



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



## Curso de Física - Bacharelado

**Efeito Magnetocalórico em Sistemas Competitivos**

**Carlos Henrique Duarte Batista**

Campo Grande - MS

2023

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**

Cidade Universitária|Unidade 5|

Fone (67) 3345 7485

79070-900 | Campo Grande | MS



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



## Curso de Física - Bacharelado

**Efeito Magnetocalórico em Sistemas Competitivos**

**Carlos Henrique Duarte Batista**

**Orientador: Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS, no Instituto de Física, para obtenção do título de bacharel em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer.

Campo Grande - MS  
2023

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**

Cidade Universitária|Unidade 5|  
Fone (67) 3345 7485  
79070-900 | Campo Grande | MS

# **Efeito Magnetocalórico em Sistemas Competitivos**

**Carlos Henrique Duarte Batista**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Física-Bacharelado do Instituto de Física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, campus Campo Grande (MS), como requisito para obtenção do grau de bacharel em Física.

Aprovado pela Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer - UFMS**

**Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni - UFMS**

**Prof. Dra. Isabela Porto Cavalcante - UFMS**

Campo Grande - MS

2023

*Aos meus pais,  
Jorge e Maria.*

# Agradecimentos

Durante toda a minha vida, diversas razões me conduziram a este ponto. Aqui, agradeço brevemente as pessoas que participaram de alguns desses momentos. Em especial, agradeço aos meus pais, Jorge e Maria, responsáveis pela primeira e mais importante formação da minha vida. Aos meus irmãos, Eduardo e Laura, dedico meu agradecimento pelo apoio incondicional desde a minha infância e por sempre terem me incentivado em minha trajetória acadêmica.

Gostaria de manifestar minha profunda gratidão ao meu orientador, Fábio Mallmann Zimmer. Desde os ensinamentos transmitidos durante a disciplina de termodinâmica, seu carisma e entusiasmo fizeram com que meu interesse por sua área de pesquisa se tornasse realidade. Durante todo o período da iniciação científica, sua orientação foi inestimável, sempre solícito e disposto a guiar-me com paciência em meu desenvolvimento acadêmico, esclarecendo minhas dúvidas, especialmente em relação à mecânica estatística.

Manifesto minha gratidão aos colegas da graduação. Embora a pandemia tenha impedido de estarmos juntos durante os dois primeiros anos, esses últimos semestres proporcionaram a oportunidade de nós conhecermos e compartilharmos horas valiosas de discussões e resoluções de problemas, fundamentais para uma melhor compreensão dos temas estudados. E principalmente, valorizo imensamente todas as conversas descontraídas que tivemos, por desempenharem um papel crucial no equilíbrio entre os estudos e a vida social.

Agradeço aos professores que moldaram minha educação e minha paixão pelo conhecimento. Desde o ensino fundamental até o ensino superior, cada um deles contribuiu de forma única para a minha formação. Em especial, gostaria de agradecer ao professor Wagner, que despertou o meu interesse pela matemática, ao professor Dante, que me apresentou a Física de uma forma excêntrica, divertida e me introduziu o mundo da pesquisa científica. E também, aos professores, funcionários e alunos do INFI, que proporcionaram um ambiente educativo, agradável e próspero para o desenvolvimento pessoal e profissional.

# Resumo

Este trabalho visa estudar os conceitos principais para o entendimento do efeito magnetocalórico (EMC) e desenvolver modelos para investigar esse fenômeno em sistemas geometricamente frustrados. Este efeito utiliza processos de magnetização isotérmica e desmagnetização adiabática com a finalidade de induzir variações na temperatura e entropia magnética. Logo, por meio do efeito magnetocalórico pode ser concebida a refrigeração magnética, uma alternativa que permite uma maior eficiência e menor dano ao meio ambiente em relação aos processos de refrigeração atuais (ciclo de vapor). Portanto, um dos aspectos que esta pesquisa pretende avaliar diz respeito aos mecanismos capazes de ampliar e potencializar o efeito magnetocalórico. Neste sentido, sistemas magnéticos frustrados têm se mostrado promissores, devido às suas propriedades peculiares como alta entropia mesmo em temperaturas baixas. Sob esse aspecto, propomos contribuir no esclarecimento da relação entre efeito magnetocalórico e frustração vinda da geometria de rede. Aplicamos o modelo de spins de Ising em duas configurações de rede: a rede kagomé, que apresenta frustração geométrica, e a rede hexagonal, que não apresenta essa característica. Em ambos os casos, consideramos a formação de clusters finitos na presença de um campo magnético. As interações intra-cluster foram calculadas via numeração exata, enquanto as interações inter-cluster foram tratadas mediante equações autoconsistentes por meio da teoria de campo médio com clusters. A partir das soluções obtidas, elaboramos diagramas de fase em baixas temperaturas e extraímos as quantidades termodinâmicas, como magnetização, entropia e efeito magnetocalórico, com base na elevada degenerescência dos estados fundamentais. Observamos que na rede kagomé ocorre uma notável variação isotérmica da entropia para campos magnéticos de baixa intensidade, sendo a frustração geométrica o fator predominante por trás desse comportamento. Contudo, na rede hexagonal, com ausência de frustração geométrica, não foram observados efeitos magnetocalóricos substanciais. Logo, constatamos que a rede kagomé demonstra uma considerável capacidade para aprimorar a eficiência e a viabilidade econômica do processo de refrigeração magnética fundamentado no elevado efeito magnetocalórico presente.

Palavras chaves: Efeito Magnetocalórico, Kagomé, Refrigeração Magnética, Frustração Geométrica, Modelo de Ising.

# Abstract

This work aims to study the main concepts for the understanding of the magnetocaloric effect (MCE) and to develop models to investigate this phenomenon in geometrically frustrated systems. This effect employs isothermal magnetization and adiabatic demagnetization processes with the purpose of inducing variations in temperature and magnetic entropy. Therefore, through magnetocaloric effect, magnetic refrigeration can be designed, an alternative that allows greater efficiency and less damage to the environment in relation to current refrigeration processes (steam cycle). However, to replace the vapor cycle cooling method with a system based on magnetocaloric materials, it is necessary to focus on magnetic materials with a high magnetocaloric effect. In this sense, frustrated magnetic systems have shown promise, due to their peculiar properties such as high entropy even at low temperatures. Thus, we propose to help clarify the relationship between the magnetocaloric effect and the frustration due to the geometry of the lattice. We applied the Ising spin model to two lattice configurations: the kagome lattice, which has geometrical frustration, and the hexagonal lattice, which does not. In both cases, we consider the formation of finite clusters in the presence of a magnetic field. The intra-cluster interactions were calculated via exact numeration, while the inter-cluster interactions were treated using self-consistent equations via mean-field theory with clusters. From the solutions obtained, we elaborate phase diagrams at low temperatures and extract thermodynamic quantities, such as magnetization, entropy and magnetocaloric effect, based on the high degeneracy fundamental states. We observed that in the kagomé lattice there is a notable isothermal variation in entropy for low-intensity magnetic fields, geometric frustration being the predominant factor behind this behavior. Nevertheless, in the hexagonal lattice, the absence of geometric frustration, no substantial magnetocaloric effects were observed. Therefore, we found that the kagome lattice demonstrates a considerable capacity to improve the efficiency and economic viability of the magnetic refrigeration process based on the high magnetocaloric effect present.

Keywords: Magnetocaloric Effect, Kagomé, Magnetic Refrigeration, Geometrical Frustration, Ising Model.

