$  nas curvas foram:  $6.42 \text{ K}$  (Monte Carlo),  $5.76 \text{ K}$  [51] e  $6.05 \text{ K}$  (campo médio), esses valores estão sobre a temperatura de transição,  $T_C \sim 74 \text{ K}$ .



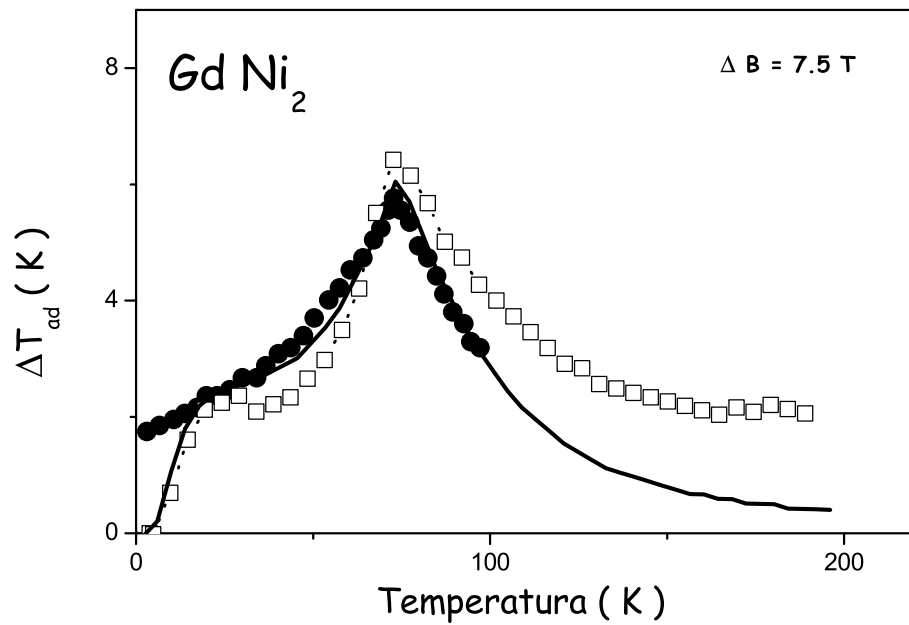


Figura 4.12: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $7.5 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [51] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio.

A partir desse ponto iremos apresentar os resultados para o sistema  $GdAl_2$ . Os comportamentos das curvas, que serão apresentadas aqui, são praticamente idênticos aos comportamentos vistos nas curvas do sistema  $GdNi_2$ . Os dois sistemas possuem a mesma estrutura

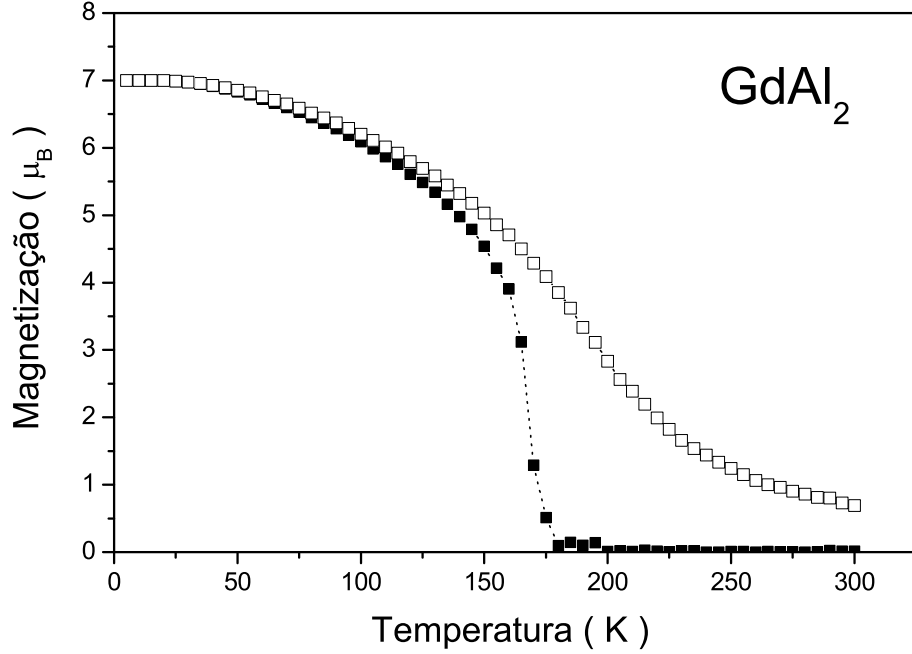


Figura 4.13: Comportamento da magnetização por íon versus a temperatura para o sistema  $GdAl_2$  usando o método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa os resultados para  $B_1 = 0 T$  e a linha pontilhada mais quadrados vazios  $B_2 = 5 T$ .

cristalina cúbica, apresentam magnetismo localizado devido aos íons de gadolínio e são formados por metais com a mesma fórmula química ( $GdM_2$ ,  $M = Ni, Al$ ), porém esses sistemas apresentam parâmetros de rede diferentes que influenciam em suas temperaturas de transições magnéticas.

A Fig. 4.13 mostra o comportamento das curva de magnetização, por íon, em função da temperatura para os valores de campo magnético aplicado:  $B_1 = 0 T$  - linhas pontilhadas mais quadrados cheios e  $B_2 = 5 T$  - linhas pontilhadas mais quadrados vazios. Os resultados mostrados nessa figura foram calculados pelo método de Monte Carlo. A temperatura onde ocorre a transição magnética é da ordem de  $166 K$  e o valor da saturação magnética é  $7 \mu_B$

para ambas as curvas.

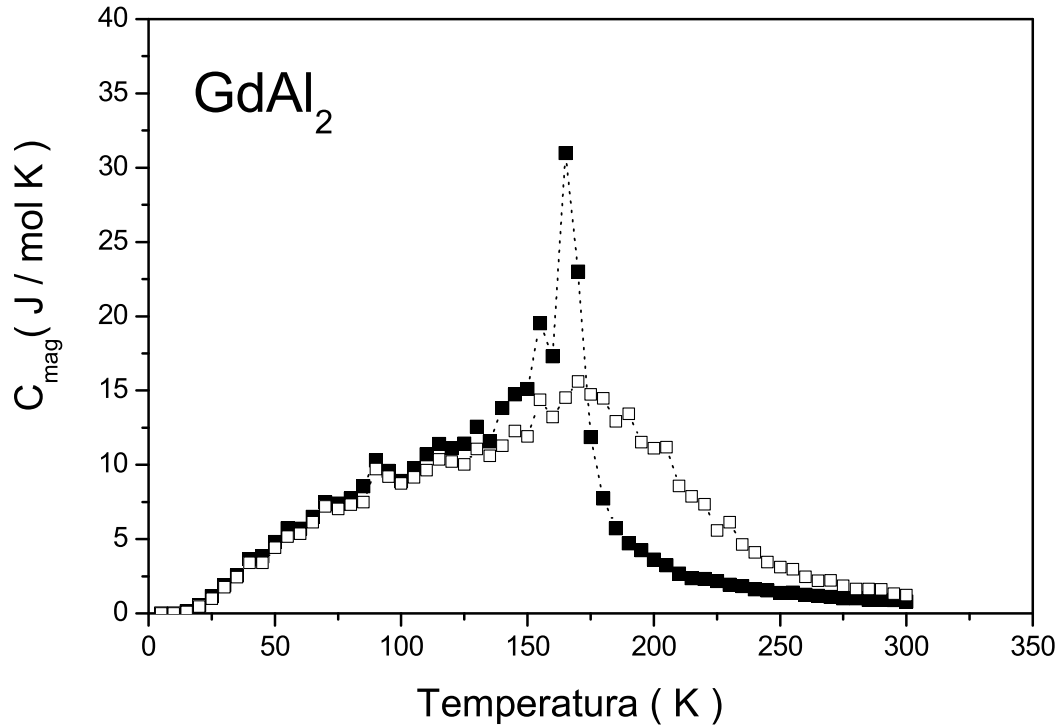


Figura 4.14: Curvas das capacidades térmicas magnéticas como funções de temperatura submetidas à ação do campo magnético externo para o sistema  $GdAl_2$ , nos casos:  $B_1 = 0 \text{ T}$  - representado pela linha pontilhada mais quadrados cheios e  $B_1 = 5.0 \text{ T}$  - linha pontilhada mais quadrados vazios, usando o método Monte Carlo.

A Fig. 4.14 mostra a parte magnética da capacidade térmica total como função da temperatura para os dois casos: (a) sem a ação do campo magnético externo - linhas pontilhadas mais quadrados cheios e (b) sob um campo de  $B_2 = 5.0 \text{ T}$  - linhas pontilhadas mais quadrados vazios - para o sistema  $GdAl_2$ , calculados pelo método de Monte Carlo. O valor máximo de  $C_{mag}$  sem a ação do campo magnético ocorre em  $T_C \sim 166 \text{ K}$ . Com a aplicação do campo magnético, observamos uma suavização da curva, principalmente na região de transição. Infelizmente não foram encontrados dados experimentais na literatura para o  $C_{mag}$  desse sistema.

A entropia magnética como função da temperatura, calculada pelo método de Monte Carlo, está apresentada na Fig. 4.15, nos casos: (a)  $B_1 = 0 \text{ T}$  - linhas pontilhadas mais quadrados

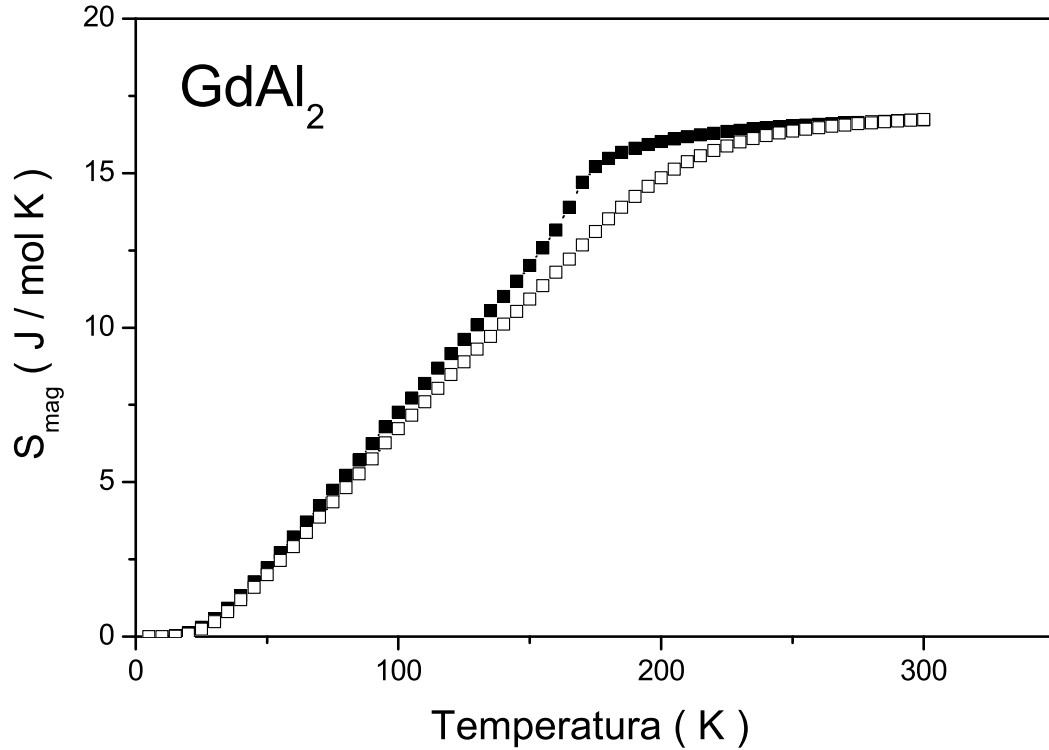


Figura 4.15: Comportamento da entropia magnética como função de temperatura submetida a dois valores campos magnéticos,  $B_1$  e  $B_2$ , para o sistema  $GdAl_2$  usando o método Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para  $B_1 = 0 T$  e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa  $B_2 = 5 T$ .

cheios e (b)  $B_2 = 5.0 T$  - linhas pontilhadas mais quadrados vazios. O valor da saturação foi:  $16.73 J/molK$  para ambas as curvas. Um desvio de aproximadamente 3 % foi observado em relação ao valor esperado ( $\Re \ln(8) = 17.28 J/molK$ ).

Os comportamentos das curvas são praticamente idênticos nas regiões: 0 - 100 K e acima de 250 K. Um afastamento entre elas é observado na faixa: 100 - 250 K, região onde ocorre a transição magnética.

A Fig. 4.16 mostra os resultados da variação isotérmica da entropia em função da temperatura submetida à variação fixa do campo magnético externo de 5.0 T para o sistema  $GdAl_2$ . Os quadrados vazios com a linha pontilhada representam os resultados calculados por Monte

Carlo, os círculos cheios os dados experimentais [74] e a linha sólida os resultados obtidos com o campo médio.

Os valores máximos encontrados para o  $\Delta S_{mag}$  foram:  $\sim 10 J/kg K$  (Monte Carlo e campo médio) e  $7.62 J/kg K$  para os dados experimentais [74]. Podemos observar uma pequena concordância entre os cálculos teóricos, campo médio e Monte Carlo, e os dados experimentais a partir de  $T_C$ .

A Fig. 4.17 mostra os resultados da variação adiabática da temperatura em função da temperatura submetida à variação fixa do campo magnético externo de  $5.0 T$  para o sistema  $GdAl_2$ . Os quadrados vazios com a linha pontilhada representam os resultados calculados por Monte Carlo, os círculos cheios os dados experimentais [74] e a linha sólida os resultados calculados com o campo médio. Usamos para este cálculo os parâmetros: temperatura de Debye,  $\Theta_D = 250 K$  [69] e o coeficiente de Sommerfeld,  $\gamma = 5.4 mJ/molK^2$  [72].

Os valores máximos encontrados de  $\Delta T$  nas curvas foram:  $\sim 4.5 K$  (Monte Carlo e campo médio) e  $5.08 K$  (experimental [74]), esses valores estão sobre a temperatura de transição,  $T_C \sim 166 K$ .

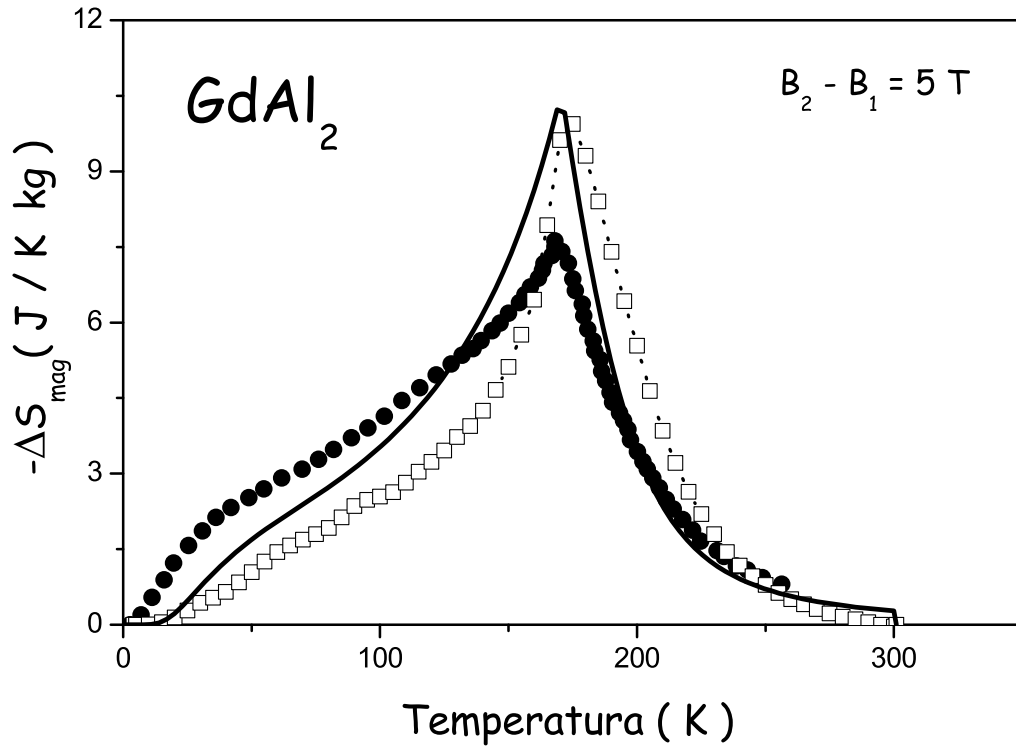


Figura 4.16: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0 T$ . A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [74] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio.

Também foi calculado o efeito magnetocalórico, através do método de Monte Carlo, da liga pseudo-binária  $Gd(Ni_{1-x}Al_x)_2$  para as seguintes concentrações:  $X = 0.0, 0.25, 0.5$  e  $1.0$  para uma variação do campo magnético externo de  $5 T$ . Novamente foi usado um “cluster” tridimensional de  $5 \times 5 \times 5$  células unitárias com 8 átomos por célula, considerando apenas as interações entre os primeiros vizinhos.

Os valores para os parâmetros de troca foram escolhidos consistentemente com os valores dos parâmetros de rede, que variam conforme a concentração de  $Ni$ . Foram usados 2000 passos na simulação Monte Carlo para termalizar o sistema e 3000 para o cálculo dos valores médios das grandezas físicas de interesse.

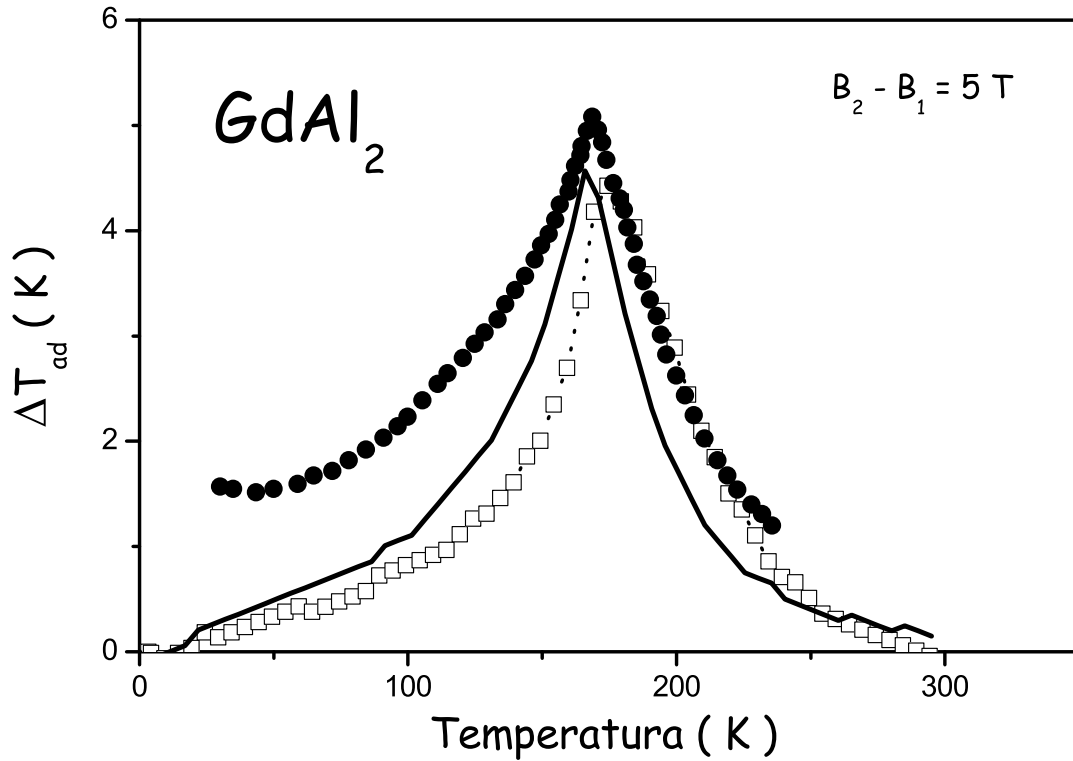


Figura 4.17: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 5.0 T. A linha com os quadrados abertos são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, os círculos fechados são os dados experimentais [74] e a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio.

Na Fig. 4.18 (a) temos as capacidades térmicas magnéticas calculadas pelo método de Monte Carlo no sistema  $Gd(Ni_{1-x}Al_x)_2$  sem a aplicação do campo magnético externo, para as concentrações: 0.0, 0.5 e 1.0. Os extremos,  $GdNi_2$  e  $GdAl_2$ , foram apresentados e discutidos nas sessões anteriores. O máximo valor encontrado de  $C_{mag}(T, B)$  no sistema  $Gd(Ni_{0.5}Al_{0.5})_2$  foi cerca de 26.8 J/molK localizado na temperatura de transição,  $T_C \sim 115 K$ .

As capacidades térmicas totais calculadas por Monte Carlo sem a ação do campo externo, estão apresentadas na Fig. 4.18 (b) para as concentrações: 0.0, 0.5 e 1.0. Foram usados, para a concentração  $X = 0.5$ , os seguintes parâmetros:  $\Theta_D = 250 K$  [69] e  $\gamma = 5.4 mJ/molK^2$  [72]. Observamos que as três curvas irão saturar no limite da lei de Dulong-Petit.

A Fig. 4.19 mostra a entropia magnética calculada pela Eq. 4.12 para as concentrações 0.0, 0.5 e 1.0 nas situações: sem a ação do campo magnético - símbolos cheios e com a aplicação de um campo magnético de  $5 T$  - símbolos vazios. Podemos notar claramente que todas as curvas saturam no valor previsto pela teoria ( $\Re \ln(8) = 17.28 J/molK$ ). Calculamos, por Monte Carlo, os resultados da variação isotérmica da entropia em função da temperatura submetida à variação do campo magnético externo de 0.0 a  $5.0 T$ , para o sistema  $Gd(Ni_{1-x}Al_x)_2$ , com algumas concentrações, como mostra a Fig. 4.20.

