

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

ANDRÉA FRANÇA DE MELO

**UMA REVISÃO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM UMA
CADEIA DE SPINS DISTORCIDA COM TOPOLOGIA DIAMANTE**

MACEIÓ
MARÇO-2024

ANDRÉA FRANÇA DE MELO

**UMA REVISÃO DO EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM UMA
CADEIA DE SPINS DISTORCIDA COM TOPOLOGIA DIAMANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Maria Socorro Seixas Pereira
Universidade Federal de Alagoas

MACEIÓ
MARÇO-2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M528r Melo, Andréa França de.

Uma revisão do efeito magnetocalórico em uma cadeia de spins
distorcida com topologia diamante / Andréa França de Melo. – 2024.
54 f. : il. color.

Orientadora: Maria do Socorro Pereira.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Física : Bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 52-54.

1. Magnetismo. 2. Efeito magnetocalórico. 3. Spins. I. Título.

CDU: 53

À Deus e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, venho agradecer a Deus, que me sustentou e fortaleceu durante meus anos de graduação.

À minha família, meus pais, Lázaro e Rosidete, e minhas irmãs, Renata e Débora, pelo apoio, ajuda, incentivo e confiança.

À Prof^a Socorro Pereira, pela orientação, oportunidade e paciência, durante a iniciação científica e trabalho de conclusão de curso.

Aos professores do IF - UFAL, pela dedicação, pelas aulas e pelo exemplo passado durante os anos de graduação.

Aos funcionários do IF - UFAL, em especial aos técnicos dos laboratórios de ensino, pelo auxílio durante os anos de monitoria.

Ao CNPq e FAPEAL, pelo auxílio financeiro.

*“Porquanto é o Senhor que concede sabedoria,
e da sua boca procedem a inteligência e o
discernimento”.
(Provérbios 2:6, Bíblia KJA).*

RESUMO

MELO, ANDRÉA FRANÇA. Uma Revisão do Efeito Magnetocalórico em uma Cadeia de Spins Distorcida com Topologia Diamante. março-2024. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, março-2024.

O efeito magnetocalórico (EMC) ocorre em alguns materiais, caracterizando-se pelo aquecimento ou resfriamento do material quando ele interage com um campo magnético. O processo termodinâmico consiste na variação da entropia em um processo isotérmico e variação da temperatura em um processo adiabático, em função da temperatura para uma dada variação do campo magnético aplicado. Nos últimos anos, vários estudos foram realizados a fim de investigar esse efeito em sistemas de spins híbridos. Neste trabalho apresentamos uma revisão do EMC em uma cadeia de spins com topologia diamante. A interação entre os primeiros vizinhos de spins presentes numa cadeia é mediada por um par de elétrons intersticiais que podem saltar entre os sítios intersticiais da cadeia. A energia cinética associada a esse salto quântico é dada pela amplitude de *hopping* t , obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Além disso, consideramos uma cadeia distorcida, ou seja, as interações dos sítios nodais com os sítios intersticiais, superior e inferior, são diferentes. Utilizando as técnicas de decoração-iteração, matriz-transferencia e diagonalização, encontramos o Hamiltoniano do sistema, como também a função de partição do mesmo, apresentando a seguir o estado fundamental e quantidades termodinâmicas do sistema. Por fim, analisamos o efeito magnetocalórico do modelo através das curvas de isoentropia, taxa magnetocalórica e variação da entropia isotérmica.

Palavras-chave: Spin, Efeito Magnetocalórico

ABSTRACT

MELO, ANDRÉA FRANÇA. A Review of the Magnetocaloric Effect in a Distorted Spin Chain with Diamond Topology. março-2024. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, março-2024.

The magnetocaloric effect (MCE) occurs in some materials, characterized by the heating or cooling of the material when it interacts with a magnetic field. The thermodynamic process consists of the variation in entropy in an isothermal process and variation in temperature in an adiabatic process, as a function of the temperature for a given variation in the applied magnetic field. In recent years, several studies have been carried out to investigate this effect in hybrid spin systems. In this work we present a review of the EMC in a spin chain with diamond topology. The interaction between the first spin neighbors present in a chain is mediated by a pair of interstitial electrons that can jump between the interstitial sites of the chain. The kinetic energy associated with this quantum jump is given by the *hopping* amplitude, obeying the Pauli exclusion principle. Furthermore, we consider a distorted chain, that is, the interactions of the nodal sites with the interstitial sites, upper and lower, are different. Using the techniques of decoration-iteration, matrix-transfer and diagonalization, we find the Hamiltonian of the system, as well as its partition function, presenting below the fundamental state and thermodynamic quantities of the system. Finally, we analyzed the magnetocaloric effect of the model through the isentropy curves, magnetocaloric rate and isothermal entropy variation.

Keywords: Spin, magnetocaloric effect.

SUMÁRIO

1 – Introdução	10
1.1 História do magnetismo	10
1.2 A Origem do Magnetismo	12
1.3 Susceptibilidade magnética e Lei de Curie	14
1.4 Teoria de Weiss ou Aproximação de Campo Médio	14
1.5 Comportamentos Magnéticos do Materiais	15
1.5.1 Diamagnetismo	16
1.5.2 Paramagnetismo	16
1.5.3 Ferromagnetismo	17
1.5.4 Antiferromagnetismo	17
1.5.5 Ferrimagnetismo	18
1.6 Aplicações	19
1.7 Organização do Trabalho de Conclusão de Curso	20
2 – Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade - técnicas de estudo.	21
2.1 Modelo de Ising	21
2.2 Modelo de Heisenberg	22
2.3 Técnicas utilizadas no tratamento de Modelos de Spin de Baixa Dimensionalidade	23
2.3.1 Matriz Transferência	23
2.3.2 Transformação Decoração-Iteração	25
3 – Efeito Magnetocalórico (EMC)	28
3.1 Histórico	28
3.2 Definição	29
3.3 Refrigeração Magnética	31
3.4 Efeito Magnetocalórico em Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade	34
4 – Efeito Magnetocalórico (EMC) em uma Cadeia Tipo Diamante com Elétrons Itinerantes	37
4.1 O Modelo	37
4.2 Propriedades Termodinâmicas	40
4.2.1 Magnetização	41
4.2.2 Calor específico e Susceptibilidade Magnética	43
4.3 Efeito Magnetocalórico	45
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	50

Referências 52

1 Introdução

O magnetismo é um dos campos de pesquisa de maior atenção entre físicos teóricos e experimentais, sendo uma das áreas de estudo mais antigas da ciência. É a área da física responsável por estudar a interação da matéria com campos eletromagnéticos.

Em um certo grau, todos os materiais são aptos à interação magnética, alguns mais do que outros. Como exemplo, temos os materiais ferromagnéticos, os quais possuem magnetização não nula. Há também os materiais que não possuem magnetização evidente, porém, podem interagir magneticamente com os materiais ferromagnéticos.

Sabendo da importância do magnetismo, não apenas na área de pesquisa básica, mas também na sua aplicação na tecnologia moderna, a qual usamos na nossa vida diária, sendo utilizado em dispositivos eletrônicos até equipamentos médicos, nesse capítulo, falaremos da origem do magnetismo, seguido da descrição dos principais fenômenos magnéticos, suas aplicações tecnológicas, como o refrigerador magnético, o qual é baseado no efeito magnetocalórico e a spintrônica.

1.1 História do magnetismo

Historicamente, os primeiros relatos sobre magnetismo foram feitos pelos gregos, datando de 800 a.C. (REZENDE, 2000). A região onde essas observações ocorreram, fica na Ásia, sendo conhecida como Magnésia, por conta da grande quantidade de magnetita (Fe_3O_4). Porém, há relatos de seu uso pelos chineses, em torno de 2000 a.C., com a invenção da bússola, tornando-se um instrumento de bastante utilidade para os povos da Ásia e Europa.

Em 1269 a.C., Pierre Pélerin de Maricout, escreve o primeiro livro sobre o assunto, em latim. O livro discorria sobre as propriedades dos magnetos, sendo o primeiro tratado da física experimental. Em 1600, foi publicado o livro “De Magnete”, escrito por Willem Gilbert, descrevendo o funcionamento da agulha magnética.

Em 1820, Oersted e Ampère, descobriram que uma corrente elétrica gerava uma região capaz de exercer uma força sobre cargas elétricas em movimento, chamada campo magnético, proporcionando a invenção do motor elétrico. Em 1840, Faraday e Henry, descobrem o fenômeno da indução eletromagnética, possibilitando a invenção do gerador elétrico.

Algumas décadas depois, as descobertas e estudos sobre o assunto se tornaram mais frequentes. Em 1873, Maxwell, sintetiza as equações do eletromagnetismo e as apresenta em seu livro “*Treatise on Electricity and Magnetism*”. Mais tarde, em 1891, James Erwin publica um livro com as propriedades conhecidas dos materiais utilizados em motores, reatores e geradores. Ele criou a expressão ciclo de histerese para curva de magnetização

em função do campo.

No fim do século XIX, Pierre Curie, determina a curva de magnetização em função da temperatura, mostrando que a magnetização diminui com o aumento da temperatura, indo a zero acima de um valor, chamado de temperatura de Curie. Em 1907, Pierre Weiss, cria o primeiro modelo microscópico para um material ferromagnético, propondo que um campo local médio age sobre momentos magnéticos (PEREIRA, 2008).

Bohr, em 1913, mostra que o momento angular do elétron, por consequência, o momento magnético, tinham importante papel na quantização, estabelecendo o vínculo entre mecânica quântica e a explicação para a origem do magnetismo. É conhecida como a Velha Teoria Quântica.

Em 1922, Stern, fez as medidas do momento angular e do momento magnético do elétron. Em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit, descobriram o Spin do elétron, comprovando a proposta feita por Compton em 1921. Em 1925, Ising fez um modelo mais sofisticado para um material ferromagnético, contendo uma interação entre dois spins em elétrons vizinhos. Pouco tempo depois, em 1927, Schrödinger e Heisenberg, formulam as bases da mecânica quântica.

Após isso, Heisenberg, Pauli, Dirac e Van Vleck explicam o que aconteceria no interior de um material magnético, tornando assim o magnetismo um dos campos mais importantes de aplicação da mecânica quântica. Nesse mesmo período, eles ainda explicam a origem do magnetismo: os spins dos elétrons nos átomos dão origem aos momentos magnéticos e a interação entre os spins, cuja origem é eletrostática, porém, a natureza é quântica, explicando a interação coletiva entre os momentos, responsável pela ordem magnética (PEREIRA, 2008; REZENDE, 2000).

Durante a Segunda Guerra, a descoberta dos ferrites foi um dos grandes desenvolvimentos tecnológicos da época. Essas ligas isolantes podem ser usados em altas frequências, não tendo perdas em correntes parasitas. Em 1948, Néel mostra que a maioria dos materiais magnéticos isolantes são ferrimagnéticos.

No período pós-guerra, difundiu-se o conceito de Hamiltoniano de spin, permitindo a elaboração de modelos para calcular a resposta magnética com precisão. Em 1963, Hubbard, propôs um modelo de Hamiltoniano para o magnetismo itinerante, usado até hoje. Nesse modelo, os elétrons dos materiais descritos são oriundos das orbitais d ou f . Aqui, considera-se os elétrons situados nos sítios da rede, levando em consideração tanto a dinâmica dos elétrons saltarem entre os sítios vizinhos, quanto a interação repulsiva dos elétrons provenientes do mesmo sítio.

A partir dos anos 50, as propriedades dos materiais magnéticos começaram a integrar tanto os livros didáticos como os especializados em física do estado sólido, ao mesmo tempo em que houve um aumento na pesquisa em magnetismo, com o aumento de revistas especializadas, encontros e conferências na área, firmando-se como um importante ramo da física.

No Brasil, as pesquisas nessa área foram iniciadas mais tarde, na década de 60, tendo o primeiro artigo sobre magnetismo escrito por Afonso Gomes, sendo publicado pelo *Physics Letters*, em 1964. Em 1970, o laboratório de baixas temperaturas da USP, criado por Mario Shoenberg trouxe muitas contribuições para o estudo do magnetismo, sendo esses ajudados pelos estudos teóricos de Silvio Salinas. Em 1980, o laboratório teve projeção mundial graças ao descobrimento do ponto Lifshitz em MnP.

Cylon Gonçalves da Silva liderou o projeto que deu origem ao LNLS (Laboratório de Luz Síncrotron), único laboratório nacional do país, durante os anos 80 e 90. Em 1988, foi observada a magnetorresistência gigante, com a participação do físico brasileiro Mario Baibich, da UFRGS, onde a pesquisa em magnetismo foi iniciada nos anos 70. Também nos 70, iniciou-se o grupo de pesquisa da UFPE. Destaca-se os estudos de excitações magnéticas diversas, trabalhos em antiferromagnéticos desordenados, mecânica estatística etc. A partir daí, há um aumento no número de grupos de pesquisa pelo país. Na UFAL, trata-se de um linha de pesquisa já bem consolidada dentro do Grupo de Física Teórica e Computacional. Mais recentemente, alguns trabalhos têm sido realizado na linha de pesquisa de Dinâmica de Fluidos Magnéticos, pelo Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros.

1.2 A Origem do Magnetismo

O magnetismo na matéria tem sua origem essencialmente em princípios da mecânica quântica. Sistemas puramente clássicos, em equilíbrio térmico, não apresentam momentos magnéticos. Esses momentos magnéticos possuem três origens: o spin do elétron e o momento angular orbital em torno do núcleo, que fornece uma contribuição paramagnética, e a variação no momento orbital induzida pela aplicação de um campo externo que dá uma contribuição diamagnética.

Dentro desse contexto, o momento angular total de um átomo é dado por

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (1)$$

ou seja, sendo dado pela soma de momentos angulares orbitais $\vec{l}$ de todos os elétrons. Já, o momento angular de spin total é dado pela soma de todos os momentos de spin $\vec{s}$ de todos os elétrons, ou seja:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2)$$

Quando os movimentos orbitais e de spin dos elétrons são acoplados, temos o momento angular total $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3)$$

A relação entre o momento magnético μ de um átomo e o momento angular total $\vec{J}$ é dada pela equação

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}, \quad (4)$$

onde $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} J \cdot T^{-1}$ é o magneto de Bohr e g o fator de Landé, dado pela equação:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5)$$

Vemos que uma camada completa resulta em uma soma de momentos nula. Portanto, apenas camadas incompletas para a ocorrência do momento magnético. Possuindo os valores de S , L e J para um determinado átomo, podemos descrever as propriedades magnéticas de um sistema formado por estes átomos com base no número quântico e no número de átomos presentes no sistema.

A energia do momento magnético, na presença de um campo magnético externo, é dada por

$$\mathcal{H} = -\mu_0\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (6)$$

onde, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} T \cdot mA^{-1}$ é a permeabilidade no vácuo. O estado de menor energia ocorre quando o campo externo $\vec{H}$ e o momento magnético $\vec{\mu}$ são paralelos. Com a componente do momento magnético na direção do campo sendo:

$$\mu_Z = -g_em_s\mu_B \quad (7)$$

com $g_e = 2.002290716$, o fator giromagnético para o elétron livre, com m_s sendo o número quântico de spin assim, o estado de menor energia para o elétron livre é dado por:

$$E_0 = +g_em_s\mu_0\mu_B H \quad (8)$$

Na ausência do campo magnético externo, temos que os dois estados caracterizados por $m_s = \pm \frac{1}{2}$ são degenerados, com energia nula, pois a aplicação do campo externo quebra a degenerescência.

Um campo magnético não nulo pode ocorrer, também, devido a um campo produzido pelo movimento orbital do elétron sendo proporcional a $\vec{s} \cdot \vec{l}$. A degenerescência é quebrada pela interação spin-orbita. O valor da magnetização também depende da temperatura.

Para qualquer átomo do sistema, em temperatura zero, apenas os níveis de menor energia são ocupados. Para N átomos, à temperatura nula, a magnetização é dada por:

$$M = Ng\mu_B JB_J(y), \quad (9)$$

onde, $B_J(y)$ é a função de Brillouin dada por:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\frac{(2J+1)y}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{y}{2J} \right] \quad (10)$$

onde,

$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0 H}{k_B T} \quad (11)$$

Na equação, H é o campo responsável pela divisão em diferentes níveis de energia. É um campo externo aplicado na maioria dos casos. k_B é a constante de Boltzmann.