# Lista de Figuras

Figura 2.1	Razão entre a magnetização, $M$ , e a magnetização de saturação, $M_s$ , em função do campo magnético externo aplicado $b$ para um paramagneto ideal com spins localizados. Fonte: Referência [13]. . . . .	17
Figura 2.2	Representação da Lei de Curie para o inverso da suscetibilidade ( $10^3 mol/cm^3$ ) em função da temperatura absoluta ( $K$ ) para o sal de gadolínio em campo magnético nulo. Fonte: Referência [15]. . . . .	18
Figura 2.3	Representação esquemática de duas redes bidimensionais com fase FM. a) rede hexagonal e b) rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	19
Figura 2.4	Magnetização normalizada em função da variação da temperatura para uma rede quadrada na ausência de campo magnético externo. As linhas contínuas representam o resultado exato de Onsager e os pontos são obtidos pelo Método de Monte-Carlo. Fonte: Referência [18]. . . . .	20
Figura 2.5	Descrição da magnetização e do inverso da suscetibilidade em diferentes temperaturas. Fonte: Referência [12]. . . . .	21
Figura 2.6	Representação das grandezas termodinâmicas em uma rede quadrada. As linhas contínuas representam os resultados exatos de Onsager e os pontos são obtidos pelo Método de Monte-Carlo. a) Energia média por sítio e b) Capacidade calorífica. Fonte: Referência [18]. . . . .	21
Figura 2.7	Representação esquemática de duas redes bidimensionais AF. No painel (a) é apresentada a ilustração de uma fase AF na rede hexagonal. No painel (b), a ilustração apresenta uma das possíveis configurações de spins para uma rede kagomé, onde o conflito de interações (frustração) leva a uma indeterminação na orientação de vários spins, representada pelo símbolo de interrogação. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	22
Figura 2.8	Magnetização normalizada de uma rede AF com duas sub-redes antiparalelas, $M_A$ e $M_B$ . Fonte: Autor, adaptado da referência [12]. . . . .	23
Figura 2.9	Suscetibilidade $\chi$ e o inverso da suscetibilidade $1/\chi$ de um material AF em função da temperatura. Fonte: Referência [21]. . . . .	23
Figura 2.10	A entropia magnética $S_M$ em função da temperatura ( $K$ ) para diferentes campos magnéticos $b$ em um material paramagnético. Fonte: Referência [22]. . .	25

Figura 2.11	Descrição da FG associada a estruturas triangulares. No painel a) descrição da plaqueta triangular frustrada formada de spins de Ising com interações AF. No painel b) os estados com o mesmo mínimo de energia. Fonte: Referência [32]. . . . .	26
Figura 3.1	Cadeia unidimensional composta por $N$ spins com valores possíveis de $\pm 1$ . A constante de acoplamento entre os spins mais próximos é representada por $J$ . Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	29
Figura 3.2	Representação do campo médio para um sistema com $N$ partículas interagentes. (a) Considera os efeitos das correlações sob a dinâmica de cada partícula. (b) A influência da dinâmica de cada partícula é substituído por um campo médio atuante apenas na partícula preta. Fonte: Referência [34]. . . . .	31
Figura 3.3	Descrição do modelo variacional aplicado à rede kagomé. Fonte: Autor, adaptado da referência [36]. . . . .	33
Figura 3.4	Representação idealizada de dois clusters finitos para as redes hexagonal (a) e kagomé (b). Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	36
Figura 4.1	Descrição das interações intra-cluster são representadas pelas linhas contínuas e as interações inter-cluster são representadas pelas setas. No painel a) temos a rede hexagonal com interações FM formada por clusters de 6 spins. No painel b) temos a rede kagomé com interações FM formada por clusters de 12 spins. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	38
Figura 4.2	Descrição das interações intra-cluster são representadas pelas linhas contínuas e as interações inter-cluster são representadas pelas linhas tracejadas. No painel a) é esquematizado a rede hexagonal com interações AF formada por clusters de 6 spins dividida em 2 sub-redes, A ( $\circ$ ) e B ( $\bullet$ ). No painel b) é esquematizado a rede kagomé com interações AF formada por clusters de 12 spins dividida em 3 sub-redes, A ( $\color{green}\bullet$ ), B ( $\color{red}\bullet$ ) e C ( $\color{blue}\bullet$ ). Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	40
Figura 4.3	Fluxograma do algoritmo aplicado ao sistema autoconsistente. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	42
Figura 5.1	A magnetização em função da temperatura obtida via TCMC, onde as interações são FM considerando $b/J = 0.00$ . a) Magnetização $m$ para a rede hexagonal. b) Magnetização $m$ para a rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	45
Figura 5.2	Magnetização em função da razão entre energia térmica ( $k_B T$ ) e a constante de troca ( $J$ ) via TCMC com interações AF entre primeiros vizinhos para $b/J = 0.00$ . No painel a) é exibido a magnetização $m$ e os campos médios, $m_A$ e $m_B$ , para a rede hexagonal. No painel b) é descrito os campos médios; $m_A$ , $m_B$ e $m_C$ para a rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	46

Figura 5.3	A magnetização em função do campo magnético externo obtida via TCMC em uma rede hexagonal, onde as interações entre primeiros vizinhos são AF para $T/J = 0.01$ . a) Magnetização $m/m_{sat}$ para uma rede hexagonal. b) Magnetização das sub-redes, $m_A$ e $m_B$ . Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	47
Figura 5.4	A magnetização em função do campo magnético externo obtida via TCMC em uma rede kagomé, onde as interações entre primeiros vizinhos são AF para $T/J = 0.01$ . No painel a) é descrito a magnetização $m/m_{sat}$ . No painel b) os campos médios das sub-redes, $m_A$ , $m_B$ e $m_C$ . Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	49
Figura 5.5	Teoria de escala para a entropia residual, $S_{res}$ , considerando clusters finitos isolados. O parâmetro de escala $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , onde $n_b$ é o número de ligações dentro do cluster, $n_s$ é o número de spins e $z$ é o número de coordenação ( $z = 4$ para a rede kagomé). A linha representa a extrapolação da entropia residual para vários tamanhos de cluster, no qual $\lambda = 1$ corresponde a estimativa para o resultado da rede kagomé no limite termodinâmico. Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado da referência [41]. . . . .	50
Figura 5.6	Razão da entropia magnética e a constante de Boltzmann em função da razão entre a energia térmica $k_B T$ e a interação de troca $J$ , em duas condições de campo magnético externo, $b/J = 0.0$ e $b/J = 1.0$ , com interações AF entre primeiros vizinhos. No painel a) é representado a entropia magnética da rede kagomé. No painel b) é representado a entropia magnética da rede hexagonal. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	51
Figura 5.7	Variação da razão entre a entropia magnética e a constante de Boltzmann em função da razão entre a energia térmica $k_B T$ e a interação de troca $J$ , sob ação de um campo magnético externo $b/J = 1.0$ e interações AF entre primeiros vizinhos. No painel a) é representado a variação da entropia magnética na rede kagomé. No painel b) é representado a variação da entropia magnética na rede hexagonal. Fonte: Elaborado pelo autor. . . . .	52

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Valores da razão entre a solução exata da temperatura crítica,  $T_c$ , e a temperatura crítica obtida pela TCM,  $T_c^{TCM}$ , para diferentes estruturas de rede e suas respectivas dimensões e números de coordenação. . . . . 32

# Lista de Abreviaturas e Símbolos

AF - Antiferromagnético(a)

NE - Numeração Exata

EMC - Efeito Magnetocalórico

FG - Frustração Geométrica

FM - Ferromagnético(a)

MI - Modelo de Ising

PM - Paramagnético(a)

