

Universidade Federal de Alfenas  
Instituto de Ciências Exatas  
Trabalho de Conclusão de Curso

# Efeito magnetocalórico do cluster molecular pentâmero de spin $1/2$ Heisenberg

Trabalho de Conclusão de Curso

Derick Allan Ribeiro de Souza

Alfenas, MG  
2024



Universidade Federal de Alfenas  
Instituto de Ciências Exatas  
Trabalho de Conclusão de Curso

# **Efeito magnetocalórico do cluster molecular pentâmero de spin $1/2$ Heisenberg**

**Derick Allan Ribeiro de Souza**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como  
requisito parcial para obtenção do título de Licenciatura  
em Física.

**Orientadora:**  
**Profa. Jordana Torrico Ferreira**

**Alfenas, MG**  
**2024**



# Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos que contribuíram para a realização deste trabalho acadêmico. A conclusão deste projeto foi possível graças ao apoio e colaboração de diversas pessoas, e é com grande apreço que dedico algumas palavras de agradecimento.

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha orientadora, Jordana Torrico Ferreira, pela orientação valiosa, paciência, ótimas conversas, confiança e incentivo desde o início.

Agradeço também aos meus professores, por todo conhecimento compartilhado e também pelas boas conversas ao longo dos anos.

À minha família, expresso minha eterna gratidão pelo apoio incondicional. Seu encorajamento e compreensão foram a âncora que me sustentou nos momentos mais desafiadores.

À minha namorada, pelo apoio incondicional, paciência e compreensão durante todo este processo, mesmo nos momentos mais difíceis. Sua presença foi essencial para que este trabalho se concretizasse.

Aos meus queridos amigos e colegas, pelos momentos de descontração, muitas risadas, palavras de apoio e muito incentivo, me ajudaram a superar os desafios e a tornar esta conquista possível.

Cada um de vocês foi essencial nesta caminhada, seja com palavras de apoio, momentos de descontração ou simplesmente por acreditarem em mim. Sou imensamente grato por fazer parte de uma comunidade tão especial, repleta de pessoas que tornam qualquer desafio mais leve e qualquer conquista mais significativa. Obrigado por estarem comigo e por transformarem esta jornada acadêmica em algo memorável.



# Resumo

Neste trabalho discutimos as propriedades magnéticas e termodinâmicas, bem como o efeito magnetocalórico, do cluster molecular pentâmico de spin-1/2 Heisenberg formado por um tetraedro com spin adicional em seu centro. Modelamos o sistema com o Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico, incluindo campo magnético externo, e usamos uma abordagem de diagonalização exata para investigar os diagramas de fases do estado fundamental e o espectro de energia da molécula. As propriedades magnéticas estudadas, como a magnetização total correspondente e susceptibilidade, são obtidas em função das interações de troca e do campo magnético externo. O comportamento termodinâmico do modelo em temperaturas finitas também é estudado, tais como a entropia e o calor específico. Focamos o interesse do trabalho no estudo do efeito magnetocalórico para vários valores dos parâmetros hamiltonianos, onde obtemos resultados interessantes do efeito magnetocalórico.

**Palavras-chave:** Magnetismo, efeito magnetocalórico, molécula magnética



# Abstract

In this work, we discuss magnetic and thermodynamic properties, as well as the magnetocaloric effect of the spin-1/2 Heisenberg pentamer molecular cluster formed by a tetrahedron with an additional spin at its center. We model the system using the isotropic Heisenberg Hamiltonian, including an external magnetic field, and employ an exact diagonalization approach to investigate the ground state phase diagrams and the energy spectrum of the molecule. The magnetic properties were studied, including the total magnetization and susceptibility, and obtained as a function of exchange interactions and the external magnetic field. The thermodynamic behavior of the model at finite temperatures is also explored, such as entropy and specific heat. The focus of this work is on the study of the magnetocaloric effect for various values of the Hamiltonian parameters, where we obtain interesting results regarding the magnetocaloric effect.

**Keywords:** Magnetism, magnetocaloric effect, magnetic molecules



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Referencial Teórico</b>	<b>3</b>
2.1 Introdução . . . . .	3
2.2 Propriedades magnéticas e termodinâmicas . . . . .	3
2.2.1 Função de partição . . . . .	5
2.2.2 Energia livre de Helmholtz . . . . .	5
2.2.3 Entropia . . . . .	5
2.2.4 Magnetização . . . . .	6
2.2.5 Susceptibilidade magnética . . . . .	6
2.3 Classificações de materiais magnéticos . . . . .	7
2.3.1 Transições de fase . . . . .	10
2.4 Efeito magnetocalórico . . . . .	11
2.5 Modelo de Heisenberg de spin $S = 1/2$ . . . . .	12
2.5.1 Clusters magnéticos . . . . .	13
<b>3 Cluster pentâmero de spin 1/2</b>	<b>15</b>
3.1 Metodologia . . . . .	15
3.2 Modelo do Hamiltoniano . . . . .	16
3.3 Autoenergias, autoestados e diagrama de fases do estado fundamental . . .	17
3.4 Propriedades magnéticas e termodinâmicas . . . . .	21
3.4.1 Magnetização . . . . .	21
3.4.2 Entropia . . . . .	22
3.5 Efeito magnetocalórico . . . . .	24
<b>4 Conclusão</b>	<b>27</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>29</b>
<b>A Autovalores e autovetores</b>	<b>31</b>
A.1 Autovalores do Hamiltoniano(3.1) . . . . .	31
A.2 Autovetores . . . . .	33

# Lista de Figuras

Figura 2.1	Distribuição dos domínios magnéticos em um material. Os spins ficam desordenados, resultando em uma magnetização nula . . . . .	8
Figura 2.2	Distribuição dos spins em um material ferromagnético após a aplicação de um campo (fora do equilíbrio termodinâmico). Com a magnetização o material deixa de exibir domínios magnéticos. . . . .	9
Figura 2.3	Distribuição dos spins nos domínios magnéticos de materiais antiferromagnéticos. Estão alinhados antiparalelamente, tendo então uma magnetização nula. . . . .	10
Figura 2.4	Distribuição dos spins nos domínios magnéticos de materiais ferrimagnéticos. Os spins são alinhados paralelamente, porém os spins opostos tem magnitude menor, gerando uma magnetização positiva. . . . .	10
Figura 3.1	Representação da molécula, com cinco íons de $\text{Cu}^{2+}$ com spin $1/2$ , representados pelos círculos numerados. $J_1$ e $J_2$ são as respectivas interações de troca. . . . .	17
Figura 3.2	Diagrama de fases do estado fundamental $J_2$ versus $h$ , para o valor fixo de $J_1 = -1$ . . . . .	20
Figura 3.3	Magnetização em função do campo magnético $h$ . Em (a) $J_2 = -1,5$ e em (b) $J_2 = -0,5$ . As curvas são para diferentes valores de temperatura. . . . .	22
Figura 3.4	Diagrama de fases de $J_2/ J_1 $ versus $h/ J_1 $ com gradiente de entropia. Para valores de temperatura: 0.002 em (a), 0.01 em (b) e 0.05 em (c). . . . .	23
Figura 3.5	Entropia em função da temperatura em escala logarítmica. $J_2 = -0,5$ em a) e $J_2 = -1,5$ em b). As curvas apresentadas são para diferentes valores de campos magnéticos. . . . .	24
Figura 3.6	Variação negativa de entropia, $-\Delta S$ , em função da temperatura em escala logarítmica. O valor de $J_2$ está descrito em cada gráfico e os valores de $h_f$ estão descrito acima dos gráficos. . . . .	25
Figura 3.7	Gráfico de densidade da variação negativa de entropia, em um plano de temperatura versus campo magnético final. . . . .	26

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo do magnetismo remonta ao estudo da ciência em si, e colecionou estudiosos ao longo dos séculos. Na Grécia Antiga, Tales de Mileto observou pedras de magnetita, as chamadas "pedras-ímã", e sua capacidade de atrair objetos com ferro, enquanto na China foram construídas as primeiras, e rudimentares, bússolas. Na Idade Média, a Europa tomou conhecimento das bússolas e amplificou o seu uso, porém só mais tarde, por volta de 1600 d.C., que foi fundamentada uma base teórica do magnetismo, com a publicação da obra *De magnete* do inglês Willian Gilbert (1, 2, 3).

Nas décadas seguintes os estudos sobre o magnetismo avançaram, com diversos cientistas como Hans Christian Ørsted, André-Marie Ampère, Michael Faraday, entre outros, demonstrando a relação próxima entre o magnetismo e a eletricidade, relação que mais tarde foi esclarecida por James Clerk Maxwell, que descreveu a interação entre campos elétricos e magnéticos (1).

Com o advento da mecânica quântica no século XX, o conhecimento sobre o magnetismo se refinou ainda mais. Os trabalhos de Wolfgang Pauli e Werner Heisenberg esclareceu como os momentos magnéticos são responsáveis pelas propriedades magnéticas em materiais. A compreensão das interações de trocas de spins foi ponto-chave para o entendimento dos materiais magnéticos e seus comportamentos (1).