1.3 Susceptibilidade magnética e Lei de Curie

Susceptibilidade magnética é uma propriedade utilizada na classificação de materiais magnéticos. É uma grandeza adimensional e descreve o comportamento da magnetização em função do campo aplicado. Pode ser definida como:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (12)$$

Quando a magnetização em função do campo é linear e reversível, a susceptibilidade magnética pode ser escrita como sendo:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (13)$$

Portanto, a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (14)$$

Sendo T a temperatura absoluta e C a constante de Curie. N sendo o número de átomos, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, e J , o momento angular total.

Essa equação é chamada de Lei de Curie, formulada em 1895, baseada em um estudo com gás de oxigênio (O_2), soluções de alguns sais e alguns metais ferromagnéticos em temperaturas abaixo de um valor crítico conhecido como temperatura de Curie (T_C). A susceptibilidade depende da temperatura e independentemente do campo, é vista em substâncias com dipolos magnéticos permanentes.

1.4 Teoria de Weiss ou Aproximação de Campo Médio

Na teoria de Weiss, a magnetização espontânea, ocorria devido a um forte campo interno, de origem desconhecida para ele. Sabe-se, hoje, que essa origem é quântica, estando ligada à energia de troca entre elétrons proposta por Heisenberg.

No entendimento de Weiss, cada átomo magnético do material sente um campo interno, chamado campo molecular, médio ou de Weiss. Nessa aproximação, o campo interno ou molecular é proporcional à magnetização total do material. Assim, a interação de cada momento magnético atômico com seus vizinhos é dada por um campo magnético total, que é a soma do campo de origem molecular e do campo externo aplicado.

No limite de altas temperaturas podemos descrever o comportamento magnético dos ferromagnetos como:

$$M = \frac{C}{T}(H_{ext} + H_m) \quad (15)$$

Conduzindo uma susceptibilidade:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (16)$$

Onde, $T_C = C\lambda_m$ é a temperatura de Curie, onde abaixo da mesma há uma magnetização espontânea e λ_m é a constante de campo molecular. A expressão acima é conhecida como Lei de Curie-Weiss, válida para $T > T_C$.

Essa teoria permite determinar, também, a dependência da magnetização espontânea com a temperatura. Há o decrescimento regular da magnetização espontânea, chegando até zero, com a temperatura para $T = T_C$. Portanto, à medida que a temperatura aumenta, as flutuações térmicas destroem a ordenação dos spins.

Assim, a teoria de campo médio ou molecular, proposta por Weiss, nos dá uma visão de muitas propriedades importantes dos ferromagnetos, como a susceptibilidade para altas temperaturas, o calor específico e a dependência da magnetização com a temperatura, prevendo uma transição de fase, na ausência de campo externo (ver figura 1). Porém, nessa teoria, apenas as interações entre vizinhos próximos são consideradas. O valor do campo local estimado era muito grande, sendo da ordem de 10^7 Oersteds, o que é um problema, como também há uma divergência com os dados experimentais no limite de baixas temperaturas. A análise da susceptibilidade dos materiais, quando sujeitos a campos magnéticos possibilita a classificação do comportamento magnético.

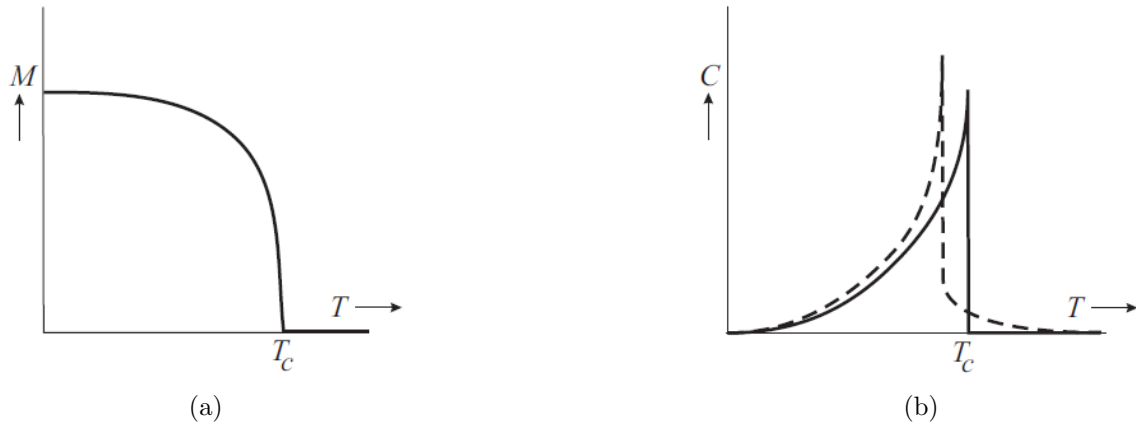
1.5 Comportamentos Magnéticos dos Materiais

Macroscopicamente, a grandeza que define um estado magnético é a magnetização, que é definida como o momento magnético por unidade de volume. A relação entre a magnetização e campo magnético é dada por

$$M = \chi\mu_o H, \quad (17)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e χ é a susceptibilidade que é uma grandeza adimensional e muitas vezes utilizada para classificar os diferentes comportamentos magnéticos dos materiais. Os principais comportamentos magnéticos são: diamagnetismo,

Figura 1 – Dependência da magnetização espontânea (a) e calor específico (b) com a temperatura.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, vidro de spin, metamagnetismo, helimagnetismo, etc.(PEREIRA, 2008) A seguir, será feita uma breve descrição sobre alguns desses comportamentos magnéticos.

1.5.1 Diamagnetismo

Esta propriedade está presente em todas as materias. De acordo com a Lei de Lenz, o diamagnetismo resulta do efeito de um campo magnético variável sobre elétrons. Materiais diamagnéticos são repelidos pelo campo magnético e não possuem momento permanente, pois ele desaparece na ausência de um campo externo.

A suscetibilidade magnética, para N átomos por unidade de volume, cada átomo contendo i elétrons com distância quadrática média do elétron ao campo de $\langle r_i^2 \rangle$, é dada por:

$$\chi = \frac{-N\mu_0 e^2}{6m_e} \sum \langle r_i^2 \rangle \quad (18)$$

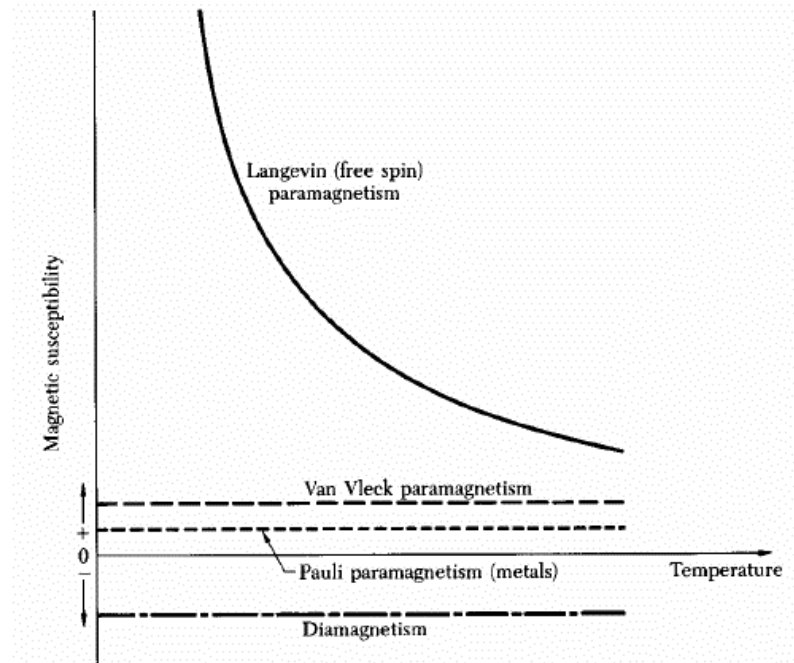
Sendo e a carga do elétron e m_e a massa do elétron. É conhecida como fórmula de Langevin para o diamagnetismo. Percebe-se que, para o diamagnetismo, a suscetibilidade é negativa e não depende da temperatura T . O valor de χ é da ordem de 10^{-6} e o diamagnetismo é um tipo de magnetismo fraco (CARVALHO, 2016).

1.5.2 Paramagnetismo

Caracteriza-se por uma pequena suscetibilidade positiva e, dependendo de sua origem, tem uma forte dependência com a temperatura, como podemos ver na figura 2. Quando independente da temperatura, podemos ter o paramagnetismo de Pauli, que ocorre nos metais, ou o paramagnetismo de Van Vleck, que ocorre em isolantes devido

a mistura do estado fundamental com níveis excitados do campo cristalino próximos ao fundamental.

Figura 2 – Susceptibilidade típicas de materiais diamagnéticas e paramagnéticas.



Fonte: (NOVAK, 1999).

Pressupõe a existência de momentos magnéticos nos materiais, que podem ser de origem atômica ou molecular, ou nuclear. O paramagnetismo ocorre em: átomos, moléculas, certos compostos e defeitos de rede que possuem um número ímpar de elétrons, átomos livres e íons com camada mais interna parcialmente cheia, metais (NOVAK, 1999).

1.5.3 Ferromagnetismo

Esses materiais possuem uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura T_C (NOVAK, 1999). Isto só é possível se existe algum tipo de interação entre momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente resultando em um momento magnético total não nulo.

Porém, um material ferromagnético ao ser resfriado a partir da sua temperatura de Curie na ausência de um campo magnético pode apresentar momento magnético nulo. Mas, a aplicação de qualquer campo já é suficiente para produzir um momento magnético muitas ordens de grandeza maior que um momento magnético de uma substância paramagnética.

1.5.4 Antiferromagnetismo

Essa é outra classe de materiais, que não possui uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas (NOVAK, 1999). Segundo Néel (NéEL, 1934), materiais

antiferromagnéticos são formados por um par de sub redes magnéticas, onde o estado magneticamente ordenado corresponde em momentos magnéticos paralelos dentro de cada sub rede e orientação antiparalela de uma sub rede relacionada à sub rede vizinha. Esses momentos magnéticos possuem mesma magnitude e a magnetização total nesse material é nula (BUSCHOW, 2003), pois eles são orientados em sentidos opostos (ver figura 3).

Da mesma forma que no ferromagnetismo temos a temperatura de Curie, no antiferromagnetismo temos a temperatura de Néel. Quando acima dessa temperatura, o estado ordenado antiferromagnético desaparece e a susceptibilidade magnética é dada por

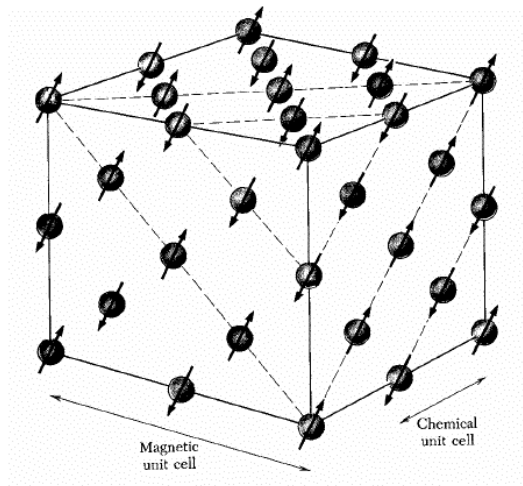
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_C}, \quad (19)$$

Sendo, θ_C a temperatura de Curie, dada por

$$\theta_C = \frac{1}{2}C(N_1 + N_2), \quad (20)$$

onde, N_1 é a constante de campo molecular na mesma sub rede 1 e N_2 é a constante de campo molecular entre as sub redes. A susceptibilidade magnética diminui com o aumento da temperatura, para valores acima da temperatura de Néel. Para valores abaixo, a magnetização de cada sub rede separadamente possuem valores de mesmo modulo, logo, a magnetização total é nula.

Figura 3 – Estrutura cristalina do MnO.



Fonte: Novak (NOVAK, 1999).

1.5.5 Ferrimagnetismo

Parecido com o antiferromagnetismo, contudo, os momentos magnéticos das sub redes são iguais, logo, ocorre um momento magnético espontâneo em temperaturas abaixo de T_C . A magnetização a zero Kelvin é

$$M = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B, \quad (21)$$

Com, N_A , N_B , constantes de campo moleculares, g_A , g_B , fatores-g e J_A , J_B , momentos angulares totais das sub redes A e B. A temperatura de transição ferrimagnética é dada por

$$T_C = \nu(C_A C_B)^{\frac{1}{2}}, \quad (22)$$

Sendo, ν a constante de campo médio e C_A e C_B , contates de Currie para as sub redes. Essa temperatura é chamada de temperatura de Currie ou de Néel. Se houver magnetização espontânea, é chamada temperatura de Currie. Se houver ordenamento antiparalelo, temperatura de Néel. Acima dessa temperatura temos um comportamento paramagnético e a susceptibilidade também é igual (CARVALHO, 2016).

1.6 Aplicações

As aplicações dos materiais magnéticos são variadas e crescem a cada dia, podendo ser vistas em diversas áreas e também nas mais diferentes tecnologias como, por exemplo, levitação magnética de trens, geradores, motores, radares, transformadores e dispositivos acústicos (PEREIRA, 2008; CARVALHO, 2016).

Uma área importante é o da spintrônica, com aplicação em dispositivos eletrônicos e computação quântica. Nessa área, o processamento, transmissão e decodificação da informação é realizada por meio de detecção e manipulação do spin do elétron, utilizando sistemas compostos por camadas intercaladas de metais e materiais ferromagnéticos.

Na área médica, vemos sua aplicação na ressonância magnética nuclear (RMN), utilizada em exames de imagem. Na farmacologia, há o uso das nanopartículas magnéticas, onde um determinado fármaco é acoplado ao material magnético, então o material é guiado por um ímã até o local onde deve agir, sem prejudicar células saudáveis (PEREIRA, 2008).

Outra importante aplicação é a gravação magnética (RODRIGUEZ, 1998; PEREIRA, 2008). Baseia-se na capacidade que o cabeçote de gravação tem de gerar um campo magnético em resposta a uma corrente elétrica. Isso possibilita armazenar num meio magnético a informação contida em um sinal elétrico. A recuperação ou leitura da informação é feita através da indução de uma corrente elétrica pelo meio magnético em movimento. Ela é essencial para o funcionamento de computadores, gravadores de som e de vídeo, além de equipamentos acionados por cartões magnéticos.

Mais recentemente uma outra aplicação vem se destacando é o efeito magnetocalórico, que consiste na obtenção de variação de temperatura a partir da variação de campos externos aplicados (PEREIRA, 2008; CARVALHO, 2016). Nesse efeito baseia-se o refrigerador magnético, o qual, por não usar gases poluentes, promete ser ecológico. Nesse

efeito, uma substância ativa, um composto magnético, emite calor quando submetido a um campo e absorve calor quando ele é retirado.

1.7 Organização do Trabalho de Conclusão de Curso

Este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo uma revisão bibliográfica dos principais aspectos teóricos do magnetismo convencional em sistemas de baixa dimensionalidade. Em particular, estamos interessados em investigar o efeito magnetocalórico de sistemas de spins de baixa dimensionalidade e diferentes topologias. Para isso, esse texto está organizado da seguinte forma: no capítulo seguinte faremos uma breve revisão de modelos já bem estabelecidos no estudo de propriedades magnéticas, bem como de técnicas de mapeamento desses modelos de forma analítica. No capítulo seguinte, será apresentado o conceito de efeito magnetocalórico e como esse efeito é utilizado em processos de refrigeração magnética. A partir disso, faremos um exemplo de aplicação das técnicas acima citadas para revisitar o estudo do efeito magnetocalórico em uma cadeia de spins, com topologia diamante e elétrons itinerantes. Por fim, apresentamos nas considerações finais e referencial teórico.

2 Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade - técnicas de estudo.