Na Fig. 4.20 (a) temos as concentrações 1.0 (quadrados cheios) e 0.25 (quadrados vazios), em (b) temos as concentrações 0.5 (triângulos vazios) e 0.0 (triângulos cheios) comparados com os dados experimentais [74] (círculos vazios). Os valores máximos de  $\Delta S_{mag}$  encontrados para 0.25 e 0.5 foram  $11.93$  e  $12.16 J/molK$ , localizados nas seguintes temperaturas de transições:  $150$  e  $120 K$ , respectivamente.

Os resultados para a variação adiabática da temperatura, calculados via Monte Carlo estão apresentados na Fig. 4.21 para as concentrações: 1.0, 0.5 e 0.0 submetidas à variação do campo magnético de  $5 T$ . Em  $x = 0.0$ , os resultados foram comparados com os dados experimentais [74].

Conforme diminuimos a concentração de  $Ni$ , a temperatura de transição magnética aumenta, como podemos ver nas Figs. 4.20 e 4.21. Isso se deve ao fato que, em  $x = 0$  (sem  $Ni$ ), o sistema é o  $GdAl_2$ , que possui o maior  $T_C$  da liga pseudo-binária.



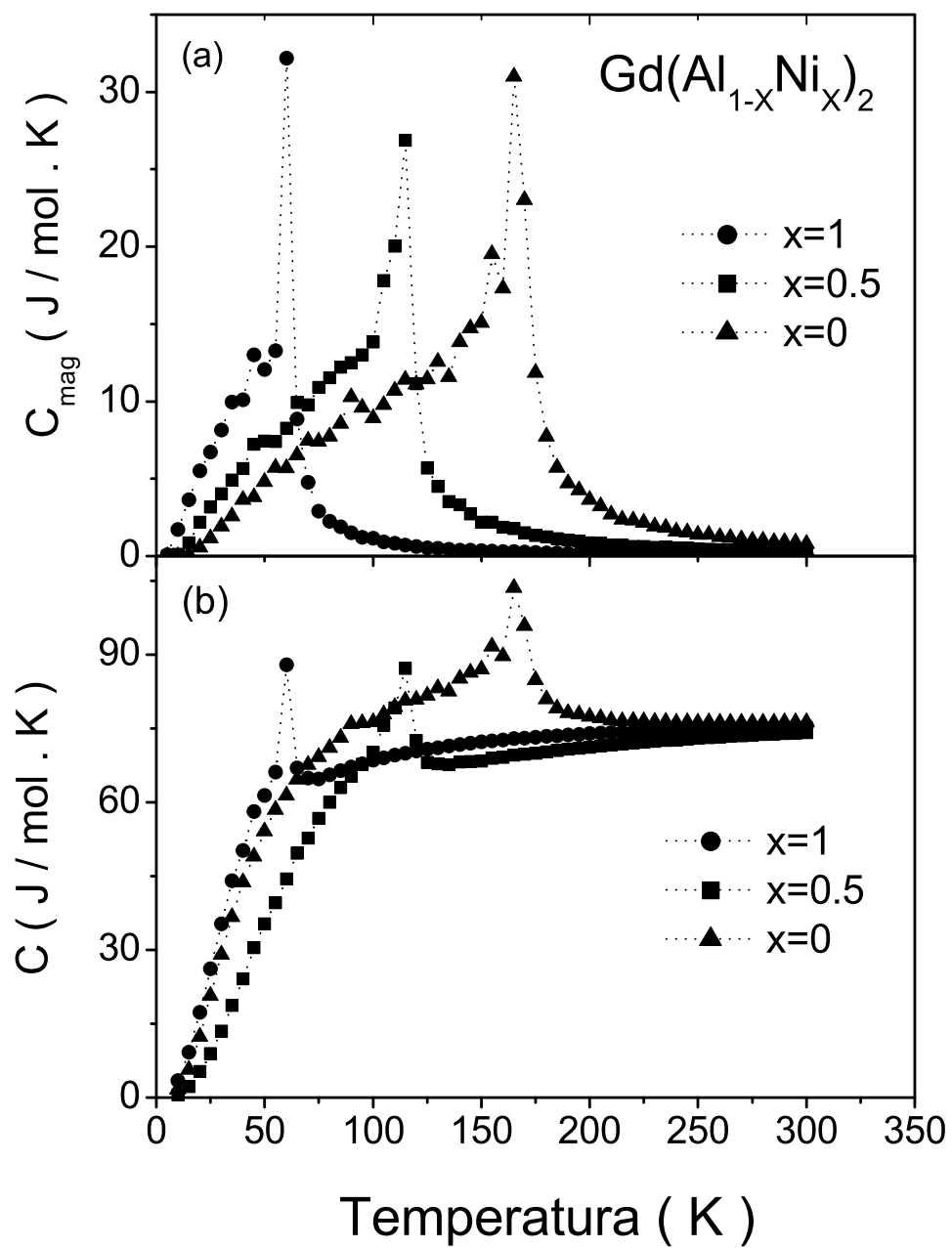


Figura 4.18: Capacidade térmica magnética (a) e capacidade térmica total (b) para  $B_1 = 0 T$  calculadas pelo método de Monte Carlo.

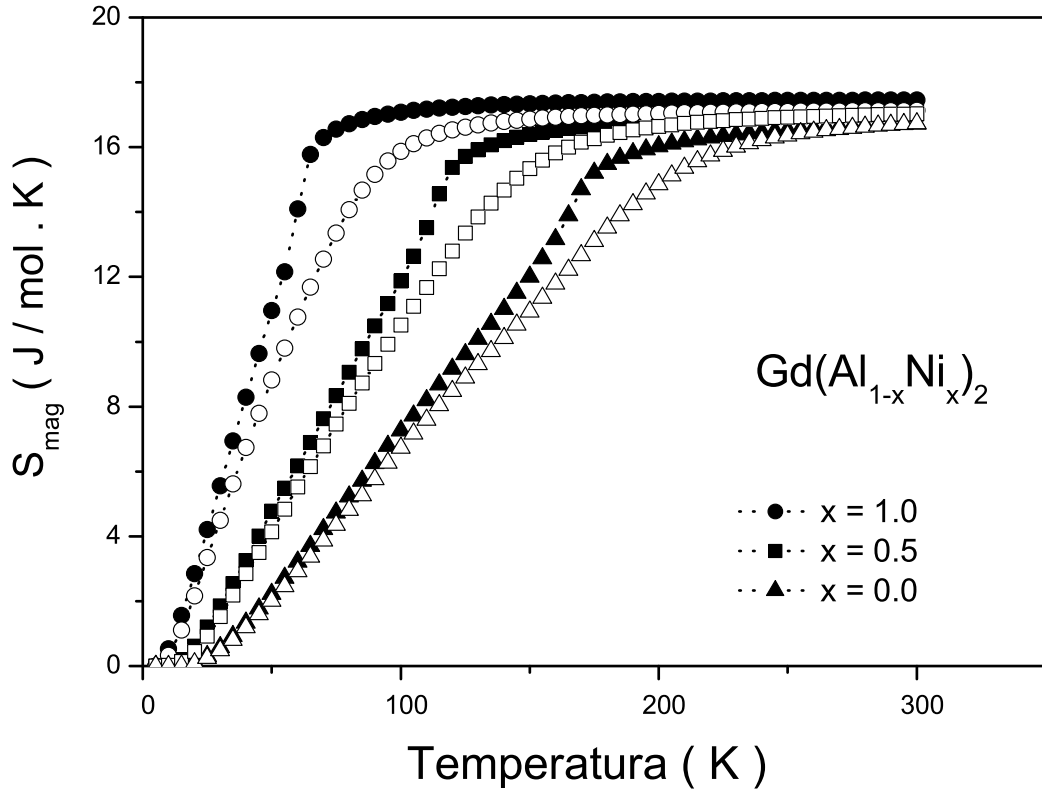


Figura 4.19: Entropia magnética como função de temperatura para  $B_1 = 0 T$  calculada pelo método de Monte Carlo. As linhas pontilhadas mais símbolos cheios representam os resultados para  $B_1 = 0 T$  e as linhas pontilhadas mais símbolos vazios representam os resultados para  $B_2 = 5 T$ .

#### Efeito Magnetocalórico nos sistemas $DyAl_2$ e $ErAl_2$ .

Nesta seção iremos calcular o efeito magnetocalórico nos sistemas  $DyAl_2$  e  $ErAl_2$  usando o método de Monte Carlo. O hamiltoniano modelo usado para calcular a energia média e o valor médio do momento angular total, e conseqüentemente, as grandezas magnetocalóricas desses sistemas é dado pela Eq. 4.1. Neste caso, devemos levar em conta o termo de anisotropia  $\zeta_i(\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2$  desprezado nos compostos à base de gadolínio.

O termo de anisotropia  $\zeta_i(\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2$  causa uma redução no valor da magnetização. Nos sistemas compostos à base de terras-raras [46, 58], a redução do momento magnético é principalmente

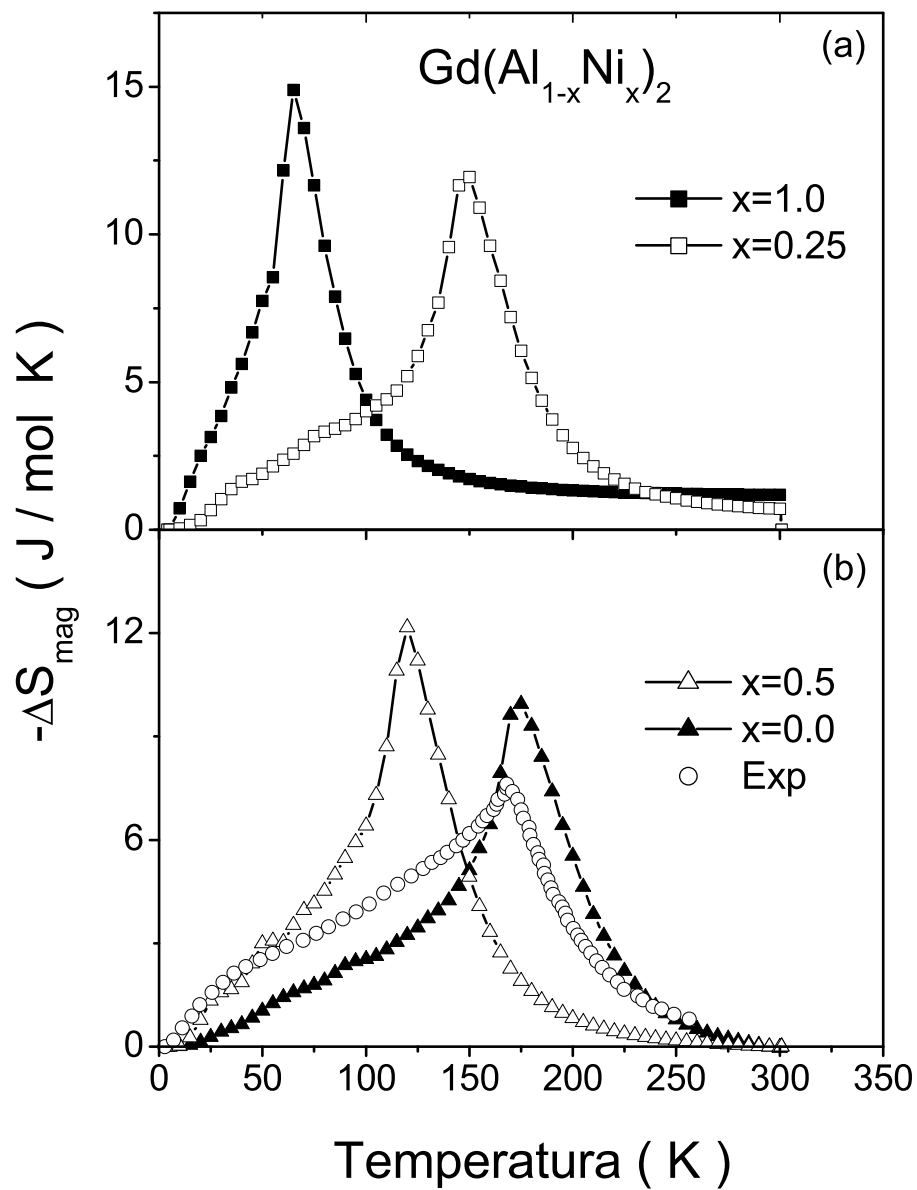


Figura 4.20: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0\text{ T}$  calculada pelo método de Monte Carlo. Os círculos vazios representam os dados experimentais para  $x = 0.0$  [74].

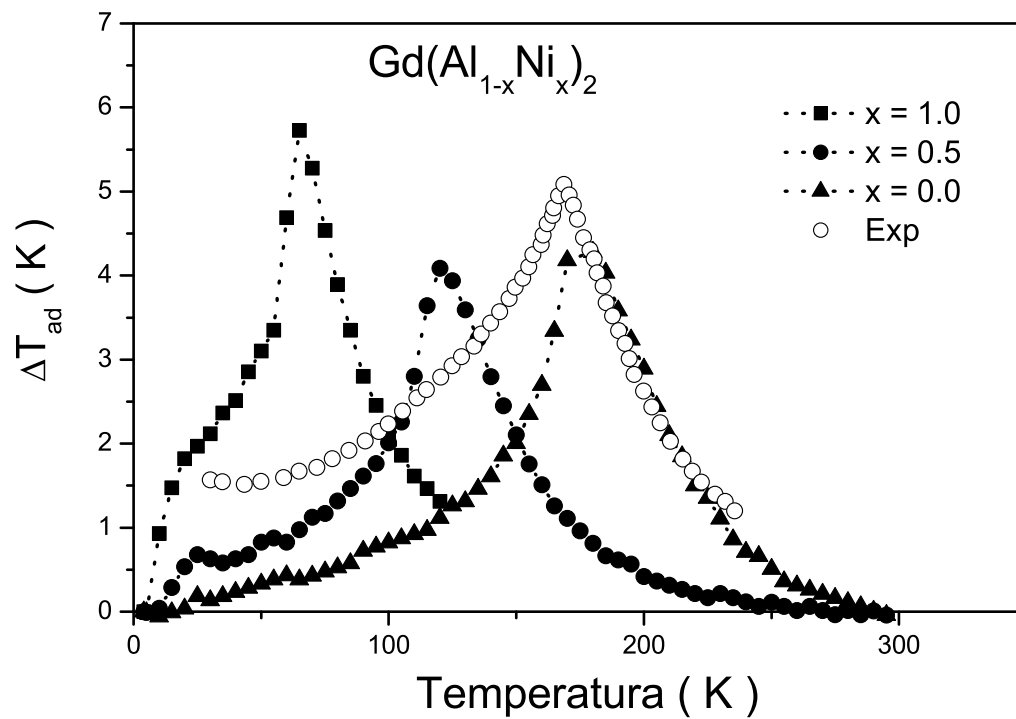


Figura 4.21: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0 T$  calculada pelo método de Monte Carlo. Os círculos vazios são os dados experimentais [74] para  $x = 0.0$ .

devida á interação com o campo elétrico cristalino (CEF). Para os íons de terras-raras, a adequada interação do campo elétrico cristalino é descrita pelos termos de alta ordem (termos de quarta e sexta ordens) nos operadores de momento angular total - operadores de Stevens [75]. Não obstante, a inclusão do termo de CEF no Hamiltoniano modelo juntamente com o termo de interação de troca e o efeito Zeeman leva a um complexo problema, o qual é geralmente resolvido pela aproximação de campo médio. Nos nossos cálculos via Monte Carlo, uma simplificação tem que ser introduzida, desde que se leve em conta apenas a quantização da componente azimutal do operador de spin. É preciso mencionar que o termo  $\zeta_i(\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2$  não reproduz a anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino (como a direção de fácil magnetização) como um hamiltoniano adequado para a interação de campo elétrico cristalino. Apesar disso, o efeito quenching, como veremos nos resultados desses sistemas, pode ser controlado pelo termo de anisotropia de segunda ordem, o qual de algum modo simula o efeito de campo elétrico cristalino.

Neste cálculo foi utilizado como entrada no programa um "cluster" tridimensional com  $5 \times 5 \times 5$  células unitárias. Cada célula unitária possui 8 átomos de  $R$  ( $R = Dy, Er$ ) arranjados de tal forma a compor uma estrutura cristalina cúbica.

O momento angular total para ambos os íons de  $Dy$  e  $Er$  é  $J = 15/2$ . Os fatores de Landé para o  $Dy$  e o  $Er$  são:  $g = 4/3$  e  $g = 6/5$ , respectivamente. O parâmetro de interação de troca ajustados conforme os parâmetros de rede de cada sistema e o coeficiente de anisotropia para o composto  $DyAl_2$  considerados, foram:  $\lambda_{ij} = 0.064 \text{ meV}$  e  $\zeta_{ij} = 0.0043 \text{ meV}$ . Para o  $ErAl_2$  os valores desses parâmetros são:  $\lambda_{ij} = 0.0137 \text{ meV}$  e  $\zeta_{ij} = 0.0017 \text{ meV}$ . Os coeficientes de anisotropia foram ajustados em função dos valores das interações de troca.

A fim de estabelecer os valores das componentes azimutais ( $J^Z$ ) do momento angular total dos íons de  $Dy$  e de  $Er$  em cada sítio da rede, assim como fizemos para o  $Gd$ , novamente implementamos um algoritmo simples no programa principal que agora funciona da seguinte forma: primeiramente geramos um número aleatório  $r$  compreendido no intervalo  $0 \leq r \leq 1$ , depois fixamos o valor de  $J^Z$  de acordo com o seguinte esquema:

- $J^Z = -J$ , se  $0 \leq r \leq 1/(2J + 1)$ ;

- $J^Z = -J + 1$ , se  $1/(2J + 1) < r \leq 2/(2J + 1)$ ;
- $J^Z = J - 1$ , se  $14/(2J + 1) < r \leq 15/(2J + 1)$ ;
- $J^Z = J$ , se  $15/(2J + 1) < r \leq 1$ .

Através dessa implementação, esperamos que o valor da saturação para a entropia magnética ( $S_{mag}$ ) nos compostos  $DyAl_2$  e  $ErAl_2$ , seja o valor previsto pela teoria:  $S_{mag} = \Re \ln(2J + 1) = \Re \ln(16)$ , em unidades de  $J/mol K$ .

Para uma dada temperatura, realizamos a simulação computacional com 5000 passos Monte Carlo, onde 2000 desses passos foram utilizados para termalizar o sistema e os 3000 restantes para calcular os valores médios: energia (Eq. 4.2), momento angular total (Eq. 4.5), e consequentemente, a magnetização (Eq. 4.6), a parte magnética (Eq. 4.9) da capacidade térmica total (Eq. 4.8) e a entropia magnética (Eq. 4.12).

A capacidade térmica eletrônica (Eq. 4.10) e a entropia eletrônica (Eq. 4.13) foram calculadas usando  $\gamma = 5.4 mJ/mol K^2$ . A capacidade térmica (Eq. 4.11) e a entropia (Eq. 4.14) da rede foram calculadas usando:  $\Theta_D = 330 K$  para o composto  $DyAl_2$  e  $\Theta_D = 220 K$  para o composto  $ErAl_2$ . Os valores de  $\gamma$  e  $\Theta_D$  estão de acordo com os valores usuais encontrados na literatura [69].

### **Resultados para o composto $DyAl_2$ .**

Os comportamentos das capacidades térmicas magnéticas em função da temperatura sem a ação do campo magnético externo estão mostrados na Fig. 4.22. As linhas pontilhadas mais triângulos cheios representam os resultados calculados pelo método de Monte Carlo, os círculos vazios são os dados experimentais [69], a linha sólida e linha tracejada representam o cálculo feito por campo médio com [69] e sem o efeito da anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino (**CEF**).

Um platô entre 25 e 64  $K$  é observado nos dados experimentais. Após cerca de 64  $K$  o sistema muda da fase ferromagnética para a paramagnética, definindo essa temperatura como sendo a de transição magnética,  $T_C$ . Nos resultados teóricos também observamos uma certa

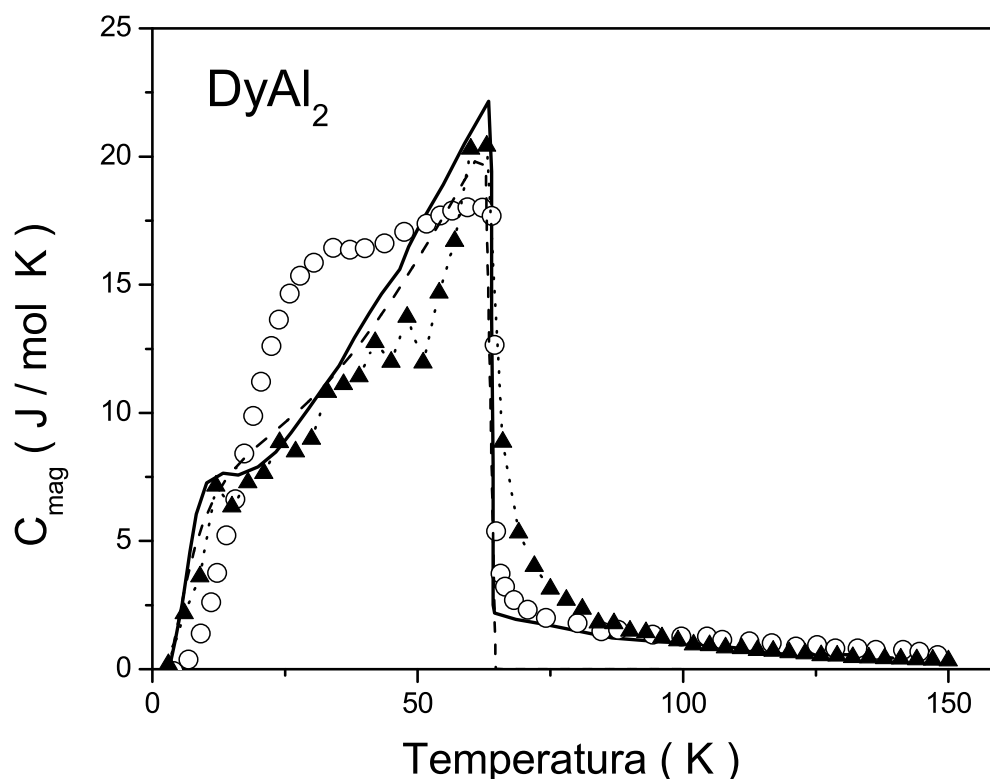


Figura 4.22: Capacidade térmica magnética como função da temperatura sem a ação do campo magnético externo, para o sistema  $DyAl_2$ . As linhas cheia e tracejada, representam os resultados via campo médio com e sem o efeito do CEF, respectivamente. Os triângulos cheios mais a linha pontilhada os resultados via Monte Carlo e os círculos vazios, os dados experimentais [69].

elevação nessa mesma faixa de temperatura, porém com um pico definido em  $T_C$ . Esse platô não foi observado nos dados experimentais apresentados até aqui.