O estudo de materiais magnéticos e suas propriedades termodinâmicas é uma área de muito interesse na Física devido ao seu potencial de aplicação em novas tecnologias e otimização de sistemas. Uma dessas propriedades é o efeito magnetocalórico (EMC), que estuda a mudança de temperatura de um material quando é submetido a um campo

magnético externo. Esse efeito, em particular, tem vasta aplicação nas tecnologias de refrigeração magnética, que é uma opção mais eficiente e com menores impactos ao meio ambiente em comparação aos métodos de refrigeração convencionais (4).

O estudo de *clusters* magnéticos também tem apresentado relevância por conta de seu comportamento magnético único, em função da interação entre os spins individuais que fazem o sistema. O *cluster* pentâmero de spin  $1/2$  baseado no modelo de Heisenberg chama a atenção não só pela simplicidade teórica envolvida, mas também por fornecer informações muito relevantes para entender o comportamento e investigar fenômenos desses sistemas.

No capítulo 2 é discutido o embasamento teórico para o desenvolvimento do modelo de spin Heisenberg aqui estudado, passando por uma revisão de conceitos importantes da termodinâmica, como a função de partição e a entropia, das propriedades magnéticas dos materiais, sua classificação, o efeito magnetocalórico, e também falando sobre o modelo de Heisenberg de spin- $1/2$ . No capítulo 3 é estudado o Hamiltoniano da molécula, seus autovalores e autoestados, passando por um estudo mais aprofundado de suas propriedades no estado fundamental. Depois disso são estudadas suas propriedades termodinâmicas, como a magnetização, a entropia e, finalmente, o efeito magnetocalórico. O capítulo 4 conta com uma breve conclusão sobre os resultados obtidos no trabalho. No apêndice encontram-se mais informações obtidas do Hamiltoniano, como todos os autovalores e os autoestados obtidos. Dessa forma buscamos apresentar dados interessantes para o avanço do estudo do magnetismo e das aplicações tecnológicas potenciais.

# Capítulo 2

## Referencial Teórico

### 2.1 Introdução

O Efeito Magnetocalórico (EMC) é um fenômeno termodinâmico caracterizado pela variação de temperatura de um material magnético quando submetido a um campo magnético externo em um processo adiabático ou isentrópico. Essa variação ocorre devido à modificação da entropia magnética do sistema em resposta ao campo aplicado. Neste capítulo revisamos a teoria por trás dos materiais magnéticos, abordando inicialmente a estrutura eletrônica desses materiais. Após isso estudamos a função de partição e a energia livre, que nos possibilitam obter diferentes grandezas termodinâmicas, como a entropia, a magnetização e susceptibilidade magnética. Em seguida discutimos a classificação dos materiais magnéticos em função de sua estruturação e propriedades, e posteriormente o efeito magnetocalórico. Por fim, discutimos o modelo de Heisenberg de spin-1/2 e os clusters magnéticos.

### 2.2 Propriedades magnéticas e termodinâmicas

As propriedades magnéticas dos materiais estão relacionadas com a estruturação dos elétrons e as interações entre os átomos que os compõem, que são advindas do comportamento dos elétrons. Os principais fatores que influenciam tais propriedades são o movimento orbital e o spin dos elétrons. O movimento orbital é o movimento dos elétrons no entorno do núcleo do átomo. Esse movimento gera uma corrente elétrica, que por consequência gera um campo magnético, perpendicular ao movimento, semelhante ao de um dipolo magnético, tendo então um momento de dipolo magnético associado. O spin é uma propriedade intrínseca do elétron, sendo o momento angular intrínseco, não relacionado

ao orbital e se orientando de acordo com o campo magnético. Os momentos angulares são dados por:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}, \quad (2.1)$$

onde  $e$  é o valor em módulo da carga elétrica do elétron,  $m_e$  a massa do elétron e  $L$  o momento angular orbital. A relação entre a carga e a massa do elétron é a razão giromagnética,  $g$ , podendo ser reescrito como:

$$\vec{\mu}_l = g\vec{L}, \quad (2.2)$$

onde  $g = -\frac{e}{2m_e}$ .

A unidade básica para comparação de momento magnético é o *magneton de Bohr*, dado por:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (2.3)$$

e escrevendo o momento, para unidades de  $\hbar$ , temos:

$$\frac{|\mu_l|}{\mu_B} = \frac{g|L|}{\hbar} \quad (2.4)$$

Já o spin do elétron é dado por:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e}\vec{S}, \quad (2.5)$$

sendo  $\vec{S}$  o operador de spin e  $\mu_S$  o momento angular intrínseco. Para o spin 1/2, o operador de spin pode ser descrito como:

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad (2.6)$$

onde  $\vec{\sigma}$  são as matrizes de Pauli. Podemos reescrever a equação 2.7 usando a razão giromagnética:

$$\vec{\mu}_S = g\vec{S} \quad (2.7)$$

A interação entre os diferentes momentos gera o momento angular total. Podemos escrevê-lo como a soma dos momentos angulares:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_S = g\vec{L} + g\vec{S} = g\vec{J}, \quad (2.8)$$

sendo  $\vec{J}$  o momento angular eletrônico total. (1, 5)

### 2.2.1 Função de partição

A função de partição descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio térmico, e ao obtê-la podemos obter também as propriedades termodinâmicas do sistema, como a entropia, energia livre, pressão, calor específico, entre outras. Existem diversas funções de partição, correspondentes às diferentes distribuições de probabilidades de um sistema, os *ensembles* estatísticos. Entre essas, está a função de partição canônica, relacionada a sistemas onde há troca de calor com temperatura, volume e pressão invariáveis, um *ensemble* canônico. A função de partição canônica leva em conta todas as energias, os microestados  $j$  do sistema:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad (2.9)$$

onde  $\beta$  é a "temperatura inversa" definida como  $\frac{1}{k_B T}$ , sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema,  $N$  o número de sítios de spins, e  $\epsilon_j$  as energias associadas aos microestados.(6)

### 2.2.2 Energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz é uma grandeza que descreve a parcela de energia interna de um sistema que pode ser usada para realizar trabalho. Ela é definida como:

$$F = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln \mathcal{Z}_N, \quad (2.10)$$

onde  $\mathcal{Z}_N$  é a função de partição e  $N$  o número de sítios do sistema. Ao analisarmos a energia livre com base em parâmetros, podemos encontrar grandezas interessantes, como a magnetização, entropia, susceptibilidade magnética, entre outras. (6)

### 2.2.3 Entropia

A entropia é uma grandeza termodinâmica que mede o grau de liberdade molecular dentro de um sistema, em outras palavras, mede o grau de desordem do sistema. A partir dessa grandeza, podemos observar se certos processos são reversíveis ou não. Ela pode ser dada como:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (2.11)$$

onde  $S$  é a entropia,  $F$  a energia livre de Helmholtz e  $T$  a temperatura. Se a energia livre descreve a quantidade de energia do sistema, a entropia descreve a "qualidade" dessa energia.(6, 7)

### 2.2.4 Magnetização

A magnetização descreve como um material se comporta quando submetido a um campo magnético externo, com base nos momentos magnéticos e na estrutura eletrônica do material. Ela ocorre quando a soma dos momentos de spin é não nula, o que ocorre quando temos um campo magnético externo atuando no material, ou em temperaturas muito baixas, ou quando os momentos magnéticos interagem entre si, gerando magnetização espontânea. (5)

A magnetização é definida como a densidade de momentos magnéticos dentro de um material, uma média de momentos magnéticos por unidade de volume:

$$M = \frac{\text{Momento magnético total}}{\text{Volume}} \quad (2.12)$$

Podemos relacioná-la com a energia livre de Helmholtz, da seguinte maneira:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h}, \quad (2.13)$$

onde  $h$  é o campo magnético externo e  $M$  a magnetização.(5)

Com a atuação do campo magnético externo, os spins tendem a se alinhar conforme a direção do campo e com isso a magnetização tende a aumentar até um certo limite. A estrutura do material também pode afetar a magnetização, como por exemplo a presença de impurezas. A depender da estrutura um material pode ser magnetizado e após deixar de receber ação do campo magnético, perder as propriedades magnéticas, enquanto outro material pode se manter magnetizado permanentemente.