Os modelos de spins desempenham um papel importante no estudo do magnetismo, pois eles podem colaborar no entendimento de diversos aspectos de sistemas interagentes de muitos corpos, particularmente transições de fase e fenômenos críticos (BAXTER, 1982; MATTIS, 1993; WU, 2009; SANTOS; LYRA, 1992; LYRA; CAVALCANTI, 1992). Além de ajudar no esclarecimento das transições de fase quânticas, o estudo de modelos de spins tem sido de fundamental importância no campo da informação e computação quântica, colaborando para o desenvolvimento de medidas do emaranhamento quântico. Por outro, devido aos recentes avanços em técnicas experimentais de engenharia e síntese de novos materiais magnéticos, tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de novos compostos com um pronunciado efeito magnetocalórico. Contudo, o tratamento exato desses sistemas interagentes é bem difícil, se restringindo a sistemas que envolvem poucos graus de liberdade ou interações bem simplificadas.

Nesse capítulo, faremos uma breve introdução aos modelos de spins mais conhecidos para o tratamento de sistemas de spins de baixa dimensionalidade. São eles: o modelo de Ising e o modelo de Heisenberg. Em seguida, faremos uma apresentação de duas técnicas muito úteis para o tratamento exato de modelos magnéticos de baixa dimensionalidade.

2.1 Modelo de Ising

É um modelo de referência para o ferromagnetismo, o qual foi proposto por Leinz à Ernst Ising em 1925, sendo resolvido em uma dimensão. Esse modelo apresenta solução exata em duas dimensões, sem a presença do campo magnético externo, e em três dimensões, não possui solução exata. Ele apresenta interações de curto alcance entre os spins localizados na rede.

O hamiltoniano do sistema é dado por

$$\mathcal{H} = -J_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{h}{2} \sum_{i=1}^N (\sigma_i + \sigma_{i+1}), \quad (23)$$

onde os σ_i são os spins Ising localizados, que assumem o valor de $\sigma_i = \pm 1/2$ nos sítios $i = 1, 2, 3, \dots, N$. O primeiro termo, aonde a soma é realizada sobre os pares de sítios de primeiros vizinhos, J_0 é o parâmetro de interação tipo Ising. Quando $J_0 > 0$, os spins tendem a se alinhar paralelamente um com o outro, formando um estado ordenado ferromagnético. Quando $J_0 < 0$, os spins se alinham antiparalelamente, formando um estado antiferromagnético.

O segundo termo possui um caráter paramagnético, envolvendo a interação entre o campo magnético aplicado h e os spins do sistema. Os spins de Ising possuem direção ao longo do campo magnético aplicado, podendo ser “up” ou “down”.

A função de partição é dada por:

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (24)$$

O somatório é sob todas as configurações das variáveis de spins. Fazendo a substituição, temos:

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N (J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}))} \quad (25)$$

Aplicando as condições de contorno, temos:

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N \omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \quad (26)$$

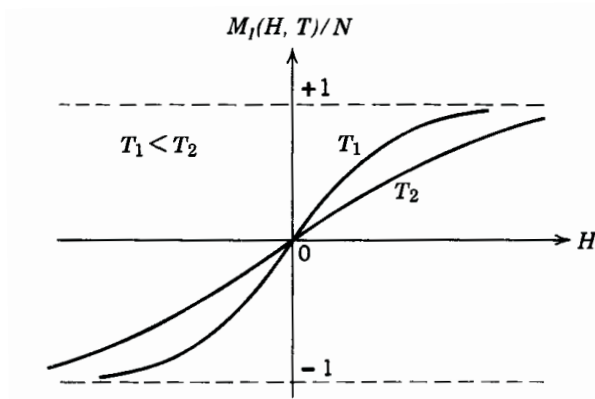
onde, $\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = e^{\beta(J_0 \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{h}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}))}$, chamado de peso de Boltzmann.

Usando a Técnica de Matriz Transferência que será melhor descrita no capítulo seguinte, é possível mostrar que a magnetização do modelo de Ising é dada por:

$$M(t, h) = \frac{\sinh(\beta h)}{[\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J_0}]^{1/2}} \quad (27)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, com k_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura. Note que para $H = 0$, a magnetização é nula para todas as temperaturas diferente de zero, conforme mostra a figura 4.

Figura 4 – Magnetização do Modelo de Ising Unidimensional.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

2.2 Modelo de Heisenberg

O fenômeno de magnetização espontânea ocorre por conta de uma forte interação de troca, ou de Exchange entre spins vizinhos, podendo fazer os elétrons mudarem de

estado. Heisenberg mostrou que essa interação gera um campo magnético interno, H_m capaz de separar níveis de energia. Em 1928, Heisenberg propôs um modelo, semelhante ao de Ising, porém os momentos magnéticos S_i foram substituídos por operadores de spin $\vec{S}_i$. Assim o caráter quântico dos momentos magnéticos passou a ser importante.

O hamiltoniano do Modelo de Heisenberg é dado por:

$$\mathcal{H}_{exch} = -J_{i,j} \sum_{i<j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (28)$$

Para esse modelo, é possível introduzir a presença de anisotropia, ou seja, a existência de uma direção preferencial para os spins. Nesse caso,

$$\mathcal{H}_{exch} = -J_{i,j} \sum_{i<j} \vec{S}_i^x \vec{S}_j^x + \vec{S}_i^y \vec{S}_j^y + \lambda \vec{S}_i^z \vec{S}_j^z, \quad (29)$$

onde,

- se $\lambda = 1$ - teremos o modelo isotrópico, ou seja, não há nenhuma direção preferencial;
- se $0 < \lambda < 1$ - teremos o modelo de Heisenberg de Plano Fácil;
- se $\lambda = 0$ - teremos o modelo XY;
- se $\lambda > 1$ - temos o modelo de Heisenberg de eixo fácil, que é caracterizado pela preferência dos spins em se alinharem perpendicularmente ao plano xy.

2.3 Técnicas utilizadas no tratamento de Modelos de Spin de Baixa Dimensionalidade

De fato, tratamento exato desses sistemas interagentes é acompanhado de métodos matemáticos rebuscados e dificuldades computacionais. Dentro desse contexto, algumas técnicas são utilizadas, sendo a técnica de matriz transferência uma das mais conhecidas. Além disso, a técnica de mapeamento exato baseada em transformações algébricas se destaca, pois permite obter uma solução exata de um modelo mais complicado a partir de uma relação de mapeamento precisa com um modelo mais simples e exatamente solúvel (BEDNORZ; MÜLLER, 1986; DAGOTTO, 1999; UEHARA T. NAGATA; KINOSHITA, 1996; DAGOTTO; RICE, 1996).

2.3.1 Matriz Transferência

Essa técnica tem sido muito utilizada na solução de uma grande variedade de modelos de spins uni e bidimensionais com interações entre primeiros vizinhos. Em linhas bem gerais, consiste na representação dos pesos de Boltzmann em uma forma matricial, a partir da qual a função de partição pode ser descrita em termos de seus autovalores. Assim, os elementos da matriz de transferência são dados pelos pesos de Boltzmann, $\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1})$, que são conhecidos através dos autovalores do Hamiltoniano, H_i , ou seja,

$$\omega(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \sum_i e^{-\beta H_i} \quad (30)$$

onde, para uma cadeia linear, temos:

$$\mathcal{H}_i = - \sum_{\sigma} J \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{H}{2} \sum_{\sigma} \sigma_i \quad (31)$$

Aqui J a interação de troca entre os spins σ_{ij} e H o campo magnético.

Considerando o caso clássico, que σ_{ij} pode assumir apenas dois valores $\pm \frac{1}{2}$, teremos quatro possibilidades de configurações para os pesos de Boltzmann, obtendo a seguinte matriz de transferência:

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (32)$$

onde $T_{11} = \omega(1/2, 1/2)$, $T_{12} = \omega(1/2, -1/2)$, $T_{21} = \omega(-1/2, 1/2)$, $T_{22} = \omega(-1/2, -1/2)$.

Os autovalores da matriz podem ser obtidos pela diagonalização:

$$VTV^{-1}D \quad (33)$$

onde $\mathbf{V}$ e a matriz dos autovetores de $\mathbf{T}$ e $\mathbf{D}$ a matriz de transferência diagonalizada, dada por:

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

com autovalores:

$$\lambda_1 = \frac{(T_{11} + T_{22}) + \sqrt{(T_{11} - T_{22})^2 + 4T_{12}T_{21}}}{2} \quad (35)$$

e

$$\lambda_2 = \frac{(T_{11} + T_{22}) - \sqrt{(T_{11} - T_{22})^2 + 4T_{12}T_{21}}}{2} \quad (36)$$

A técnica da matriz de transferência é utilizada para escrever a função de partição Z_N do ensemble canônico em termos dos seus autovalores. Portanto, consideraremos a propriedade da completeza, $\sum_{\sigma} |\sigma\rangle\langle\sigma| = 1$ para escrevermos a função de partição como o traço da matriz de transferência diagonalizada da seguinte maneira:

$$Z_N = \sum_i e^{-\beta H} = \sum_{\sigma} \prod_i^N \langle \sigma_i | D | \sigma_{i+1} \rangle = \text{tr}(D^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (37)$$

Ainda podemos fazer:

$$Z_N = \lambda_1 \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right] \quad (38)$$

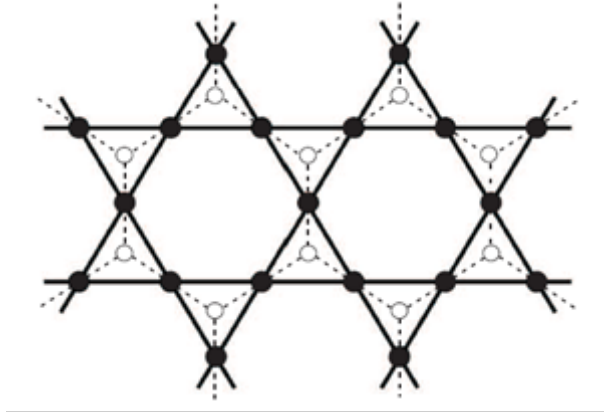
No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, temos $\lambda_1 > \lambda_2$. Dessa maneira, a função de partição do ensemble canônico no equilíbrio é escrita como:

$$Z_N = \lambda_1^N \quad (39)$$

2.3.2 Transformação Decoração-Iteração

De um modo geral, um modelo decorado pode ser construído a partir de uma rede original qualquer, na qual um ou mais sítios são colocados sobre suas ligações. Essa técnica foi introduzida por Syosi, para encontrar a relação entre função de partição da rede de Kagomé e da rede hexagonal (SYOZI, 1951; SYOZI, 1972). Através da transformação triângulo-estrela, a rede hexagonal decorada era transformada numa rede Kagomé com interação efetiva entre os spins decorados, como vemos na figura 5. Entretanto, fazendo o traço parcial sobre os spins decorados, ao invés da rede da transformação triângulo-estrela, a rede hexagonal decorada era transformada numa rede hexagonal simples com interação efetiva entre os spins localizados nos vértices. Essa transformação foi chamada de Transformação decoração-iteração.

Figura 5 – Rede Kagomé, constituída a partir de uma rede hexagonal.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

Em 1954, Naya , generalizou a transformação para o caso de presença de campo magnético, obtendo uma expressão para a magnetização espontânea da rede Kagomé (NAYA, 1954). Fisher generalizou para o caso em que o elemento decorador é um sistema físico qualquer (FISCHER, 1959). Esse método foi aplicado ao estudo de um sistema antiferromagnético para o qual a magnetização pode ser calculada exatamente, mesmo em presença de um campo magnético finito.

A transformação de decoração consiste na obtenção de parâmetros efetivos de interação (acoplamento e campo magnético efetivos) entre os spins da rede matriz, a partir do traço parcial sobre as variáveis decoradoras.

Vamos considerar um sistema qualquer, na presença de um campo magnético, e vamos supor a existência de um sistema físico decorador sobre cada ligação desse sistema, onde a configuração pode ser descrita por E_i , conforme esquematizado na figura 6.

Figura 6 – Ligação decorada (a) e ligação efetiva (b) feita pela transformação Decoração-Iteração.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

Sendo σ_1 e σ_2 os spins localizados nos vértices da ligação. A energia desta ligação pode ser descrita como:

$$\mathcal{H}_i(\sigma_1, \sigma_2, H) = E_i(\sigma_1, \sigma_2, H) - H(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (40)$$

Impomos a igualdade dos fatores de Boltzmann, afim de obter a interação efetiva entre os spins σ_1 e σ_2 de maneira a ser independente do sistema físico decorador:

$$A \exp[K_{eff}\sigma_1\sigma_2 + L_1\sigma_1 + L_2\sigma_2] = \sum_i \exp\left[-\frac{H_i}{K_B T}\right] = F(\sigma_1, \sigma_2, H) \quad (41)$$

onde o somatório é feito sobre os graus de liberdade do sistema decorador, K_{eff} é o acoplamento efetivo e L_1 e L_2 são campos efetivamente sentidos pelos spins localizados no vértice da ligação. Fazendo a combinação de σ_1 e σ_2 de todas as maneiras possíveis, teremos um sistema de equações a partir do qual podemos determinar o acoplamento efetivo entre os spins K_{eff} e os campos magnéticos L_1 e L_2 , efetivamente sentidos por σ_1 e σ_2 , respectivamente. Logo:

$$K_{eff} = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H)F(-1, -1, H)}{F(1, -1, H)F(-1, 1, H)} \right] \quad (42)$$

$$L_1 = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H)F(1, -1, H)}{F(-1, 1, H)F(-1, -1, H)} \right] \quad (43)$$

$$L_2 = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{F(1, 1, H)F(-1, 1, H)}{F(-1, -1, H)F(1, -1, H)} \right] \quad (44)$$

A é uma constante introduzida para manter a energia livre invariante e possui valor:

$$A = [F(1, 1, H)F(1, -1, H)F(-1, 1, H)F(-1, -1, H)]^{\frac{1}{4}} \quad (45)$$

Nesse modelo, também usamos a transformação decoração-iteração, onde a cadeia original é a cadeia de Ising e o elemento decorador são os spins intersticiais deslocalizados. A função de participação para o modelo será escrita como

$$Z(T, J_1, J_2, t, H) = A^N Z_{ising}(T, J_{eff}, H_{eff}) \quad (46)$$

onde Z_{ising} é a função de partição para o modelo de Ising unidimensional, N é o numero de plaquetas da cadeia diamante e A , J_{eff} e H_{eff} são encontrados via traço parcial sobre todos os possíveis estados dos spins intersticiais.

O traço parcial é descrito a seguir

$$\sum_k e^{-\beta \lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})} = A e^{\beta J_{eff} \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \beta H_{eff} (\sigma_i + \sigma_{i+1})}, \quad (47)$$

onde $\beta = \frac{1}{K_B T}$ e $\lambda_k(\sigma_i, \sigma_{i+1})$ é o k-esimo autovalor do Hamiltoniano com configuração dos spins nodais fixos.

Resolvendo o sistema de equações, da forma que foi estabelecido pela transformação de decoração, o campo efetivo é dado por:

$$e^{2\beta H_{eff}} = \frac{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)}}{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)}} \quad (48)$$

O acoplamento efetivo entre os spins nodais é:

$$e^{2\beta J_{eff}} = \frac{\left(\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)} \right)^{\frac{1}{2}}}{\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,-1)}} \quad (49)$$

A constante A , é definida por:

$$A^2 = \left(\sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,1)} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(-1,-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_k e^{-\beta \lambda_k(1,-1)} \quad (50)$$

Com os termos efetivos calculados, podemos escrever a função de partição do modelo, como

$$Z(T, J_1, J_2, t, H) = \{A[e^{k_{eff}} \cosh(h_{eff}) + [e^{2k_{eff}} \cosh^2(h_{eff}) - 2\sinh(2k_{eff})]^{\frac{1}{2}}]\}^N, \quad (51)$$

onde a função de partição do modelo de Ising 1-D, foi utilizada. $k_{eff} = \beta J_{eff}$ e $h_{eff} = \beta H_{eff}$.

A partir da função de partição, podemos estudar toda a termodinâmica do sistema.

3 Efeito Magnetocalórico (EMC)

A aplicação de um material magnético está diretamente ligada à resposta que esse material tem quando um campo magnético é aplicado. Por isso, é tão importante analisar a curva de histerese do material. Essa curva indica a resposta do material (em geral, a magnetização) quando o campo externo é aplicado e, em seguida, quando o campo é retirado. Dentro desse contexto, uma grandeza importante é o campo coercivo ou coersividade, que é o valor do campo magnético externo necessário para desmagnetizar um imã. Os materiais classificados como duros ou imãs permanentes têm alta coersividade e, por isso, são usados para criar um campo magnético estável. Eles são utilizados em motores, geradores, alto-falantes, marca-passos, etc. Por outro lado, os materiais moles ou permeáveis, possuem um ciclo de histerese muito estreito, ou seja, desmagnetizam mais facilmente. Bons exemplos de materiais moles são as ligas ferromagnéticas amorfas e as clássicas permalloy e mumetal. Essas podem ser fabricadas na forma de fios ou fitas, sendo utilizadas em redes de distribuição elétrica e, mais recentemente, sensores magnéticos. Os materiais de ciclo de histerese intermediário são utilizados em dispositivos de gravação magnética.