Podemos ver, nos cálculos de campo médio, que ambas as curvas caem abruptamente em  $T_C$ , porém, a curva que mostra o resultado com o efeito de CEF não cai até zero, vai até um certo valor para  $C_{mag}$  e segue praticamente acompanhando os dados experimentais. A curva calculada pelo método de Monte Carlo acompanha os resultados calculados por campo médio com o efeito de CEF, com algumas flutuações entre 25 e 50  $K$ . O valores máximos de  $C_{mag}$  encontrados foram: 20.42  $J/mol K$  e 19.81  $J/mol K$  para o Monte Carlo e o campo médio com CEF respectivamente.

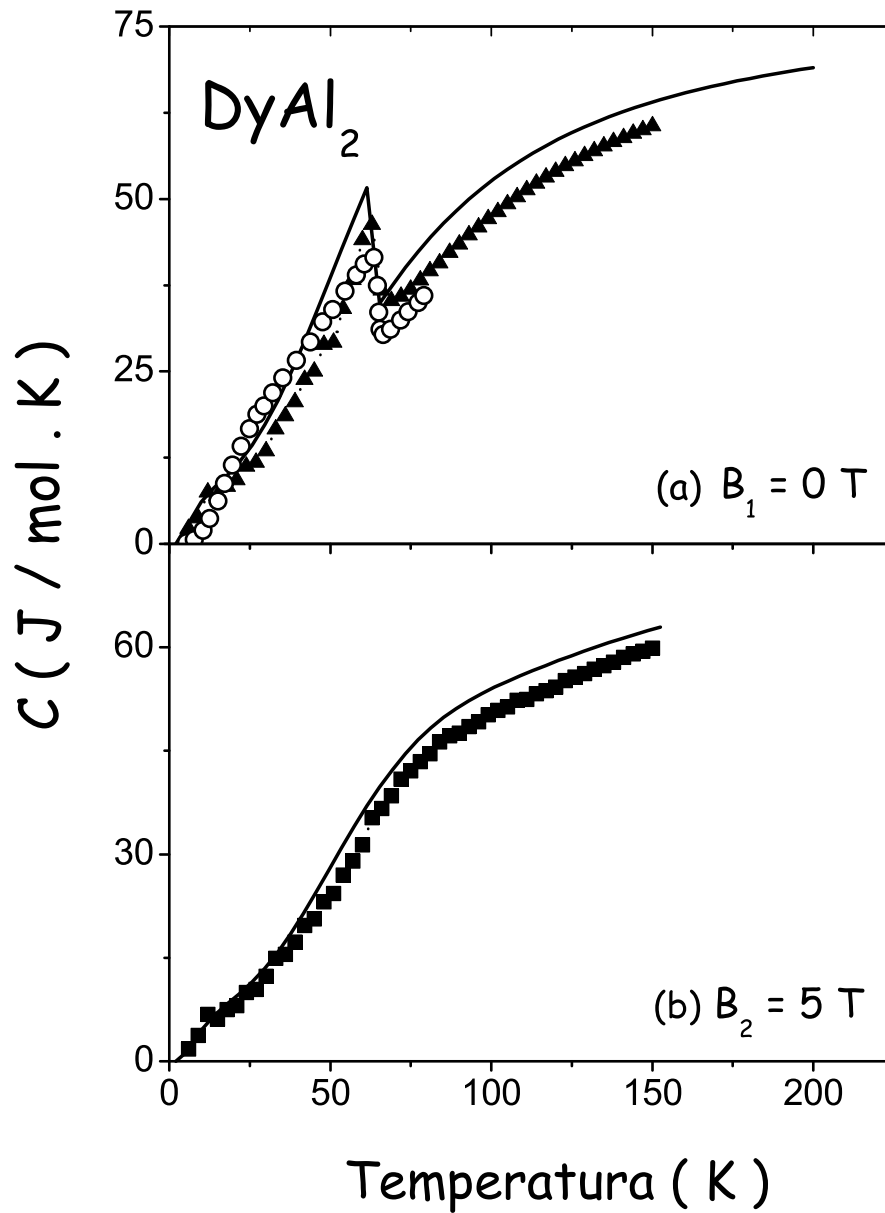


Figura 4.23: Capacidade térmica total como função da temperatura submetidas à ação do campo magnético externo para o sistema  $DyAl_2$ , nos casos: (a)  $B_1 = 0 \text{ T}$  e (b)  $B_1 = 5.0 \text{ T}$ . Em (a), os triângulos fechados são os resultados para o cálculo de Monte Carlo, a linha sólida, o resultado para a aproximação de campo médio com CEF [69] e os círculos abertos, os resultados experimentais [76]. Em (b), os quadrados cheios representam os resultados para o Monte Carlo e a linha sólida o campo médio



A Fig. 4.23 mostra a capacidade térmica total em função da temperatura para os dois casos: (a) sem a ação do campo magnético e (b) com a aplicação do campo de  $5 T$ . Na Fig. 4.23 (a) observamos uma elevação nas curvas na região de transição magnética, essa elevação é devida à parte magnética de  $C_{tot}$  como podemos ver na Fig. 4.22. Há uma certa concordância entre os resultados teóricos (Monte Carlo - triângulos cheios e campo médio - linha sólida) e os dados experimentais [76]. Com a aplicação do campo magnético, Fig. 4.23 (b), a elevação é removida das curvas. Infelizmente neste caso, não foram encontrados dados experimentais na literatura.

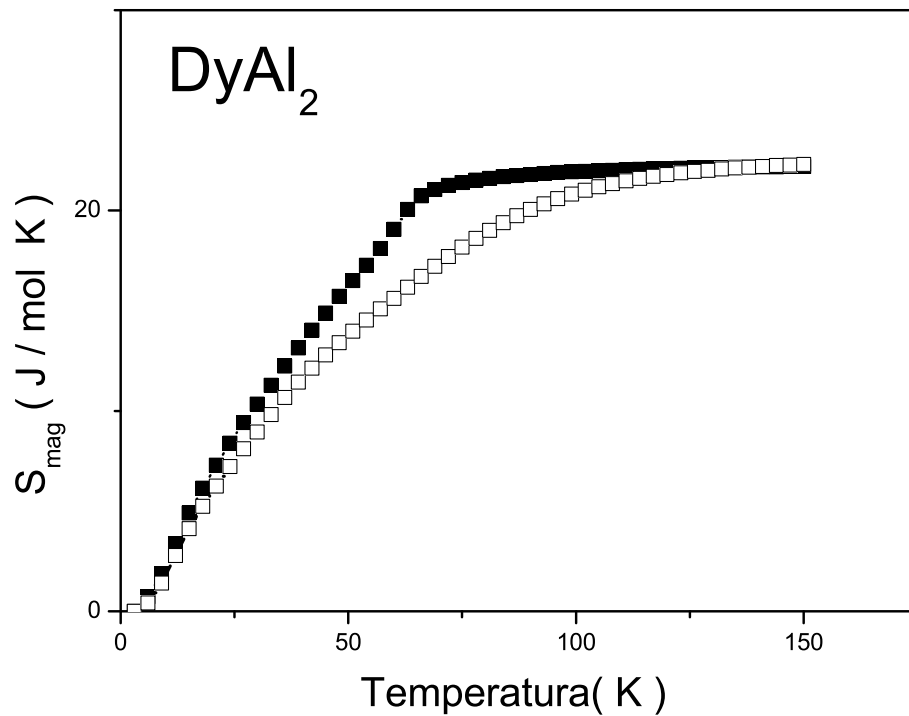


Figura 4.24: Entropia magnética como função da temperatura para  $B_1 = 0 T$  calculado pelo método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para  $B_1 = 0 T$  e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa  $B_2 = 5 T$ .

A entropia magnética como função da temperatura está apresentada na Fig. 4.24. Os quadrados cheios mostram os resultados calculados via Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e os quadrados vazios são os resultados via Monte Carlo para  $B_2 = 5 T$ . Observamos um afastamento entre

as curvas na região de transição magnética devido à aplicação do campo. O valor de saturação das curvas obtido foi  $S_{mag}^{max} = 22.30 \text{ J/mol K}$ , o valor previsto pela teoria vale  $22.50 \text{ J/mol K}$ .

A partir das entropias magnéticas, calculamos a variação isotérmica da entropia como função da temperatura para uma variação fixa do campo magnético de  $5 \text{ T}$ , como mostra a Fig. 4.25.

Observamos uma boa concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais [69], com algumas discrepâncias em baixas temperaturas. A curva que representa o cálculo por Monte Carlo se afasta um pouco das outras curvas a partir de  $120 \text{ K}$ , porém o valor de  $\Delta S_{mag}$  (valor do pico) em  $T_C \sim 64 \text{ K}$  é praticamente o valor experimental,  $\sim 4 \text{ J/mol K}$ . O valor do pico obtido por campo médio [69] é  $4.55 \text{ J/mol K}$ .

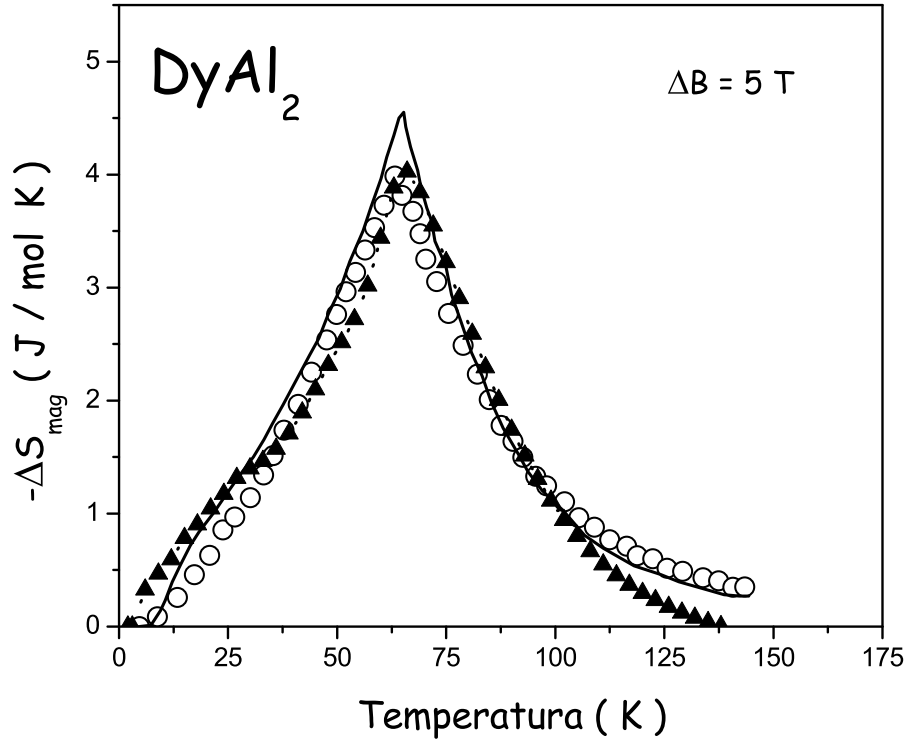


Figura 4.25: Variação isotérmica da entropia em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0 \text{ T}$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida representa o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69].

A Fig. 4.26 mostra o comportamento da variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob variação do campo magnético externo de  $5 T$ .

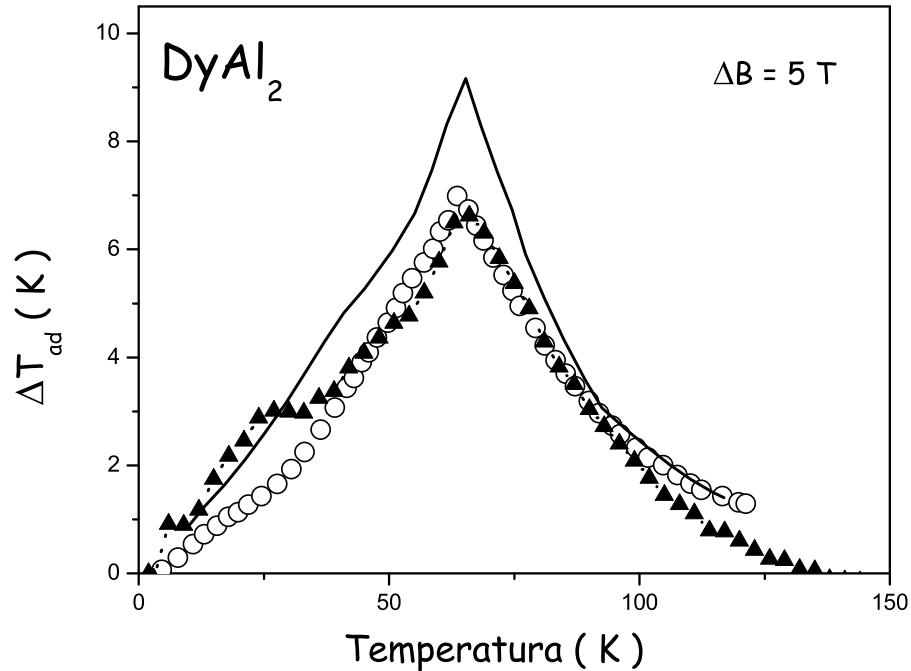


Figura 4.26: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69].

Uma boa concordância é vista entre os dados experimentais [69] e os resultados via Monte Carlo, exceto para a faixa  $0 - 40 K$ . Vemos um afastamento maior na curva que representa o cálculo por campo médio [69]. Os máximos valores encontrados em  $T_C$  para o  $\Delta T_{ad}$  são:  $6.62 K$  (Monte Carlo),  $6.99 K$  (experimental) e  $9.16 K$  (campo médio).

## Resultados para o composto $ErAl_2$ .

O comportamento da capacidade térmica magnética em função da temperatura sem a ação do campo magnético externo, está mostrado na Fig. 4.27. As linhas pontilhadas mais triângulos cheios representam os resultados calculados pelo método de Monte Carlo, os círculos vazios são os dados experimentais [69], a linha sólida e linha tracejada representam o cálculo feito por campo médio com [69] e sem o efeito da anisotropia causada pelo campo elétrico cristalino.

Neste caso, diferente do comportamento visto no  $DyAl_2$ , as curvas teóricas e os dados experimentais para  $C_{mag}$  apresentam um pico bem definido na temperatura de transição magnética  $T_C \sim 12.8 K$ . O valor de  $C_{mag}$  em  $T_C$  (pico) que mais se aproxima do valor experimental ( $34.13 J/mol K$ ) é o calculado por Monte Carlo:  $28.82 J/mol K$ . O valor do pico calculado por campo médio com CEF é  $24.14 J/mol K$ .

Novamente, o resultado calculado por campo médio, com o efeito de CEF, não cai até zero em  $T_C$ , vai abruptamente até  $C_{mag} \sim 4.30 J/mol K$  e segue praticamente acompanhando os dados experimentais. Nota-se que esse efeito é mais acentuado neste caso do que para o  $DyAl_2$ .

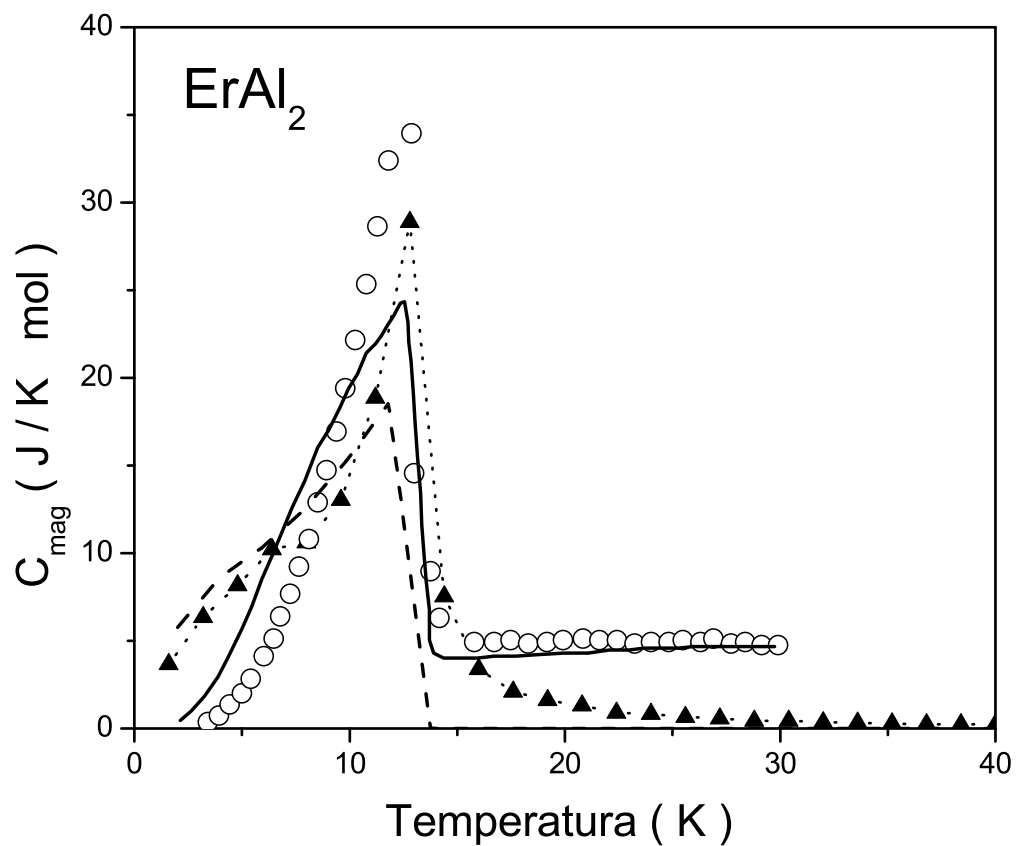


Figura 4.27: Capacidade térmica magnética como função da temperatura sem a ação do campo magnético externo, para o sistema  $\text{ErAl}_2$ . As linhas cheia e tracejada, representam os resultados via campo médio com e sem o efeito do CEF, respectivamente. Os triângulos cheios mais a linha pontilhada os resultados via Monte Carlo e os círculos vazios, os dados experimentais [69].

A entropia magnética como função de temperatura está apresentada na Fig. 4.28. Os quadrados cheios mostram os resultados calculados via Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e os quadrados vazios são os resultados via Monte Carlo para  $B_2 = 5 T$ . O valor de saturação para  $B_0 = 0 T$  foi  $22.30 J/mol K$  e para  $B_1 = 5 T$ ,  $22.78 J/mol K$ , lembrando que o valor previsto pela teoria vale  $22.50 J/mol K$ .

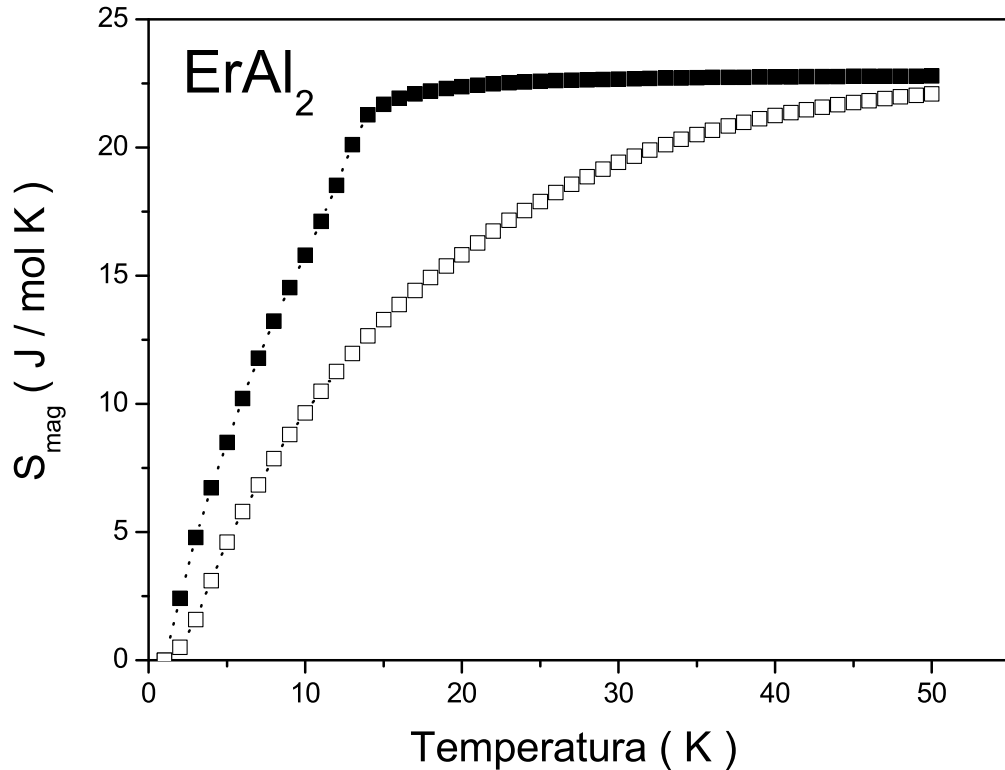


Figura 4.28: Comportamento da entropia magnética como função de temperatura para  $B_1 = 0 T$  calculado pelo método de Monte Carlo. A linha pontilhada mais quadrados cheios representa o resultado para  $B_1 = 0 T$  e a linha pontilhada mais quadrados vazios representa  $B_2 = 5 T$ .

A partir das entropias magnéticas (Fig. 4.28), calculamos a variação isotérmica da entropia como função de temperatura para uma variação fixa do campo magnético de  $5 T$ , como mostra a Fig. 4.29.