### 2.2.5 Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética descreve o quanto um material será magnetizado por um campo magnético externo atuante, isto é, ela mensura o grau de magnetização que esse material adquiriu. Ela pode ser definida por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial^2 F}{\partial h^2}, \quad (2.14)$$

onde  $M$  é magnetização e  $h$  é o campo magnético externo.(5)

A susceptibilidade é usada como uma função resposta na classificação de materiais magnéticos. Ela também é usada para calcular a permeabilidade magnética de um material, que indica o quanto um campo magnético foi capaz de penetrar em um material,

dada por:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi), \quad (2.15)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. Essa propriedade também pode ser usada para identificar materiais magnéticos.(5)

## 2.3 Classificações de materiais magnéticos

Com tantas propriedades magnéticas e parâmetros diferentes para se analisar, podemos separar os materiais magnéticos em grupos que contém características semelhantes de como reagem à influência do campo magnético externo. Os materiais magnéticos podem ser classificado como:

### Diamagnéticos

Materiais diamagnéticos criam um campo magnético oposto ao campo magnético externo, resposta que é consequência direta da Lei de Lenz, que estabelece que o sentido da corrente induzida será tal que o campo magnético gerado por ela se opõe à variação do fluxo magnético que a originou, reduzindo a densidade do fluxo magnético no material e conseqüentemente tendo uma magnetização muito fraca, ao ponto de que se o campo externo for removido, a magnetização desaparece. Esses materiais tem susceptibilidade magnética negativa ( $\chi < 0$ ) independente da temperatura. O diamagnetismo ocorre em todos materiais, porém é um efeito fraco, observado em materiais em que não há elétrons desemparelhados nas camadas superiores, sendo frequentemente ofuscado por efeitos como o paramagnetismo e ferromagnetismo.(1, 8)

### Paramagnéticos

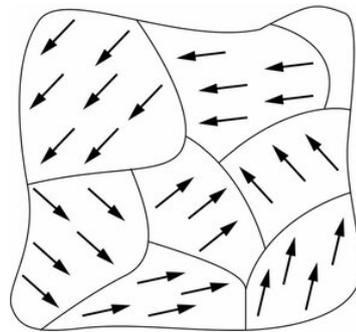
Materiais paramagnéticos têm uma estrutura de distribuição aleatória dos seus momentos magnéticos na ausência de um campo magnético, não interagindo entre si, tendo como consequência disso uma magnetização nula. Ao sofrer a ação de um campo magnético externo, pela magnetização os spins tendem a se alinhar paralelamente com o campo, no entanto, a magnetização não é intensa, sendo perdida ao se remover o campo magnético. A susceptibilidade magnética é positiva ( $\chi > 0$ ), porém pequena, e varia com a temperatura, visto que o aumento de temperatura aumentará a agitação térmica, desorganizando ainda mais os spins, e por sua vez diminuindo sua susceptibilidade magnética.

Sendo assim, a susceptibilidade magnética e a temperatura são inversamente proporcionais. A susceptibilidade de materiais paramagnéticos pode ser calculada pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.16)$$

sendo  $C$  a constante de Curie e  $T$  a temperatura. Materiais como o alumínio, magnésio, sulfato de cobre, compostos de európio e o oxigênio são paramagnéticos.(1, 8)

FIGURA 2.1. Distribuição dos domínios magnéticos em um material. Os spins ficam desordenados, resultando em uma magnetização nula



Fonte: PHYSICS STACK EXCHANGE (2025)

## Ferromagnéticos

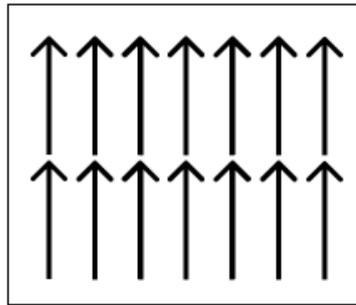
Os materiais ferromagnéticos possuem uma forte magnetização, resultado do alinhamento paralelo dos seus spins, que pode ocorrer de maneira espontânea, dependendo da temperatura. Abaixo da temperatura, ou ponto, de Curie, os momentos magnéticos tendem a se organizar em regiões chamadas domínios magnéticos, onde os spins estão alinhados de forma uniforme dentro de cada domínio. Em um material ferromagnético não magnetizado, esses domínios possuem orientações aleatórias, o que gera magnetização nula. Quando um campo magnético externo é aplicado, os domínios cuja magnetização está alinhada com o campo crescem, enquanto os outros encolhem, resultando no aumento da magnetização total do material. Essa forte magnetização é possível abaixo da temperatura de Curie, acima dessa temperatura ocorre uma transição de fase, fazendo o material se tornar paramagnético, por conta da agitação térmica. A magnetização de materiais ferromagnéticos seguem o ciclo de histerese, onde após a remoção do campo magnético o material retém parte da magnetização, e assim, é necessário se aplicar um campo

magnético para remover essa remanência magnética. O ferromagnetismo em materiais é caracterizado pela susceptibilidade magnética positiva e com altos valores ( $\chi > 0$ ). Para temperaturas acima do ponto de Curie, podemos calcular a susceptibilidade magnética com a lei de Curie-Weiss:

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

onde  $T_C$  é a temperatura de Curie do material. O ferro, cobalto e o níquel são alguns dos materiais ferromagnéticos.(1, 8)

FIGURA 2.2. Distribuição dos spins em um material ferromagnético após a aplicação de um campo (fora do equilíbrio termodinâmico). Com a magnetização o material deixa de exibir domínios magnéticos.



Fonte: Autor

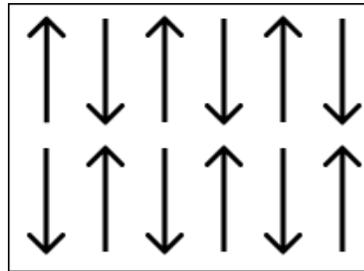
## Antiferromagnéticos

O antiferromagnetismo é caracterizado pelos domínios magnéticos alinhados paralelamente, porém em sentidos opostos de uma sub-rede para outra. Por conta dessa organização oposta o material apresenta magnetização nula, não podendo ter magnetização espontânea. Apresenta susceptibilidade magnética positiva, porém pequena, a depender da temperatura. Quando o material atinge a temperatura de Néel, o material transita de antiferromagnético para paramagnético, com isso sua susceptibilidade magnética pode ser calculada como:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N}, \quad (2.18)$$

onde  $T_N$  é a temperatura de Néel. Exemplos de materiais antiferromagnéticos são os óxidos de ferro e de manganês e também o crômio em temperaturas inferiores à temperatura de Néel.(1, 8)

FIGURA 2.3. Distribuição dos spins nos domínios magnéticos de materiais antiferromagnéticos. Estão alinhados antiparalelamente, tendo então uma magnetização nula.

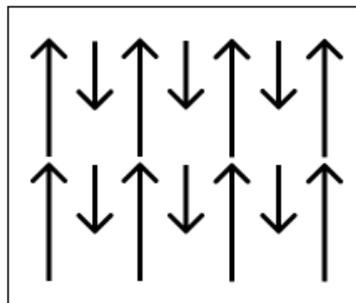


Fonte: Autor

## Ferrimagnéticos

Os materiais ferrimagnéticos tem estrutura semelhante aos antiferromagnéticos, porém tem sub-redes com momentos magnéticos opostos de intensidades diferentes, gerando um magnetismo residual, e por sua vez uma magnetização positiva. A magnetita, o óxido de cobalto e cerâmicas de óxido de ferro são alguns dos materiais ferrimagnéticos.(1, 8)

FIGURA 2.4. Distribuição dos spins nos domínios magnéticos de materiais ferrimagnéticos. Os spins são alinhados paralelamente, porém os spins opostos tem magnitude menor, gerando uma magnetização positiva.



Fonte: Autor

### 2.3.1 Transições de fase

As transições de fase magnéticas são fenômenos fundamentais que ocorrem quando materiais mudam de um estado magnético ordenado para outro, como de um estado antiferromagnético para um estado ferromagnético, ou para um estado desordenado, como de um estado ferromagnético para um estado paramagnético, devido a variações de pa-

râmetros externos, como temperatura, campo magnético, ou pressão. Essas transições podem ser estudadas com um diagrama de fases, que represente graficamente as regiões de diferentes fases magnéticas em função de diferentes parâmetros, como a temperatura, campo magnético, pressão ou outras variáveis, ajudando a visualizar os limites entre as fases e pontos críticos nas transições.