Como pode ser visto, a aplicabilidade dos materiais magnéticos é bem ampla. Dentre os efeitos que envolve a resposta dos materiais magnéticos a campos magnéticos estão magnetorresistência e efeito magnetocalórico. Esse último será objeto de estudo desse trabalho mais detalhado nas seções seguintes.

3.1 Histórico

O Efeito Magnetocalórico ocorre em alguns materiais, caracterizando-se pelo aquecimento ou resfriamento do material quando ele interage com um campo magnético. Esse efeito foi descoberto pelo físico Emil Warburg, em 1881, quando percebeu que um metal, quando submetido a um campo magnético, podia absorver calor rapidamente e após a retirada do campo, iniciava a emissão de calor, ou seja, a partir da variação do campo magnético ocorria também a variação de energia térmica (WARBURG, 1881).

Após a descoberta, Thomas Edison e Nicolas Tesla (ROSENSWEIG, 1997) tentaram utilizar o efeito em motores de calor para produção de energia, utilizando materiais que apresentavam dependência de magnetização com a temperatura, porém, não obtiveram sucesso. Em 1905, Paul Langevin (LANGEVIN, 1905), mostrou que fazendo mudanças na magnetização paramagnética provoca mudanças reversíveis na temperatura.

Em 1918, Pierre Weiss e August Piccard (WEISS; PICCARD, 1918), publicaram as primeiras explicações científicas a respeito do efeito magnetocalórico. Nessa época, os cientistas ainda enfrentavam dificuldades, onde não conseguiam chegar ao zero absoluto. Em

1926, Peter Debye(DEVBYE, 1926) e 1927, William Giauque(GIAUQUE, 1927), de forma independente, estudam maneiras de resfriar materiais por meio do efeito magnetocalórico para obter temperaturas sub-Kelvin.

Foi em 1933(GIAUQUE; MACDOUGALL, 1933), que surgiu uma aplicação para esse fenômeno. O físico William Giauque, utilizando um material a base de gadolínio (Gd) por meio de um processo de magnetização e desmagnetização sob ação de um campo magnético de 0,8 Tesla, consegue diminuir a temperatura inicial do material de 1,5K para 0,25K. Na época, os laboratórios mais modernos utilizando hélio liquefeito atingiam temperatura mínima de 1,5K. Com isso, Giauque recebeu o prêmio Nobel de química, em 1949.

A partir daí, seu trabalho foi utilizado para fins de pesquisa em baixa temperatura. Mas, somente em 1976, G. V. Brown (BROWN, 1976) idealiza um refrigerador magnético baseado no em EMC utilizando o gadolínio como material refrigerante. Conseguindo diminuir a temperatura do material de 319K (46°C) para 272K (-1°C). Ele mostrou que era possível a construção de refrigeradores magnéticos para fins comerciais, os quais possuem melhor eficiência que os atuais, pois não utilizam compressores de gás em seu funcionamento.

3.2 Definição

O efeito magnetocalórico (EMC) é uma resposta dos materiais magnéticos, e é caracterizado pela variação da entropia em um processo isotérmico e a variação da temperatura em um processo adiabático, em função da temperatura para uma dada variação do campo magnético aplicado. Esses potenciais são dados por:

$$\Delta S(T)_{iso} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}] \quad (52)$$

e

$$\Delta T(S)_{ad} = [S(T)_{H_2} - S(T)_{H_1}] \quad (53)$$

A entropia de um sistema magnético resulta das entropias de rede e magnética, sendo a última dependente do campo que ordena os spins da rede diminuindo a entropia. Com o efeito magnetocalórico sendo resultado da variação de campo, somente a entropia magnética está ligada a esse efeito. Essa entropia é inversamente proporcional à intensidade do campo e diretamente proporcional à temperatura. Escrevemos sua variação infinitesimal como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (54)$$

Considerando um processo isotérmico, a variação infinitesimal da entropia é dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (55)$$

Usando a relação de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (56)$$

Escrevemos:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (57)$$

Com isso, a variação total da entropia é:

$$\Delta S_{iso} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (58)$$

Essa é a relação de Maxwell para a variação isotérmica da entropia. Por meio dela, vemos que a variação da entropia depende da derivada da magnetização em relação à temperatura com campo aplicado constante. Sendo essa derivada negativa, temos o efeito magnetocalórico direto, que ocorre nos materiais ferromagnéticos. Neste caso, a magnetização diminui com o aumento da temperatura até que alcance a temperatura de Curie, onde há a transição para a fase paramagnética. Quando a derivada é positiva, temos o efeito magnetocalórico inverso, onde há um aumento da magnetização com o aumento da temperatura. Materiais ferromagnéticos apresentam este efeito na presença de um campo magnético externo para temperaturas abaixo da temperatura de Néel.

Para o processo adiabático, temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = 0 \quad (59)$$

Então:

$$\frac{dT}{dH} = \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H} \quad (60)$$

Para este processo, o calor específico a campo constante pode ser escrito como:

$$C_H dT = -T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (61)$$

Logo, temos:

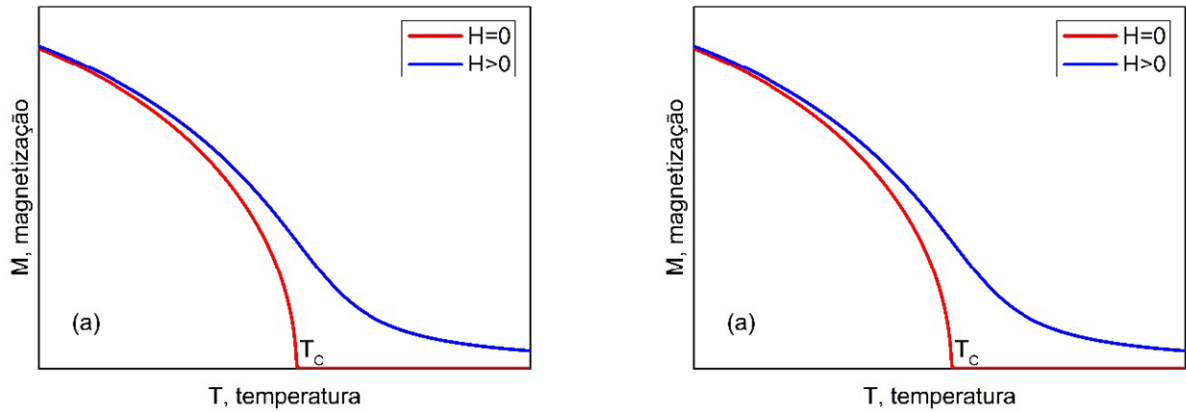
$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (62)$$

Esta é a equação de Maxwell para a variação adiabática da temperatura. Da mesma forma que para a variação isotérmica da entropia, vemos que a variação adiabática da

temperatura também depende da derivada da magnetização em relação à temperatura, mas com sinal negativo. Vemos que um acréscimo no campo induz uma redução da temperatura e, inversamente, uma diminuição do campo induz a um aumento na temperatura.

No diagrama de entropia versus temperatura, esse processo é representado por um deslocamento horizontal. Já se o campo é aplicado isotermicamente, temperatura constante, apenas a entropia magnética do material é alterada, esse processo é representado por um deslocamento vertical, e o sistema troca uma quantidade de calor $Q = T\Delta S_m$ com o meio externo.

Figura 7 – Diagramas de magnetização vs. temperatura (a) e entropia vs. temperatura para campo magnético nulo e $H_1 > 0$ aplicado ao sistema. Em (b), o deslocamento horizontal representa o processo adiabático e o vertical o processo isotérmico.



Fonte: (SILVA, 2018)

Podemos ver que a remoção do campo magnético aplicado ao sistema resulta em um resfriamento no processo adiabático e um aumento da entropia no processo isotérmico, e seriam representados por deslocamentos no sentido oposto do representado acima.

3.3 Refrigeração Magnética

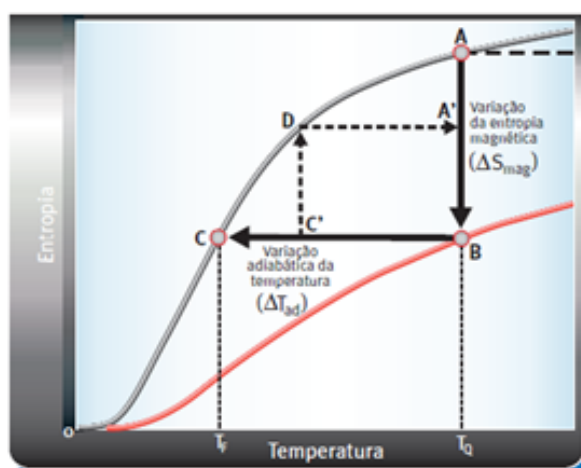
Atualmente, os refrigeradores comerciais funcionam baseados na compressão e descompressão de um gás. Esse gás perde calor ao ser comprimido e, ao ser descomprimido, passa por uma tubulação nas paredes internas do refrigerador, absorvendo o calor ali presente. A temperatura desejada é adquirida através da repetição desse processo. Porém, o problema está no gás usado nesse processo. O FREON, nome dado ao CFC (compostos de cloro, flúor e carbono) está entre os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio que protege nossa atmosfera da radiação ultravioleta. Por conta da crescente preocupação com os riscos ambientais, a busca por métodos alternativos de refrigeração vem crescendo. A refrigeração magnética pode ser a solução para isso. Embora, ainda haja a necessidade de obter uma substância magnético ativa comercialmente viável.

A diferença entre o resfriamento por compressão-descompressão de um gás e o resfriamento magnético é que no segundo há variação de temperatura, a substância ativa emite calor ao ser submetida à aplicação de um campo magnético e absorve calor quando o campo é removido (EMC). Além de não utilizar gases poluentes, a refrigeração magnética é produzida com menor perda de energia, pois os refrigeradores possuem uma eficiência estimada bem maior do que os refrigeradores atuais.

Em resumo, a refrigeração magnética, baseada no efeito magnetocalórico, se dá a partir de dois tipos de processos termodinâmicos: um isotérmico e um adiabático. Na figura 8 temos um resumo do ciclo que descreve o processo de refrigeração magnética. Numa primeira etapa $A \rightarrow B$ temos um processo isotérmico com o aumento do campo. Com isso, há uma diminuição da entropia. Na etapa $B \rightarrow C$, o processo é adiabático, ocorrendo uma diminuição do campo. Sendo a entropia constante nesta etapa, não há troca de calor, portanto a temperatura diminui. Logo, no fim das duas etapas, a temperatura final é menor do que a inicial.

Para fins práticos, essa diminuição de temperatura deve ser realizada repetidas vezes, ou seja, é necessário que esse procedimento ocorra várias vezes em ciclo. Desta maneira, a primeira etapa pode ocorrer entre os pontos $A \rightarrow B$ em contato com o meio externo e a segunda etapa ocorre entre os pontos $B \rightarrow C'$. Na etapa seguinte, o caminho $C' \rightarrow D$, o sistema troca calor com o volume que deseja resfriar, pois o processo é isotérmico e há aumento da entropia, permitindo o sistema absorver calor. Na última etapa $D \rightarrow A$, não há contato com o meio externo e a temperatura retorna ao seu valor inicial com o aumento da entropia.

Figura 8 – Entropia em função da temperatura.



Fonte: (PERLINGUEIRO, 1999)

Qualquer material que apresente grande variação de entropia magnética pode ser usado como material ativo em um refrigerador magnético. Porém, na prática, há o problema de o mesmo só permitir o resfriamento em uma faixa de temperatura bem

definida. Dependendo da aplicação, é necessário o uso de um material ativo que reduza a temperatura, com eficiência, na faixa desejada.

Para uma maior eficiência, é preciso uma variação máxima da entropia no processo isotérmico e uma variação máxima da temperatura no processo adiabático. Em materiais ferromagnéticos, esse processo é possível nas proximidades da temperatura de Curie, onde há um equilíbrio entre o ordenamento dos spins devido à interação com o campo e o desordenamento deles devido a agitação térmica. Na T_C , os efeitos do campo para redução da entropia são maiores. Abaixo de T_C , a magnetização espontânea do sistema possui valores próximos da magnetização de saturação e acima de T_C só há contribuição paramagnética.

Uma das grandezas utilizada para quantificar o efeito magnetocalórico é a taxa magnetocalórica que para um paramagneto ideal é dada por:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{T}{H} \quad (63)$$

A razão entre a taxa magnetocalórica do material e a taxa magnetocalórica do paramagneto é chamada de taxa magnetocalórica normalizada.

Vários estudos têm sido feitos a fim de encontrar um material magnético com um funcionamento viável comercialmente. A aplicação do efeito magnetocalórico em refrigeradores foi mais destacada após a descoberta do efeito magnetocalórico gigante a temperatura ambiente no composto $Gd_5Si_2Ge_2$, em 1997 ([TISHIN K. A. GSCHNEIDNER JR., 1999](#); [DAN'KOV A. M. TISHIN., 1997](#)). A partir daí, o gadolínio se mostrou um material promissor, com sua temperatura de ordenamento magnético sendo de 294K.

Também foi descoberto o efeito magnetocalórico colossal, na utilização dos compostos MnAs a alta pressão. Gama ([GAMA A. A. COELHO, 2004](#)), juntamente com colaboradores, conseguiram extrair calor duas vezes maior do que com o gadolínio a temperatura ambiente. Em seguida, pesquisadores da UERJ e Unicamp propuseram o uso de $Mn_{1-x}Fe_xAs$ para a obtenção deste efeito colossal a pressão ambiente e com temperaturas entre 285 e 310K, dependendo da concentração de ferro .

Mesmo com as diversas vantagens de um refrigerador magnético, devemos levar em consideração outros fatores além da eficiência (razão $\frac{\Delta T}{\Delta H}$), como custo do material, custo de preparação e fabricação, histerese, corrosão, estabilidade, dependência temporal da variação da temperatura adiabática e ainda a questão se os materiais utilizados geram risco à saúde.

Essas limitações impediram o uso da refrigeração magnética para reduzir temperatura na faixa dos refrigeradores convencionais, fazendo com que fosse restrita aos laboratórios de universidades e centros de pesquisa. O alto custo da produção de campos magnéticos intensos, obtidos com materiais supercondutores, é o maior obstáculo para o desenvolvimento da tecnologia ([PEREIRA, 2008](#); [PERLINGUEIRO, 1999](#)).