Uma bom acordo entre as curvas teóricas de  $\Delta S_{mag}$  e os dados experimentais [69] é visto a partir de  $T_C$ . Em baixas temperaturas, os resultados calculados via Monte Carlo se afastam

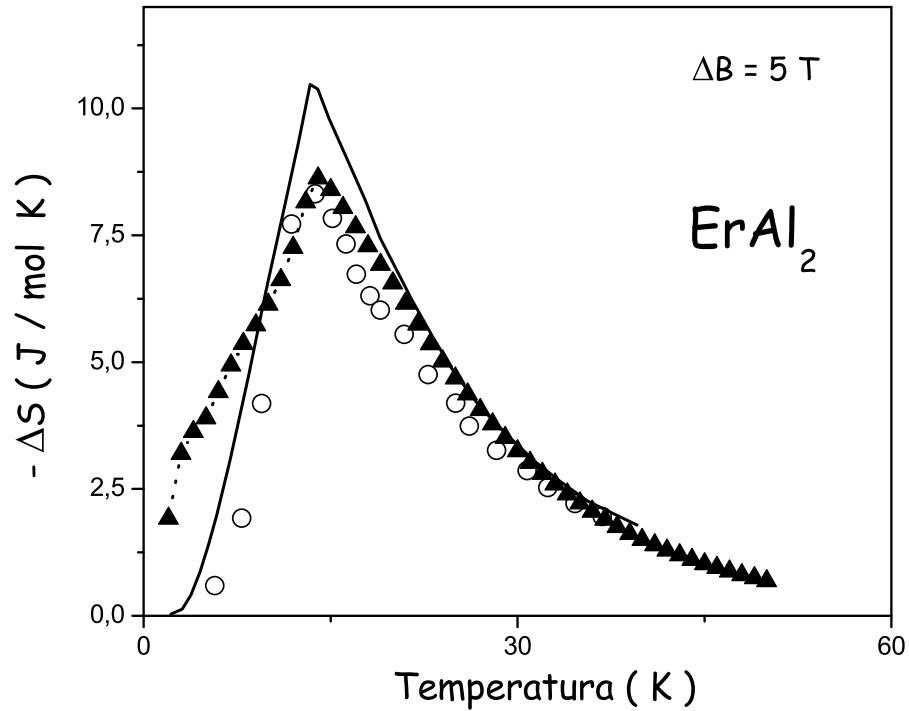


Figura 4.29: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de 5.0 T. Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69].

dos demais. Os valores máximos para  $\Delta S_{mag}$  são os seguintes: 8.31 J/mol K (experimental), 8.62 J/mol K (Monte Carlo) e 10.47 J/mol K (campo médio [69])

A Fig. 4.30 mostra o comportamento da variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob à variação do campo magnético externo de 0 a 5 T. Os máximos valores encontrados em  $T_C$  para o  $\Delta T_{ad}$  variam entre 11.0 e 12.5 K.

## 4.4 Conclusões

Neste capítulo, calculamos as grandezas que constituem o efeito magnetocalórico, usando

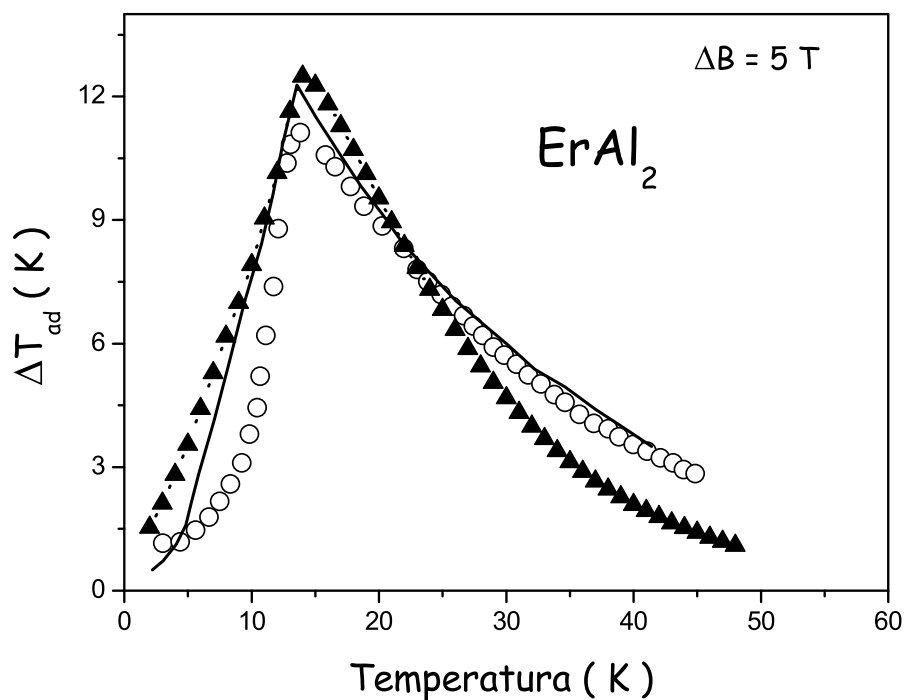


Figura 4.30: Variação adiabática da temperatura em função da temperatura sob a variação do campo magnético externo de  $5.0 T$ . Os triângulos cheios mais linha pontilhada representam o resultado via Monte Carlo, os círculos abertos, os dados experimentais [69] e a linha sólida o resultado por campo médio com o efeito de CEF [69].

o método de Monte Carlo, nos sistemas: gadolínio puro e alguns intermetálicos com terras raras, para específicas variações do campo magnético externo. Para uma melhor avaliação e esclarecimento dos resultados, também foi calculado o efeito magnetocalórico utilizando a aproximação de campo médio, técnica bem utilizada e conhecida neste tipo de cálculo.

Através dos resultados das capacidades térmicas totais e magnéticas, podemos perceber que o método de Monte Carlo se ajusta melhor aos dados experimentais do que a aproximação de campo médio, principalmente na região de transição magnética.

Um certo sucesso fora conseguido na obtenção da saturação da entropia magnética nos resultados para esses sistemas, com alguns pequenos desvios do valor previsto pela teoria.

Todas as transições magnéticas observadas, foram de segunda ordem, passando do estado



ferromagnético ao estado paramagnético, como já era esperado.

Nos sistemas: gadolínio puro,  $GdNi_2$  e  $GdAl_2$ , as variações isotérmicas da entropia ( $\Delta S_{mag}$ ) e adiabáticas da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ), apresentam uma boa concordância com os dados experimentais, principalmente no gadolínio puro e no  $GdNi_2$ . Infelizmente alguns dados experimentais não foram encontrados na literatura.

Nos sistemas que apresentam a anisotropia causada pelo efeito do campo elétrico cristalino,  $DyAl_2$  e  $ErAl_2$ , conseguimos bons resultados. O platô visto na capacidade térmica magnética do  $DyAl_2$  sem a ação do campo magnético externo dos dados experimentais não causa um efeito considerável nos resultados finais,  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$ . Uma maior certeza desse fato poderíamos ter, com os dados experimentais da capacidade térmica magnética sob aplicação do campo magnético de 5 T.

É difícil dizer o efeito real causado pelo campo elétrico cristalino no efeito magnetocalórico desses sistemas. Pela análise dos resultados da capacidade térmica magnética obtidos por campo médio, podemos dizer que essa anisotropia causa um acréscimo nos valores de  $C_{mag}$  a partir da temperatura de transição magnética ( $T_C$ ).

Uma boa concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais foi obtida para  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$  desses sistemas.

As flutuações existentes em todos os resultados obtidos por Monte Carlo podem ter sido causadas pelos processos numéricos utilizados para chegar aos resultados finais ou por falhas do próprio modelo. Em alguns casos, utilizamos um número maior de passos para calcular as médias de interesse, não obtivemos uma melhora significativa nos resultados finais. O mesmo foi observado quando utilizamos um número maior de átomos nas simulações. Em contrapartida o tempo computacional para fazer esses novos cálculos foram bem maiores que os cálculos anteriores. Vale a pena lembrar que o que se calcula e o que o experimental mede de fato, é a capacidade térmica e as magnetizações desses sistemas.

Os resultados obtidos para os sistemas: gadolínio puro,  $GdNi_2$  e  $GdAl_2$  foram publicados na referência [77] e os resultados obtidos para os sistemas:  $DyAl_2$  e  $ErAl_2$  foram publicados na referência [78].

# Capítulo 5

## Efeito Magnetocalórico no Composto



### 5.1 Introdução

O efeito magnetocalórico na série  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  tem sido investigado experimentalmente em muitas diferentes concentrações [29, 79–86]. O diagrama de fase [87] mostra que, para  $x > 0.5$ , os compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , estão na fase cuja estrutura cristalina é ortorrômbica e apresentam transição de fase magnética de segunda ordem.

Nesta faixa de concentrações, a variação isotérmica da entropia ( $\Delta S$ ) e a variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) sob a aplicação de um campo magnético externo para os compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , comportam-se semelhantemente com o  $\Delta S$  e  $\Delta T_{ad}$  do sistema gadolínio puro.

Os compostos  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  formados com  $x < 0.5$  possuem uma transição de fase magnética de primeira ordem juntamente com uma transição de fase estrutural de ortorrômbica para monoclínica. Como resultado, as variações isotérmicas da entropia para os compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  com  $x < 0.5$ , possuem altos valores na temperatura de ordenamento magnético ( $T_C$ ). Como exemplo [29], o valor do pico (em  $T_C$ ) da variação isotérmica da entropia para uma variação do campo magnético de 0 a 5 T no composto  $Gd_5Si_2Ge_2$  vale cerca de 20 J/mol K.

Neste capítulo usamos o método de Monte Carlo clássico para calcular o efeito magnetocalórico para os compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . Consideramos apenas os compostos formados na faixa de concentrações em que  $x > 0.5$ , onde apenas a estrutura cristalina ortorrômbica é observada e a transição de fase magnética é de segunda ordem. Para uma melhor avaliação e entendimento dos resultados também foi calculado para esses compostos o efeito magnetocalórico usando a aproximação de campo médio.

Para os compostos formados na faixa de concentrações  $x < 0.5$ , onde a transição de fase magnética é de primeira ordem, devemos considerar a transformação cristalográfica da fase ortorrômbica para a fase monoclinica em torno da temperatura de ordenamento magnético. Além disso, devemos incluir nos cálculos a interação magnetoelástica. Essas considerações são um tanto mais complexas e não fazem parte do objetivo do presente trabalho.

## 5.2 Resultados

A fim de descrever o efeito magnetocalórico nos compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  com  $x > 0.5$ , começaremos novamente com a energia (Eq. 4.1):

$$E = - \sum_{ij} \lambda_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j + \sum_i \zeta_i (\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i)^2 - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}.$$

O detalhamento e os passos seguintes dados para este cálculo, são praticamente iguais aos dados para o sistema gadolínio puro, seção 4.3.1. O que difere de fato são os parâmetros de interação de troca relacionados com os parâmetros de rede desses compostos.

No cálculo do efeito magnetocalórico pelo método de Monte Carlo, sabemos que apenas os íons magnéticos são considerados na estrutura cristalina, neste caso os íons de  $Gd$ . É muito importante mencionar que os íons de  $Si$  e  $Ge$  têm um papel fundamental na determinação da temperatura onde ocorre o ordenamento magnético, que depende dos parâmetros de interação de troca  $\lambda_{ij}$ .

Para uma dada concentração, os parâmetros de troca, relacionados com as distâncias entre os sítios vizinhos ocupados pelo íons de  $Gd$ , foram escolhidos de tal forma a reproduzir corretamente a temperatura de ordenamento magnético observada nos dados experimentais.

A Fig. 5.1 mostra a magnetização em função da temperatura por íon de  $Gd$  nos compostos:  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5Si_{0.8}Ge_{0.2}$  (b), obtidas pelo cálculo de Monte Carlo sob aplicação de um campo magnético  $B_1 = 0 T$  (triângulos sólidos) e  $B_2 = 5 T$  (triângulos abertos). As linhas sólidas e pontilhadas representam as curvas de magnetização obtidas pela aproximação de campo médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. Os parâmetros de troca utilizados foram:  $\lambda_{ij} = 0.129 mJ/molK^2$  para o composto  $Gd_5Si_4$  e  $\lambda_{ij} = 0.121 mJ/molK^2$  para o  $Gd_5Si_{0.8}Ge_{0.2}$ .

Observamos que todas as curvas de magnetização saturam em  $7 \mu_B$  no limite que a temperatura vai a zero. Esse valor está de acordo com o valor previsto pela teoria ( $gJ$ ). Na região de baixas temperaturas, os comportamentos vistos para os cálculos via Monte Carlo e os cálculos via campo médio são praticamente idênticos. Entretanto, em torno da faixa de temperatura onde ocorre a transição magnética, existem algumas discrepâncias entre eles. Podemos associar essas discrepâncias às interações de curto alcance não levadas em conta na aproximação de campo médio e às flutuações existentes no método de Monte Carlo.

A Fig. 5.2 mostra a capacidade térmica magnética em função da temperatura para os compostos:  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5Si_{0.8}Ge_{0.2}$  (b), obtidas pelo cálculo de Monte Carlo sem a ação do campo magnético externo, ou seja  $B_1 = 0 T$  (triângulos sólidos). As linhas sólidas representam os respectivos cálculos obtidos pela aproximação de campo médio.

As temperaturas onde ocorrem as transições magnéticas são:  $T_C \sim 335 K$  para o composto  $Gd_5Si_4$  e  $T_C \sim 320 K$  para o  $Gd_5Si_{0.8}Ge_{0.2}$ . Podemos observar para ambos os compostos uma boa concordância entre os cálculos Monte Carlo e campo médio nas regiões de baixa temperatura. Na região em que ocorrem as transições de fase observamos algumas discrepâncias. As curvas que representam os cálculos por campo médio caem abruptamente a zero em  $T_C$ , enquanto as que representam os cálculos por Monte Carlo atingem o valor máximo e caem mais suavemente a zero, como usualmente observamos experimentalmente na literatura [69]. Novamente a falha da teoria de Campo Molecular na região de ordenamento magnético é atribuída às interações de curto alcance não consideradas nessa aproximação.

A Fig. 5.3 mostra a capacidade térmica total, Eq. 4.8, em função da temperatura para os compostos  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  (b), calculadas na ausência do campo magnético

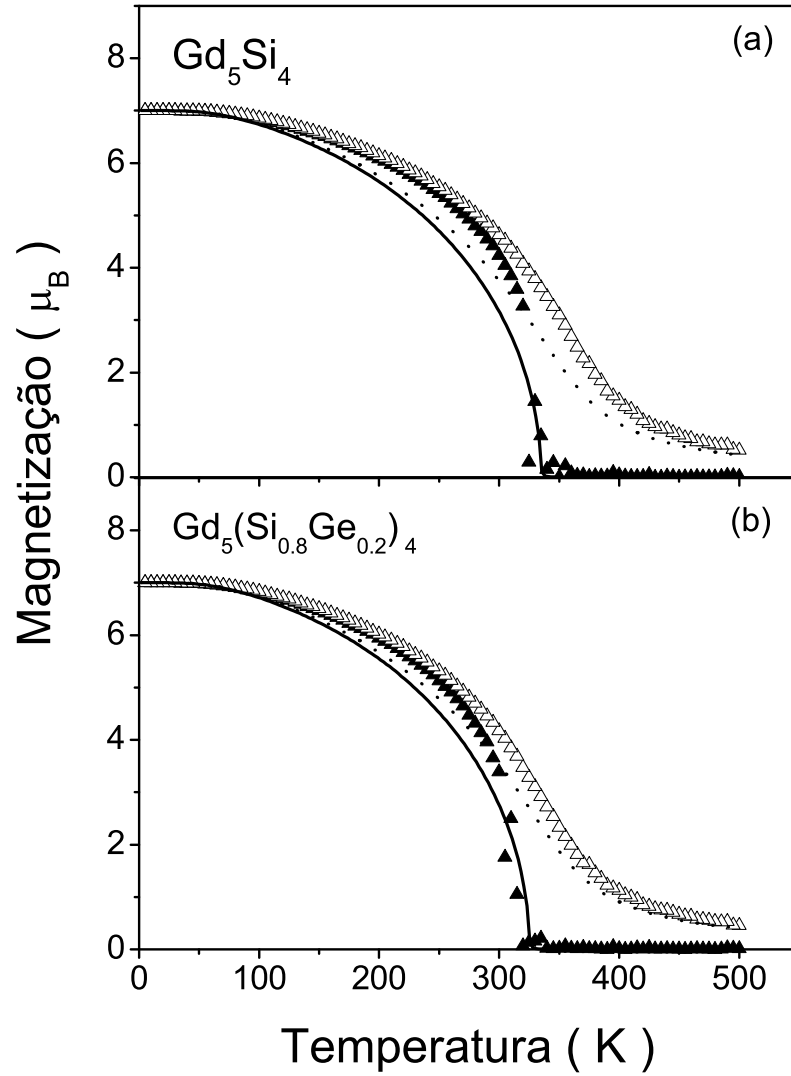


Figura 5.1: Comportamento da magnetização por íon de  $Gd$  versus a temperatura para o sistema  $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$  para as concentrações: (a)  $x = 0$  e (b)  $x = 0.2$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para os campos externos  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. As linhas sólidas e pontilhadas, o campo médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ .

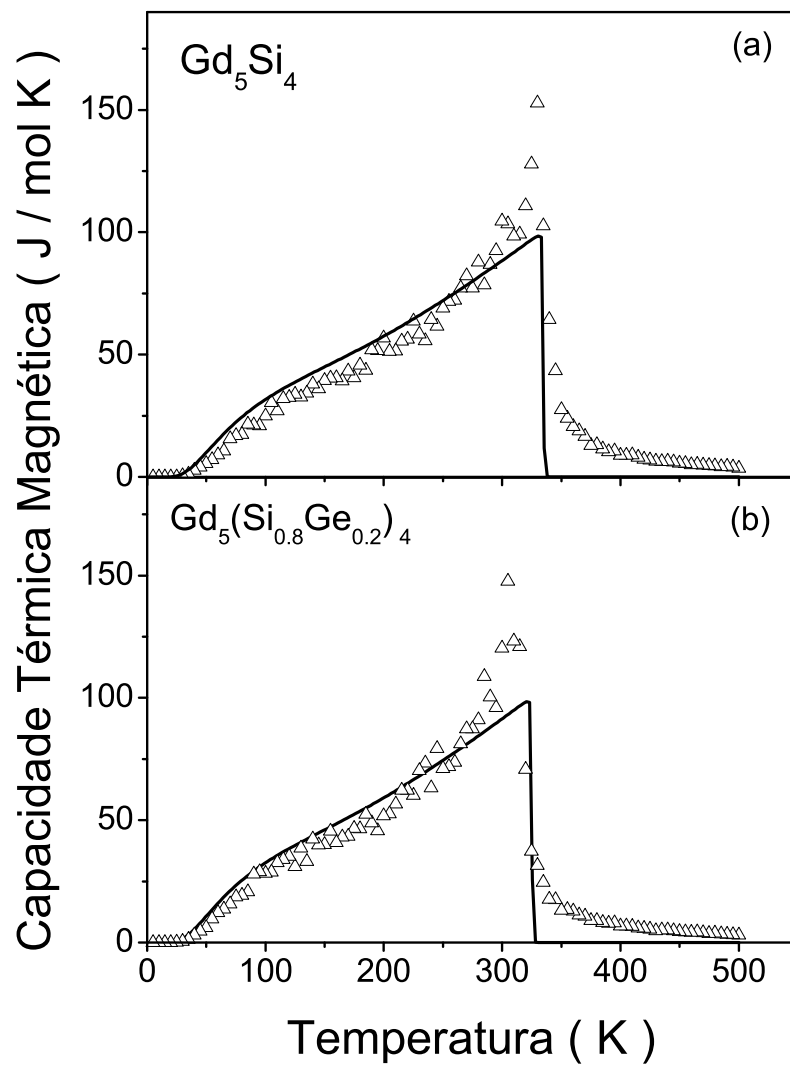


Figura 5.2: Capacidade térmica magnética para os compostos  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  (b) em função da temperatura, calculada sem a ação do campo magnético externo. Os triângulos vazios apresentam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos com campo Médio.

externo.

Nesta figura, os triângulos vazios representam a capacidade térmica total onde a parte magnética foi obtida pelo cálculo Monte Carlo. As linhas sólidas representam os cálculos onde a parte magnética foi calculada pela aproximação de campo médio. Podemos observar que ambos os resultados, Monte Carlo e campo médio, apresentam um comportamento muito semelhante entre si, tanto em altas como em baixas temperaturas. Notamos que em altas temperaturas seus valores estão de acordo com lei de Dulong-Petit. Alguns desvios observados entre os resultados na temperatura de transição são devidos às falhas observadas na parte magnética calculada pela aproximação de campo médio.

A Fig. 5.4 mostra a capacidade térmica total em função da temperatura para os compostos  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  (b), calculadas sob à aplicação do campo magnético de  $B_2 = 5 T$ . Os círculos vazios representam a capacidade térmica total onde a parte magnética fora obtida pelo cálculo Monte Carlo. As linhas sólidas representam os cálculos onde a parte magnética fora calculada pela aproximação de campo médio. Utilizamos para os cálculos das capacidades térmicas totais, os seguintes parâmetros:  $\Theta_D = 430 K$  e  $\gamma = 5.4 mJ /mol K^2$  [69].

Os comportamentos vistos nos cálculos apresentados com a aplicação do campo magnético são praticamente iguais em ambas as concentrações. O efeito do campo magnético visto em todas as curvas foi de suavizar a contribuição proveniente da parte magnética da capacidade térmica total.