$T_C$  - Temperatura de Curie

$T_N$  - Temperatura de Néel

TCM - Teoria de Campo Médio

TCMC - Teoria de Campo Médio com Clusters

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
1.1	Objetivos . . . . .	14
1.2	Organização da Monografia . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Referencial Teórico</b>	<b>16</b>
2.1	Fases Magnéticas . . . . .	16
2.1.1	Paramagnética . . . . .	16
2.1.2	Ferromagnética . . . . .	18
2.1.3	Antiferromagnética . . . . .	21
2.2	Efeito Magnetocalórico . . . . .	24
2.3	Frustração Geométrica . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Formalismo e o Modelo de Ising</b>	<b>28</b>
3.1	Modelo de Ising Clássico . . . . .	28
3.2	TCM no Modelo de Ising . . . . .	30
3.3	Princípio Variacional da Teoria do Campo Médio com Clusters . . . . .	32
3.4	Numeração Exata . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Modelos: Abordagens Analítica e Numérica</b>	<b>37</b>
4.1	Teoria de Campo Médio com Clusters no Modelo de Ising Clássico em um Sistema Ferromagnético . . . . .	37
4.1.1	Rede Hexagonal e Rede Kagomé . . . . .	37
4.2	Teoria de Campo Médio com Clusters no Modelo de Ising Clássico em um Sistema Antiferromagnético . . . . .	39
4.2.1	Rede Hexagonal e Rede Kagomé . . . . .	39
4.3	Cálculo Numérico Computacional . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>44</b>
5.1	Magnetização em Campo Magnético Nulo . . . . .	44
5.1.1	Rede Hexagonal e Kagomé - Fase FM . . . . .	44
5.1.2	Rede Hexagonal e Kagomé - Fase AF . . . . .	45
5.2	Platôs de Magnetização - TCMC . . . . .	47
5.2.1	Rede Hexagonal - AF . . . . .	47

5.2.2	Rede Kagomé - AF . . . . .	48
5.3	Entropia . . . . .	49
5.3.1	Entropia Residual . . . . .	49
5.3.2	Efeito Magnetocalórico . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>53</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O magnetismo surge dos spins atômicos de um material [1]. A interação spin-spin proporciona diferentes características aos materiais magnéticos, como o surgimento de fases ordenadas de longo-alcance ferromagnéticas ou antiferromagnéticas. Além disso, alguns materiais magnéticos podem apresentar uma forte competição entre as interações, levando ao que se conhece como frustração. Em destaque, os materiais fortemente frustrados, originados de sistemas intensamente interagentes, podem introduzir um cenário magnético exótico [2] que ainda necessita de melhor compreensão. Como, por exemplo, o surgimento de um estado líquido de spin, o qual pode ocorrer em baixas temperaturas, sendo altamente correlacionado e sem ordem de longo alcance. A busca por materiais frustrados, assim como as suas caracterizações, pode propiciar avanços tecnológicos, com perspectivas estimulantes para aplicações em redes neurais de hardware [3], “insights” para a teoria da complexidade computacional [4] e na investigação do efeito magnetocalórico (EMC) [5].

O efeito magnetocalórico é uma propriedade magnética que surge em um material magnético com suscetibilidade de variação da entropia magnética através da aplicação de um campo magnético externo em condições isotérmicas [3]. Através do controle da magnetização e desmagnetização do sistema, os momentos magnéticos retornam à orientação aleatória, resfriando o material abaixo da temperatura ambiente [5]. Portanto, o desenvolvimento de materiais com grandes EMC permite a construção da refrigeração magnética, uma alternativa energética e ecologicamente correta em relação aos processos de refrigeração a vapor. Nesta direção, os sistemas magnéticos frustrados são promissores, em razão de seu estado fundamental com elevada degenerescência, com a possibilidade de mudança de sua entropia através do campo magnético externo.

A ocorrência da frustração associada a uma rede cristalina de spins com forças concorrentes impede a minimização simultânea das energias potenciais em suas aplicações locais [1], possibilitando uma entropia finita. Esses sistemas podem ser essenciais para o desenvolvimento de materiais com elevados EMC em regiões de baixa temperatura. Devido a sua grande degenerescência, o sistema tende a permanecer no estado fundamental desordenado, pois há diferentes configurações com o mesmo mínimo de energia, consequentemente os spins flutuam

continuamente por todas as possibilidades [6]. A frustração pode ter origem em duas fontes: interações desordenadas, decorrente de sistemas com ausência de ordenamento espacial, com spins congelados em direções aleatórias [7], propiciando a manifestação de uma fase magnética não convencional, conhecida por vidro de spin, que não será o foco do projeto; e na geometria da rede, a frustração geométrica, que pode ser originada de sistemas com estruturas triangulares, pirocloro, kagomé, de modo que os momentos magnéticos são ordenados de forma antiparalela, devido às interações antiferromagnéticas (AF), frustrando a minimização de todas as forças interagentes, essencial para dificultar ou até mesmo impedir a presença de ordem de longo alcance [8]. Um dos aspectos dessa pesquisa é buscar mecanismos físicos capazes de potencializar as qualidades de sistemas magnetocalóricos, a fim de demonstrar ser possível altos efeitos magnetocalóricos por meio da variação do campo magnético externo baixo, destacando os resultados em prol das características da estrutura de distribuição dos momentos magnéticos (rede) e em conformidade com baixo custo de operação, logo, tornando o sistema eficiente em relação aos métodos de refrigeração atualmente vigentes. Nesse contexto, destacam-se os sistemas com estrutura de rede kagomé com interações AF, sua alta frustração geométrica resulta em uma ampla degenerescência no estado fundamental. Em consequência, diversas configurações dos spins exibem o mesmo mínimo de energia [9], sendo descrita por uma entropia residual,  $S_{res} = 0.50183$  [10]. A entropia residual está diretamente relacionada aos estados exóticos necessários para o EMC, portanto, as principais propriedades termodinâmicas investigadas nesta pesquisa serão coletadas a partir da estrutura de rede kagomé AF. Nesta perspectiva, os materiais geometricamente frustrados são uma das principais alternativas de estudo e aplicação para o desenvolvimento das propriedades magnetocalóricas. Por exemplo, os compostos  $Dy_3Mg_2Sb_3O_{14}$  [2] e  $Co_3Mg(OH)_6Cl_2$  [11] apresentam estrutura de rede Kagomé com anisotropia (Ising) e interações AF, com forte frustração geométrica e potencial efeito magnetocalórico.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é compreender os conceitos existentes em sistemas magnéticos, especialmente quando há a ocorrência de frustração geométrica. Ademais, almejamos investigar as transições de fase relevantes com vistas à concepção do EMC, particularmente no que se refere às interações AF. Os efeitos de clusters de spins sobre as propriedades magnéticas associadas ao EMC e, por conseguinte, à refrigeração magnética, devem ser abordadas mediante um modelo analítico que permita descrever as principais características desse sistema sem a demanda de computadores de alto desempenho.

De modo específico, o projeto visa avaliar o EMC em sistemas com interações AF considerando duas estruturas de rede com spins de Ising: a rede kagomé, que apresenta uma geometria frustrada, e a rede hexagonal (sem frustração geométrica). Esse estudo envolve a análise da variação isotérmica da entropia magnética e da variação isentrópica da temperatura. Esses cálculos são realizados por meio analítico (obtenção da TCMC) e métodos numéricos (NE de

clusters finitos) implementados em linguagem de programação Fortran 90. Com isso, devemos construir diagramas de fase com resultados de magnetização, platôs de magnetização, e variações de entropia para diferentes intensidades de campos magnéticos. Com estes resultados, devemos descrever as quantidades termodinâmicas do sistema que ajudam a demonstrar as configurações magnéticas promissoras para o EMC ser maximizado.