3.4 Efeito Magnetocalórico em Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade

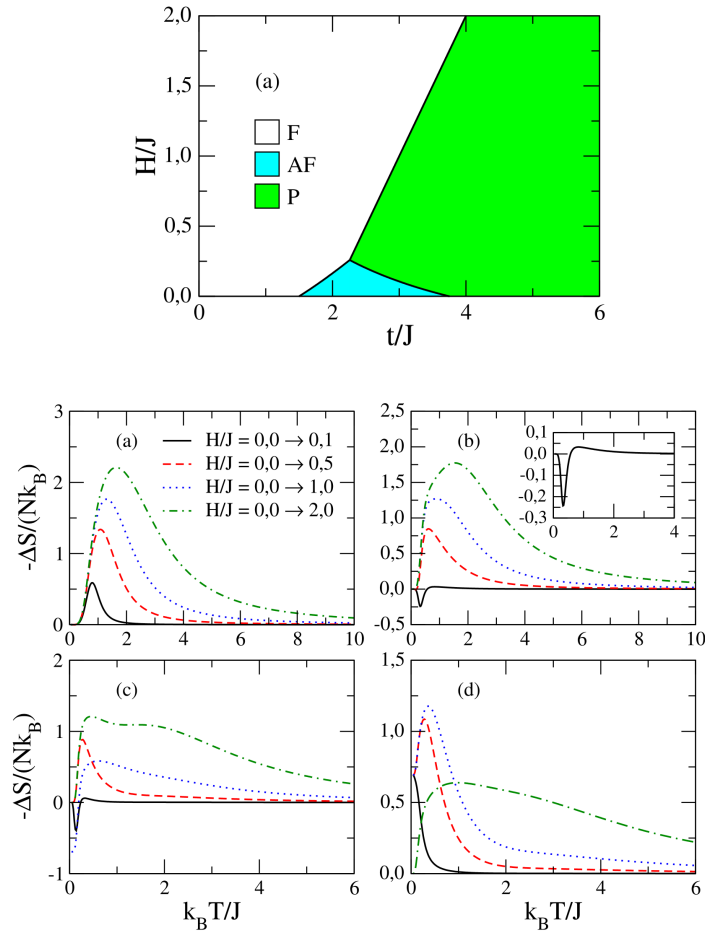
A vasta literatura da área mostra que modelos de spins de baixa dimensionalidade desempenham um papel importante no estudo do magnetismo, pois eles podem colaborar no entendimento de diversos aspectos de sistemas interagentes de muitos corpos, particularmente transições de fase e fenômenos críticos. Uma classe de modelos decorados em que um dímero quântico é colocado entre os spins de Ising formando diferentes geometrias tem atraído particular interesse. Nesses modelos, o termo cinético associado à mobilidade dos elétrons intersticiais que compõe os dímeros, produz correlações antiferromagnéticas que levam às interações frustradas. Esses sistemas apresentam propriedades físicas interessantes como platôs na magnetização, estruturas de picos duplos no calor específico e susceptibilidade, além de um efeito magnetocalórico pronunciado. Aliado a isso, os efeitos da frustração também desempenham papel importante na explicação da supercondutividade em altas temperaturas em cerâmicas a base de cobre. Particularmente, os modelos de escadas de spins desempenham um papel de destaque nessa área. Certamente, a razão para isso se deve a descoberta da supercondutividade no composto escada de duas cadeias, sobre pressão.

Os modelos de spins de n -escadas (*n-leg ladders*) são definidos com cadeias de spins paralelas, com ligações entre elas de forma que o acoplamento entre as cadeias é comparável ao acoplamento ao longo dos spins da cadeia. Tem sido mostrado que escadas com um número par de cadeias possuem um gap no estado fundamental, ao passo que escadas com um número ímpar de cadeias não possuem gap de spin. Por outro lado, a aplicação de um campo magnético pode reduzir o tamanho do gap até ele desaparecer num campo crítico, que corresponde a um ponto crítico quântico do sistema.

O efeito magnetocalórico em um modelo de cadeia dupla decorada formada por spins de Ising localizados em sítios nodais intercalados por spins itinerantes foi investigado por Carvalho *et. al.* (CARVALHO, 2016). O modelo captura algumas características das escadas de spins presentes em uma classe de cerâmicas supercondutoras. A cinética quântica, promovida pelo salto de elétrons decorativos entre as pernas da escada, induz correlações antiferromagnéticas e frustração magnética. O modelo é resolvido exatamente usando técnicas de transformação de decoração-iteração e matriz de transferência. É observado efeito magnetocalórico normal e inverso, conforme pode ser visto na figura 9 que mostra a variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de amplitude de hopping. É bom salientar que a amplitude hopping representa o grau de mobilidade spins itinerantes.

Mais recentemente, as propriedades do estado fundamental e magnetocalóricas de uma cadeia magnética, com topologia de dente de serra diluída na presença de um campo magnético externo foram investigadas com exatidão usando o método de matriz de transferência (CIRINO, 2022). O modelo captura as principais interações magnéticas ao longo das cadeias de CuO presentes em alguns cupratos dopados. O diagrama do estado

Figura 9 – Na parte superior temos o diagrama de fases, no plano de campo *versus* amplitude de hopping, para um conjunto de parâmetros do modelo. Aqui F - fase ferromagnética; AF - fase antiferromagnética e P - fase paramagnética não saturada. A baixo temos curvas de variação da entropia em função da temperatura para diferentes valores de campo e quatro valores representativos de amplitude de hopping ($t/J = 1.0$, $t/J = 2.0$, $t/J = 3.0$ e $t/J = 4.0$, respectivamente). Para detalhes consulte a referência (CARVALHO, 2016).

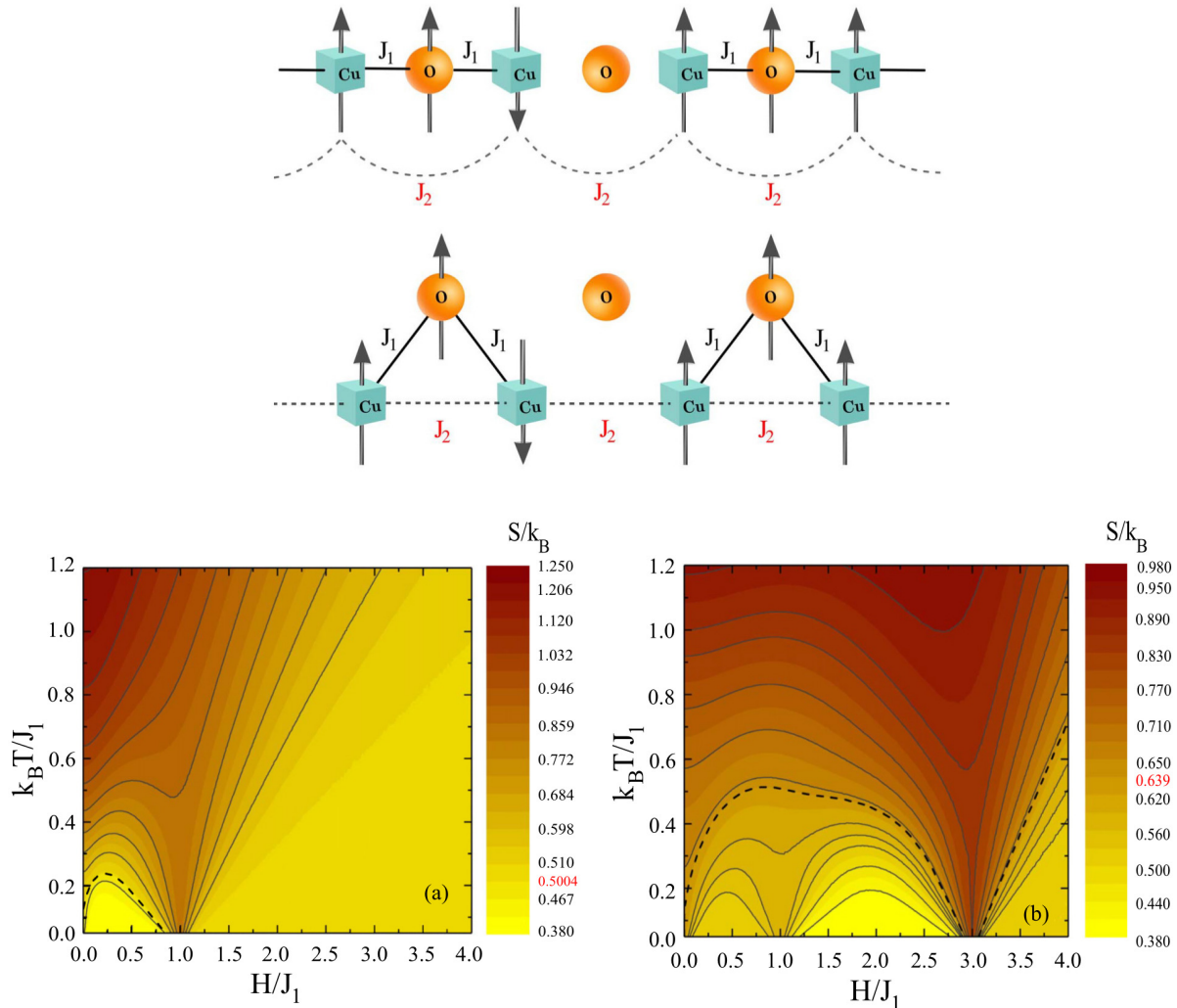


Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2016)

fundamental é exibido e expressões analíticas para a entropia residual dentro de cada estado fundamental e ao longo das linhas de transição forma encontradas. A mudança de entropia isotérmica é determinada em função dos parâmetros de interação, concentração de dopagem e amplitude do campo magnético. Efeito magnetocalórico normal e inverso foram relatados. A figura 10 mostra uma representação esquemática do modelo e também as curvas de isoentropia para dois valores representativos da razão entre as interações de exchange entre primeiros e segundos vizinhos. Note que a maior variação na entropia ocorre em campos críticos.

Pereira *et. al.* (PEREIRA, 2008) realizaram um estudo sobre o efeito magnetocalórico em um modelo de spins com topologia diamante ou AB2, onde os sítios nodais são ocupados por spins ising localizados, σ e os sítios intersticiais podem ser considerados como

Figura 10 – A parte superior mostra uma representação ilustrativa de modelo diluído de spins. Os sítios com spins de Ising (cubos azuis) são todos ocupados por átomos magnéticos. Os sítios de oxigênio (círculos laranja) são ocupados aleatoriamente com uma fração p dos spins de Ising. Na parte inferior temos curvas de isoentropia para o grau de diluição $p = 2$ e dois valores representativos da razão de interação J_2/J_1 . Em (a) $J_2/J_1 = -0.5$ e em (b) $J_2/J_1 = -1.5$. Para detalhes consulte a referência (CIRINO, 2022).



Fonte: Adaptado de (CIRINO, 2022)

um único orbital s com um elétron por sítio. Esses elétrons podem saltar entre os dois sítios intersticiais, porém esse salto é proibido nos sítios nodais. Os autores observaram um pronunciado efeito magnetocalórico. No capítulo a seguir faremos uma descrição detalhada desse trabalho, bem como apresentaremos um forma complementar de análise do efeito magnetocalórico nesse modelo.

4 Efeito Magnetocalórico (EMC) em uma Cadeia Tipo Diamante com Elétrons Itinerantes

O modelo da cadeia diamante é um dos mais simples sistemas unidimensionais frustrados. Normalmente, essa frustração é induzida em sistemas de spins localizados por interações competitivas entre os spins, levando ao surgimento de novos fenômenos magnéticos como os platôs na curva de magnetização e uma estrutura de picos duplos nas curvas de calor específico e suscetibilidade.

A substância modelo para a cadeia diamante é um cristal chamado Azurite. Foi nesse material que Kikuchi e colaboradores observaram a primeira evidência experimental de um platô em 1/3 da magnetização de saturação (KIKUCHI Y. FUJII, 2005). O Azurite também se mostra como candidato à substância magnético-ativa na realização da refrigeração magnética, possuindo constantes de troca de poucos Kelvin, proporcionando um considerável efeito magnetocalórico.

Nesse capítulo apresentaremos uma revisão sobre as propriedades termodinâmicas, bem como uma análise do efeito magnetocalórico em uma cadeia de spins com topologia diamante que recupera alguns aspectos do composto azurite. Essa investigação já foi realizada por Pereira et. al. (PEREIRA, 2008) e aqui mostraremos uma análise complementar do efeito magnetocalórico nesse sistema, além da revisão já dita anteriormente.

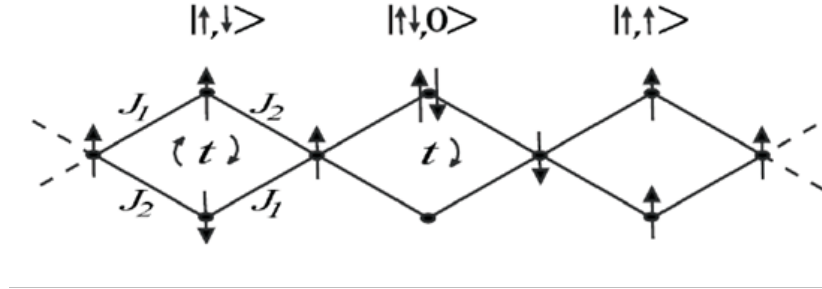
4.1 O Modelo

Estudamos um a cadeia do tipo diamante ou AB_2 , na presença de um campo magnético externo H . Os sítios nodais são ocupados por spins tipo Ising localizados, σ , e os sítios intersticiais da cadeia podem ser considerados como um único orbital s com um elétron por sítio. É permitido aos elétrons desses sítios o salto (hopping) entre dois sítios intersticiais, entretanto, é proibido o salto para os sítios nodais. O hopping é restringido pelo Princípio da Exclusão de Pauli, ou seja, quando os spins intersticiais são antiparalelos, o salto entre esses sítios é permitido, sendo evidenciado pela amplitude de hopping t . Quando eles são paralelos, o salto não é permitido. A amplitude do hopping t representa a energia cinética associada com a mobilidade dos elétrons.

Os elétrons dos sítios nodais interagem dos sítios intersticiais através das constantes de troca J_1 e J_2 , com $J_1 \neq J_2$, como vemos na figura 11. Ou seja, o modelo considera o caso geral de anisotropia nas constantes de acoplamento, sendo, por isso, dito que se trata de uma cadeia diamante distorcida.

Na presença de um campo magnético externo H , o Hamiltoniano total pode ser escrito da forma a seguir:

Figura 11 – Representação do modelo da cadeia diamante com spins intersticiais móveis ou deslocalizados.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

$$\mathcal{H}_{tot} = \sum_i \mathcal{H}_i - \frac{1}{2}H(\sigma_i + \sigma_{i+1}) \quad (64)$$

onde $S_i = \pm 1$ e $S_{i+1} = \pm 1$, representam as orientações dos spins de cada elétron intersticial da célula i , H é o campo magnético externo e $\mathcal{H}_i$ são as interações entre os spins que formam a célula unitária. Os estados estacionários são compostos pela superposição linear dos quatro estados com alinhamento antiparalelo dos spins intersticiais, em adição aos estados paralelos.

Assim, podemos resumir os possíveis estados de energia dos spin intersticiais numa forma matricial. Assim, temos:

	$ \uparrow, \uparrow\rangle$	$ \downarrow, \downarrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow, 0\rangle$	$ \uparrow, \downarrow\rangle$	$ 0, \uparrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow, \uparrow\rangle$
$\langle\uparrow, \uparrow $	$-J'(\sigma_i + \sigma_{i+1})$	0	0	0	0	0
	$-2H$					
$\langle\downarrow, \downarrow $	0	$J'(\sigma_i + \sigma_{i+1})$	0	0	0	0
		$+2H$				
$\langle\uparrow\downarrow, 0 $	0	0	0	t	0	t
$\langle\uparrow, \downarrow $	0	0	t	$-J''(\sigma_i - \sigma_{i+1})$	t	0
$\langle 0, \uparrow\downarrow $	0	0	0	t	0	t
$\langle\downarrow, \uparrow $	0	0	t	0	t	$J''(\sigma_i - \sigma_{i+1})$

onde $J' = J_1 + J_2$ e $J'' = J_1 - J_2$

Diagonalizando a matriz do Hamiltoniano acima, obtemos os autovalores e autoestados como função do campo magnético externo H , das constantes de acoplamento J_1 e J_2 e da amplitude de hopping t . Na tabela a seguir, vemos esses autovalores. Na primeira

coluna estão os autovalores encontrados quando consideramos os spin nodais paralelos entre si e orientados na direção do campo H . Na coluna do meio os spins nodais são paralelos também, porém orientados na direção oposta ao campo H e na última coluna os spins nodais são antiparalelos.

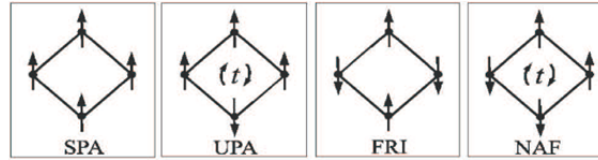
Tabela 1 – Autovalores da matriz do Hamiltoniano total.