## 2.4 Efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC) é um fenômeno que ocorre em certos materiais magnéticos causada pela variação adiabática ou isentrópica de um campo magnético externo, promovendo aquecimento ou resfriamento relativamente rápido. Quando a entropia residual do sistema é diferente de zero, pode dar origem a um EMC aprimorado. Esse efeito, em geral, é identificado por uma grande alteração na entropia isotérmica e/ou por uma mudança na entropia adiabática com a variação do campo magnético aplicado. No EMC direto, ocorre uma redução da entropia do sistema, que resulta no aquecimento do material. À medida que o campo magnético aumenta, a variação de entropia diminui, enquanto a variação de temperatura aumenta. Por outro lado, no EMC inverso, há um aumento da entropia do sistema, provocando o resfriamento do material. Nesse caso, com o aumento do campo magnético, a variação de entropia se torna maior e a variação de temperatura diminui. (1, 5, 4)

Podemos analisar a mudança de temperatura do efeito magnetocalórico por meio das relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S(T, h)}{\partial h}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, h)}{\partial T}\right)_h, \quad (2.19)$$

juntamente com a relação para o calor específico a um campo magnético constante:

$$C_h = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h, \quad (2.20)$$

Aplicando na relação descrita anteriormente, obtemos a variação de temperatura em função da variação de entropia do sistema:

$$dT = \frac{T}{C_h} dS, \quad (2.21)$$

ou então em função da variação da magnetização do sistema:

$$dT = \frac{T}{C_h} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right) dM, \quad (2.22)$$

A partir da última relação, podemos quantificar o efeito magnetocalórico. (1) Ainda podemos mensurar o EMC por meio da variação de entropia magnética do sistema(9):

$$\Delta S(T, \Delta h) = S(T, h_f) - S(T, h_i), \quad (2.23)$$

Quando o valor de  $\Delta S$  é menor que 0 temos que a entropia magnética inicial é maior que a final, resultando em um aumento de temperatura. Esse é o efeito magnetocalórico direto. Quando acontece o oposto, isto é,  $\Delta S > 0$ , temos que a entropia magnética aumentou, resfriando o material, nos apresentando o efeito magnetocalórico inverso. O estudo do EMC é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias de refrigeração magnética, que são uma opção mais eficiente e ambientalmente amigável que os sistemas convencionais de refrigeração, o que já vem sendo pensado e testado por algumas empresas, como a Astronautics Corporation of America, que está desenvolvendo um sistema de ar condicionado baseado em refrigeração magnética, que também, em 2015, em cooperação com a Haier e a BASF, desenvolveu um protótipo de refrigerador de vinhos utilizando materiais magnetocalóricos, além dessas, a Horizon Europe, em cooperação com empresas e a Universidade Técnica de Darmstadt, está desenvolvendo uma maneira de tornar a liquefação do hidrogênio mais eficiente utilizando materiais magnetocalóricos. (10, 11, 12)

## 2.5 Modelo de Heisenberg de spin $S = 1/2$

Em 1928, Werner Heisenberg propôs um modelo baseado nas interações quânticas entre os modelos magnéticos dos átomos, descritos em spins. O modelo leva em consideração a direção e a magnitude dos spins, e é descrito pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (2.24)$$

onde  $J$  é a constante de troca, que determina o tipo de interação entre os spins e  $S$  são os vetores de spin nos sítios  $i$  e  $j$ , respectivamente. A notação  $\langle i, j \rangle$  indica que a soma é feita sobre os valores de  $i$  e  $j$  adjacentes, próximos. Se  $J$  for positivo, isso indica que o material é ferromagnético, e conseqüentemente os spins tendem a se alinhar paralelamente, e caso  $J$  seja negativo, o material é antiferromagnético, fazendo com que os spins se alinhem antiparalelamente.(1, 6, 5)

Os spins são representados como operadores quânticos, e para o modelo de spin  $\frac{1}{2}$ , os spins podem estar em dois estados quânticos,  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ , que indicam que o momento

magnético está alinhado "para cima"( $\uparrow$ ) ou "para baixo"( $\downarrow$ ). Esses operadores de spins são representados pelas matrizes de Pauli:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\sigma_x, \hat{S}_y = \frac{1}{2}\sigma_y, \hat{S}_z = \frac{1}{2}\sigma_z, \quad (2.25)$$

sendo  $\sigma_x, \sigma_y$  e  $\sigma_z$  as matrizes de Pauli.

Ao ser aplicado um campo magnético externo ao sistema, o Hamiltoniano sofre algumas alterações:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - g\mu_B \sum_i B \cdot \hat{S}_i, \quad (2.26)$$

onde  $g$  é o fator de Landé (que não deve ser confundido com a razão giromagnética),  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $B$  o campo magnético aplicado. Esse termo que é adicionado tende a alinhar os spins com o campo magnético, afetando a magnetização e levando a possíveis transições de fase.(1, 5)

O modelo descrito pela equação (2.26) é fundamental para o entendimento do comportamento dos spins e de fenômenos magnéticos e quânticos na Física.

### 2.5.1 Clusters magnéticos

Clusters magnéticos são aglomerados de átomos que tem interações magnéticas entre si, exibindo propriedades diferentes tanto dos materiais em escala macroscópica (bulking) quanto dos átomos isolados. Esse comportamento diferente é dependente do tamanho e a geometria do cluster, além das interações entre os spins.(1)

O tamanho dos clusters varia de poucos átomos até centenas, sendo que suas propriedades magnéticas, como magnetização e anisotropia, mudam com o número de átomos. A disposição espacial dos átomos pode formar estruturas lineares, anulares ou tridimensionais, como tetraédricas, cúbicas ou pentagonais, influenciando as interações magnéticas. Essas interações, por sua vez, podem ocorrer por mecanismos como troca direta, supertroca ou acoplamento dipolar magnético, levando a fenômenos como ordenamento ferromagnético ou antiferromagnético.

Entre os fenômenos magnéticos observados em clusters, destacam-se o superparamagnetismo, que ocorre quando a energia térmica supera a energia de anisotropia magnética, fazendo com que os momentos magnéticos flutuem aleatoriamente, semelhante ao

comportamento paramagnético, o bloqueio magnético, onde, abaixo de uma temperatura crítica, os momentos magnéticos permanecem "congelados" em uma orientação específica, devido à anisotropia magnética, e em escalas muito pequenas, os clusters podem apresentar efeitos quânticos, como o tunelamento de spin, em que o momento magnético atravessa barreiras de energia por meio de processos quânticos.

A síntese de clusters magnéticos é realizada por diferentes métodos, incluindo técnicas químicas, que permitem o controle preciso da composição e geometria dos clusters usando ligantes orgânicos ou matrizes inorgânicas, e métodos físicos, como a agregação a laser, que possibilitam a produção de clusters de tamanhos variados.

Neste capítulo revisamos os principais conceitos que fundamentam o estudo de materiais magnéticos e o efeito magnetocalórico em sistemas de clusters magnéticos, com ênfase no modelo de Heisenberg para spin  $1/2$ . Dessa forma, esse referencial teórico fornece o embasamento conceitual para o desenvolvimento da investigação proposta, nos permitindo fazer uma análise detalhada e tirar conclusões importantes acerca do efeito magnetocalórico do cluster molecular pentâmero de spin  $1/2$  Heisenberg.

# Capítulo 3

## Cluster pentâmero de spin 1/2

Nesse capítulo é descrito o estudo realizado sobre o do modelo do Hamiltoniano para o cluster molecular pentâmero de spin 1/2 Heisenberg. A partir da descrição da estrutura do sistema, exploramos as interações magnéticas que regem o comportamento da molécula. Inicialmente, abordamos a diagonalização exata do Hamiltoniano para calcular seus autovalores e os autoestados, o que nos permite traçar o diagrama de fases do sistema no estado fundamental.

Além disso, são discutidas as propriedades termodinâmicas da molécula, como magnetização e entropia, com foco nas implicações para o efeito magnetocalórico. O capítulo apresenta os resultados quantitativos, como gráficos de magnetização, entropia e a variação da entropia, bem como sua relação com as transições de fase e as características magnéticas da molécula.

### 3.1 Metodologia

Para o estudo da molécula, inicialmente são escritos todos os 32 estados possíveis e então se calcula a aplicação do Hamiltoniano (3.1) em todos, montando uma matriz de dimensão  $32 \times 32$  com os resultados obtidos. Todos esses cálculos são desenvolvidos manualmente, sem auxílio de ferramentas computacionais. A partir dessa matriz é possível calcular as autoenergias e autoestados da molécula. Com o auxílio do software Maple 2019 da Maplesoft, é feita a diagonalização exata da matriz, obtendo os resultados das autoenergias. Ainda com o auxílio do software é possível atribuir valores para as interações de troca e o campo magnético, calculando dados para a construção dos diagramas de fases com o software Origin64, da OriginLab Corporation. A partir das autoenergias é possível

se calcular as propriedades da molécula, como a magnetização, a entropia e a variação de entropia. Utilizando a função de partição (2.9), a energia livre de Helmholtz (2.10) e as relações de Maxwell (2.11) e (2.13), é possível, utilizando o Maple, se calcular os dados e construir os gráficos de magnetização, entropia e variação de entropia.

O uso de ferramentas computacionais para os cálculos tem suas vantagens e limitações. A maior vantagem é a capacidade de se resolver cálculos extremamente complicados, como a diagonalização de uma matriz  $32 \times 32$ , de maneira eficiente e simples. A capacidade de criar diferentes gráficos e personalizá-los de muitas maneiras torna o Origin64 um aliado poderoso na produção acadêmica. Tanto o Maple quanto o Origin64 demandam um certo tempo para se aprender usar devidamente o software. No entanto, o uso desses softwares apresentam limitações, como a dificuldade de realizar cálculos maiores ou construir gráficos mais detalhados rapidamente, principalmente em computadores que tem uma capacidade menor de processamento.