## 1.2 Organização da Monografia

Inicialmente, no capítulo 2, foi estabelecido um referencial teórico sobre as fases magnéticas mais relevantes no trabalho, essenciais para a descrição dos conceitos da FG e EMC. Ademais, no capítulo 3, apresentamos o formalismo sobre alguns aspectos relevantes da mecânica estatística associados ao MI e as técnicas de campo médio e NE abordadas no contexto do MI Clássico. No capítulo 4, é realizada uma descrição detalhada do modelo analítico associado a aplicação da TCMC e das soluções numéricas desenvolvidas nesta pesquisa. No capítulo 5, apresentamos os resultados numéricos referentes às grandezas termodinâmicas obtidas em diferentes condições, juntamente com as discussões das propriedades exibidas nas redes hexagonal e kagomé, fundamentais para a maximização do EMC. Por fim, no capítulo 6, apresentamos as conclusões e delimitamos perspectivas futuras para a pesquisa.

# Capítulo 2

## Referencial Teórico

### 2.1 Fases Magnéticas

Esta seção apresenta uma descrição e caracterização das principais fases magnéticas abordadas no estudo, desempenhando um papel crucial no contexto das transições de fase, temperaturas críticas e no comportamento das grandezas termodinâmicas (tais como a suscetibilidade, energia interna, calor específico e magnetização) quando sujeitas a variações de parâmetros como temperatura e campo magnético aplicado. O entendimento das distintas fases magnéticas estabelece uma base sólida para as seções subsequentes do trabalho: Frustração Geométrica (FG) e Efeito Magnetocalórico (EMC).

#### 2.1.1 Paramagnética

Em um sistema composto por um conjunto de átomos, cada um com momentos magnéticos ( $m_i$ ), com orientações de forma aleatória em todas as direções a uma temperatura suficientemente elevada (ambiente), a energia térmica disponível é suficiente para evitar a ordenação dos spins [12]. Isso ocorre porque as interações magnéticas entre momentos magnéticos de átomos vizinhos são muito fracas quando comparada à energia térmica, o que permite considerá-los como um conjunto de átomos independentes [13]. Logo, em um sistema sem campo magnético externo aplicado, a magnetização total,  $M$ , é nula [14]:

$$M = \sum_i m_i = 0, \quad (2.1)$$

onde  $m_i$  representa a magnetização do átomo no sítio  $i$ .

A fase paramagnética é caracterizada pela ausência de magnetização espontânea <sup>1</sup>, entretanto, na presença de um campo magnético externo, ocorre uma magnetização induzida. De

---

<sup>1</sup>Neste contexto, a magnetização espontânea está associada à magnetização residual presente em determinados materiais. Quando esses materiais são submetidos a um campo magnético externo e, posteriormente, esse campo é removido, eles retêm uma certa quantidade de magnetização, mesmo na ausência do campo magnético externo.

acordo com a Fig. 2.1, a magnetização induzida das substâncias paramagnéticas é paralela ao campo magnético aplicado, portanto, com o aumento do campo, ocorre um alinhamento paralelo dos spins da rede, que resulta no acréscimo da magnetização do sistema.

A magnetização por spin,  $m$  (magnetização média por spin  $m = M/N$ , onde  $N$  é o número de spins da rede), pode ser calculada para um paramagneto ideal de spin 1/2 através da Equação de Langevin-Brillouin, dada por:

$$m = \mu_0 \tanh(\beta\mu_0 b), \quad (2.2)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  é constante de Boltzmann,  $T$  corresponde a temperatura,  $\mu_0$  é o momento magnético e  $b$  é o campo magnético externo<sup>2</sup>.

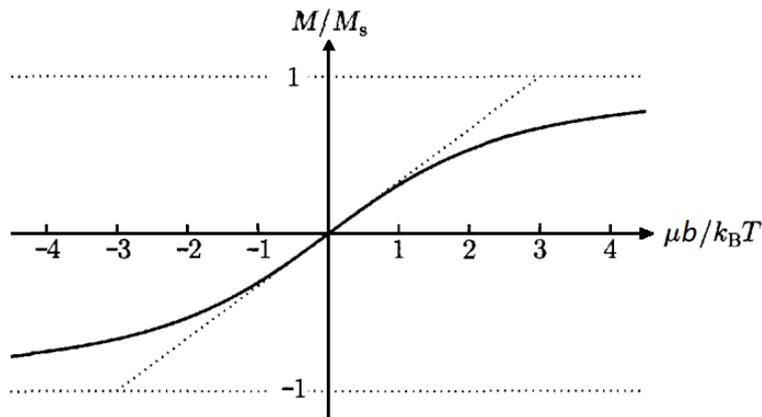


Figura 2.1: Razão entre a magnetização,  $M$ , e a magnetização de saturação,  $M_s$ , em função do campo magnético externo aplicado  $b$  para um paramagneto ideal com spins localizados. Fonte: Referência [13].

A medida da variação magnética em resposta a um campo magnético aplicado é chamada de suscetibilidade magnética. Formalmente, ela é definida pela Equação 2.3.

$$\chi = \lim_{b \rightarrow 0} \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_T. \quad (2.3)$$

Devido à pequena variação da magnetização em função do campo magnético aplicado, a suscetibilidade magnética segue uma tendência linear para o inverso da temperatura, sendo positiva e com ordem de grandeza na faixa de  $10^{-3}$  para  $10^{-5}$  [15]. Além disso, os materiais paramagnéticos não retêm magnetização, ou seja, com a remoção do campo magnético, a magnetização retorna a zero. Em campo nulo, a suscetibilidade magnética é proporcional ao inverso da temperatura. Essa relação é conhecida como a lei de Curie:

$$\chi_0(T, b = 0) = \frac{\mu_0^2}{k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.4)$$

<sup>2</sup>Este é o campo magnético auxiliar, denotado como “ $b$ ” gerado pelas correntes livres associada a uma fonte externa.

A Fig. 2.2 é configurada dessa maneira porque uma linha reta permite calcular o coeficiente linear da reta, que fornece informações sobre o valor dos íons magnéticos no sistema [16]. No entanto, a lei de Langevin-Weiss não é aplicável a muitos metais de transição [15]. Esses materiais não apresentam momentos magnéticos localizados, de modo que a lei de Curie não é seguida.

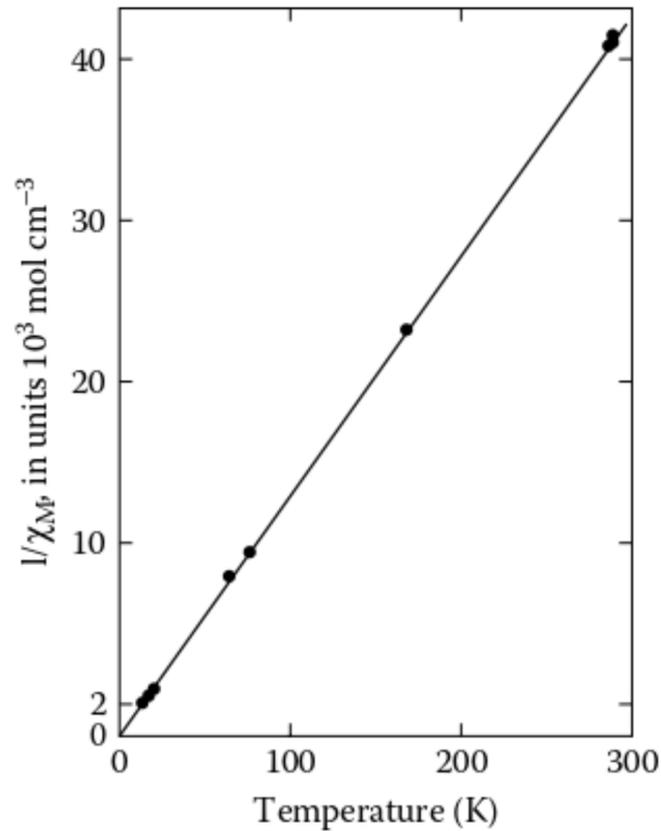


Figura 2.2: Representação da Lei de Curie para o inverso da suscetibilidade ( $10^3 \text{ mol/cm}^3$ ) em função da temperatura absoluta ( $K$ ) para o sal de gadolínio em campo magnético nulo. Fonte: Referência [15].