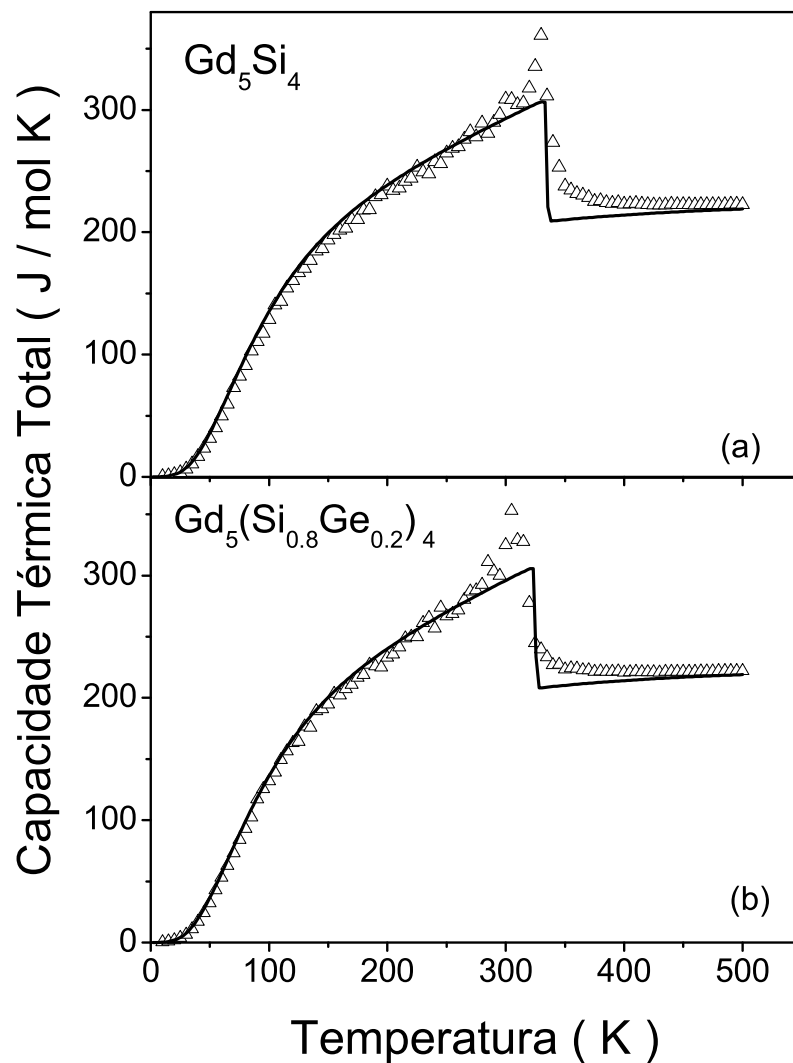


Figura 5.3: Capacidade térmica total para os compostos  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  (b) em função da temperatura calculada na ausência do campo magnético externo. Os triângulos vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos por campo médio.



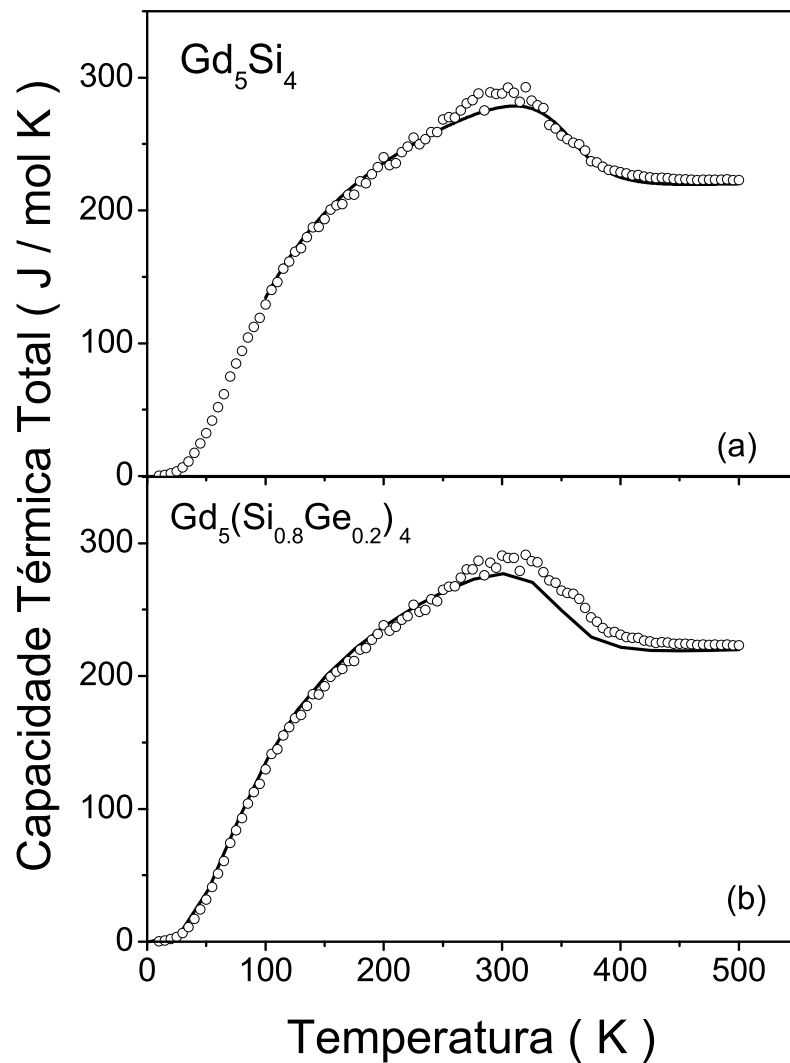


Figura 5.4: Capacidade térmica total para os compostos  $Gd_5Si_4$  (a) e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  (b) em função da temperatura calculada sob à aplicação do campo magnético externo de 5 T. Os círculos vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo e as linhas sólidas, os cálculos feitos por campo médio.

A Fig. 5.5 mostra a entropia magnética em função da temperatura para o composto  $Gd_5Si_4$  na ausência do campo magnético externo ( $B_1 = 0 T$ ) e para um campo magnético aplicado  $B_2 = 5 T$ .

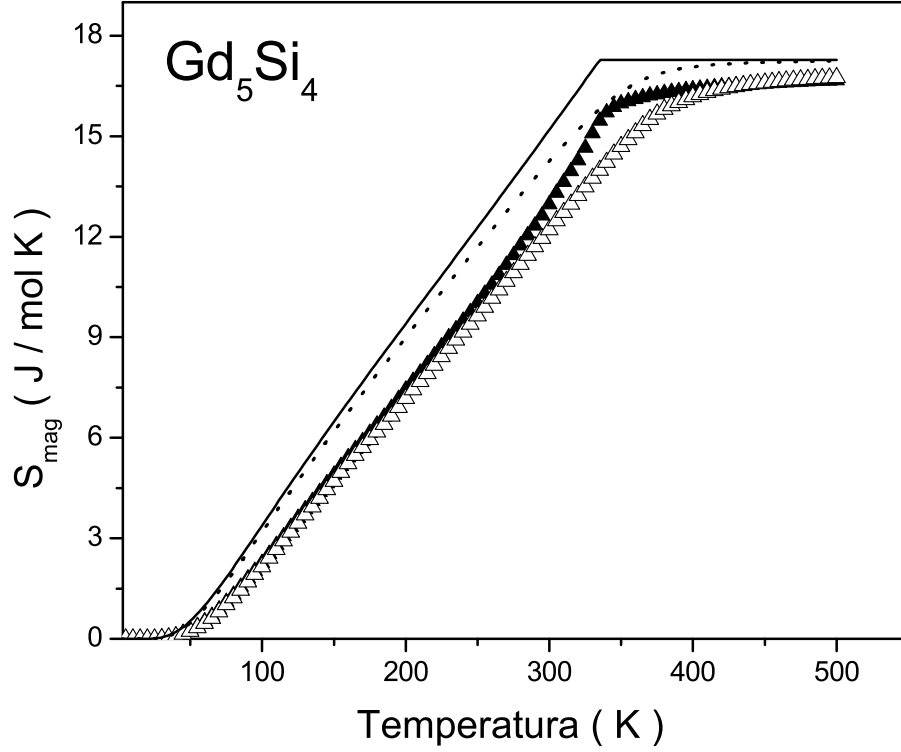


Figura 5.5: Dependências da entropia magnética com a temperatura para o composto  $Gd_5Si_4$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ . A linha sólida e pontilhada, os cálculos por campo médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ .

Os triângulos sólidos e vazios representam os resultados via cálculo de Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. A linha cheia e pontilhada são os resultados via campo médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. O valor de saturação da entropia magnética calculada por Monte Carlo é  $S_{mag}^{max} = 16.75 J/mol K$ . Seu valor calculado pela aproximação de campo médio vale  $S_{mag}^{max} = 17.24 J/mol K$ . Ambos os valores estão praticamente consistentes com o valor previsto pela teoria,  $S_{mag}^{max} = \Re \ln(2J + 1) = 17.26 J/mol K$ .

Podemos observar que a curva que representa o resultado de  $S_{mag}$  calculado pela aproximação

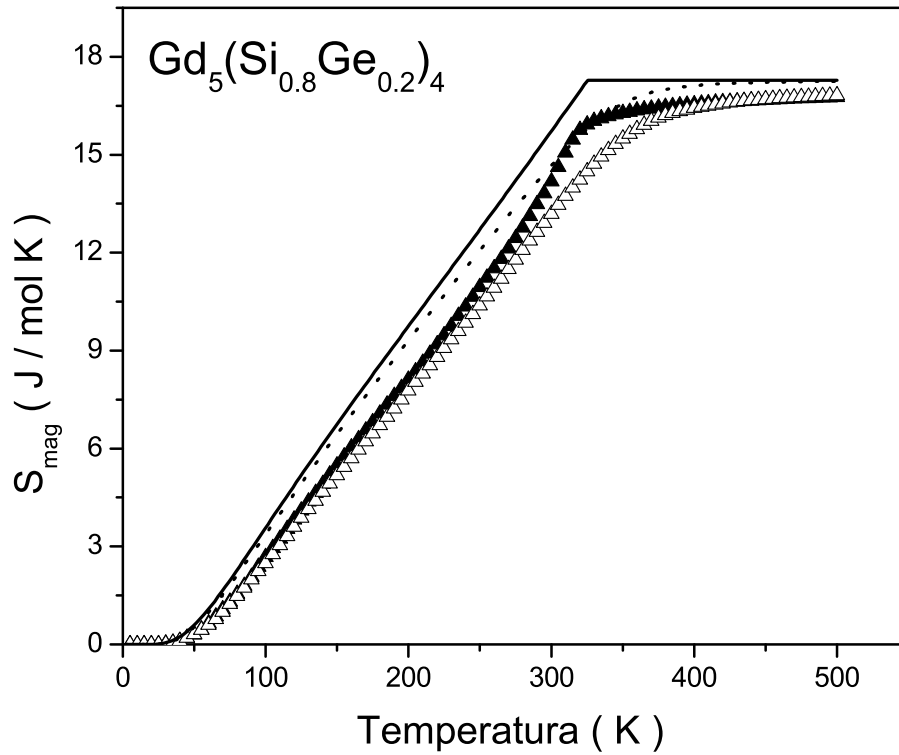


Figura 5.6: Dependências da entropia magnética com a temperatura para o composto  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ . Os triângulos cheios e vazios representam os resultados obtidos por Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ . A linha sólida e pontilhada, os cálculos por campo médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ .

de campo médio para  $B_1 = 0 T$  exibe uma quebra em torno da temperatura de ordenamento magnético. Esse tipo de comportamento está associado com a queda abrupta em  $T_C$  vistas nos resultados para a capacidade térmica magnética. Por outro lado, a curva correspondente obtida pelo método de Monte Carlo aumenta suavemente até chegar no valor de saturação.

A Fig. 5.6 mostra a entropia magnética em função da temperatura para o composto  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  na ausência do campo magnético externo ( $B_1 = 0 T$ ) e para um campo magnético aplicado  $B_2 = 5 T$ .

Os triângulos sólidos e vazios representam os resultados via cálculo de Monte Carlo para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. A linha cheia e pontilhada são os resultados via campo

médio para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , respectivamente. O valor de saturação da entropia magnética calculada por Monte Carlo é  $S_{mag}^{max} = 16.81 J/mol K$ . Seu valor calculado pela aproximação de campo médio vale  $S_{mag}^{max} = 17.24 J/mol K$ .

Usando a dependência da entropia total com a temperatura para  $B_1 = 0 T$  e  $B_2 = 5 T$ , calculamos a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura. Para nível de comparação, também foi calculada a variação isotérmica da entropia a partir da magnetização usando a relação de Maxwell (  $\Delta S = \int (\partial M / \partial T) dB$  ).

As Figs. 5.7 e 5.8 mostram a variação isotérmica da entropia para uma variação de 0 a 5 T do campo magnético externo para os compostos  $Gd_5Si_4$  e  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ , respectivamente. As linhas sólidas representam os resultados via Monte Carlo calculados a partir das entropias totais, os triângulos cheios são os resultados calculados, via Monte Carlo, a partir da relação de Maxwell. As linhas pontilhadas são os resultados via campo médio e os círculos vazios representam os dados experimentais [84].

Uma boa concordância é vista entre os dados experimentais e os cálculos teóricos para o  $\Delta S_{mag}$  no composto  $Gd_5Si_4$ , como mostra a Fig. 5.7.

O valor máximo de  $\Delta S_{mag}$  atingido pelas curvas e os dados experimentais, no composto  $Gd_5Si_4$ , é da ordem de  $8.33 J/mol K$ , localizado em  $T_C$ . Nota-se que a temperatura de transição magnética é da ordem da temperatura ambiente.

A Fig. 5.8 também mostra uma boa concordância entre os resultados e os dados experimentais para o composto  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ . Os valores máximos de  $\Delta S_{mag}$  atingidos nesse composto foram:  $9.6 J/mol K$  (experimental),  $9.3 J/mol K$  (Monte Carlo - Maxwell),  $8.1 J/mol K$  (Monte Carlo - entropia),  $7.8 J/mol K$  (campo médio).

Para o cálculo da variação adiabática da temperatura foram utilizados os seguinte parâmetros:  $\gamma = 5.4 mJ/mol K^2$  e  $\Theta_D = 430 K$  [69] para ambos compostos. Os resultados calculados para uma variação do campo magnético externo de 0 a 5 T estão mostrados nas Figs. 5.9 e 5.10. A Fig. 5.9 mostra uma boa concordância entre os cálculos - Monte Carlo (triângulos cheios) e campo médio (linha sólida) - e os dados experimentais [85] (círculos vazios) para o composto  $Gd_5Si_4$ .

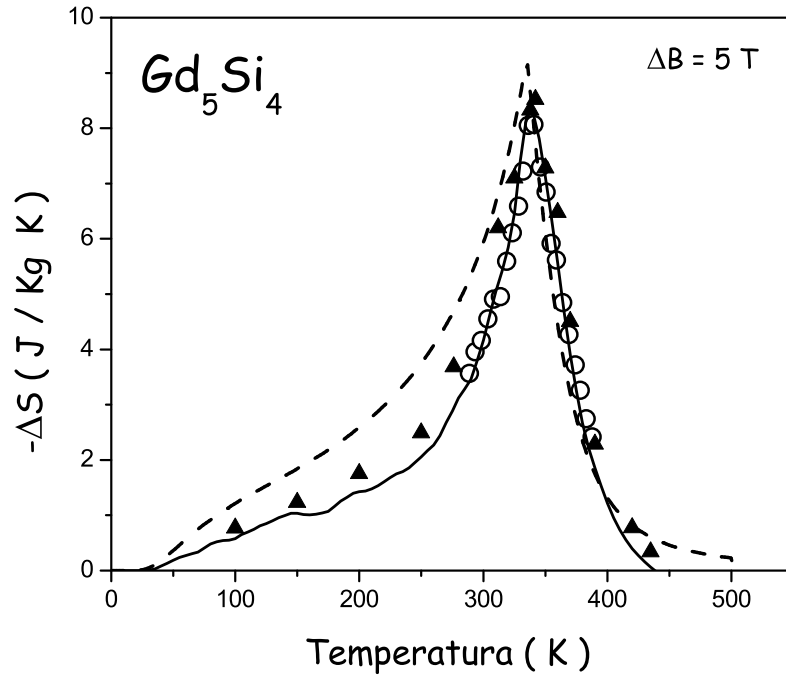


Figura 5.7: Variação isotérmica da entropia para o composto  $Gd_5Si_4$  para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 T. A linha sólida e os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo, obtidos pelas entropias totais e pela relação de Maxwell, respectivamente. A linha tracejada representa o cálculo por campo médio. Os círculos abertos são os dados experimentais [84].

### 5.3 Conclusões

Neste capítulo, investigamos o efeito magnetocalórico através do método Monte Carlo para o composto  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  na faixa de concentração em que a transição de fase magnética observada é de segunda ordem. Nas concentrações em que os compostos formados apresentam transição de fase magnética de primeira ordem, o cálculo presente precisa ser modificado a fim de incorporar o acoplamento magnetoelástico.

Uma boa concordância foi encontrada entre os cálculos teóricos e os dados experimentais nas grandezas que constituem o efeito magnetocalórico desses compostos. Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo estão publicados na referência [88].

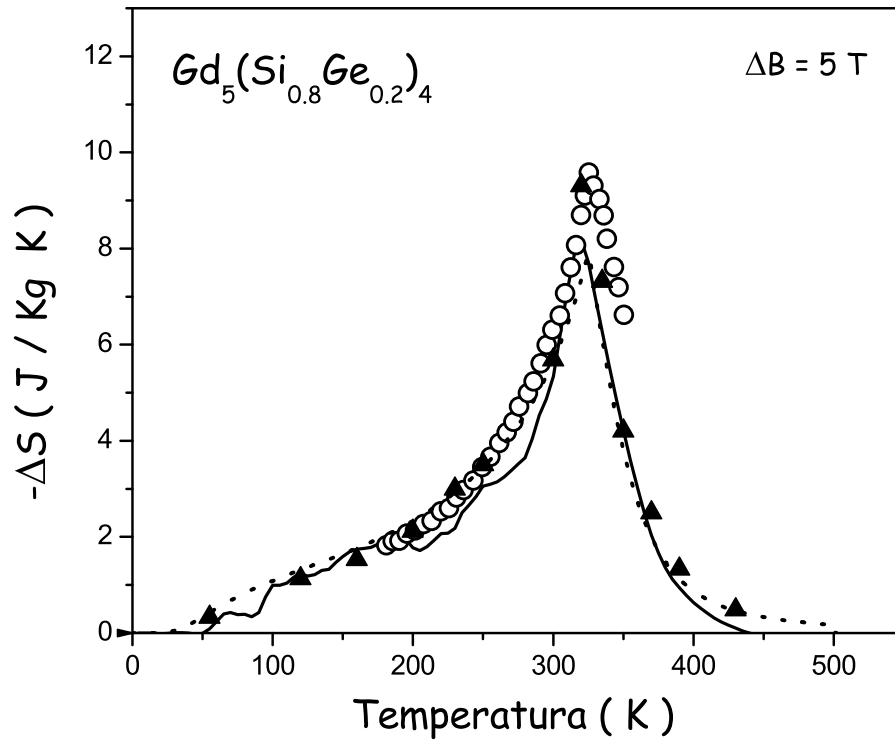


Figura 5.8: Variação isotérmica da entropia para o composto  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 T. A linha sólida e os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo, obtidos pelas entropias totais e pela relação de Maxwell, respectivamente. A linha tracejada representa o cálculo por campo médio. Os círculos abertos são os dados experimentais [84].

Vale a pena lembrar que a aproximação de campo médio falha ao tentar explicar a parte magnética da capacidade térmica total em torno da temperatura de ordenamento magnético. As grandezas magnetocalóricas,  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$ , obtidas pela teoria de campo médio são bem razoáveis. Como os cálculos pela teoria de campo médio gastam bem menos tempo computacional dos que os cálculos feitos por Monte Carlo, podemos usá-los como uma primeira tentativa para obter o comportamento das quantidades magnetocalóricas nos compostos à base de terras-raras. Entretanto, para uma descrição mais rigorosa do mecanismo físico envolvido no efeito magnetocalórico dos compostos à base de terras-raras, precisamos usar o método de Monte Carlo.

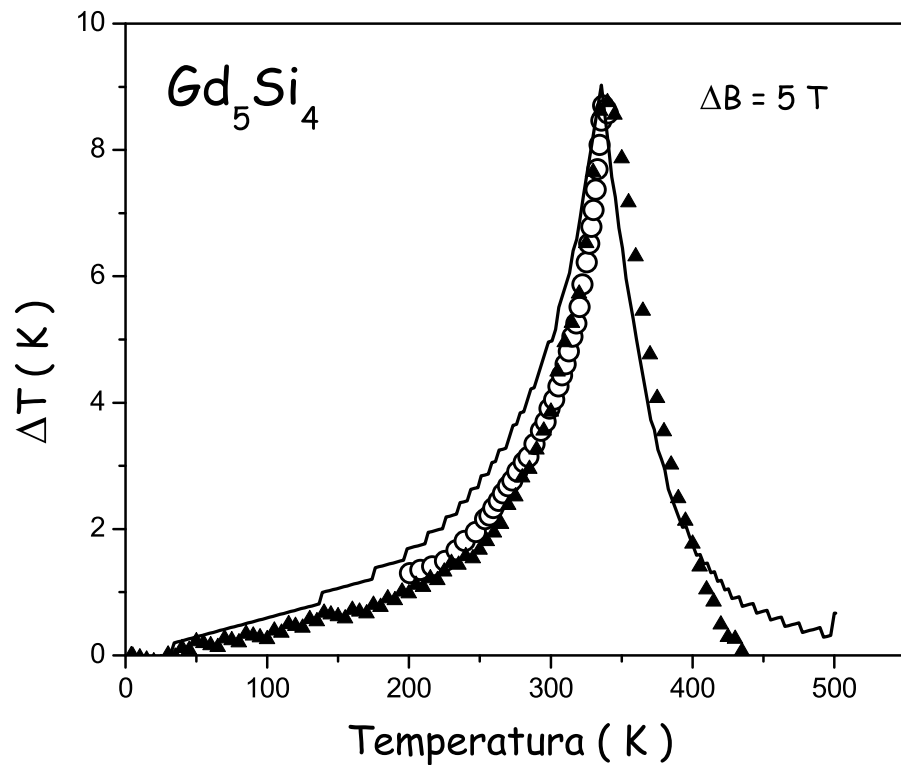


Figura 5.9: Variação adiabática da temperatura para o composto  $Gd_5Si_4$  para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 T. Os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo. A linha sólida, o cálculo por campo médio e os círculos abertos são os dados experimentais [85].