## 3.2 Modelo do Hamiltoniano

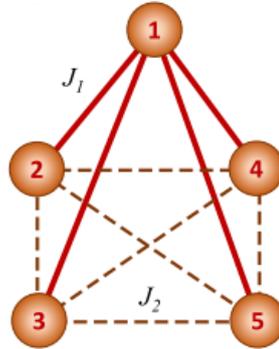
O cluster molecular analisado nesse trabalho consiste em 5 íons de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ , formando um cluster pentâmico de spins  $S = 1/2$  em formato de tetraedro regular com um spin adicional no centro. O sistema é ilustrado na figura 3.1, onde podemos ver a organização dos spins, além das interações de troca,  $J_1$ , representadas pelas linhas vermelhas, que indicam a interação entre o spin do centro e os spins 2, 3, 4 e 5, e  $J_2$ , representadas pelas linhas pontilhadas, que indicam a interação entre os spins 2, 3, 4 e 5.

Podemos descrever o sistema pelo Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - J_1 \hat{S}_1 \cdot (\hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5) \\ & - J_2 \cdot (\hat{S}_2 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \hat{S}_5 + \hat{S}_4 \hat{S}_5) \\ & - h(\hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z + \hat{S}_3^z + \hat{S}_4^z + \hat{S}_5^z) \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde  $J_1$  e  $J_2$  são as interações de troca e  $h$  o campo magnético externo na direção  $z$ . Os operadores de spin-1/2 Heisenberg são  $\hat{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ , onde os componentes são descritos pelas matrizes de Pauli.

FIGURA 3.1. Representação da molécula, com cinco íons de  $\text{Cu}^{2+}$  com spin  $1/2$ , representados pelos círculos numerados.  $J_1$  e  $J_2$  são as respectivas interações de troca.



Fonte: Szałowski(13)

### 3.3 Autoenergias, autoestados e diagrama de fases do estado fundamental

Uma molécula com 5 spins fornece  $2^5$  possibilidades de organizações desses spins, resultando em 32 estados possíveis. Realizando os cálculos com o Hamiltoniano podemos expressá-lo em uma matriz de dimensão  $32 \times 32$ , onde, por meio da diagonalização exata, é possível obter os autovalores e autoestados do sistema. Os autovalores e autoestados estão explicitados no Apêndice A.1. Apresentamos abaixo apenas os autoestados correspondentes das menores autoenergias mais relevantes, e os agrupamos de acordo com seus valores totais de spins.(13)

- Estado ferromagnético com  $S = 5/2$

Nesse estado os spins estão todos alinhados, tendo um spin total de  $S = 5/2$ . A energia e o autoestado são:

$$E_{FM} = \varepsilon_1 = -J_1 - \frac{3}{2}J_2 - \frac{5}{2}h \quad (3.2)$$

$$|FM\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \quad (3.3)$$

- Estados ferrimagnéticos degenerados com  $S=3/2$

Nesse caso temos 3 estados com a mesma energia, gerando estados degenerados com spin total  $S = 3/2$ . A energia dos estados e os autoestados são:

$$E_{FID} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{3}{2}h \quad (3.4)$$

$$|FID_1\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \quad (3.5)$$

$$|FID_2\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \quad (3.6)$$

$$|FID_3\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \quad (3.7)$$

- Estado ferrimagnético com  $S=3/2$

Também temos um estado com spin total  $S = 3/2$  que não é degenerado. A energia e o autoestado são os seguintes:

$$E_{FI} = \varepsilon_7 = \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 - \frac{3}{2}h \quad (3.8)$$

$$|FI\rangle = \frac{1}{2\sqrt{5}}(|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - 4|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle) \quad (3.9)$$

- Estados ferrimagnéticos degenerados com  $S=1/2$

Também há estados ferrimagnéticos degenerados com um valor de spin total menor,  $S = 1/2$ , o primeiro tem 3 estados com a mesma energia:

$$E_{FID1} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{24} = \varepsilon_{25} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h \quad (3.10)$$

$$|FID1_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\downarrow\downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle), \quad (3.11)$$

$$|FID1_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle), \quad (3.12)$$

$$|FID1_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\downarrow\downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle) \quad (3.13)$$

e o segundo conta com 2 estados com mesma energia:

$$E_{FID2} = \varepsilon_{29} = \varepsilon_{30} = \frac{3}{2}J_2 - \frac{1}{2}h \quad (3.14)$$

$$|FID2_1\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle) \quad (3.15)$$

$$|FID2_2\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \quad (3.16)$$

A partir das autoenergias podemos construir o diagrama de fase do estado fundamental do sistema.

Na figura 3.2 ilustramos o diagrama de fases do estado fundamental de  $J_2$  em função de  $h$  com o valor fixo de  $J_1 = -1$ . Podemos notar dois estados ferrimagnéticos degenerados com spin total  $S = 1/2$  (FID1 e FID2), que apresentam entropias residuais de  $\ln(3)$  e  $\ln(2)$ , respectivamente, obtidas pela equação de Boltzmann:

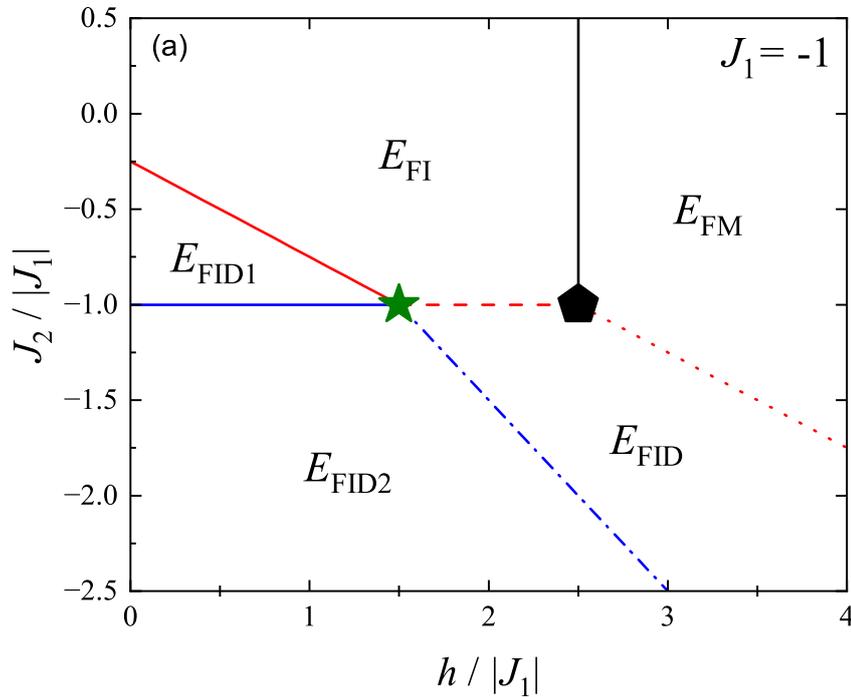
$$S = k_B \cdot \ln(\Omega), \quad (3.17)$$

onde  $\Omega$  são os números de estados possíveis do sistema.

O sistema também apresenta um estado ferrimagnético degenerado com spin total  $S = 3/2$  (FID) e entropia residual  $\ln(3)$ , um estado ferrimagnético com spin total  $S = 3/2$  (FI) e um estado ferromagnético com spin total  $S = 5/2$  (FM).

As linhas de transições de fase apresentam entropia residual que são destacadas: na linha sólida vermelha, transição de fase entre os estados FID1 e FI tem entropia de  $\ln(4)$ . A linha sólida azul representa a transição de FID1 para FID2, tendo 5 estados na transição, com entropia residual igual a  $\ln(5)$ . A linha tracejada vermelha representa a transição do estado FI para o estado FID, com 4 estados na transição, com uma entropia residual  $\ln(4)$ . A linha de traço-ponto azul representa a transição de FID2 e FID, com

FIGURA 3.2. Diagrama de fases do estado fundamental  $J_2$  versus  $h$ , para o valor fixo de  $J_1 = -1$ .



Fonte: Autor

entropia residual igual a  $\ln(5)$ . A linha sólida preta representa a transição entre FI e FM, tendo somente 2 estados, então com uma entropia residual igual a  $\ln(2)$ . A linha pontilhada vermelha é a transição entre os estados FID e FM, sendo 4 estados envolvidos, contendo uma entropia residual igual a  $\ln(4)$ . O ponto de encontro representado por uma estrela verde é um ponto nônio de transição, contendo 9 estados, tendo então uma entropia residual de  $\ln(9)$ . O ponto de encontro representado pelo pentágono preto é um ponto quíntuplo de transição, contendo 5 estados, com uma entropia residual igual a  $\ln(5)$ . É possível se notar também que para valores menores de  $J_2$  temos mais transições de fase, enquanto para maiores valores temos menos transições.

A partir do diagrama de fase do estado fundamental, podemos investigar as propriedades magnéticas e termodinâmicas do sistema.