### 2.1.2 Ferromagnética

A fase Ferromagnética é caracterizada por uma magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado [17]. Devido à significativa interação de troca entre os spins mais próximos, a energia térmica não é suficiente para impedir o ordenamento paralelo dos spins, conforme uma visualização idealizada da disposição dos spins ilustrada na Fig. 2.3 para duas redes: hexagonal e kagomé.

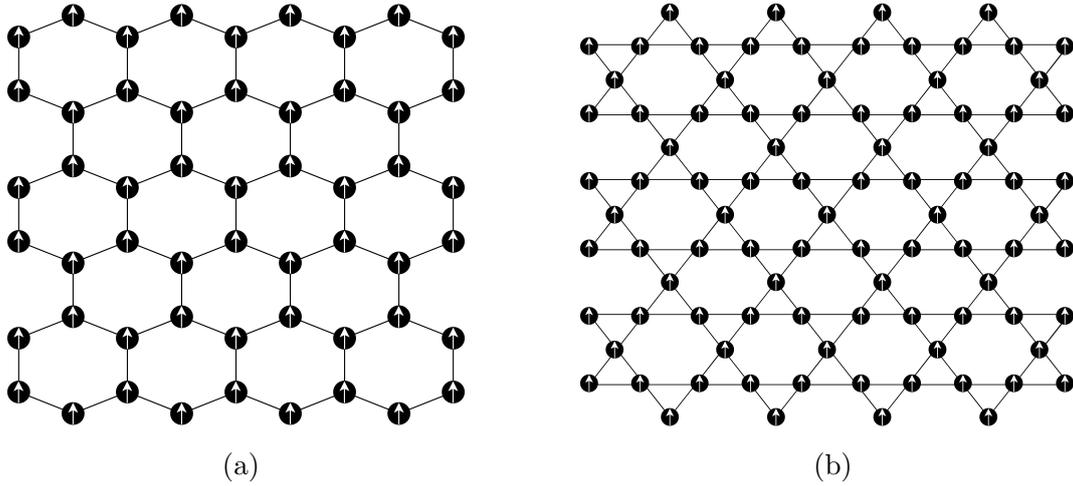


Figura 2.3: Representação esquemática de duas redes bidimensionais com fase FM. a) rede hexagonal e b) rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Fig. 2.4, para um sistema sem campo magnético externo,  $b = 0$ , observamos a presença de uma magnetização espontânea. Entretanto, à medida que a temperatura do sistema se eleva, a influência da energia térmica se torna mais significativa em comparação com as interações de troca entre os momentos magnéticos responsáveis pelo alinhamento, resultando na redução da magnetização do sistema. Esse processo culmina em um ponto crítico, que corresponde à temperatura de Curie, denotada por  $T_C$ , o ponto onde ocorre a transição de fase FM para a fase PM, tornando a orientação dos spins totalmente aleatória.

Para obter a magnetização espontânea,  $m$ , em função da temperatura, do ponto de vista teórico, uma das teorias mais simples é a TCM, que resulta em:

$$m = \tanh(\beta b + \beta J z m), \quad (2.5)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ , sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  equivale à temperatura,  $z$  é o número de coordenação da rede <sup>3</sup>,  $J$  a interação de troca e  $b$  representa o campo magnético externo.

---

<sup>3</sup>O número de coordenação está associado à quantidade de vizinhos de curto alcance que um spin possui na rede.

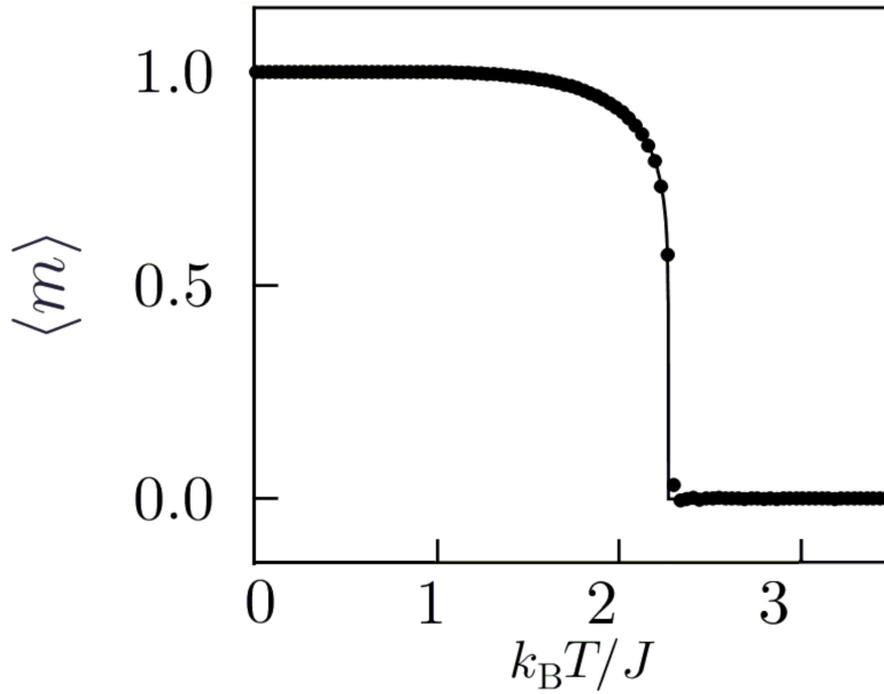


Figura 2.4: Magnetização normalizada em função da variação da temperatura para uma rede quadrada na ausência de campo magnético externo. As linhas contínuas representam o resultado exato de Onsager e os pontos são obtidos pelo Método de Monte-Carlo. Fonte: Referência [18].

Segundo a Fig. 2.5, para  $T = T_C$ , a variação da magnetização exibe um comportamento crítico, responsável pela divergência da suscetibilidade magnética [19]. Acima da temperatura Curie, o comportamento da suscetibilidade indica o surgimento da fase PM, descrita pela Lei de Curie-Weiss. No entanto, abaixo da  $T_C$ , a suscetibilidade assume um comportamento não linear [15], devido ao ordenamento magnético, que impossibilita uma resposta linear dos momentos magnéticos em relação à aplicação de um campo magnético.

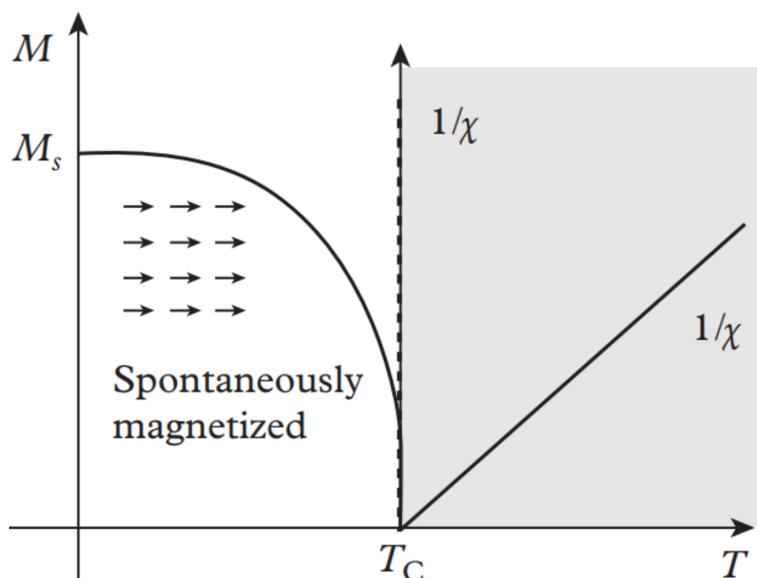


Figura 2.5: Descrição da magnetização e do inverso da suscetibilidade em diferentes temperaturas. Fonte: Referência [12].