	$\sigma_i = \sigma_{i+1} = 1$	$\sigma_i = \sigma_{i+1} = -1$	$\sigma_i = -\sigma_{i+1}$
λ_1	$4 J_1 - 2 \Delta J - 3H$	$-4 J_1 + 2 \Delta J - H$	$-2H$
λ_2	$-4 J_1 + 2 \Delta J + H$	$4 J_1 - 2 \Delta J + 3H$	$2H$
λ_3	$-H$	H	0
λ_4	$-H$	H	0
λ_5	$2t - H$	$2t + H$	$2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$
λ_6	$-2t - H$	$-2t + H$	$-2\sqrt{\Delta J^2 + t^2}$

Fonte: (PEREIRA, 2008)

Na tabela, $\Delta J = J_1 - J_2$ é a diferença entre as constantes de acoplamento, onde $J_1 > J_2$. Comparando essas energias, podemos identificar quatro possíveis estados fundamentais dependendo da relação entre os parâmetros do modelo (H , J_1 , J_2 e t). Essas fases são mostradas na figura 12.

Figura 12 – Configuração da célula unitária para os possíveis estados fundamentais.



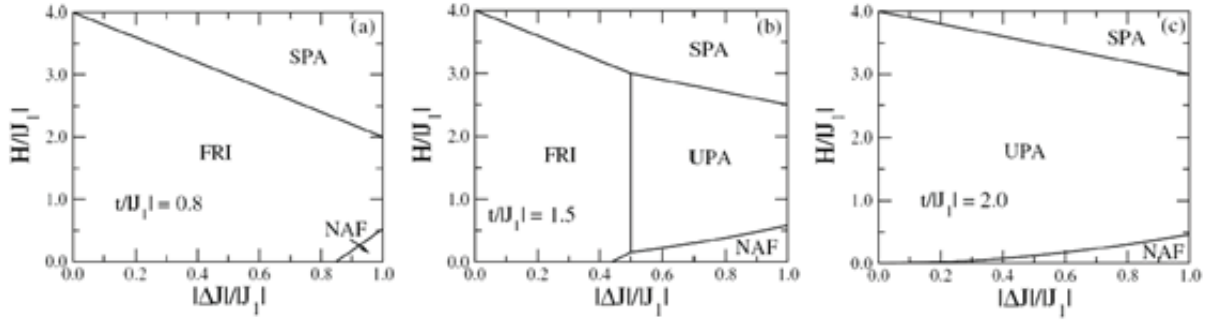
Fonte: (PEREIRA, 2008).

Dessa forma, os estados fundamentais são: um estado paramagnético saturado (SPA), onde todos os spins da célula unitária estão alinhados paralelamente; um estado paramagnético não-saturado (UPA) com sítios intersticiais alinhados antiparalelos; um estado ferrimagnético (FRI) com sítios nodais estão alinhados paralelos entre si, mas antiparalelos com os elétrons dos sítios intersticiais. Note que nesse caso, o hopping não aparece, pois esses elétrons intersticiais estão paralelos. Por fim, um estado antiferromagnético nodal (NAF) com sítios nodais e intersticiais antiparalelos entre si.

Comparando os possíveis estados de menor energia em função dos parâmetros do modelo, é possível plotar o diagrama de fase no plano do campo magnético H versus a diferença entre os planos de acoplamento $|\Delta J|$, normalizados pela constante de troca $|J_1|$, para três valores representativos da amplitude de hopping. Observando a figura 13 (a), vemos que: para $\frac{t}{|J_1|} \leq 1$, o diagrama de fase apresenta três fases. A fase paramagnética (SPA) predomina na região onde há grandes campos magnéticos e baixa diferença entre constantes de troca $|\Delta J|$. Ocorre uma transição para a fase ferrimagnética (FRI) à

medida que o campo diminui. Essa linha de transição corresponde a $E_{SPA} = E_{FRI}$ $H = 4|J_1| - 2|\Delta J|$. Na região onde há pequenos campos e grandes $|\Delta J|$, o sistema passa para a fase antiferromagnética nodal, com a linha de transição dada pela condição $E_{FRI} = E_{NAF}$.

Figura 13 – Diagrama de fase, campo magnético H versus diferença entre constantes de troca, $|\Delta J| = J_1 - J_2$, para vários regimes. (a) $\frac{t}{|J_1|} \leq 1$; (b) $1 < \frac{t}{|J_1|} < 2$; (c) $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$



Fonte: (PEREIRA, 2008).

Na figura 13 (b), no regime em que $1 < \frac{t}{|J_1|} < 2$, a fase ferrimagnética é mais estável na região em que $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} < 2 - \frac{t}{|J_1|}$. À medida em que essa diferença entre as constantes de acoplamento aumenta, a fase paramagnética não saturada (UPA), torna-se predominante. Em baixos campos e grandes $|\Delta J|$, a fase NAF continua estável. Em campo zero, essa fase surge para $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} > 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{t}{|J_1|} \right)^2$. Nessa região temos $E_{NAF} < E_{FRI}$.

A fase ferrimagnética, para $\frac{t}{|J_1|} \geq 2$, deixa de ser estável, independente do valor de ΔJ , podendo ser visto na figura 13 (c). Para o campo nulo, o estado fundamental é sempre antiferromagnético nodal. Com o aumento do campo magnético, $\frac{H}{|J_1|} > 2\sqrt{\left(\frac{|\Delta J|}{|J_1|}\right)^2 + \left(\frac{t}{|J_1|}\right)^2} - 2\frac{t}{|J_1|}$, o sistema passa para a fase paramagnética não saturada. Para $\frac{H}{|J_1|} > 2 - \frac{|\Delta J|}{|J_1|} + \frac{1}{|J_1|}$, fase paramagnética saturada fica mais estável.

Sem a mobilidade dos spins intersticiais nas células da cadeia, o sistema, a campo magnético nulo, teria apenas o estado ferrimagnético (FRI). Devido ao hopping permitido aos spins intersticiais, aumenta a ocorrência de um acoplamento antiferromagnético entre eles, o qual agindo com as constantes de troca dos spins nodais induz uma frustração possibilitando um novo estado fundamental, o estado antiferromagnético nodal (NAF). Já em campos finitos, o hopping favorece o surgimento de uma fase paramagnética não saturada (UPA).

4.2 Propriedades Termodinâmicas

Serão apresentadas a seguir as principais quantidades termodinâmicas para o modelo de cadeia diamante distorcida descrito na seção anterior. As funções termodinâmicas são definidas da seguinte forma:

Energia livre de Helmholtz:

$$f(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{3N} \ln Z(T, H) \quad (65)$$

Magnetização:

$$m = -\left(\frac{\partial f}{\partial H}\right)_T \quad (66)$$

Susceptibilidade Magnética:

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T \quad (67)$$

Energia Interna:

$$u = -\frac{1}{3N} \left(\frac{\partial \ln Z(T, H)}{\partial \beta}\right)_H \quad (68)$$

Calor Específico:

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H \quad (69)$$

Entropia:

$$S = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_H \quad (70)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta, $Z(T, H)$ é a função de partição do modelo encontrada via transformação decoração-iteração, conforme mostrado na equação 51. Todas as grandezas acima são definidas por spin.

4.2.1 Magnetização

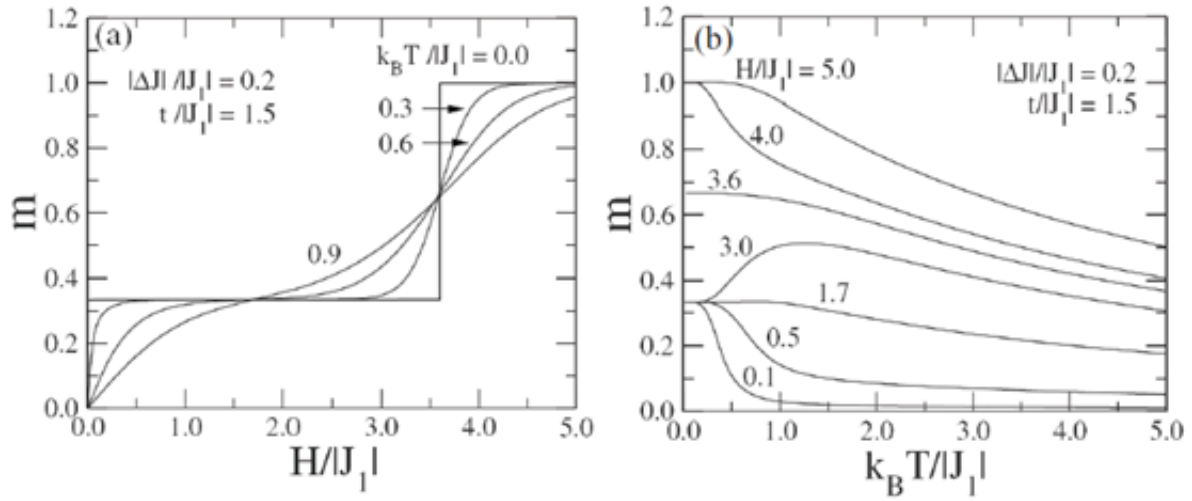
A figura 14 mostra a dependência da magnetização com o campo externo e com a temperatura para um conjunto de parâmetros que representam uma região do diagrama de fases onde o estado fundamental a campo nulo é ferrimagnético.

Note que há a formação de um platô, ou seja, uma região onde o aumento do campo magnético não aumenta a magnetização do sistema (ver figura 14 (a)). Esse estado FRI persiste até um campo crítico, H_c , acima do qual o estado paramagnético saturado passa a ser o estado mais estável, uma vez que os spins nodais se alinham no sentido do campo. Comparando as energias dos estados ferrimagnético e paramagnético saturado é possível estimar o valor desse campo crítico em função dos parâmetros do modelo, ou seja,

$$\frac{H_c}{|J_1|} = 4 - 2 \frac{|\Delta J|}{|J_1|} \quad (71)$$

Em $\frac{k_B T}{|J_1|} = 0.0$, $\frac{H_c}{|J_1|} = 3.6$. Por outro lado, à medida que a temperatura vai aumentando, o platô vai sendo arredondado em virtude das flutuações térmicas. A figura

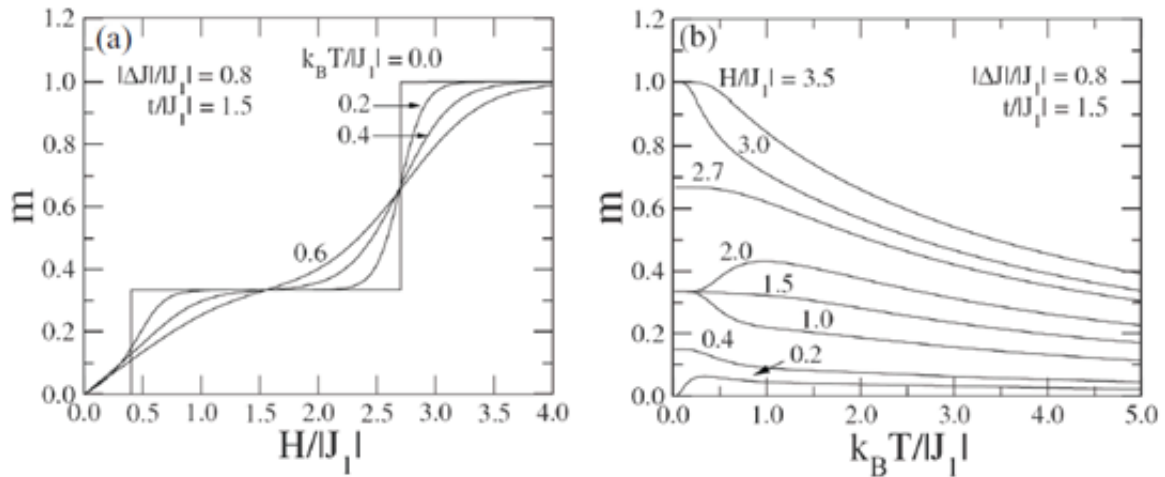
Figura 14 – (a) Magnetização por spin versus campo magnético e (b) Magnetização por spin versus temperatura para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

14 (b) mostra a dependência da magnetização com a temperatura e ao observar esse gráfico vemos claramente os dois regimes correspondentes as fases FRI e SPA para valores acima e abaixo do campo crítico, respectivamente. Exatamente no campo crítico a magnetização se torna $2/3m_s$, pois as fases FRI e SPA se tornam degeneradas.

Figura 15 – (a) Magnetização por spin versus campo magnético e (b) Magnetização por spin versus temperatura para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

A figura 15 (a) mostra a dependência da magnetização com o campo magnético para um grupo de parâmetros no qual o estado fundamental a campo nulo é a fase antiferromagnética nodal, NAF. Neste estado a magnetização por sítio é nula, por isso a curva começa com magnetização zero. Com o aumento do campo os spins nodais tendem

a se alinhar no sentido do campo, com isso, o estado fundamental exibe uma transição para a fase paramagnética não saturada, UPA, que tem magnetização $m = \frac{1}{3}ms$. Essa magnetização ocorre em um campo crítico, $H_{c,1}$.

Num segundo campo crítico, $H_{c,2}$, ocorre uma segunda transição de fase. Esse campo esta acima de onde a fase paramagnética saturada SPA se torna mais estável, pois o campo tende a se alinhar também os spins dos sítios intersticiais. Os valores dos campos foram determinados pela comparação entre as energias dos possíveis estados fundamentais, logo:

$$\frac{H_{c,1}}{|J_1|} = -2\frac{t}{|J_1|} + 2\sqrt{\left(\frac{\Delta J}{|J_1|}\right)^2 + \left(\frac{t}{|J_1|}\right)^2} \quad (72)$$

$$\frac{H_{c,2}}{|J_1|} = 2 - \frac{\Delta J}{|J_1|} + \frac{t}{|J_1|} \quad (73)$$

Para o conjunto de parâmetros temos que: $\frac{H_{c,1}}{|J_1|} = 0.4$ e $\frac{H_{c,2}}{|J_1|} = 2.7$. Há três regimes distintos: um com magnetização nula, $\frac{H}{|J_1|} < 0.4$, outro com $1/3$ da magnetização de saturação, $0.4 < \frac{H}{|J_1|} < 2.7$ e um com magnetização saturada a temperatura zero, $\frac{H}{|J_1|} > 2.7$. A curva de magnetização versus campo externo é descontínua, em $T = 0$ e a medida que a temperatura aumenta essa descontinuidade vai sendo arredondada devido às flutuações térmicas.

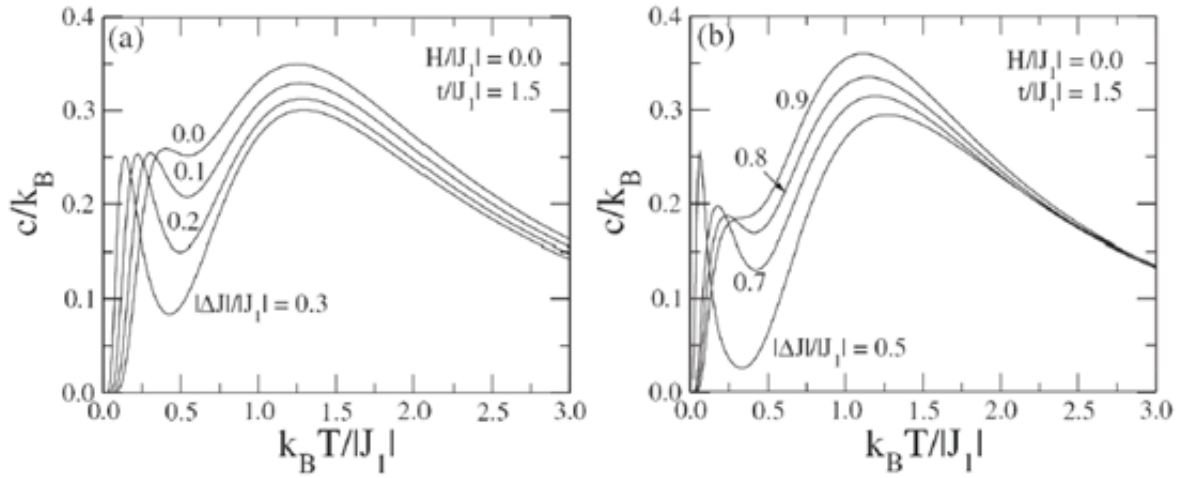
Na figura 15 (b), temos a magnetização por sítio versus temperatura. No campo crítico inferior a magnetização, à temperatura nula é $\frac{\sqrt{5}}{15}$, devido a degenerescência dos estados NAF e UPA. Esse valor está de acordo com a magnetização por célula de uma cadeia Ising antiferromagnética na presença de um campo magnético.