## 3.4 Propriedades magnéticas e termodinâmicas

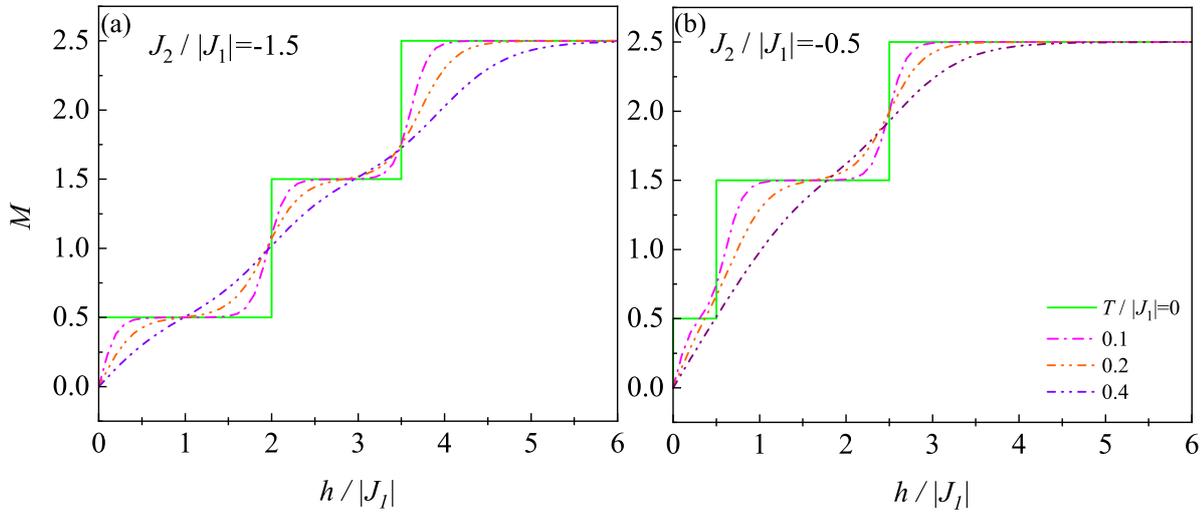
O estudo das propriedades termodinâmicas da molécula são fundamentais na compreensão do comportamento de moléculas magnéticas. As propriedades termodinâmicas podem ser calculadas com ajuda da função de partição, (2.9), a partir da qual podemos calcular a energia livre de Helmholtz, com a equação (2.10), que é a energia livre por molécula. A energia livre nos fornece parâmetros interessantes como a magnetização, a susceptibilidade magnética, o calor específico e a entropia da molécula. Por meio dessas grandezas podemos prever o comportamento da molécula conforme a evolução da temperatura do sistema. Nos resultados analisados consideramos  $k_B = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $\mu_B = 1$  e a constante de interação  $J_1 = -1$ . Focamos nosso estudo na magnetização e a entropia da molécula, que são fundamentais para entendermos o comportamento do efeito magnetocalórico no sistema.

### 3.4.1 Magnetização

Relembrando a figura 3.2, conforme o parâmetro do campo magnético,  $h$ , aumenta, a molécula apresenta transições para fases com spin total cada vez maior, indicando que os spins estão cada vez mais se alinhando ao campo magnético. Esse comportamento pode ser comprovado por meio da magnetização.

No gráfico 3.3 ilustramos a magnetização com os valores para  $J_2$  em (a) -1.5 e em (b) -0.5, além de diferentes valores para a  $T$ , explícitos na imagem. Podemos notar que para a temperatura zero a magnetização tem transições de fase de primeira ordem em  $T = 0$ , onde podemos ver os saltos da magnetização, indicando que essas transições são de primeira ordem, isto é, há platôs na magnetização nos valores de campo magnético onde ocorrem as transições de fase, de estados com spin total menor para o maior. Aplicando temperatura vemos essas transições se suavizarem, uma vez que a entropia gerada pelo aumento de temperatura irá interferir na magnetização do sistema, e conforme maior a temperatura aplicada a curva aparenta ser mais linear. Quando o campo magnético aplicado é igual a 0, a magnetização também é 0, para qualquer valor de temperatura, sendo um comportamento esperado.

FIGURA 3.3. Magnetização em função do campo magnético  $h$ . Em (a)  $J_2 = -1,5$  e em (b)  $J_2 = -0,5$ . As curvas são para diferentes valores de temperatura.



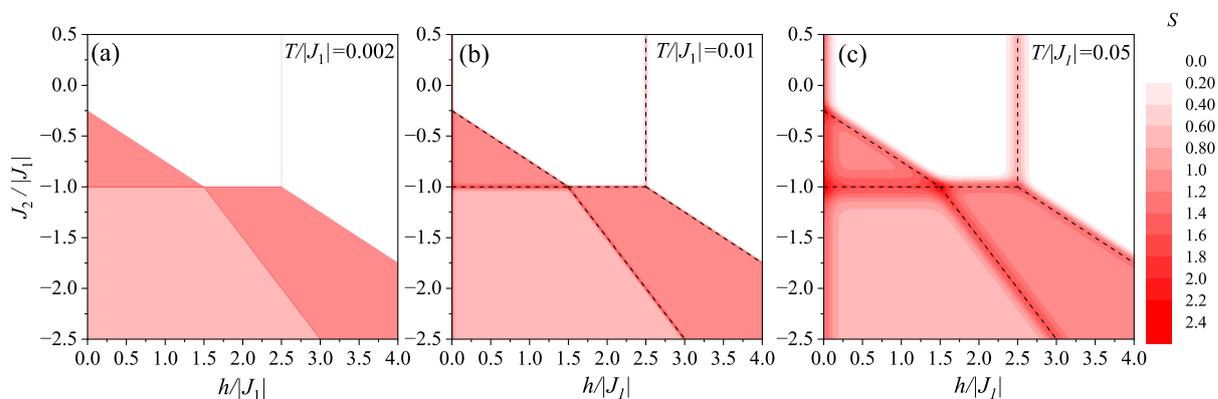
Fonte: Autor

### 3.4.2 Entropia

A princípio, quando temos temperaturas muito baixas, próximas do zero absoluto, a entropia do nosso sistema deve tender a 0, uma vez que a agitação molecular é praticamente insignificante. A entropia de um sistema não se limita a descrever a desordem térmica associada à agitação molecular, mas também reflete o comportamento magnético do material, ou seja, à orientação e interação dos spins que o compõem. A geometria da molécula dá origem ao fenômeno conhecido como frustração de spins, que ocorre quando os spins interagem em uma rede cujas condições geométricas ou energéticas impedem que todos os acoplamentos sejam simultaneamente satisfeitos. Em outras palavras, o sistema não consegue alcançar um estado de mínima energia em que todos os spins estejam alinhados de acordo com suas interações, resultando em configurações conflitantes. Como consequência, os spins permanecem em um estado de indecisão, alternando constantemente entre orientações *up* ( $\uparrow$ ) e *down* ( $\downarrow$ ). Essa incapacidade de estabilização introduz um grau de desordem magnética no sistema, contribuindo para a entropia magnética mesmo em temperaturas próximas do zero absoluto.

Na figura 3.4 ilustramos o diagrama de fase de  $J_2/|J_1|$  versus  $h/|J_1|$  com o gradiente de entropia, para alguns valores de temperatura. Podemos notar que em temperaturas

FIGURA 3.4. Diagrama de fases de  $J_2/|J_1|$  versus  $h/|J_1|$  com gradiente de entropia. Para valores de temperatura: 0.002 em (a), 0.01 em (b) e 0.05 em (c).

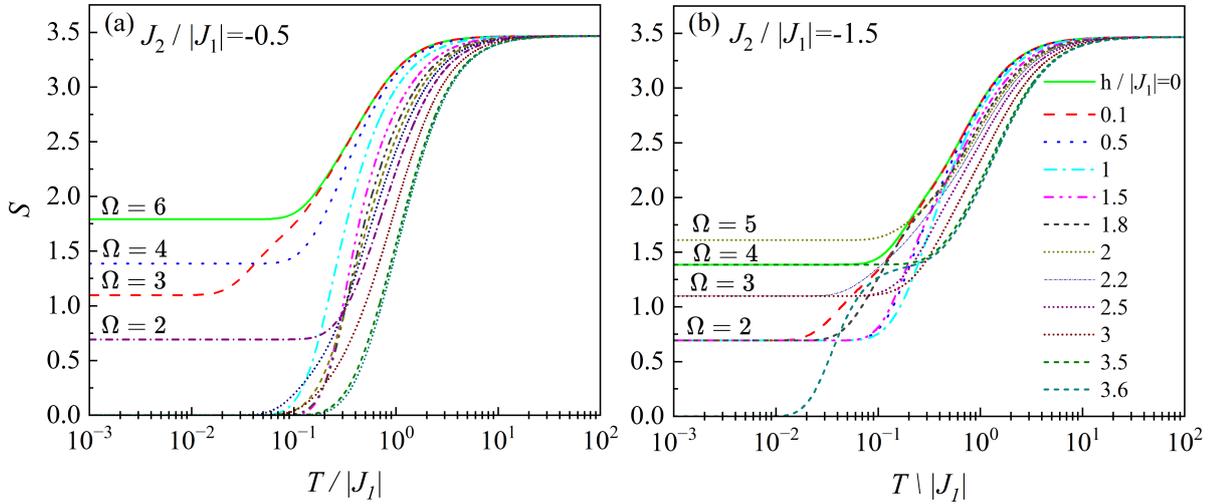


Fonte: Autor

muito próximas de 0, para os estados fundamental da molécula, o sistema apresenta entropia nos estados degenerados, que ocorrem por conta da frustração dos spins. Nas transições de fase vemos que há maior intensidade na entropia, por conta de serem pontos onde mais estados estão envolvidos. Para o caso onde  $T/|J_1| = 0,002$  vemos que a entropia é muito próxima ao previsto anteriormente, aparecendo uma tênue linha onde se encontra a transição de fase de FI para FM. Com o aumento gradual da temperatura vemos que a entropia total passa a receber contribuição da entropia magnética e da entropia gerada pela agitação térmica, que faz mais estados ocuparem níveis de energia, o que pode ser melhor observado na figura 3.5

Já na figura 3.5 ilustramos a entropia em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético. Em todos os casos, para altas temperaturas, a entropia do sistema converge para um valor máximo, que seria  $\ln(32)$ , uma vez que nesse limite todos os estados do sistema são igualmente prováveis. Também notamos que quando a temperatura vai para zero, pode-se ver uma entropia residual ocorrendo nas linhas de transições e regiões dos estados degenerados, compatíveis com os resultados mostrados na figura 3.4, sendo  $\Omega$  o número de estados possíveis com a mesma entropia.