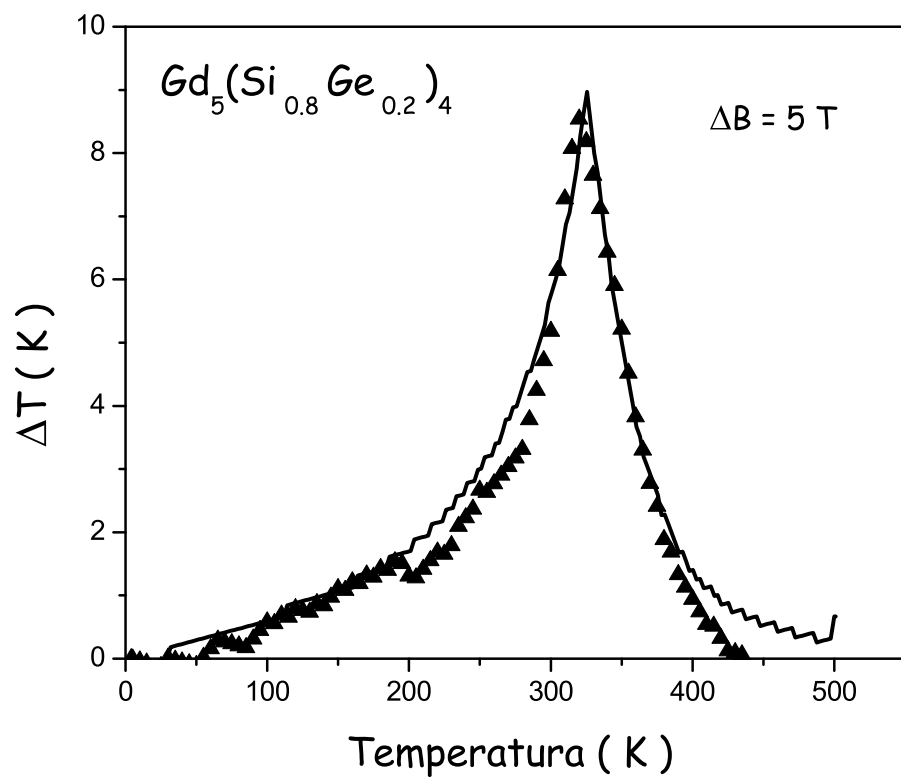
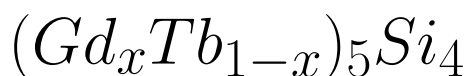


Figura 5.10: Variação adiabática da temperatura para o composto  $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$  para uma variação fixa do campo magnético externo de 0 a 5 T. Os triângulos sólidos correspondem aos resultados via Monte Carlo. A linha sólida, o cálculo por campo médio.



# Capítulo 6

## Efeito Magnetocalórico no Composto



### 6.1 Introdução

As propriedades estruturais, magnéticas e termodinâmicas [81] dos compostos  $Tb_5(Si_xGe_{1-x})_4$  são bastantes similares às observadas na série dos compostos  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ . Nos compostos dopados  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ , a fase cristalina ortorrômbica e a transição de fase magnética de segunda ordem ocorrem em toda a faixa de concentração de  $Gd$ . A temperatura de ordenamento magnético nos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  decresce de 336 K no  $Gd_5Si_4$  para 225 K no  $Tb_5Si_4$ . Dados experimentais da variação isotérmica da entropia ( $\Delta S$ ) e da variação adiabática da temperatura ( $\Delta T_{ad}$ ) dos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  sob aplicação de campo magnético externo, em função da concentração de  $Gd$ , estão disponíveis na literatura [89].

Apesar da grande quantidade de artigos teóricos encontrados na literatura, a descrição teórica do efeito magnetocalórico nos compostos dopados por terras-raras com desordem nos sítios ocupados por elas, ainda não foi proposta. A fim de calcular o efeito magnetocalórico nos compostos dopados com terras-raras como o  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ , no qual envolve dois tipos de íons de terras-raras, precisamos ir além da teoria do campo médio convencional. Isso se deve ao fato de que a teoria de campo molecular troca a interação spin-spin  $4f$  por uma interação de

spin local com um campo médio gerado pelos primeiros vizinhos. Com isso, a aproximação de campo médio descarta as interações de curto alcance entre os spins, as quais desolvem um papel importante em torno da região de transição de fase magnética e nem é uma aproximação muito adequada no tratamento de sistemas com possibilidade de haver sítios vizinhos ocupados por diferentes tipos de íons de terras-raras.

Nos dois capítulos anteriores, usamos o método Monte Carlo clássico para calcular o efeito magnetocalórico em compostos à base de terras-raras com um único tipo de íon. Podemos ver nos resultados, que a simulação Monte Carlo explica razoavelmente bem os dados experimentais para as grandezas que constituem o efeito magnetocalórico,  $\Delta S$  e  $\Delta T_{ad}$ . Além disso, os cálculos via Monte Carlo fornecem uma boa descrição da capacidade térmica, principalmente em torno da temperatura de ordenamento magnético, onde a teoria de campo molecular não funciona bem.

Neste capítulo, vamos discutir as propriedades magnéticas e termodinâmicas, bem como o efeito magnetocalórico, nos compostos dopados com terras-raras  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ , envolvendo nos cálculos mais de um tipo de íon de Terra-rara. No caso particular de tais compostos, a interação spin-spin  $4f$  precisa ser tratada além da teoria de campo médio convencional. Aqui, usamos o método de Monte Carlo clássico [66, 67] onde a ocupação para um dado sítio de Terra-rara por um íon de  $Gd$  ou de  $Tb$  é determinada aleatoriamente de acordo com a concentração de  $Gd$ . A fim de calcular a energia do sistema, usamos um modelo de spins  $4f$  interagentes e consideramos as componentes azimutais do momento angular total como quantidades quânticas, assim como fizemos para os sistemas anteriores. Calculamos as quantidades magnetocalóricas para cinco diferentes compostos formados a partir de  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ . Para todas as concentrações de  $Tb$ , o composto  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  se cristaliza na fase ortorrômbica.

## 6.2 O Método

A fim de calcular o efeito magnetocalórico nos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  via o método de Monte Carlo, começamos com a seguinte energia:

$$E = - \sum_{il} \lambda_{il} \vec{J}_i^\alpha \vec{J}_l^\delta + \sum_i \zeta_i (\vec{r}_i \cdot \vec{J}_i^\alpha)^2 - \sum_i g \mu_B \vec{J}_i^\alpha \vec{B}, \quad (6.1)$$

onde os termos são praticamente idênticos aos termos da energia dada pela Eq. 4.1, o que difere é o termo  $J_i^\alpha$  ( $\vec{J}_i^\delta$ ) ( $\alpha, \delta = Gd$  ou  $Tb$ ), o momento angular total dos íons de terras-raras, já que nesse caso trabalharemos com dois diferentes tipos de íons de terras-raras.

Para uma dada temperatura, o método de Monte Carlo calcula o valor médio da energia dado pela Eq. 6.1 pela simulação de diferentes configurações do momento angular. O detalhamento e os passos seguintes dados para este cálculo são praticamente iguais aos dados para o sistema gadolínio puro, seção 4.3.1. Porém nesse caso geramos uma célula unitária ortorrômbica contendo íons de  $Gd$  e  $Tb$  distribuídos aleatoriamente de acordo com a concentração de  $Gd$ , e utilizamos o algoritmo de Metropolis, descrito na seção 4.3.1, para o cálculo do valor médio da energia  $\langle E \rangle$ , dado pela Eq. 4.2, das configurações aceitas pelo algoritmo. Os cálculos de todas as grandezas termodinâmicas que interessam para o efeito magnetocalórico estão descritos na seção 4.2.

## 6.3 Resultados e Discussões

Nesta seção, iremos apresentar os resultados do efeito magnetocalórico calculados pelo método Monte Carlo nos compostos da série  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ . O fator de Landé e o momento angular total foram tomados como  $g = 1.5$  e  $J = 6$  para os íons de  $Tb$ . Usamos um “cluster” tridimensional com  $6 \times 6 \times 6$  células unitárias. Cada célula unitária possui 8 íons de Terra-raras ( $Gd$  ou  $Tb$ ) distribuídos aleatoriamente nos sítios da rede, de acordo com a concentração de  $Gd$ , compondo uma estrutura ortorrômbica.

A fim de estabelecer o valor da componente azimutal do momento angular total dos íons de  $Gd$  e  $Tb$  em cada sítio da rede, sorteamos um número aleatório  $r$  tal que  $0 \leq r \leq 1$  e fixamos o valor de  $J^z$  de acordo com a seguinte condição: se  $(n-1)/(2J+1) < r \leq n/(2J+1)$  temos  $J^z = -J + (n-1)$ , onde  $n$  é um número inteiro localizado no conjunto  $n = 1, 2, \dots, (2J+1)$ . As componentes transversais  $J^x$  e  $J^y$  do momento angular total foram aleatoriamente estabelecidas perante a condição  $(J^x)^2 + (J^y)^2 = J^2 - (J^z)^2$ , esse processo de seleção para  $J^z$  é análogo ao usado nos sistemas anteriores.

O parâmetro de interação de troca  $\lambda_{ij}$  depende dos parâmetros de rede e dos tipos de íons que podem ocupar os sítios vizinhos. Conseqüentemente, isto deve depender da concentração de  $Gd$ , uma vez que os parâmetros de rede no  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  ficam maiores com o aumento da concentração de  $Gd$  [89]. Num tratamento mais rigoroso, os parâmetros de interação de troca devem ser calculados auto-consistentemente em termos da estrutura eletrônica do composto. Aqui, por questão de simplicidade, escolhemos os parâmetros de interação de troca a fim de ajustar o valor experimental da temperatura de ordenamento magnético.

x	$\lambda_{Gd-Gd}$	$\lambda_{Gd-Tb}$	$\lambda_{Tb-Tb}$
1	1.189	—	—
0.9	1.242	0.41	0.284
0.7	1.339	0.41	0.284
0.5	1.430	0.41	0.294
0	—	—	0.294

Tabela 6.1: Parâmetros de interação de troca usados no sistema  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$

Os parâmetros de interação de troca utilizados para os compostos formados da série  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  estão relacionados na tabela 6.3. Vale a pena ressaltar que os valores dos parâmetros de interação de troca  $\lambda_{Gd-Gd}$ ;  $\lambda_{Gd-Tb}$  e  $\lambda_{Tb-Tb}$  nos compostos  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  estão coerentes com o aumento da distância entre os íons de  $Gd$  e  $Gd$ ,  $Gd$  e  $Tb$  e  $Tb$  e  $Tb$ , com o aumento da concentração de  $Gd$  [89].

Os coeficientes de anisotropia  $\zeta_i$  para os íons de  $Gd$  e  $Tb$  nos compostos  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$

foram tomados como  $\zeta_{Gd} = 0.00 \text{ meV}$  e  $\zeta_{Tb} = 0.0294 \text{ meV}$  respectivamente, para toda a faixa de concentração de  $Gd$ . Esses valores foram escolhidos de tal forma a obter uma pequena redução no valor total da magnetização dos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ , causado pela anisotropia do campo elétrico cristalino.

A simulação numérica foi executada usando 4000 passos Monte Carlo para a termalização do sistema e 3000 passos Monte Carlo para computar os valores médios das quantidades físicas de interesse. A fim de calcular a capacidade térmica total (Eq. 4.8) e a entropia total (Eq. 2.2), usamos  $\gamma = 5.4 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$  e  $\Theta_D = 350 \text{ K}$ , consistentes com os valores usuais encontrados na literatura. Com esses parâmetros calculamos a magnetização, a capacidade térmica magnética e o efeito magnetocalórico nos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  para diversos valores de concentração de  $Gd$ .

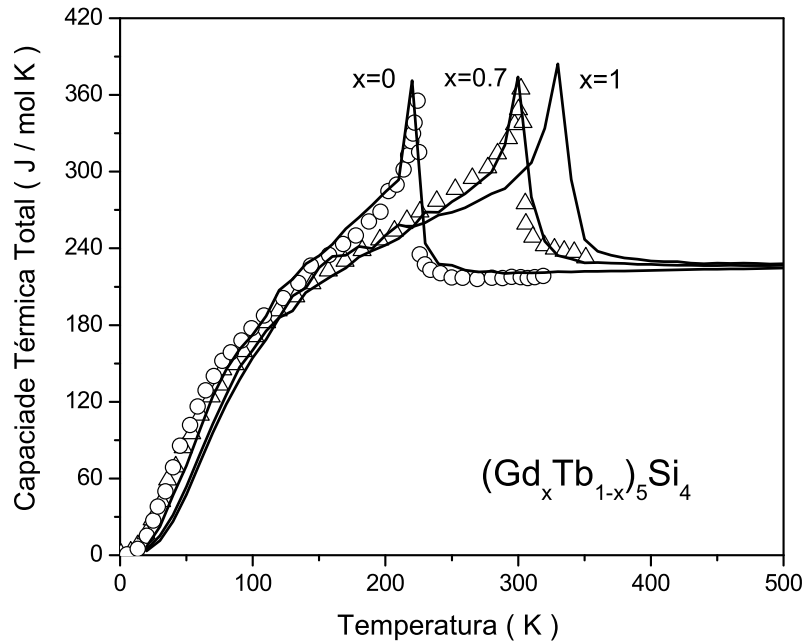


Figura 6.1: Capacidade térmica total do  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  na ausência de um campo magnético externo. As linhas sólidas representam os cálculos teóricos, enquanto que os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para  $x = 0$  e  $x = 0.7$  respectivamente.

A Fig. 6.1 mostra a capacidade térmica total para os compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$ , calculada

na ausência do campo magnético externo para as seguintes concentrações  $x = 0$ ,  $x = 0.7$  e  $x = 1$ . Podemos observar que os nossos cálculos teóricos, cuja parte magnética foi calculada pela simulação Monte Carlo, apresentam uma boa concordância com os dados experimentais [89].

A Fig. 6.2 mostra a capacidade térmica total para o composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ , calculada na ausência de campo magnético externo (Fig. 6.2 (a)) e sob a aplicação de campo magnético de  $5 T$ , Fig. 6.2 (b). As linhas sólidas representam os cálculos via Monte Carlo e os triângulos abertos os dados experimentais [89]. Uma boa concordância é observada entre os cálculos teóricos e os dados experimentais para  $B = 0$  e  $B = 5 T$ . Vale a pena mencionar que os dados experimentais para a capacidade térmica do composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  não podem ser descritos pela teoria do campo médio convencional, nem mesmo distante da temperatura de ordenamento magnético, porque essa teoria não considera a desordem química nos sítios das terras-raras.

A Fig. 6.3 mostra a entropia magnética para o composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  calculada nos seguintes campo magnéticos aplicados:  $B = 0$  (linha sólida),  $B = 5 T$  (linha pontilhada) e  $B = 7.5 T$  (linha tracejada). Nossos cálculos teóricos mostram que a entropia magnética no composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  satura em torno de  $88 J/mol K$ . Lembrando que o valor previsto para o valor de saturação da entropia magnética para o extremo  $Gd_5Si_4$  é  $\Re \ln(8)$  multiplicado por 5 íons de  $Gd$ , ou seja, cerca de  $86 J/mol K$ . Para o outro extremo da série -  $Tb_5Si_4$ , esse valor é da ordem de  $106 J/mol K$ .

Nas Figs. 6.4 e 6.5 representamos a variação isotérmica da entropia e a variação adiabática da temperatura para o composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  sob as seguintes variações de campo magnético externo:  $0$  a  $2 T$ ; de  $0$  a  $5 T$  e de  $0$  a  $7.5 T$ . Podemos notar, através dessas figuras, um bom ajuste entre os cálculos via Monte Carlo e os dados experimentais [89].

A entropia magnética para os compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  ( $x = 0; 0.5; 0.9$  e  $1.0$ ) calculada sem a ação do campo magnético externo é mostrada na Fig. 6.6. Podemos observar nessa figura que a entropia magnética nos compostos  $Gd_5Si_4$  e  $Tb_5Si_4$  satura em torno de  $83 (J/mol.K)$  e  $103 (J/mol.K)$  respectivamente. Esses valores estão consistentes com o valor esperado dado por  $S_{mag}^{max} = \Re \ln(2J + 1)$  por íon de Terra-rara. Nossos cálculos teóricos mostram que, para

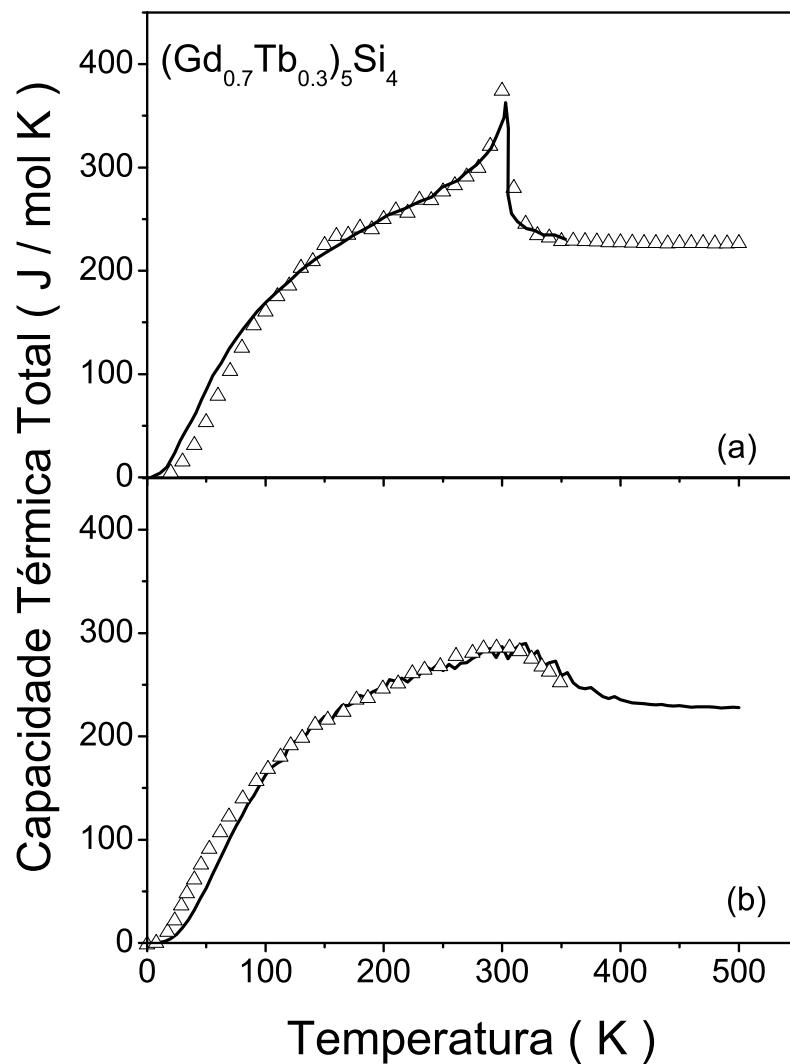


Figura 6.2: Capacidade térmica total do  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  sem a ação do campo magnético externo (a) e sob um campo magnético de 5 T (b). As linhas sólidas representam os cálculos via Monte Carlo e os triângulos abertos são os dados experimentais [89].

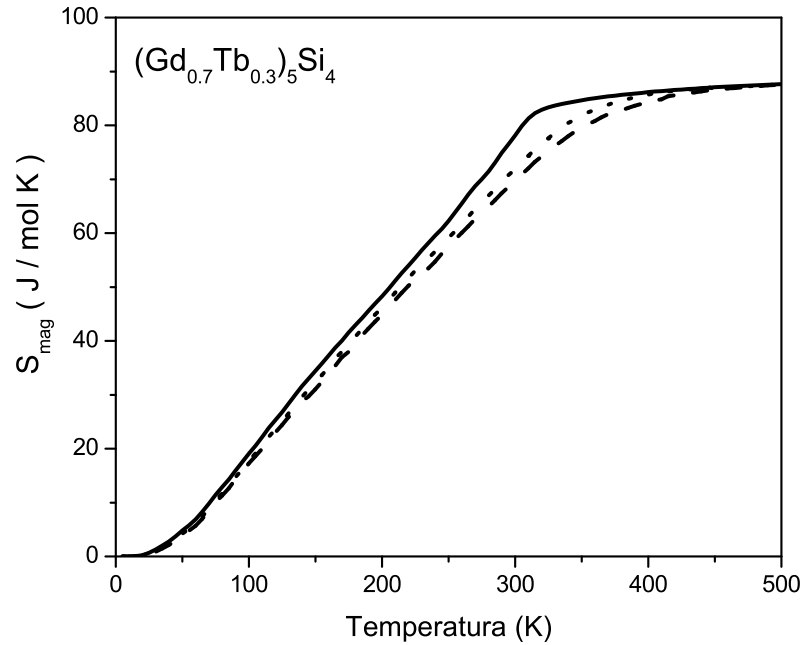


Figura 6.3: Entropia magnética do composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$ . As linhas sólidas, pontilhadas e tracejadas correspondem aos cálculos teóricos para  $B = 0$ ,  $B = 5 T$  e  $B = 7.5 T$ , respectivamente.

as concentrações intermediárias, os valores de saturação da entropia magnética nos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  estão entre os valores obtidos para compostos  $Tb_5Si_4$  e  $Gd_5Si_4$ . Vale a pena mencionar que, os valores da entropia magnética nos compostos da série  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  para concentrações intermediárias, obtidos pelos cálculos numéricos de Monte Carlo, são nossas previsões teóricas e precisam de dados experimentais para serem confirmados.