4.2.2 Calor específico e Susceptibilidade Magnética

Na figura 16, temos a dependência do calor específico com a temperatura na ausência do campo magnético, para $\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e alguns valores de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$. Em (a), o estado fundamental é ferrimagnético FRI e em (b) o estado fundamental é antiferromagnético nodal NAF. Para ambos os casos observa-se uma estrutura de picos duplos muito comum em sistemas com interações competitivas. Contudo, há uma diferença de comportamento do pico em baixas temperaturas. Percebemos que na região em que o estado fundamental é o ferrimagnético, a altura do pico em baixas temperaturas permanece praticamente inalterada com o acréscimo de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$. Já na região em que o estado fundamental é antiferromagnético nodal, a medida que a diferença entre as constantes de acoplamento diminui o pico secundário torna-se mais estreito, deslocando-se para regiões de temperaturas ainda menores.

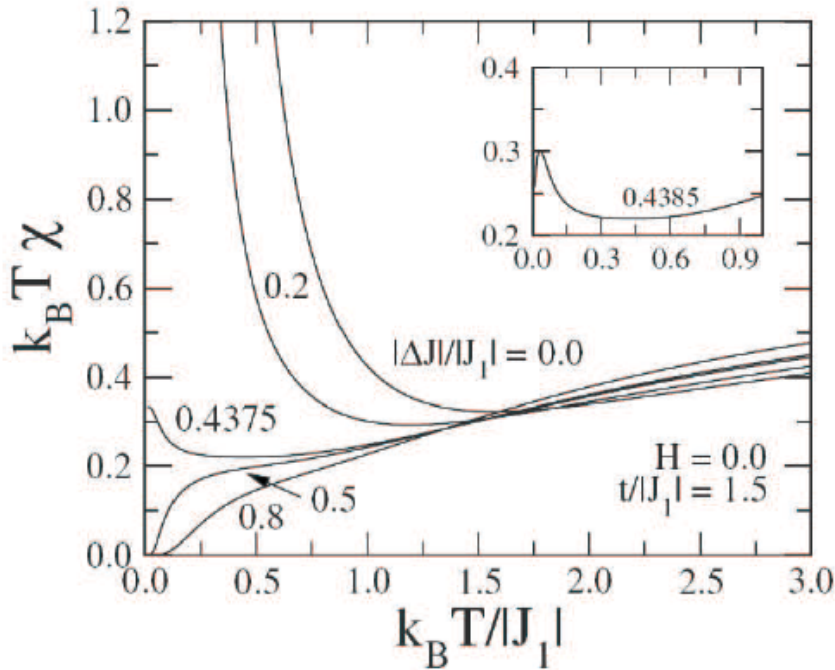
Também foi feito uma análise da susceptibilidade do modelo. Na figura 17 tem-se a dependência da susceptibilidade $K_B T \chi$ com a temperatura, onde há sinais de competição entre as fases FRI e NAF. Para pequenos valores de $\frac{|\Delta J|}{|J_1|}$, mínimos são observados na

Figura 16 – Calor específico versus temperatura para campo magnético nulo. (a) FRI é o estado fundamental. (b) NAF é o estado fundamental a campo nulo.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

Figura 17 – Dependência de $k_B T \chi$ com a temperatura, na ausência de campo magnético para diferentes valores de $|\frac{\Delta J}{J_1}|$.



Fonte: (PEREIRA, 2008).

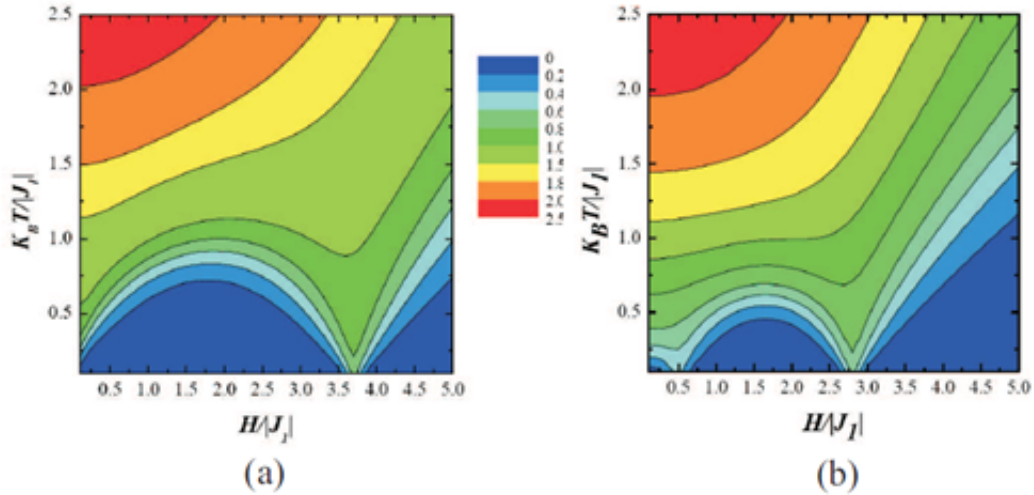
curva $K_B T \chi$, o que é característico de fases ferrimagnéticas. Quando a diferença entre as constantes de acoplamento atingir o valor crítico, $K_B T \chi$ alcança $1/3$ do valor assintótico em altas temperaturas. Abaixo desse ponto, $K_B T \chi$, anula-se quando $T \rightarrow 0$, demonstrando um caráter antiferromagnético presente nessa região.

4.3 Efeito Magnetocalórico

Nesta seção faremos uma revisão sobre o estudo do efeito magnetocalórico do modelo apresentado por Pereira et. al. (PEREIRA, 2008). Nessa investigação, os autores fizeram uma análise do fenômeno de desmagnetização adiabática do modelo de cadeia diamante distorcida usando curvas de isoentropia e taxa magnetocalórica.

As figuras 18(a) e (b) mostram as curvas de isoentropia do modelo para parâmetros do modelo onde as fases fundamentais a campo nulo são as fases ferrimagnética-FRI e antiferromagnética nodal-NAF, respectivamente. Lembrando que a curva de isoentropia é um gráfico de temperatura *versus* campo externo, onde as linhas são curvas de entropia constante.

Figura 18 – Curva de desmagnetização adiabática na qual o estado fundamental é FRI em (a) e NAF em (b).

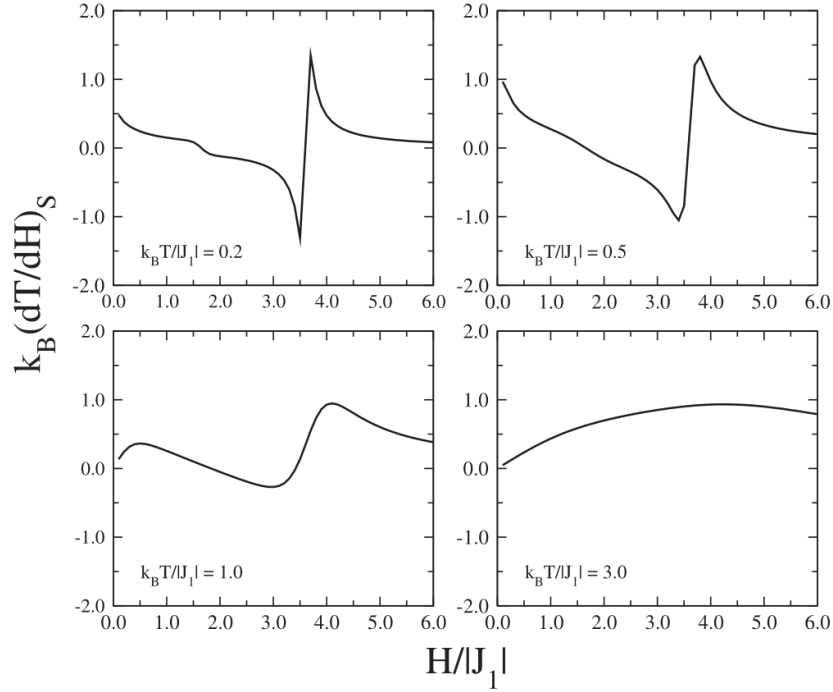


Fonte: (PEREIRA, 2008).

Na figura 18 (a), o estado fundamental é o FRI. Escolhendo uma das linhas adiabáticas, pode ser visto que inicialmente o aumento do campo faz que a temperatura se eleve, porém nas proximidades de $H \approx 1.5$ esse comportamento muda, a partir daí o aumento do campo faz a temperatura cair até estar próximo ao campo crítico. Quando o estado fundamental é NAF [figura 18 (b)], pode ser visto que para pequenos campos a temperatura varia muito pouco até o primeiro campo crítico. A partir daí, ocorre um aumento da temperatura com o campo até $H = 1.7$, quando a temperatura começa a diminuir até o segundo valor crítico. Dessa forma, assim como já previsto na literatura, a maior variação da temperatura adiabática ocorre nas vizinhanças dos campos críticos, o que favorece o uso desses materiais como substância magnético ativas.

Outra grandeza utilizada para uma descrição mais quantitativa do efeito magnetocalórico é a taxa de resfriamento adiabática ou taxa magnetocalórica. A figura 19 mostra a dependência da taxa magnetocalórica com o campo externo para diferentes

Figura 19 – Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é FRI ($\frac{t}{|J_1|} = 1.5$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.2$).



Fonte: (PEREIRA, 2008).

valores de temperatura para um conjunto de parâmetros onde o estado fundamental é ferrimagnético-FRI. A estrutura do pico do vale próximo ao campo crítico sinaliza claramente o efeito magnetocalórico aprimorado em baixas temperaturas. Essa estrutura é suavizada pelas flutuações térmicas, mas ainda pode ser identificado até temperaturas da ordem de $\frac{k_B T}{|J_1|}$. Para temperaturas muito maiores, a taxa magnetocalórica apresenta apenas uma dependência lenta com o campo. Portanto, nenhum efeito significativo devido às interações frustradas persiste.

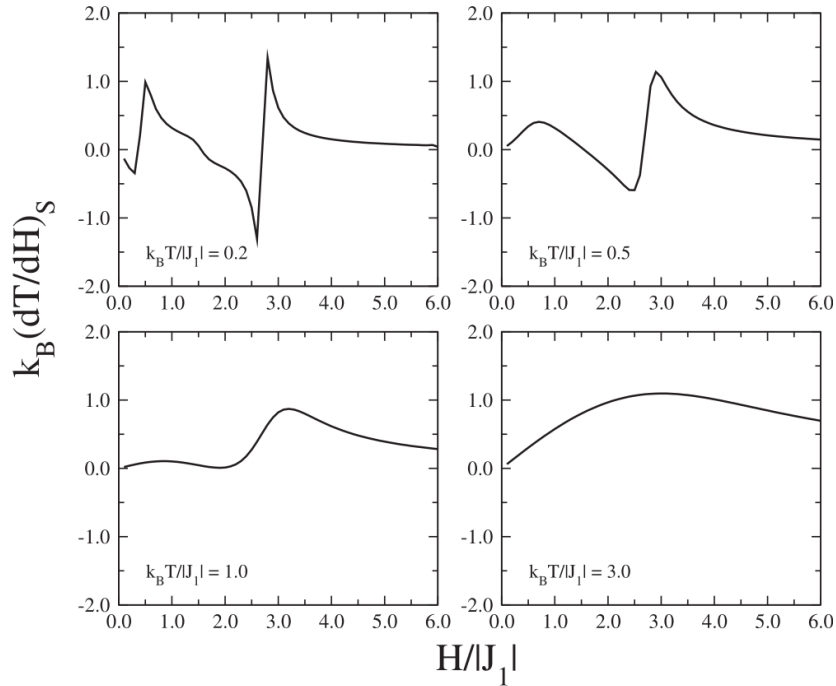
A taxa magnetocalórica para o caso em que estado fundamental de campo zero é antiferromagnético nodal-NAF é mostrada na figura 20. Observa um comportamento similar ao anterior, onde o efeito magnetocalórico é sinalizado na vizinhança dos campo críticos que neste caso são dois.

Como explicado anteriormente, uma das grandezas utilizadas para quantificar ou descrever o efeito magnetocalórico é a variação da entropia magnética que pode ser definida da seguinte forma:

$$\Delta S(T) = S(T, H) - S(T, H = 0) \quad (74)$$

No trabalho de Pereira et. al. (PEREIRA, 2008) não foi utilizada essa grandeza para descrever o efeito magnetocalórico da cadeia diamante distorcida. Dessa forma, a seguir apresentaremos também essa forma de análise do efeito magnetocalórico.

Figura 20 – Taxa magnetocalórica ou taxa de resfriamento normalizada em função do campo magnético. O estado fundamental a campo nulo é NAF $\left(\frac{t}{|J_1|} = 1.5\right)$ e $\frac{|\Delta J|}{|J_1|} = 0.8$.



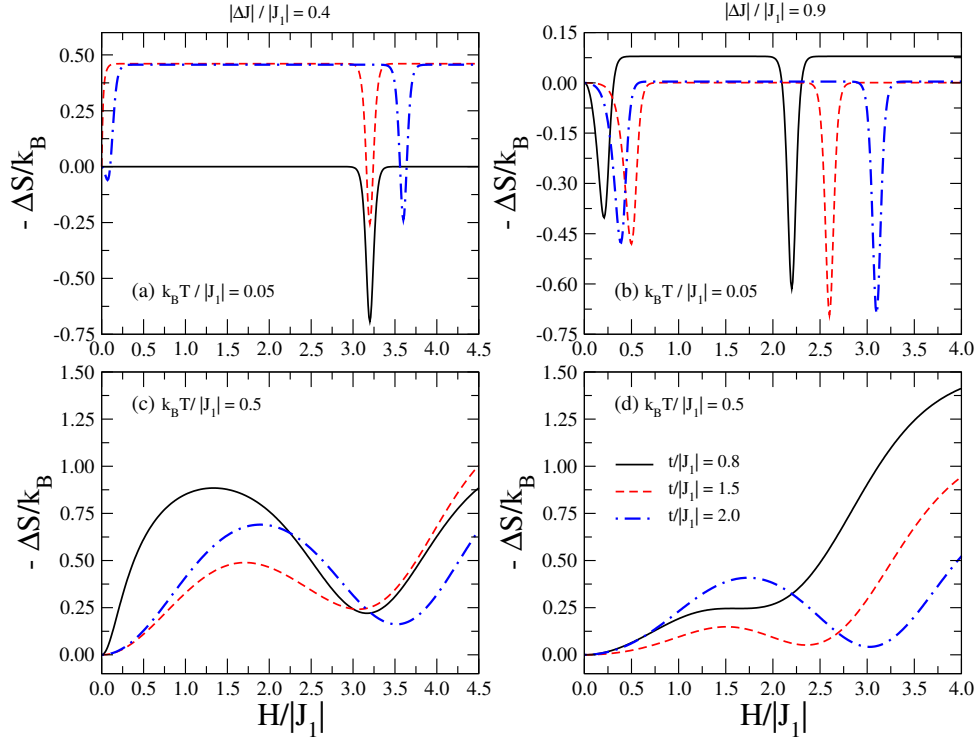
Fonte: (PEREIRA, 2008).

A figura 21 mostra a variação da entropia Isotérmica em função do campo magnético para dois valores representativos da diferença entre os acoplamentos de *Exchange* $|\Delta J|/|J_1|$, em dois regimes de temperatura e três valores de hopping. Como pode ser observado, o efeito magnetocalórico normal ($-\Delta S > 0$) predomina no regime de altas temperaturas com maiores mudanças para valores de hopping onde predomina a fase ferrimagnética (FRI) [ver figuras 21 (c) e (d)].

No regime de baixa temperatura a mudança de temperatura mostra a presença de um efeito magnetocalórico inverso ($-\Delta S < 0$) que é mais pronunciado nas proximidades dos campos críticos. Em (a) as curvas sólida (preta) e tracejada (vermelha) representam valores de hopping onde há apenas uma transição e, portanto, um campo crítico, entre as fases ferrimagnética FRI e paramagnética saturada SPA. Já a curva traco e ponto (azul), onde $t/|J_1| = 2.0$, temos dois campos crítico: um em campo bem baixo que representa a transição entre as fases antiferromagnética nodal NAF e paramagnética não saturada UPA, seguida da transição dessa última fase para a fase saturada SPA. Em (b), onde a diferença entre os valores das interações de *exchange* é maior nota-se uma maior predominância do efeito magnetocalórico inverso, o que indica que em cadeias mais “distorcida” o efeito magnetocalórico inverso tem uma amplitude maior, sobretudo em fases antiferromagnéticas.