FIGURA 3.5. Entropia em função da temperatura em escala logarítmica.  $J_2 = -0,5$  em a) e  $J_2 = -1,5$  em b). As curvas apresentadas são para diferentes valores de campos magnéticos.



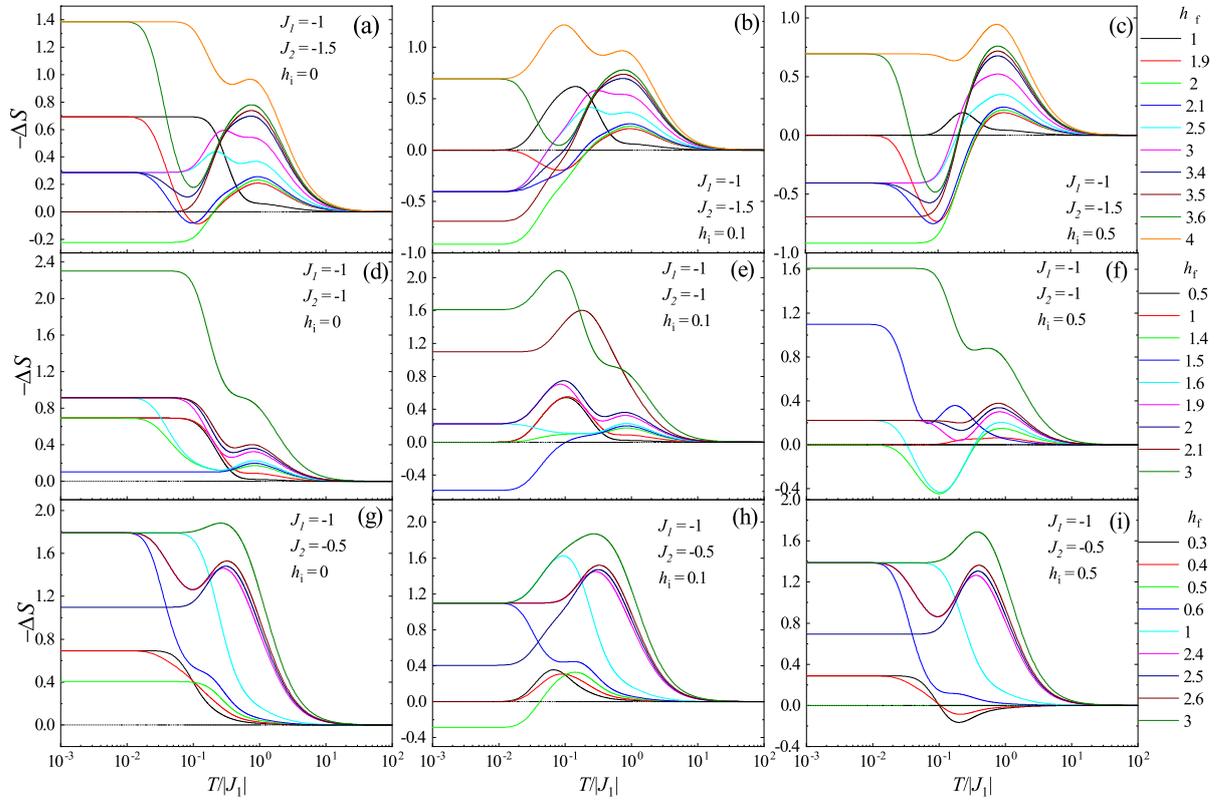
### 3.5 Efeito magnetocalórico

Com o estudo mais aprofundado da molécula, podemos agora analisar o comportamento do efeito magnetocalórico. Podemos investigar esse comportamento pela variação de entropia, como descrito na equação (2.23) em função do campo externo aplicado. Temos para a variação da entropia,  $-\Delta S$ , que quando  $-\Delta S > 0$  o efeito magnetocalórico é direto (material esquentado) e quando  $-\Delta S < 0$  temos o inverso (material esfria). Com base nisso, podemos analisar o efeito magnetocalórico em diferentes situações.

Na figura 3.6 ilustramos  $\Delta S$  em função de  $T/|J_1|$  para vários valores finais de campo magnético. E três diferentes valores iniciais de campo magnético: em (a), (d) e (g)  $h_i/|J_1| = 0$ , em (b), (e) e (h)  $h_i/|J_1| = 0,1$  e em (c), (f) e (i)  $h_i/|J_1| = 0,5$ . Também são observados três diferentes valores de  $J_2/|J_1|$ , sendo  $J_2/|J_1| = -1,5$  em a), b) e c),  $J_2/|J_1| = -1$  em d), e) e f) e  $J_2/|J_1| = -0,5$  em g), h) e i). Em altas temperaturas  $\Delta S = 0$  para qualquer valor de campo magnético, já que para esse caso, todas as entropias tem o mesmo valor (figura 3.5). Os valores dos campos finais estão descritos ao lado dos gráficos e a linha pontilhada preta que marca  $-\Delta S = 0$  serve de base para se reconhecer melhor a existência do EMC direto ou inverso que o material apresenta em função das condições atribuídas.

Podemos ver que para  $J_2 = -0,5$  há uma predominância do EMC direto. assim

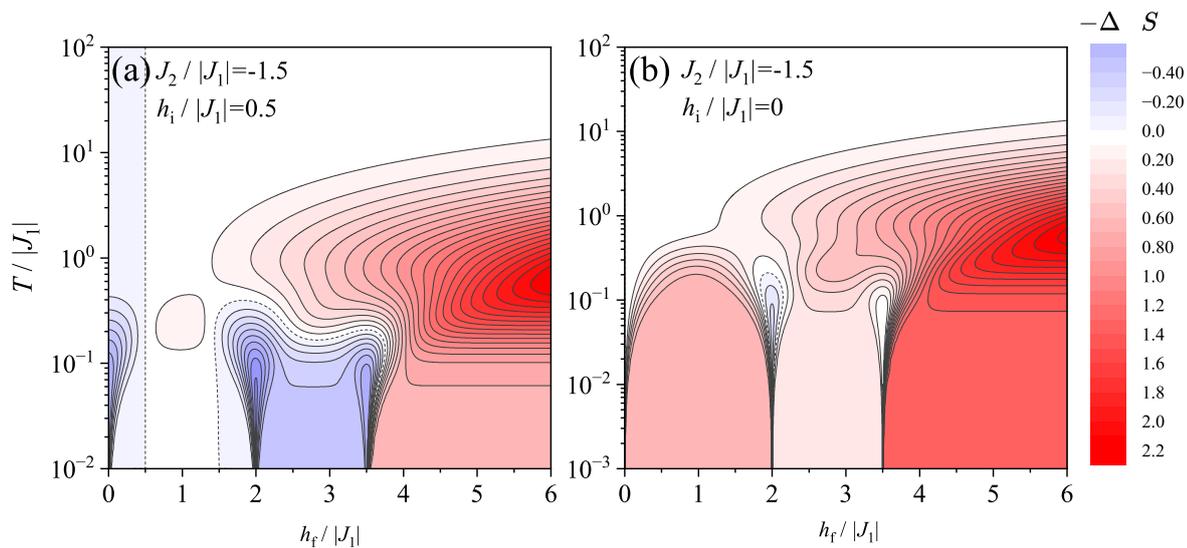
FIGURA 3.6. Variação negativa de entropia,  $-\Delta S$ , em função da temperatura em escala logarítmica. O valor de  $J_2$  está descrito em cada gráfico e os valores de  $h_f$  estão descrito acima dos gráficos.



como para o campo inicial  $h_i = 0$ , tendo poucos pontos com EMC inverso. Para um campo inicial igual a 0.5 temos uma maior incidência do EMC inverso, e com uma interação de troca  $J_2 = -1,5$  temos bons intervalos com  $-\Delta S < 0$ , indicando que nessas configurações há maiores possibilidades para se utilizar a propriedade do material resfriar, o indicando como um bom material para aplicações que necessitem dessa propriedade.