Na rede quadrada, a transição de fase foi definida pela solução exata de Onsager, para uma temperatura  $k_B T_C/J = 2.2691$ . Conforme a Fig. 2.6, além da suscetibilidade magnética, a capacidade calorífica também apresenta divergência nesta região. Enquanto a energia interna do sistema apresenta uma tendência de minimização da energia para baixas temperaturas.

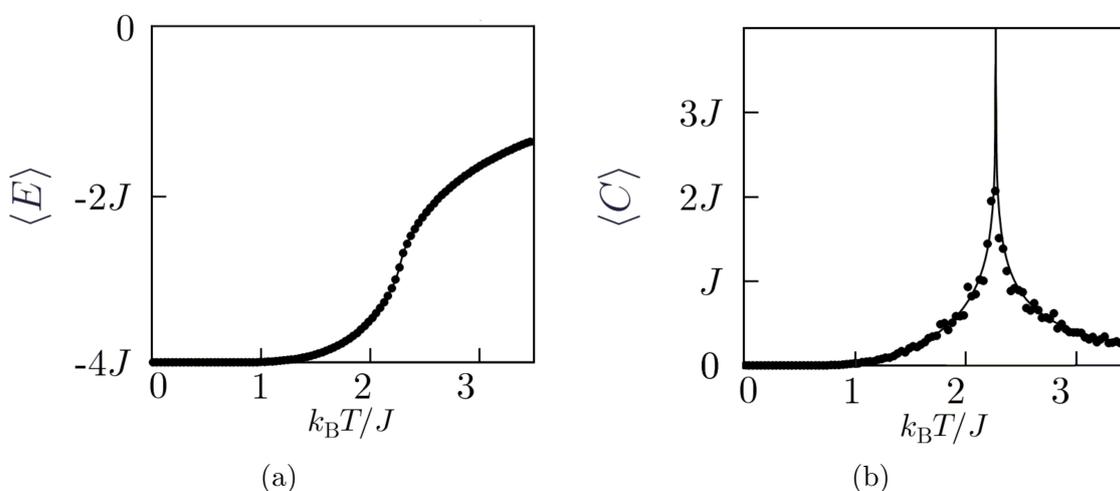


Figura 2.6: Representação das grandezas termodinâmicas em uma rede quadrada. As linhas contínuas representam os resultados exatos de Onsager e os pontos são obtidos pelo Método de Monte-Carlo. a) Energia média por sítio e b) Capacidade calorífica. Fonte: Referência [18].

### 2.1.3 Antiferromagnética

A fase Antiferromagnética é caracterizada por uma magnetização total nula. Contudo, a estrutura de rede com interações AF é composta por uma constante de troca negativa, representada por  $J < 0$ , resultando em um alinhamento antiparalelo dos spins (ver Fig. 2.7.(a)). Em

virtude disso, a rede hexagonal com interações AF pode ser abordada por meio de sub-redes. No contexto da rede kagomé, Fig. 2.7.(b), a situação é mais complexa, sugerindo um fenômeno adicional conhecido como Frustração Geométrica (FG), o qual será explicado posteriormente.

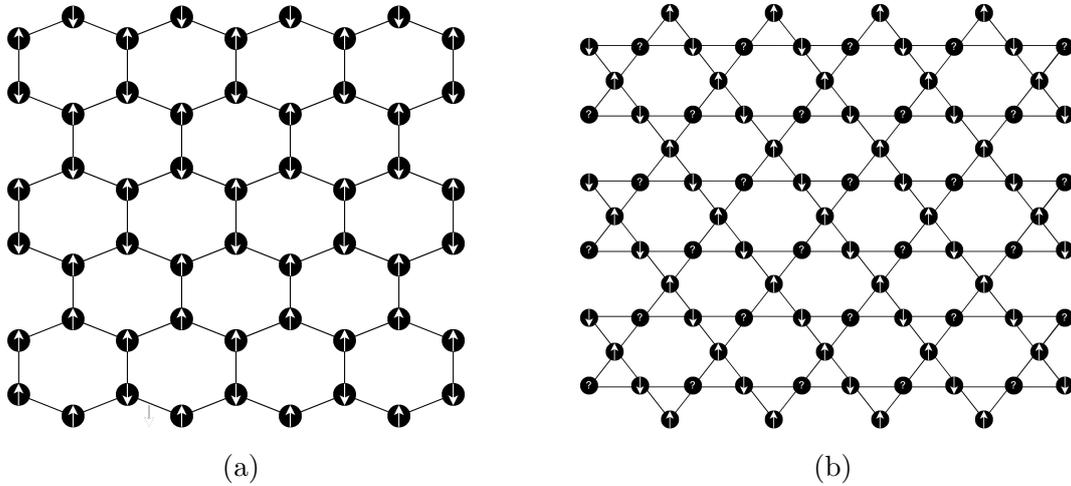


Figura 2.7: Representação esquemática de duas redes bidimensionais AF. No painel (a) é apresentada a ilustração de uma fase AF na rede hexagonal. No painel (b), a ilustração apresenta uma das possíveis configurações de spins para uma rede kagomé, onde o conflito de interações (frustração) leva a uma indeterminação na orientação de vários spins, representada pelo símbolo de interrogação. Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Fig. 2.8, em sistemas a baixas temperaturas, especificamente para  $T < T_N$ , na ausência de um campo magnético externo aplicado, existe um ordenamento antiparalelo, responsável pela magnetização espontânea das duas sub-redes ( $M_A$  e  $M_B$ ), com sinais opostos ( $M_A = -M_B$ ). Todavia, é notório que  $M_A + M_B = M = 0$  para qualquer temperatura. Evidenciando que as duas sub-redes são antiparalelas e exatamente opostas. Em razão da significativa interação de troca entre os spins mais próximos, a energia térmica em pequenas temperaturas não é suficiente para impedir o ordenamento antiparalelo dos spins. À medida que a temperatura do material AF aumenta, surge uma transição de fase AF para a fase PM na temperatura  $T_N$ , associada ao efeito aleatório da energia térmica superar o alinhamento AF proporcionado pela energia de interação, tornando o sistema desordenado para  $T > T_N$  [15].

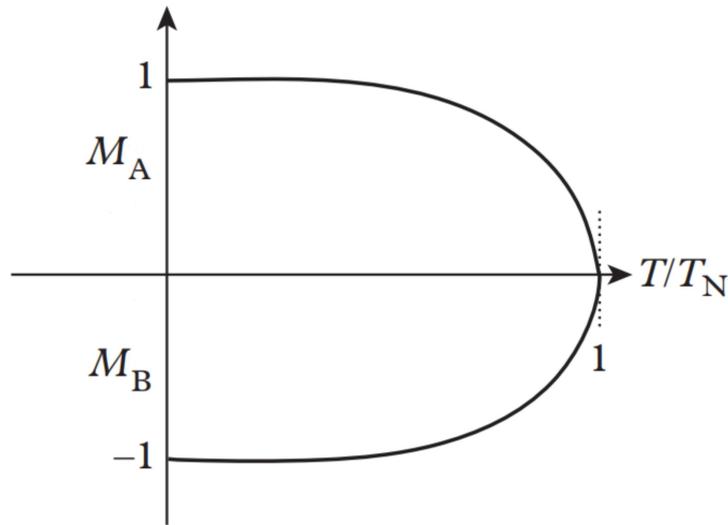


Figura 2.8: Magnetização normalizada de uma rede AF com duas sub-redes antiparalelas,  $M_A$  e  $M_B$ . Fonte: Autor, adaptado da referência [12].