Um outra forma de visualizar o que foi dito é através do gráfico da dependência da variação da entropia magnetocalórica com o campo externo para um valor fixo de hopping

Figura 21 – Variação da entropia Isotérmica $-\Delta S/k_B = [S(T,H) - S(T,0)]/k_B$ em função do campo magnético para dois valores representativos da diferença entre os acoplamentos de *Exchange* $|\Delta J|/|J_1|$. As curvas (a) e (b) representam regime de baixa temperatura e as curvas (c) e (d) regime de maior temperatura. As curvas sólida (preta), tracejada (vermelha) e traço e ponto (azul) correspondem aos seguintes valores de amplitude de hopping: $t/|J_1| = 0.8$, $t/|J_1| = 1.5$ e $t/|J_1| = 2.0$, respectivamente.

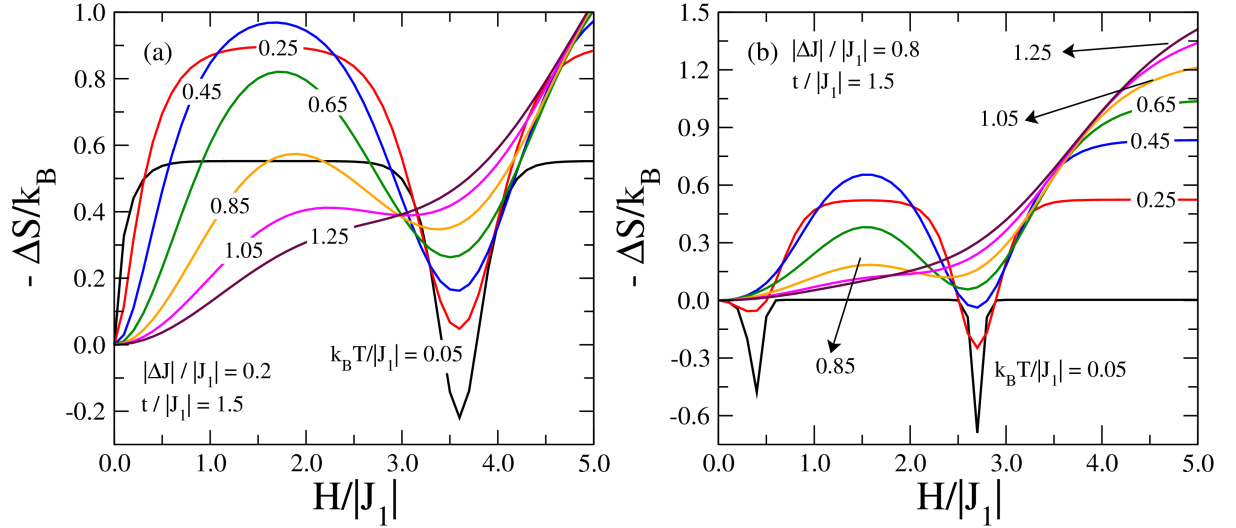


Fonte: Autora, 2024

$t/|J_1| = 1.5$ e dois valores representativos de diferença entre os acoplamentos $|\Delta J|/|J_1|$, conforme mostra a figura 22. Em (a) temos $|\Delta J|/|J_1| = 0.2$, onde a fase fundamental a campo nulo é a ferrimagnética FRI. Note que o maior efeito magnetocalórico inverso ocorre nas vizinhanças do campo crítico ($H/|J_1| = 3.6$) que corresponde à transição para fase paramagnética saturada (SPA). Observe ainda que a medida que a temperatura aumenta o efeito magnetocalórico fica menos acentuado e vai se tornando um efeito magnetocalórico normal. Um comportamento similar é observado em (b), diferindo do fato de que para esse valor de $|\Delta J|/|J_1| = 0.8$ o estado fundamental a campo nulo é antiferromagnético nodal (NAF) e há duas transições de fase $NAF \rightarrow UPA \rightarrow SPA$.

Por fim, apresentamos a dependência da variação de entropia magnetocalórica com a temperatura para diferentes valores de $\Delta H/|J_1|$ (ver figura 23). Aqui foram utilizados um valor fixo de hopping $t/|J_1| = 1.5$ e dois valores representativos de $|\Delta J|/|J_1|$. Em (a) $|\Delta J|/|J_1| = 0.2$ e em (b) $|\Delta J|/|J_1| = 0.8$. As linhas tracejadas representam valores de $\Delta H/|J_1|$ correspondentes aos campos críticos. Novamente, o efeito magnetocalórico inverso só é observado nas proximidades desses campos críticos. O efeito magnetocalórico inverso resulta da forte degeneração no campo crítico superior, em contraste com o estado

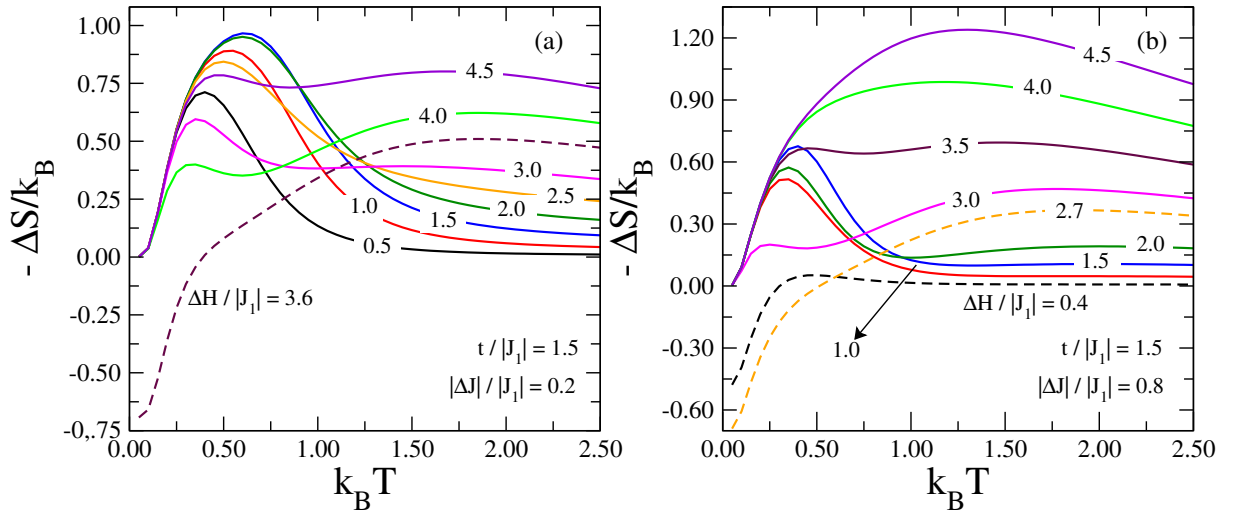
Figura 22 – Variação da entropia Isotérmica $-\Delta S/k_B = [S(T,H) - S(T,0)]/k_B$ em função do campo magnético para diferentes valores de temperatura e um valor fixo de hopping $t/|J_1| = 1.5$. Em (a) $|\Delta J|/|J_1| = 0.2$, o que corresponde a um estado fundamental a campo nulo ferrimagnético (FRI) e em (b) $|\Delta J|/|J_1| = 0.8$ que corresponde ao estado fundamental antiferromagnético nodal (NAF) a campo nulo.



Fonte: Autora, 2024

fundamental ordenado de campo zero.

Figura 23 – Variação da entropia Isotérmica $-\Delta S/k_B = [S(T,H) - S(T,0)]/k_B$ em função da temperatura para $t/|J_1| = 1.5$. Em (a) $|\Delta J|/|J_1| = 0.2$ e em (b) $|\Delta J|/|J_1| = 0.8$.



Fonte: Autora, 2024

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, realizamos uma análise complementar do efeito magnetocalórico (EMC) de um modelo de cadeia de spin, o qual contém spins localizados e delocalizados. O modelo com topologia diamante é um dos mais simples sistemas unidimensionais frustrados. Consiste em uma sequência de células unitárias, formando um losango e essa frustração é induzida em sistemas de spins localizados por interações copetitivas entre os spins, ocasionando no surgimento de novos fenômenos magnéticos.

Os sítios nodais são ocupados por spins do tipo Ising localizados σ , e os sítios intersticiais podem ser considerados como um único orbital s , com um elétron por sítio. O salto (hopping) é permitido entre dois sítios intersticiais, porém não é permitido entre sítios nodais. O hopping só ocorre quando dois elétrons móveis possuem spins opostos. A energia cinética associada a mobilidade dos elétrons é representada pela amplitude do hopping t .

A técnica utilizada foi a diagonalização exata do Hamiltoniano do sistema para obter os autoestados de energia, podendo detalhar o diagrama de fase. Pode-se observar que para pequenos valores da amplitude de *hopping*- t temos as fases ferrimagnética (FRI), antiferromagnética nodal (NAF) e paramagnética saturada (SSP). Em campos finitos, a fase paramagnética se torna estável com o aumento do hopping. Já a fase ferrimagnética deixa de ser estável para valores $\frac{t}{\sqrt{J_1}} \geq 2$. No campo nulo, o estado fundamental é o antiferromagnético nodal.

A partir da transformação decoração-iteração, determinamos a função de partição do sistema, podendo assim, determinar as funções termodinâmicas do sistema. Na dependência da magnetização, ocorre a formação de um platô, o qual, a medida que a temperatura aumenta, vai sendo arredondado em virtude das flutuações térmicas.

Na dependência do calor específico com a temperatura na ausência de campo externo, observamos que para os estados ferrimagnético e antiferromagnético, as curvas apresentam estruturas de picos duplos. Na análise da susceptibilidade com a temperatura, são evidentes sinais de competição entre as fases FRI e NAF.

Por fim, estudamos o efeito magnetocalórico, analisando as curvas de isoentropia e taxa magnetocalórica. As curvas de isoentropia mostram que as fases fundamentais a campo nulo são as fases ferrimagnéticas e antiferromagnética nodal. Na curva de isoentropia pode ser visto que a maior variação da temperatura adiabática vai ocorrer próximo do campo crítico, favorecendo esses materiais como substâncias magnético ativas. Na taxa magnetocalórica, a maior taxa de resfriamento ocorre na diminuição do campo externo na proximidade do valor crítico. Se o campo for reduzido a partir do valor crítico, teremos uma taxa de aquecimento maior. Logo, próximo a esses campos temos um duplo comportamento do sistema.

Uma análise complementar desse efeito foi feito através das curvas da variação da entropia isotérmica que permitiu distinguir regimes de efeito magnetocalórico normal e inverso. Sendo o primeiro predominante para altos valores de temperatura e o segundo mais evidenciado no regime de baixas temperaturas.

Assim, esperamos que análises semelhantes a que foi feita aqui nesse trabalho de conclusão de curso estimulem o estudo de fenômenos magnéticos interessantes, como o efeito magnetocalórico em outros sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade com potenciais aplicações tecnológicas.

Referências

- BAXTER, R. J. **Exactly Solved Models in Statistical Mechanics**. 2. ed. Londres: Academic Press Inc., 1982. Citado na página 21.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. **Z. Phys. B**, n. 64, p. 188, 1986. Citado na página 23.
- BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 3673–3680, 1976. Citado na página 29.
- BUSCHOW, F. R. d. B. K. H. J. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Nova Iorque: Kluwer Academic Publishers, 2003. Citado na página 18.
- CARVALHO, R. C. P. **Propriedades Magnéticas e Termodinâmicas de uma Cadeia Dupla Formada por Spin Híbridos**. Abr 2016. 181 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 16, 19, 34 e 35.
- CIRINO, M. J. **Efeito Magnetocalórico em uma Cadeia de Ising com Interações de Primeiros (Diluídas) e Segundos Vizinhos**. 67 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 36.
- DAGOTTO, E. **Rep. Prog. Phys.**, n. 62, p. 1525, 1999. Citado na página 23.
- DAGOTTO, E.; RICE, T. M. **Science**, n. 271, p. 618, 1996. Citado na página 23.
- DAN'KOV A. M. TISHIN., V. K. P. K. A. G. J. S. Y. **Rev. Sci. Instrum.**, n. 68, p. 2432, 1997. Citado na página 33.
- DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. **Annalen der Physik**, v. 386, p. 1154–1160, 1926. Citado na página 29.
- FISCHER, M. E. *Phys. rev.* v. 113, n. 4, p. 969, 1959. Citado na página 25.
- GAMA A. A. COELHO, A. d. C. A. M. G. C. F. C. G. G. P. J. v. R. N. A. d. O. S. **Phys. Rev. Lett.**, n. 93, p. 237202, 2004. Citado na página 33.
- GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. **Journal of American Chemical Society**, v. 49, p. 1864–1870, 1927. Citado na página 29.
- GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 18 absolute by demagnetization of $gd_2(so_4)38h_2o$. **Phys Rev Lett**, v. 9, n. 43, p. 768, 1933. Citado na página 29.
- KIKUCHI Y. FUJII, M. C. S. M. T. I. T. T. K. O. T. S. T. K. e. H. O. H. **Phys. Rev. Lett.**, n. 94, p. 227201, 2005. Citado na página 37.
- LANGEVIN, P. Magnétisme et theorie des électrons. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 8, p. 70–127, 1905. Citado na página 28.

- LYRA, M. L.; CAVALCANTI, S. B. **Phys. Rev. B**, n. 45, p. 8021, 1992. Citado na página 21.
- MATTIS, D. C. **The Many-Body Problem: An Eyclopedia of Exactly Solved Models in One Dimension**. Singapore: World Scientific, 1993. Citado na página 21.
- NAYA, S. Progress of theoretical physics. v. 11, p. 53, 1954. Citado na página 25.
- NOVAK, M. A. Introdução ao magnetismo. **II Escola Brasileira de Magnetismo**, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- NÉEL, L. **C.R. Acad. Sc.**, n. 203, p. 304, 1934. Citado na página 17.
- PEREIRA, M. S. S. **Platô na Magnetização e Efeito Magnetocalórico na Cadeia Diamante Cineticamente Frustrada**. 199 f. Dissertação (mestrado em física) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008. Citado 17 vezes nas páginas 11, 16, 19, 22, 25, 26, 33, 35, 37, 38, 39, 40, 42, 44, 45, 46 e 47.
- PERLINGUEIRO, P. J. V. R. Desmagnetização adiabática: opção econômica e ecológica para refrigeração. **Ciência Hoje**, v. 26, n. 155, p. 34–40, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- REZENDE, S. M. Magnetismo na terra brasilis: proposta metodológica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 293–298, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.
- RODRIGUEZ, G. J. B. O porque de estudarmos os materiais magnéticos: proposta metodológica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 315–320, 1998. Citado na página 19.
- ROSENSWEIG, R. **Ferrohydrodynamics**. Mineola, NY: Dover Publications, 1997. Citado na página 28.
- SANTOS, R. J. V. dos; LYRA, M. L. **Physica A**, n. 182, p. 133, 1992. Citado na página 21.
- SILVA, L. E. de Lima e. **Efeito Magnetocalórico e Influência da Compatibilidade das Estruturas nas Ligas $Ni_2Mn_{1-x}Cu_xGa_{0,8}Al_{0,2}$** . dez 2018. 167 f. Tese (Doutorado em Física) — Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Citado na página 31.
- SYOZI, I. Progress of theoretical physics. v. 6, p. 306, 1951. Citado na página 25.
- SYOZI, I. **Phase Transition and Critical Phenomena**. New York: Academic, 1972. Citado na página 25.
- TISHIN K. A. GSCHNEIDNER JR., V. K. P. A. M. **Phys. Rev. B**, n. 59, p. 503, 1999. Citado na página 33.
- UEHARA T. NAGATA, J. A. H. T. N. M. M.; KINOSHITA, K. **J. Phys. Soc. Jpn**, n. 65, p. 2764, 1996. Citado na página 23.
- WARBURG, E. **Magnetische Untersuchungen über einige Wirkungen der Koerzitivkraft**. 13. ed. [S.l.]: Ann Phys, 1881. Citado na página 28.

WEISS, P.; PICCARD, A. A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. **Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 166, p. 352–354, 1918. Citado na página [28](#).

WU, F. Y. **Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics**. Singapore: World Scientific, 2009. Citado na página [21](#).