Podemos observar esses dados no gráfico de densidade da figura 3.7, onde notamos melhor o efeito magnetocalórico da molécula, reforçando o fato de que com  $J_2 = -1,5$  e um campo magnético inicial igual a 0.5 temos maiores intervalos que apresentam um efeito magnetocalórico inverso. É notável também que as ocorrências do efeito magnetocalórico inverso estão ligadas com pontos de transição de fase a baixas temperaturas, por conta da existência de diversos estados possíveis em um mesmo momento, aumentando a entropia magnética, fazendo com que o material resfrie para que haja conservação do valor da entropia total.

FIGURA 3.7. Gráfico de densidade da variação negativa de entropia, em um plano de temperatura versus campo magnético final.



# Capítulo 4

## Conclusão

Por meio da abordagem de diagonalização exata, este trabalho investigou analiticamente o modelo de Heisenberg quântico de spin  $1/2$  aplicado a um cluster molecular pentâmico. A análise permitiu descrever com precisão o comportamento do sistema tanto em temperatura zero quanto em temperaturas finitas, destacando a riqueza dos fenômenos físicos associados.

Os resultados específicos incluem a construção de um detalhado diagrama de fases do estado fundamental, que evidenciou transições de fase magnéticas e a presença de entropia residual associada a estados degenerados. Em temperaturas finitas, os cálculos revelaram a relação entre a magnetização, entropia e o efeito magnetocalórico (EMC). O sistema demonstrou um comportamento versátil, apresentando tanto o EMC direto quanto o inverso, com destaque para configurações específicas, como para  $J_2 = -1, 5$ , onde foi observado um efeito magnetocalórico inverso pronunciado em baixas temperaturas. Esse comportamento pode ser explorado para aplicações práticas em tecnologias de refrigeração sólida, especialmente em regimes que requerem controle térmico preciso.

É importante enfatizar que todos os resultados foram obtidos por cálculos analíticos, sem dependência de simulações computacionais para a construção das matrizes de interação e propriedades termodinâmicas. Apesar do uso de ferramentas computacionais, como o Maple e o Origin64, para facilitar os cálculos e a apresentação dos dados, a abordagem principal manteve-se analítica. Essa metodologia ressalta a robustez teórica do modelo e fornece uma base sólida para investigações futuras de sistemas quânticos de baixa dimensão.

Esses resultados destacam a relevância do sistema investigado não apenas como uma ferramenta acadêmica para compreender fenômenos magnéticos, mas também como um potencial candidato para aplicações tecnológicas inovadoras.

# Referências Bibliográficas

- 1 COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 1, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
- 2 STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. 1. ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2006. v. 152. XVII, 822 p. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 152). ISBN 978-3-540-30282-7. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-540-30283-4>>. 1
- 3 MATTIS, D. C. *The Theory of Magnetism I: Statics and Dynamics*. 1. ed. Springer, 1987. 300 p. (Springer Series in Solid-State Sciences). ISBN 978-3-540-18425-6. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-83238-3>>. 1
- 4 BARTOLOMÉ, J.; LUIS, F.; FERNÁNDEZ, J. F. (Ed.). *Molecular Magnets: Physics and Applications*. 1. ed. Springer Berlin, Heidelberg, 2014. XVI, 395 p. (NanoScience and Technology). ISBN 978-3-642-40608-9. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-40609-6>>. 2, 11
- 5 FERREIRA, J. T. *Modelos de spin Ising-Heisenberg e spin-elétron: emaranhamento quântico e propriedades magnéticas e termodinâmicas*. Tese (Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada)) — Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil, 2018. Acesso em: 25 nov. 2024. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/3059>>. 4, 6, 7, 11, 12, 13
- 6 SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. 1. ed. São Paulo: EdUSP, 2001. 400 p. ISBN 978-85-314-0389-9. 5, 12
- 7 ATKINS, P. *The Laws of Thermodynamics: A Very Short Introduction*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2010. 120 p. (Very Short Introductions). ISBN 978-0-19-957219-9. 5
- 8 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. 7, 8, 9, 10
- 9 de Oliveira, N.; von Ranke, P. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. *Physics Reports*, v. 489, n. 4, p. 89–159, 2010. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157309002907>>. 12
- 10 ARPA-E Energy. *Air Conditioning with Magnetic Refrigeration*. 2023. Accessed: 2025-01-06. Disponível em: <<https://arpa-e.energy.gov/technologies/projects/air-conditioning-magnetic-refrigeration>>. 12

- 11 Astronautics Corporation of America. *Premiere of Cutting-edge Cooling Appliance at CES 2015*. 2015. Accessed: 2025-01-06. Disponível em: <<https://www.astronautics.com/premiere-of-cutting-edge-cooling-appliance-at-ces-2015/>>. 12
- 12 AMBIENTAL. *Projeto europeu aposta no efeito magnetocalórico para liquefação mais eficiente de hidrogênio*. 2023. Accessed: 2025-01-06. Disponível em: <<https://ambiental.t4h.com.br/noticias/projeto-europeu-aposta-no-efeito-magnetocalorico-para-liquefacao-mais-eficiente-de-hidrogenio/>>. 12
- 13 SZAŁOWSKI, K. Phase diagram and quantum entanglement properties of a pentamer  $s = 1/2$  heisenberg spin cluster. *Molecules*, v. 28, p. 6418, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules28176418>>. 17
- 14 CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. 493 p. ISBN 978-0-471-86256-7.

# Apêndice A

## Autovalores e autovetores

### A.1 Autovalores do Hamiltoniano(3.1)

Os autovalores  $\varepsilon_i$  do Hamiltoniano, com  $1 \leq i \leq 32$ , são os seguintes:

$$\varepsilon_1 = -J_1 - \frac{3J_2}{2}J_2 - \frac{5}{2}h$$

$$\varepsilon_2 = -J_1 - \frac{3}{2}J_2 - \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_3 = -J_1 - \frac{3J_2}{2} - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_4 = -J_1 - \frac{3J_2}{2} + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_5 = -J_1 - \frac{3J_2}{2} + \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_6 = -J_1 - \frac{3J_2}{2}J_2 + \frac{5}{2}h$$

$$\varepsilon_7 = \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 - \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_8 = \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_9 = \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{10} = \frac{3}{2}J_1 - \frac{3}{2}J_2 + \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{11} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{12} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{13} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{14} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{15} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{16} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{17} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{18} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{19} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{20} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{21} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{22} = -\frac{1}{2}J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{3}{2}h$$

$$\varepsilon_{23} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{24} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{25} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{26} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{27} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{28} = J_1 + \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{29} = \frac{3}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{30} = \frac{3}{2}J_2 - \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{31} = \frac{3}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

$$\varepsilon_{32} = \frac{3}{2}J_2 + \frac{1}{2}h$$

## A.2 Autovetores

Os autovetores  $\psi_i$  do Hamiltoniano , com  $1 \leq i \leq 32$ , para cada autovalor são os seguintes:

$$\varepsilon_1 \rightarrow |\psi_1\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\varepsilon_2 \rightarrow |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}(|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle)$$

$$\varepsilon_3 \rightarrow |\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}(|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle),$$

$$\varepsilon_4 \rightarrow |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \\ + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle),$$

$$\varepsilon_5 \rightarrow |\psi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle)$$

$$\varepsilon_6 \rightarrow |\psi_6\rangle = |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$$

$$\varepsilon_7 \rightarrow |\psi_7\rangle = \frac{1}{2\sqrt{5}}(|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - 4|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle)$$

$$\varepsilon_8 \rightarrow |\psi_8\rangle = \frac{1}{2\sqrt{15}}(2|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + 2|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \\ - 3|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - 3|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - 3|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - 3|\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle)$$

$$\varepsilon_9 \rightarrow |\psi_9\rangle = \frac{1}{2\sqrt{15}}(2|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \\ - 3|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - 3|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - 3|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - 3|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\varepsilon_{10} \rightarrow |\psi_{10}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{5}}(|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - 4|\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle)$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} \rightarrow |\psi_{11}\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle)$$

$$|\psi_{12}\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle)$$

$$|\psi_{13}\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle)$$



$$\begin{aligned}
\varepsilon_{26} = \varepsilon_{27} = \varepsilon_{28} \rightarrow |\psi_{26}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\
&\quad - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \\
|\psi_{27}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\
&\quad - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \\
|\psi_{28}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\
&\quad - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{29} = \varepsilon_{30} \rightarrow |\psi_{29}\rangle &= \frac{1}{2} (|\uparrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow\rangle - |\uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle) \\
|\psi_{30}\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2|\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow\rangle - |\uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle - |\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle \\
&\quad + 2|\uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{29} = \varepsilon_{30} \rightarrow |\psi_{29}\rangle &= \frac{1}{2} (|\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle) \\
|\psi_{30}\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2|\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{31} = \varepsilon_{32} \rightarrow |\psi_{31}\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2|\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle) \\
|\psi_{32}\rangle &= \frac{1}{2} (|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle)
\end{aligned}$$