Através das curvas de entropias totais como funções de temperatura para  $B = 0$ ,  $B = 2 T$  e  $B = 5 T$ , calculamos a variação isotérmica da temperatura e a variação adiabática da temperatura perante as seguintes variações de campo magnético externo: de 0 a  $2 T$  e de 0 a  $5 T$ .

As variações isotérmicas de entropia calculadas para os compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  ( $x = 0; 0.5; 0.9$  e  $1.0$ ) sob as variações de campo magnético externo de 0 a  $2 T$  e de 0 a  $5 T$  estão mostradas nas Figs. 6.7 e 6.8 respectivamente. Analisando os resultados nessa figuras, podemos observar uma boa concordância geral entre os cálculos teóricos e os dados experimentais [89].



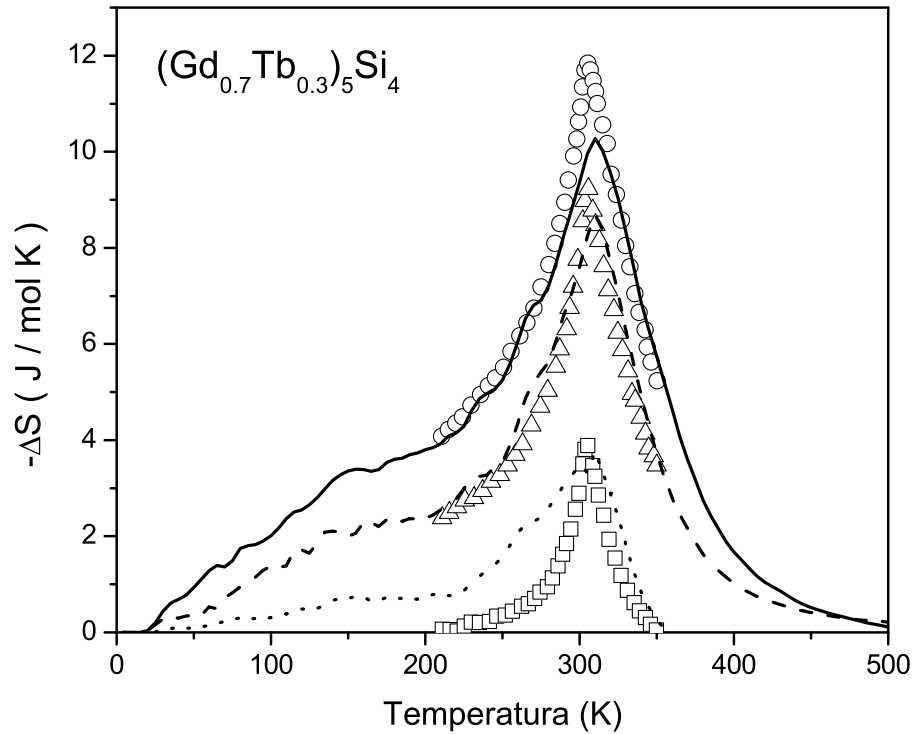


Figura 6.4: Variação isotérmica da entropia calculada via Monte Carlo para o composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  mediante às seguintes variações do campo magnético externo: de 0 a 2 T (linha pontilhada), de 0 a 5 T (linha tracejada) e de 0 a 7.5 T (linha sólida). Os quadrados, triângulos e círculos abertos são os dados experimentais [89] correspondentes.

Algumas discrepâncias entre a teoria e os experimentos observadas nestas figuras, podem ser atribuídas às flutuações numéricas inerente ao método de Monte Carlo ou ao próprio modelo adotado. As correspondentes variações adiabáticas da temperatura sob as mesmas variações do campo magnético externo estão mostradas nas Figs. 6.9 e 6.10 respectivamente. Nota-se um bom acordo entre nossos cálculos e os dados experimentais disponíveis para  $x = 1$  e  $\Delta B = 5$  T. A fim de confirmar nossos cálculos teóricos da variação adiabática da temperatura nos compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  são necessários mais experimentos.

## 6.4 Conclusões

Neste capítulo, calculamos teoricamente o efeito magnetocalórico nos compostos formados na série  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  usando um modelo de spins localizados  $4f$ , onde a interação  $4f$  spin-spin foi tratada pela simulação Monte Carlo. As grandezas magnetocalóricas  $\Delta S$  e  $\Delta T_{ad}$  calculadas teoricamente apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura [89].

É preciso enfatizar que, ao contrário da teoria de usual campo médio, que não considera a desordem nos sítios das terras-raras, os cálculos Monte Carlo apresentados fornecem uma correta descrição das propriedades magnéticas e termodinâmicas bem como o efeito magnetocalórico nos compostos formados envolvendo mais de um tipo de íons de terras-raras.

Os resultados apresentados neste capítulo para os compostos  $Gd_5Si_4$  e  $Tb_5Si_4$  foram publicados na referência [90] e o trabalho mais completo sobre os compostos  $(Gd_xTb_{1-x})_5Si_4$  foi publicado na referência [91].

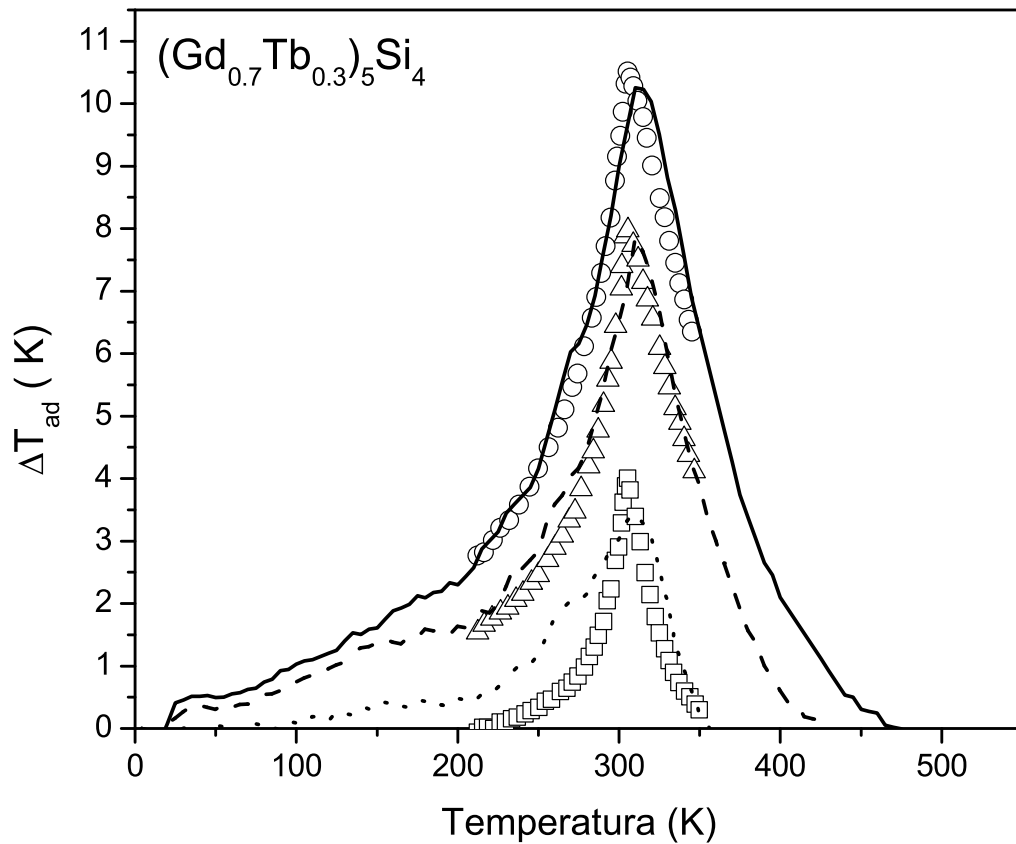


Figura 6.5: Variação adiabática da temperatura calculada para o composto  $(Gd_{0.7}Tb_{0.3})_5Si_4$  mediante as seguintes variações do campo magnético externo: de 0 a 2 T (linha pontilhada), de 0 a 5 T (linha tracejada) e de 0 a 7.5 T (linha sólida). Os quadrados, triângulos e círculos abertos são os dados experimentais [89] correspondentes.

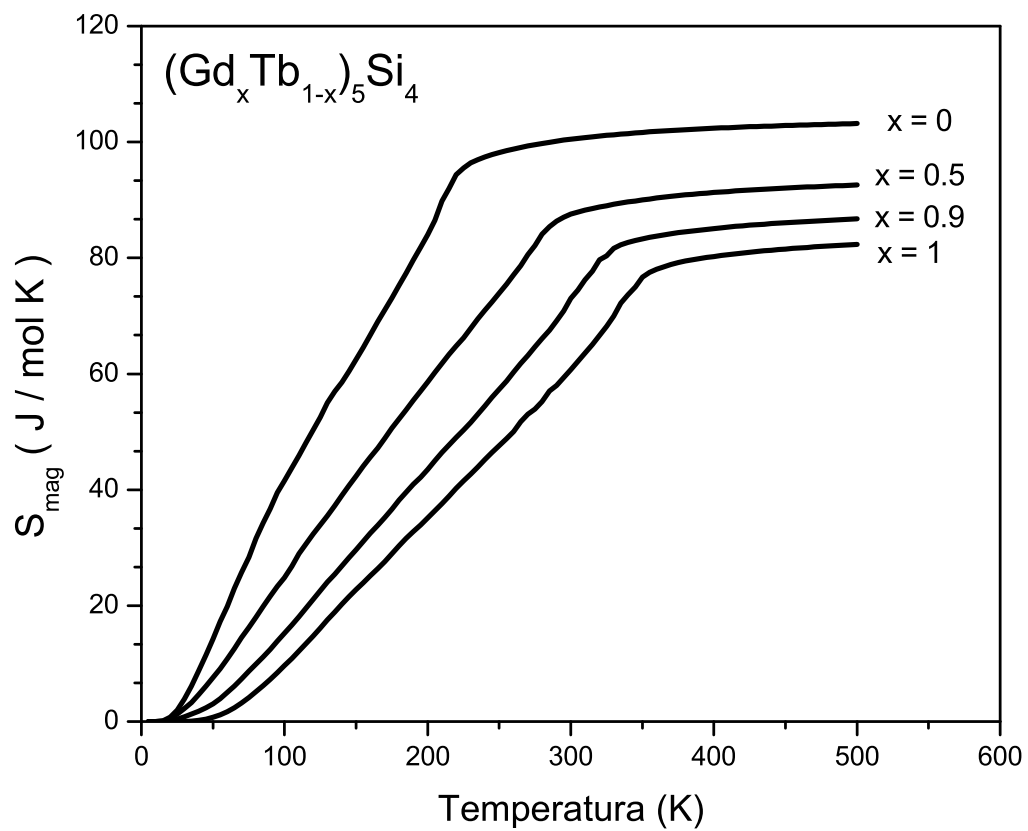


Figura 6.6: Entropia magnética calculada teoricamente para os compostos  $(\text{Gd}_x \text{Tb}_{1-x})_5 \text{Si}_4$  na ausência do campo magnético externo.

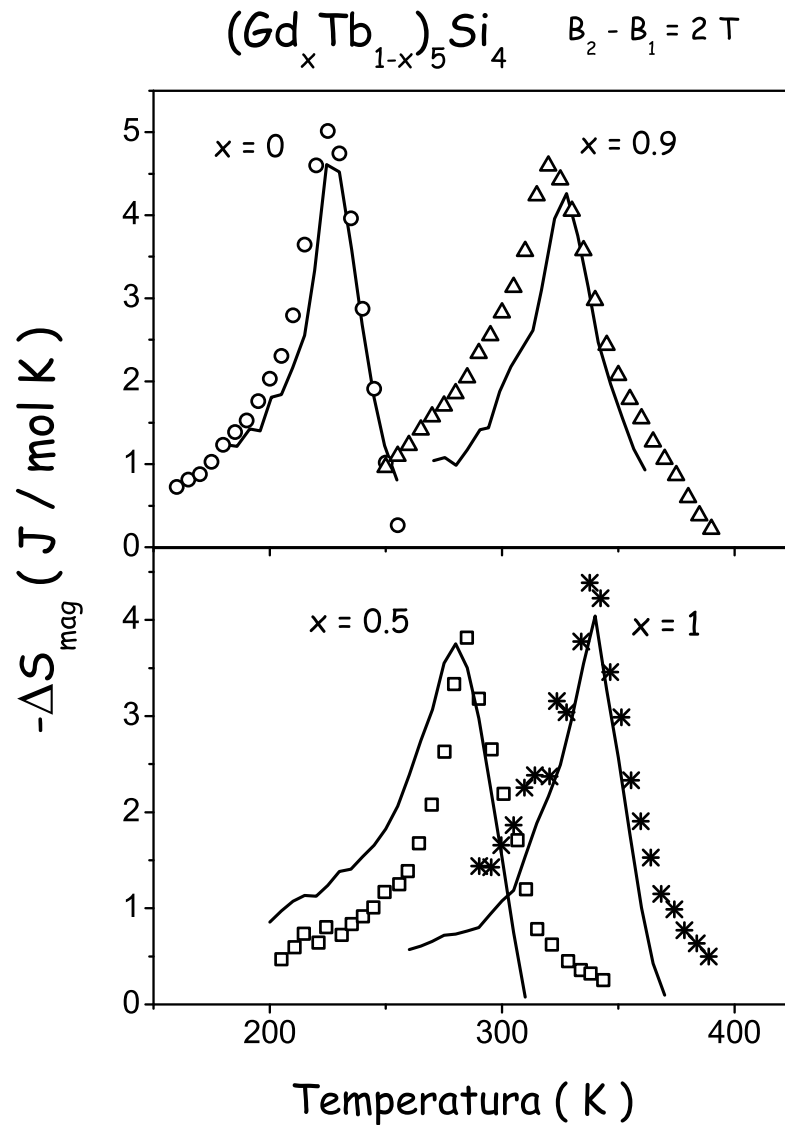


Figura 6.7: Variação isotérmica da entropia para  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  sob variação do campo magnético externo de 0 a  $2 T$ . As linhas sólidas representam os cálculos com a simulação Monte Carlo. Os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para  $x = 0$  e  $x = 0.9$  respectivamente (a); os quadrados abertos e os asteriscos são os dados experimentais [89] para  $x = 0.5$  e  $x = 1$  (b).

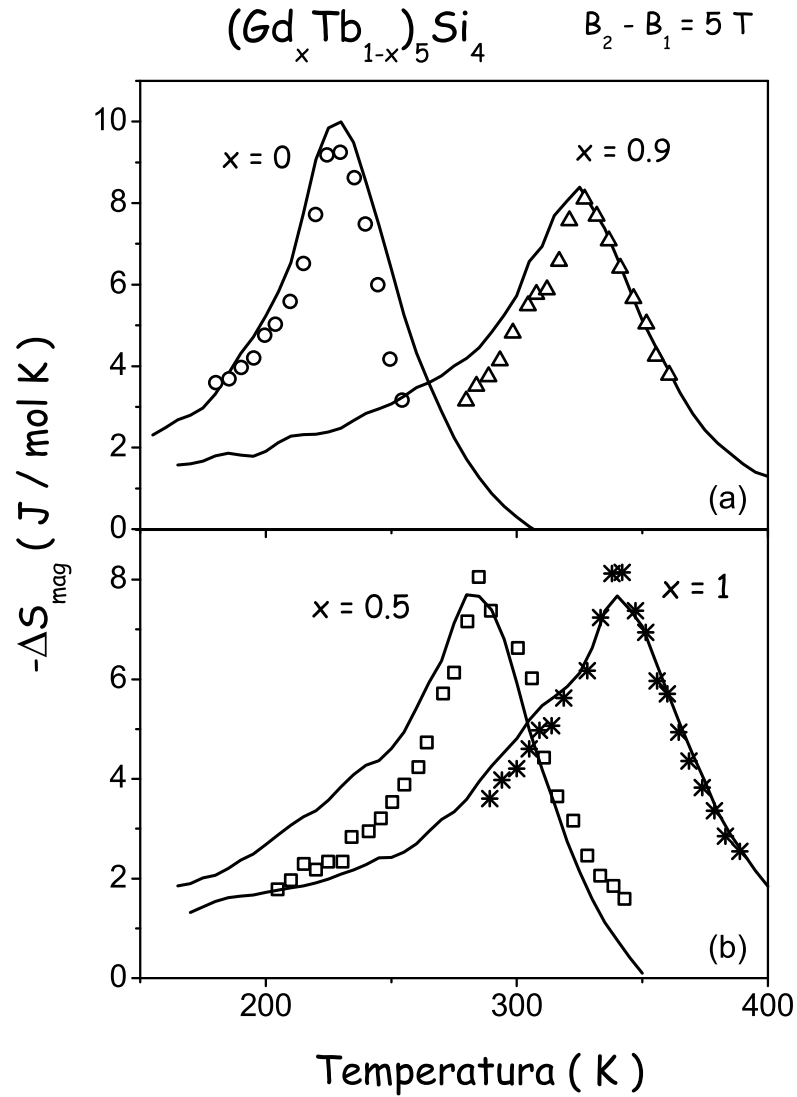


Figura 6.8: Variação isotérmica da entropia para  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  sob variação do campo magnético externo de 0 a 5 T. As linhas sólidas representam os cálculos com a simulação Monte Carlo. Os círculos e triângulos abertos representam os dados experimentais [89] para  $x = 0$  e  $x = 0.9$  respectivamente (a); os quadrados abertos e os asteriscos são os dados experimentais [89] para  $x = 0.5$  e  $x = 1$  (b).

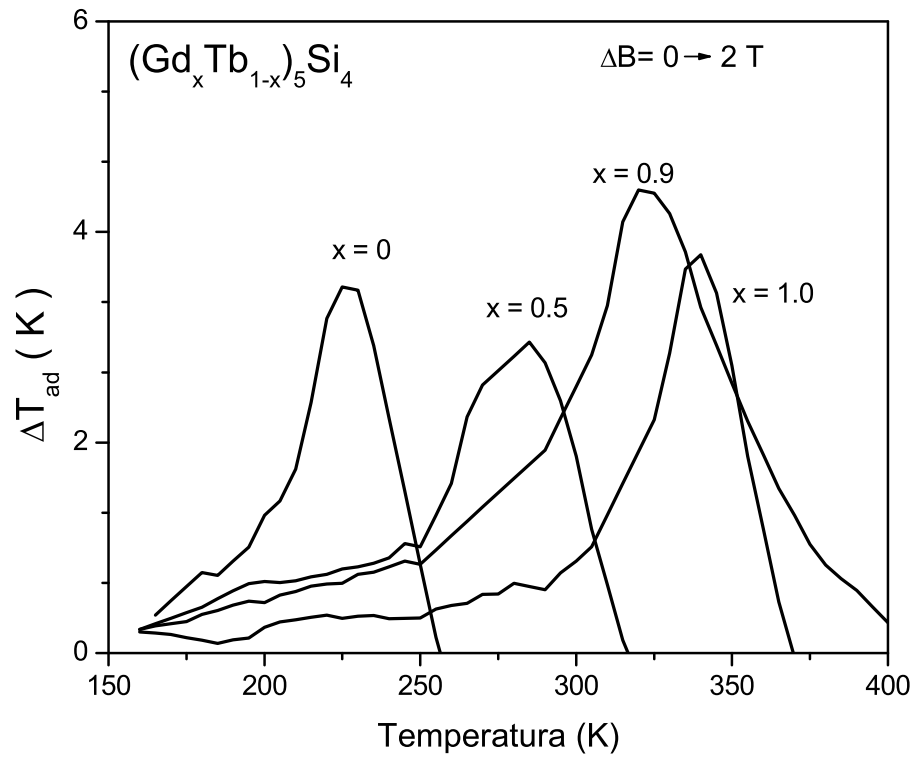


Figura 6.9: Variação adiabática da temperatura para  $(\text{Gd}_x \text{Tb}_{1-x})_5 \text{Si}_4$  sob variação do campo magnético externo de 0 a 2 T. As linhas sólidas correspondem aos nossos cálculos usando o método Monte Carlo.

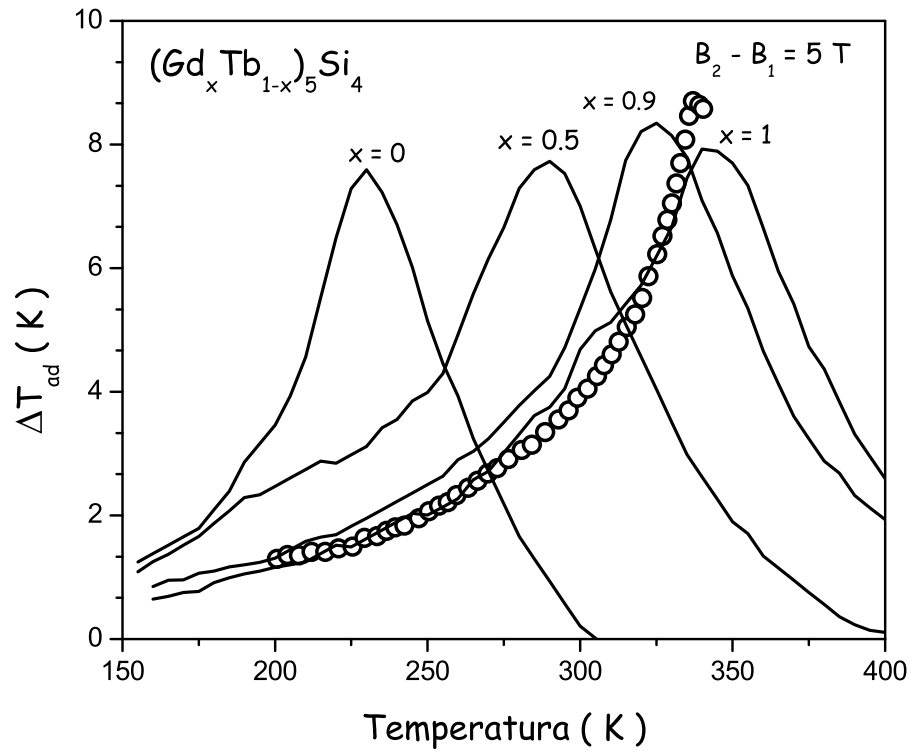


Figura 6.10: Variação adiabática da temperatura para  $(Gd_x Tb_{1-x})_5 Si_4$  sob variação do campo magnético externo de 0 a 5 T. As linhas sólidas correspondem aos nossos cálculos usando o método Monte Carlo. Os círculos abertos representam os dados experimentais [89] para  $x = 1.0$ .