Os resultados da suscetibilidade magnética em função da temperatura são descritos pela Fig. 2.9. Na região crítica observa-se um comportamento não divergente, pois os sistemas com interações AF não permitem que o campo magnético externo provoque uma resposta macroscópica em torno da  $T_N$  [20]. Segundo a Fig. 2.9, para  $T > T_N$ , o material AF apresenta uma resposta menor com a aplicação de um campo magnético, visto que o material passa a se comportar como um paramagneto. Nesse caso, a suscetibilidade inversa em relação à temperatura exibe uma tendência linear. Além disso, nos paramagnetos, o inverso da suscetibilidade tem um valor mínimo igual a zero, enquanto nos antiferromagnetos esse valor é representado por um  $\theta$  negativo.

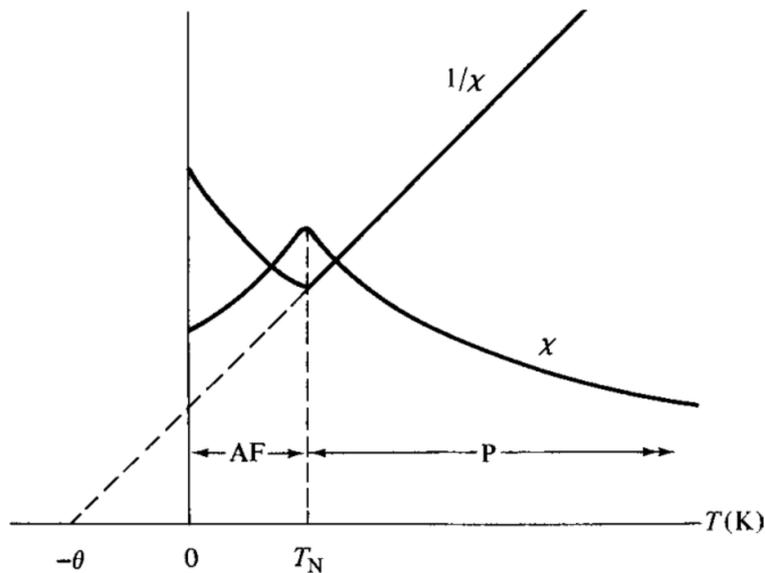


Figura 2.9: Suscetibilidade  $\chi$  e o inverso da suscetibilidade  $1/\chi$  de um material AF em função da temperatura. Fonte: Referência [21].

## 2.2 Efeito Magnetocalórico

O EMC é uma propriedade intrínseca dos materiais magnéticos. Este efeito é decorrente da variação da temperatura,  $T$ , sob a aplicação de um campo magnético externo [22]. Os materiais com EMC são caracterizados por duas medidas termodinâmicas: a variação isotérmica da entropia magnética e a variação adiabática da temperatura do sistema [23]. Os materiais magnetocalóricos notáveis são aqueles compostos magnéticos que exibem capacidade de resfriamento e significativas variações na entropia magnética isotérmica e temperatura adiabática para pequenos campos magnéticos [24]. Dentre suas potenciais aplicações tecnológicas, o EMC obtido através da desmagnetização adiabática é utilizado em sistemas de baixas temperaturas, desde a liquefação do hidrogênio até a obtenção de temperaturas próximas a  $0\text{ K}$  [25]. A capacidade reversível do EMC [26] e seu alto desempenho próximo à temperatura ambiente são propriedades de grande relevância para a aplicação em sistemas de refrigeração magnética [27].

Nesse contexto, podemos descrever esse processo de reversibilidade através do ciclo de Carnot, representado pelo retângulo ABCD na Fig.2.10, a entropia magnética  $S_M$  do sistema diminui de forma isotérmica ( $B \rightarrow C$ ) e uma quantidade de calor  $\Delta Q = T_{hot}\Delta S_M$  é retirada do sistema magnético através de um processo reversível. A variação isotérmica da entropia magnética, ao ser submetida a diferentes campos magnéticos  $b$ , corresponde à diferença entre as duas curvas de entropia (ver Fig. 2.10). Sua definição é deduzida a seguir:

$$dS_M = \left( \frac{\partial S_M}{\partial T} \right)_b dT + \left( \frac{\partial S_M}{\partial b} \right)_T db. \quad (2.6)$$

Em um processo isotérmico  $dT = 0$ , resultando em:

$$dS_M = \left( \frac{\partial S_M}{\partial b} \right)_T db. \quad (2.7)$$

Por meio das relações de Maxwell, podemos relacionar as derivadas da entropia magnética  $S_M$  e da Magnetização  $M$ , e realizar a integração em ambos os lados.

$$\int_{S_{M_1}}^{S_{M_2}} dS_M = \int_{b_1}^{b_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_b db. \quad (2.8)$$

Com isso, podemos calcular a variação isotérmica da entropia magnética  $S_M$ , dada por:

$$\Delta S_M = \int_{b_1}^{b_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_b db = S_M(b_2, T) - S_M(b_1, T). \quad (2.9)$$

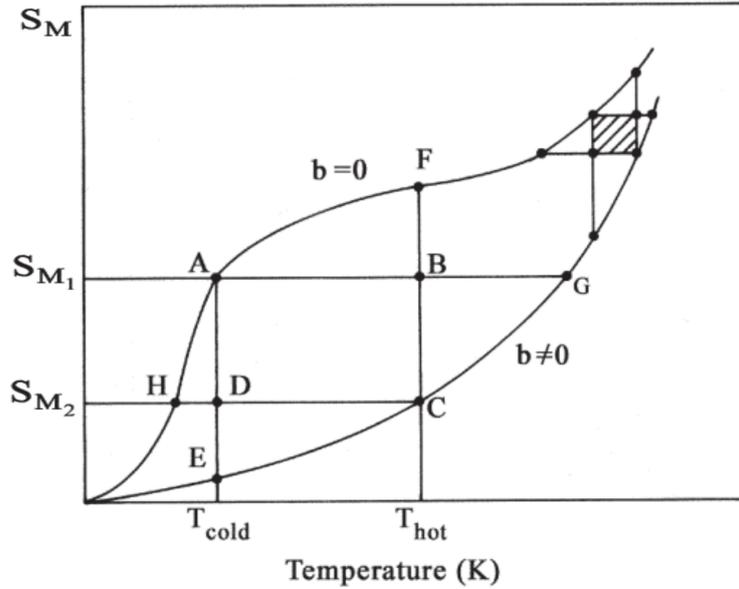


Figura 2.10: A entropia magnética  $S_M$  em função da temperatura ( $K$ ) para diferentes campos magnéticos  $b$  em um material paramagnético. Fonte: Referência [22].