# Capítulo 7

## Conclusões Finais e Perspectivas

Apresentamos e discutimos neste trabalho uma técnica inédita para o cálculo do efeito magnetocalórico em alguns intermetálicos com terras-raras: o método de Monte Carlo. Obtivemos sucesso ao responder algumas dúvidas sobre o comportamento de algumas propriedades magnéticas e termodinâmicas desses compostos, principalmente na faixa de temperatura onde ocorre a transição magnética de segunda ordem. Os comportamentos das grandezas que constituem o efeito magnetocalórico calculadas pelo método Monte Carlo clássico, comparado com alguns dados experimentais disponíveis na literatura, foram satisfatórios.

A simulação Monte Carlo apresentada neste trabalho nos permite calcular o efeito magnetocalórico em sistemas desordenados contendo mais de um tipo de íons de terras-raras, onde a teoria usual de campo médio não é adequada.

O método de Monte Carlo também nos permite efetuar o cálculo do efeito magnetocalórico em compostos com terras-raras que apresentam antiferromagnetismo, compostos que podem apresentar um grande efeito magnetocalórico. Esse trabalho com cálculos de efeitos magnetocalóricos baseados na simulação Monte Carlo abre um enorme horizonte no estudo teórico do efeito magnetocalórico em metais terras-raras e seus compostos.

# Bibliografia

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. Chem. **13**, 141 (1881).
- [2] W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1870 (1927).
- [3] W.F. Giaque and D.P. MacDougall, Phys. Rev. **43**, 768(1933).
- [4] G.V. Brown, J. Appl. Phys. **47**, 3673 (1976).
- [5] G.V. Brown, IEEE Trans. Magn. **13**, 1146 (1977).
- [6] <http://www.astronautics.com/PressRelease/Files/MagFrig.PDF>
- [7] P. J. Von Ranke, *Ciência Hoje*, **26**, 34 (1999)
- [8] P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, and R.S. Sarthour, Phys. Rev. B **63**, 1844 (2001).
- [9] P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, M.V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira, and A. Caldas, J. Magn. Magn. Mater. **226-230** 970 (2001).
- [10] P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I. G. de Oliveira, A.L. Lima, X. A. da Silva, and A. P. Guimarães, Phys. Rev. **63** 024422 (2000).
- [11] I.G. de Oliveira, A. Caldas, E.P. Nóbrega, N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, Sol. Stat. Comm. **114**, 487 (2000).
- [12] P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour, Journal of Alloys and Compounds, (2002).

- [13] M. B. Gomes, e N. A. de Oliveira, Sol. Stat. Comm. **137**, 431 (2006).
- [14] M. B. Gomes, e N. A. de Oliveira, J. Magn. Magn. Mater. **301**, 503 (2006).
- [15] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, M.V. Tovar Costa and A.Troper, Phys. Rev. B **66**, 094402 (2002).
- [16] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, M.V. Tovar Costa and A.Troper, Journal of Applied Phys. **91**, 8879 (2002).
- [17] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, e A.Troper, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 583 (2004).
- [18] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, e A.Troper, Phys. Rev B **69** 064421 (2004).
- [19] N. A. de Oliveira, Journal of Alloys and Compounds, **403**, 45 (2005).
- [20] L.G. de Medeiros Jr. e N.A. de Oliveira, J. Magn. Magn. Mater. **306**, 256 (2006).
- [21] L.G. de Medeiros Jr. e N.A. de Oliveira, Journal of Alloys and Compounds **424**, 4145 (2006).
- [22] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Phys. Rev. B **67**, 104416 (2003).
- [23] X.Y. Liu, J.A. Barclay, R.B. Gopal, M. Földeàki, R. Chaihine, T.K. Bose, P.J. Schurer, and J.L. LaCombe, J. Appl. Phys. **79**, 1630 (1996).
- [24] X.Y. Liu, J.A. Barclay, R.B. Gopal, M. Földeàki, R. Chaihine, and T.K. Bose, Adv. Cryog. Eng. **42A**, 431 (1997).
- [25] R.D. McMichael, R.D. Shull, L.J. Swartzendruber, and L.H. Bennett, J. Magn. Magn. Mater. **111**, 29 (1992).
- [26] L.H. Bennett, R.D. McMichael, L.J. Swartzendruber, R.D. Shull, and R.D. Watson, J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1094 (1992).
- [27] Robert D. Shull, *Superconductivity and Its Applications*, edited by H.S. Kwork, D.T Shaw, and M.J. Naughton, (AIP New York AIP Conf. Proc. **273**, 628) 1993.

- [28] R.D. Shull, R.D. MacMichael, and J.J. Ritter, *Nanostruct. Mater.* **2**, 205 (1993).
- [29] V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [30] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, *J. Magn. Magn. Mater.* **277**, 78 (2004).
- [31] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002)
- [32] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gama, *Phys. Lett. A* **320**, 302306 (2004).
- [33] N. A. de Oliveira, *Eur. Phys. Jour.* **B 40**, 259 (2004).
- [34] H. Wada, K. Taniguchi, Y. Tanabe, *Mater. Trans.* **43**, 73 (2002).
- [35] H.Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, *Physica B* **328**, 114 (2003).
- [36] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira e S. Gama, *Physics Letters A* **320**, 302 (2004).
- [37] P. J. von Ranke, A. de Campos, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, e N. A. de Oliveira, *Phys. Rev B* **70**, 094410 (2004).
- [38] P. J. von Ranke, e N. A. de Oliveira, *J. Phys.: Cond. Matter* **17** 3325 (2005).
- [39] Sergio Gama, Adelino A. Coelho, Ariana de Campos, A. Magnus G. Carvalho, Flávio C.G. Gandra, Pedro J. von Ranke e Nilson A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
- [40] Th. Strassle, A. Furrer, Z. Hussain e Ch. Geibel, *Phys. Rev. B* **67**, 054407 (2003).
- [41] L. Morellon, Z. Arnold, C. Magen, C. Ritter, O. Prokhnenko, Y. Skorokhod, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, e J. Kamarad, *Phys. Rev. Letters* **93**, 137201 (2004)
- [42] Daniel L. Rocco e colaboradores, *Journal of Applied Phys.* **97**, 10M317 (2005).
- [43] P.J. von Ranke, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., and B.J. Korte, *Phys. Rev. B* **58**, 14436 (1998).

- [44] P.J. von Ranke, I.G. de Oliveira, A.P. Guimarães, and X.A. da Silva, Phys. Rev. B **61**, 447 (2000).
- [45] N. A. de Oliveira and P. J. von Ranke, J. Magn. Magn. Mater. 264, **55**(2003).
- [46] Eduardo P. Nóbrega, Influência do Campo Elétrico Cristalino No Efeito Magnetocalórico em Intermetálicos com Terras-Raras, Tese de Mestrado - UERJ, Rio de Janeiro (2002).
- [47] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [48] K. Ikeda, K. A. Gschneidner, Jr., T.-W. E. Tsang, and F. A. Schmidt, Solid State Commun. **41**, 889 (1982).
- [49] N. Grewe and F. Steglich, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam Vol. 14, p. 343(1991).
- [50] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- [51] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).
- [52] A. M. Tishin, in Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, 1999, Vol. 12, p. 395.
- [53] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., J. Appl. Phys. **86**, 565 (1999).
- [54] Kroemer, Herbert; Kittel, Charles (1980). Thermal Physics, 2nd ed., W. H. Freeman Company.
- [55] M.E. Wood and W.H. Potter, Cryogenics **25**, 667 (1985).
- [56] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gadolinium>
- [57] V.K. Pecharsky e K.A. Gschneidner Jr., J. of Magn. and Magnetic Mater. **200**, 44 (1999).
- [58] H.G. Purwins, A. Leson, Advances in Physics **39**, 309 (1990).

- [59] Luiz Palermo, Magnetismo de Íons Singlete - Singlete em Interação com um Gás de Elétrons, Aplicação  $PrAl_2$ , Tese de Doutorado - CBPF, Rio de Janeiro (1986).
- [60] J. Samuel Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, p. 123, W. B. Saunders Company, Philadelphia and London, 1966.
- [61] [http://en.wikipedia.org/wiki/William\\_Gosset](http://en.wikipedia.org/wiki/William_Gosset)
- [62] Stanislaw Ulam, *Adventures of a Mathematician*, New York, Charles Scribner's Sons, 1983 (autobiography).
- [63] T. G. Newman and P. L. Odell, *The Generation of Random Variates*, Charles Griffin & Company Limited, 1971.
- [64] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [65] E. Ising, *Z Physik* **31**, 253 (1925).
- [66] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon Press Oxford 1999.
- [67] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University press UK 2000.
- [68] [http://en.wikipedia.org/wiki/Monte\\_Carlo\\_method](http://en.wikipedia.org/wiki/Monte_Carlo_method)
- [69] P.J. von Ranke, V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B* **58**, 12110 (1998).
- [70] P. Lacorre and J. Pannetier, *J. Magn. Magn. Mater.* **71**, 63 (1987).
- [71] S. Yu. Dankov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
- [72] A. F. Deutz, H. B. Brom, C. D. Wentworth, W. J. Huiskamp, L. J. de Jongh, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater* **78**, 176 (1989).

- [73] J.J. Melero, R. Burriel and M.R. Ibarra, *J. Magn. Magn. Mater* **140**, 841 (1995).
- [74] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, 1st edition (Institute of Physics, Bristol and Philadelphia, 2003).
- [75] Hutchings, M.T., *Solid State Physics* **16**, 227 (1964).
- [76] A. L. Lima, K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Pecharsky, *Phys. Rev. B* **68**, 134409 (2003).
- [77] E.P. Nóbrega, N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, A. Troper, *Physica B* **378-380**, 716-717(2006).
- [78] E.P. Nóbrega, N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, A. Troper, *Journal of Applied Physics*, **99** 08Q103 (2006).
- [79] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **167**, L179 (1997).
- [80] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3299 (1997).
- [81] L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, J. Blasco, B. Garcia- Landa, Z. Arnold, and F. Albertini, *Phys. Rev. B* **58**, R14721 (1998).
- [82] W. Choe, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., V. G. Young, Jr., and G. J. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4617 (2000).
- [83] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Adv. Cryog. Eng.* **43**, 1729 (1998).
- [84] K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, and C. B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* **315-317**, 69 (1999).
- [85] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, *Proceedings of the Domotechnica Appliance Engineering Conference, Cologne, Germany*, p. 170 (2001-unpublished).
- [86] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, *J. Appl. Phys.* **85**, 1729 (1998).

- [87] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., " Intermetallic Compounds for Magnetic Refrigeration " in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Wiley, New York, 2002), Vol. 3, Chap. 25.
- [88] E. P. Nóbrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, and A. Troper, *Phys. Rev. B* **72**, 134426 (2005).
- [89] Y. I. Spichkin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, *J. Appl. Phys.* **89**, 1738 (2001).
- [90] E. P. Nóbrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, and A. Troper, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 12751283 (2006).
- [91] E. P. Nóbrega, N. A. de Oliveira, P. J. von Ranke, and A. Troper, *Phys. Rev. B* **74**, 144429 (2006).



# Apêndice A

## Cálculo de $\Delta S$ e $\Delta T_{ad}$

Seja uma função entropia total ( $S$ ) qualquer dependendo apenas do campo magnético externo ( $B$ ) e da temperatura ( $T$ ):

$$S = S(T, B). \quad (\text{A.1})$$

Diferenciando-se a expressão A.1,

$$dS = \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{A.2})$$

Multiplicando-se por  $T$  os dois lados de A.2

$$TdS = T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B dT + T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{A.3})$$

Numa transformação adiabática, a segunda lei da termodinâmica nos dá  $TdS = dQ = 0$ . A equação A.3 se torna:

$$0 = T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B dT + T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{A.4})$$

Como  $T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial T} \right)_B = C(T)_B$ , calor específico medido sob  $B$  constante,

$$0 = C(T)_B dT + T \left( \frac{\partial S(T, B)}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{A.5})$$

Das relações de Maxwell, sabemos que:

$$\left(\frac{\partial S(T, B)}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B \quad (\text{A.6})$$

Substituindo-se a equação (A.6) na equação (A.5),

$$0 = C(T)_B dT + T \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B dB \quad (\text{A.7})$$

Separando os termos em integrais,

$$\int dT = -\frac{T}{C(T)_B} \int_{\vec{B}_1}^{\vec{B}_2} \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B dB. \quad (\text{A.8})$$

Resolvendo A.8,

$$\Delta T_{ad}(T) = - \int_{\vec{B}_1}^{\vec{B}_2} \frac{T}{C(T)_B} \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B dB. \quad (\text{A.9})$$

Numa transformação isotérmica,  $dT = 0$ , a equação (A.2) se torna,

$$dS(T, B) = \left(\frac{\partial S(T, B)}{\partial B}\right)_T dB. \quad (\text{A.10})$$

Somando A.6 com A.10, temos:

$$dS(T, B) = \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B dB. \quad (\text{A.11})$$

Integrando-se os termos de A.11,

$$\Delta S_{mag}(T)_{\Delta B} = \int_{\vec{B}_1}^{\vec{B}_2} \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T}\right)_B dB. \quad (\text{A.12})$$

# Apêndice B

## Projeção do Momento Angular de Spin

Neste apêndice iremos demonstrar a relação:

$$\vec{S} = (g - 1) \vec{J} \quad (\text{B.1})$$

através da projeção do momento angular de spin  $\vec{S}$  sobre o momento angular total  $\vec{J}$ , ou seja:

$$\text{Proj}_{\vec{J}} \vec{S} = \vec{S} \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}. \quad (\text{B.2})$$

Usando as identidades

$$\begin{aligned} (\vec{J} + \vec{S})^2 &= (2\vec{S} + \vec{L})^2 \\ \vec{J}^2 &= (\vec{L} + \vec{S})^2 \end{aligned}$$

podemos escrever (B.2) como:

$$\vec{S} \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \frac{1}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (\text{B.3})$$

onde foi usado  $\vec{J}^2 = J(J+1)$ ,  $\vec{L}^2 = L(L+1)$  e  $\vec{S}^2 = S(S+1)$ . Lembrando que o fator de Landé é dado por:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

verificamos que:

$$Proj_{\vec{j}} \vec{S} = (g - 1) \tag{B.4}$$

chegando facilmente na relação (B.1).

## Apêndice C

# Regra de Soma Obtida pela Relação de Maxwell

Sendo,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \quad (\text{C.1})$$

então,

$$\Delta S(B, T) = \int_0^B \left(\frac{\partial M(B, T)}{\partial T}\right)_B dB, \quad (\text{C.2})$$

integrando C.2 sobre toda a escala de temperatura, obtemos:

$$\begin{aligned} - \int_0^\infty \Delta S(B, T) dT &= - \int_0^\infty \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB dT \\ &= - [M(\infty, B_0) - M(0, B)] \int_0^B dB. \end{aligned}$$

Como  $M(\infty, B) = 0$  e  $M(0, B) = M_0$ , temos:

$$- \int_0^\infty \Delta S(B, T) dT = M_0 \Delta B. \quad (\text{C.3})$$

Sem o efeito de quenching temos o valor:  $M_0 = gJ$ , onde  $g$  é o fator de Landé e  $J$  o momento angular total.

Obs.: como a *área*  $= \Delta S(B_0, T)dT$  é dada em unidades de  $\frac{J}{mol}$  (Joule/mol), podemos obtê-la em unidades de tesla dividindo-a pelo fator  $N_A \cdot \mu_B$ , onde  $N_A = 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$  é o número de Avogadro e  $\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} J.T^{-1}$  (magneton de Bohr).

Então, esse fator é:  $F = \frac{J}{mol(N_A \cdot \mu_B)} = 0.179 T$ .

# Apêndice D

## As Terras-raras

As terras-raras são uma coleção de dezesseis elementos químicos da tabela periódica: escândio e ítrio e mais quatorze elementos dos quinze elementos da série dos lantanídeos (excluindo o promécio). Os elementos que compõem a série dos lantanídeos vão desde o Lantânio (número atômico  $Z = 57$ ) até o Lutécio ( $Z = 71$ ). Representam, sucessivamente, o preenchimento da camada eletrônica  $4f$  incompleta ( $n = 0$  até  $n = 14$ ). Nos átomos TR livres, a configuração usual é a seguinte:

$$(Pd)^{46}4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2.$$

Os elétrons localizados em um nível  $4f$  dão origem a momentos magnéticos efetivos cujo valor é dado por:

$$\vec{\mu} = g\mu_B \vec{J}, \quad (\text{D.1})$$

onde  $\vec{J}$  é o momento angular total com autovalor  $[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ ,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $g$  o fator de Landé:

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

Para o cálculo de  $g$  devemos conhecer o momento angular de spin, o momento angular orbital e o momento angular total. Esses valores são obtidos, no estado fundamental, combinando o

princípio de Pauli e a regra de Hund. A tabela D.1 mostra os valores de  $L$ ,  $S$ ,  $J$  e  $g$  para os íons das TR [58].

Os raios dos níveis  $4f$  variam ao longo da série. À medida que  $n$  aumenta, o raio vai se tornando menor; logo o efeito de campo cristalino [46,75] (campo eletrostático, não homogêneo, criado pelos átomos vizinhos no nível  $4f$  de um certo átomo da rede), vai também se tornando menos acentuado. Assim, a ação desse campo em íons das terras-raras leves é mais forte do que nas pesadas. A diminuição do raio da configuração é conhecido como contração dos lantanídeos [58].

camada $4f$ ( $l = 3$ )							
n	TR	$l_z = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$	$S$	$L =  \sum l_z $	$J$	$g$	
0	La	-	0	0	0	-	
1	Ce	↑	1/2	3	5/2	6/7	
2	Pr	↑↑	1	5	4	4/5	
3	Nd	↑↑↑	3/2	6	9/2	8/11	
4	Pm	↑↑↑↑	2	6	4	3/5	
5	Sm	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	2/7	
6	Eu	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	-	
7	Gd	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	2	
8	Tb	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	3/2	
9	Dy	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	4/3	
10	Ho	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑	2	6	8	5/4	
11	Er	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	3/2	6	15/2	6/5	
12	Tm	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑	1	5	6	7/6	
13	Yb	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	1/2	3	7/2	8/7	
14	Lu	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	-	

Tabela D.1: Estado fundamental para os íons  $4f^n$  das Terras-raras.



# Apêndice E

## Grandezas Termodinâmicas de Interesse

Iremos discutir brevemente alguns elementos de Física Estatística. Seja  $\hat{H}$  o operador hamiltoniano de um sistema com autoenergias  $E_n$ ; a função partição é definida, na distribuição de Boltzmann, como:

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n) = Tr[\exp(-\beta \hat{H})], \quad (\text{E.1})$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $k_B$ , a constante de Boltzmann. A definição de traço é mais geral, desde que possa ser construída de qualquer representação e não requer que conheçamos a representação diagonal para o hamiltoniano. A probabilidade de uma determinada configuração de estados é dada por:

$$P_n = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z}. \quad (\text{E.2})$$

A energia livre de Helmholtz  $F$  é relacionada com a função partição da seguinte forma:

$$F = -kT \ln(Z). \quad (\text{E.3})$$

Todas as propriedades do sistema no equilíbrio termodinâmico podem ser derivadas de  $F$ . As

grandezas que mais nos interessam para os problemas magnéticos são:

$$\begin{aligned}\langle \mu \rangle &= - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_T, \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_B, \\ C_B &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B,\end{aligned}\tag{E.4}$$

onde  $\langle \mu \rangle$  é a média da componente do momento magnético (magnetização) ao longo do campo aplicado  $B$ ,  $S$  é a entropia, e  $C_B$  é capacidade térmica sob campo magnético constante.

Em geral, a média termodinâmica de qualquer operador  $\hat{Q}$  é dada pela seguinte fórmula:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \frac{Tr[\hat{Q} \exp(-\beta \hat{H})]}{Tr[\exp(-\beta \hat{H})]}.\tag{E.5}$$

Seja a função partição na distribuição de Boltzmann:

$$Z = \sum_{\mu} \exp \left[ \frac{-E_{\mu}}{\kappa_B T} \right] = \sum_{\mu} \exp[-\beta E_{\mu}]\tag{E.6}$$

no equilíbrio térmico, o valor esperado para uma grandeza física qualquer  $Q$  será:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}\tag{E.7}$$

Então, o valor esperado da energia interna ( $E$ ) do sistema é dado por:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}},\tag{E.8}$$

podemos reescrever a Eq. E.8 como:

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\tag{E.9}$$

Sabemos da termodinâmica que a capacidade térmica do sistema é dada por:

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T},\tag{E.10}$$

reescrevendo a derivada parcial em função de  $\beta$  e substituindo o valor de  $\langle E \rangle$  dado pela Eq. E.9, temos:

$$C = -\kappa_B \beta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \kappa_B \beta^2 \frac{\partial^2 \log Z}{\partial^2 \beta}\tag{E.11}$$

O valor esperado de  $\langle E^2 \rangle$  é dado por:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} E_{\mu}^2 e^{-\beta E_{\mu}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta}. \quad (\text{E.12})$$

Então, a diferença  $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ , ou seja, o desvio quadrático médio da energia interna, será:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta} - \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right]^2. \quad (\text{E.13})$$

mas,

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial^2 \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta} + \frac{\partial Z}{\partial \beta} \cdot \left[ -\frac{1}{Z^2} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right],$$

que resulta:

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial^2 \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial^2 \beta} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2. \quad (\text{E.14})$$

Comparando a Eq. E.13 com a Eq. E.14, temos:

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial^2 \beta} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (\text{E.15})$$

Com isso, podemos escrever a capacidade térmica (Eq. E.12) em função do desvio médio da energia interna:

$$\frac{C}{\kappa_B \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (\text{E.16})$$