Para a variação adiabática da temperatura  $\Delta T_{ad}$  ( $C \rightarrow D$ ), o sistema sofre uma desmagnetização mantendo a entropia magnética constante. Nesse caso, o sistema é resfriado de forma magnética, alcançando uma nova temperatura ( $T_{hot} \rightarrow T_{cold}$ ). O resfriamento magnético é apenas uma forma de elucidar a descrição do comportamento gráfico, pois em ciclos termodinâmicos podemos reverter o processo, aquecendo o sistema, por exemplo, através de uma magnetização adiabática ( $D \rightarrow C$ ). Nesta condição, podemos obter o EMC responsável por esse resfriamento de forma direta:

$$\Delta T_{ad} = T_{ad}(b_2, S_M) - T_{ad}(b_1, S_M). \quad (2.10)$$

É importante ressaltar que os ciclos de Carnot são normalmente aplicados em regiões de baixas temperaturas. À medida que aumentamos a temperatura, por exemplo, até o ponto G, observa-se uma diminuição da eficiência do ciclo, evidenciada pelo estreitamento do mesmo. Portanto, para sistemas que operam próximos à temperatura ambiente, é necessário utilizar outros ciclos mais eficientes, como os ciclos de Brayton (AFCE) e Ericsson (AGCH) (consulte a referência [22] para uma discussão detalhada). Esses ciclos permitem uma magnetização isotérmica do sistema e desmagnetização adiabática de maneira mais eficiente, permitindo a construção de refrigeradores em temperatura ambiente.

Além dos compostos paramagnéticos e ferromagnéticos, os materiais geometricamente frustrados emergem como promissores no EMC. A entropia residual finita presente nesses materiais descrevem o alto grau de frustração geométrica de seus estados fundamentais, associado a um regime fortemente correlacionado e flutuante em baixas temperaturas [28]. De acordo com pesquisas de Zhitomirsky e colaboradores [29], a presença de estados com o mesmo mínimo

de energia associados à FG podem facilitar a obtenção de elevados EMC. Em comparação a um paramagneto ideal com spins desemparelhados<sup>4</sup>, o EMC correspondente à desmagnetização adiabática da temperatura pode ser superior em mais de uma ordem de grandeza [29].

## 2.3 Frustração Geométrica

A Frustração Geométrica é majoritariamente decorrente de estruturas geométricas compostas por momentos magnéticos (spins) dispostos nos sítios de uma rede, onde as interações são antiferromagnéticas e formam células triangulares [30]. Este fenômeno é predominantemente observado em estruturas de rede que são triangulares, pirocloro e kagomé, visto a ausência de um padrão ordenado que satisfaça as interações do sistema simultaneamente [31], impossibilitando uma única configuração com o mesmo mínimo de energia.

Para ilustrar a FG, será utilizado uma rede (plaqueta) triangular com 3 spins de Ising, conforme a Fig. 2.11. Neste arranjo, de acordo com o espaço de Fock, há 8 configurações possíveis para os estados de energias. Dentre essas configurações, existe a equivalência energética para 6 diferentes configurações de mais baixa energia, determinando a alta degenerescência desses estados. Portanto, a disposição geométrica triangular impede o ordenamento antiparalelo completo dos spins. Nesse contexto, os sistemas frustrados com spins localizados e interações AF com os vizinhos mais próximos manifestam uma entropia residual finita a temperaturas próximas do zero absoluto, vinculada à degenerescência dos estados fundamentais.

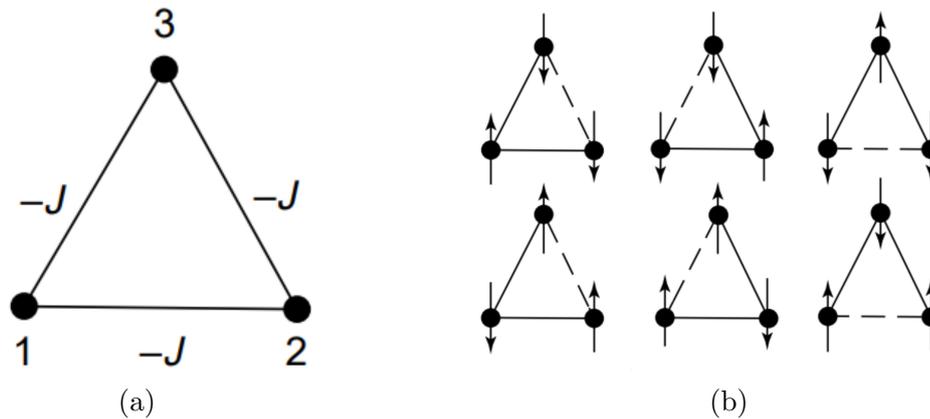


Figura 2.11: Descrição da FG associada a estruturas triangulares. No painel a) descrição da plaqueta triangular frustrada formada de spins de Ising com interações AF. No painel b) os estados com o mesmo mínimo de energia. Fonte: Referência [32].

Nos casos das redes frustradas, a temperatura de Néel é suprimida, ocorrendo em valores

<sup>4</sup>Conforme o Princípio da exclusão de Pauli, cada orbital é preenchido por no máximo 2 elétrons. Quando um orbital contém apenas um elétron, esse elétron é considerado desemparelhado e possui um spin desemparelhado.

inferiores a sistemas sem frustração [33]. Este efeito, juntamente com a alta entropia em baixas temperaturas, torna os sistemas frustrados relevantes no contexto EMC.

# Capítulo 3

## Formalismo e o Modelo de Ising

Propomos contribuir no esclarecimento da relação entre EMC e frustração inerente à topologia da rede. Para este fim, podemos iniciar com um dos modelos magnéticos mais elementares, que envolve uma alta anisotropia magnética e faz uso de spins de Ising. Aplicamos o modelo de spins de Ising em duas configurações de rede: a rede kagomé, que apresenta frustração geométrica, e a rede hexagonal, que não apresenta essa característica. Desse modo, na seção a seguir, exploraremos as técnicas empregadas para a obtenção de grandezas termodinâmicas, abordando os conceitos fundamentais do Modelo de Ising (MI) clássico, da Teoria do Campo Médio (TCM), da Numeração Exata (NE) e do Princípio Variacional da Teoria do Campo Médio com Clusters (TCMC).

### 3.1 Modelo de Ising Clássico

O modelo de Ising foi desenvolvido em 1925 por Ernest Ising. Na busca por esclarecimentos sobre a atuação dos spins interagentes nos materiais magnéticos, principalmente os ferromagnéticos para temperaturas abaixo da  $T_C$ , Ising propôs um mecanismo de simplificação do problema, sendo uma alternativa ao modelo de Weiss. Com a finalidade de limitar as orientações possíveis para os momentos magnéticos dos spins em uma dimensão, representado pela Fig. 3.1. Devido à ausência de ordem de longo alcance para  $T \neq 0K$ , a temperatura crítica do MI em quaisquer sistemas unidimensionais é  $T_C = 0K$  [13], caracterizando a ausência de magnetização espontânea ou transições de fase [16]. Além disso, em sua estrutura mais simples, o MI é definido pelo Hamiltoniano:

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

onde  $J$  é a interação de troca entre os spins localizados nos sítios  $i$  e  $b$  o campo magnético externo.

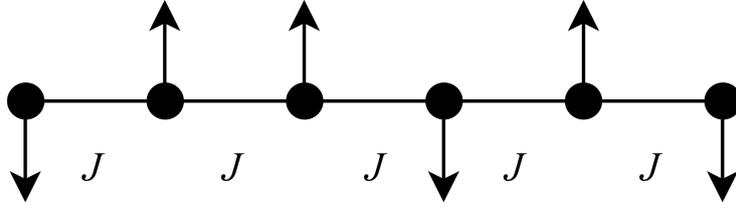


Figura 3.1: Cadeia unidimensional composta por  $N$  spins com valores possíveis de  $\pm 1$ . A constante de acoplamento entre os spins mais próximos é representada por  $J$ . Fonte: Elaborado pelo autor.

Para estruturas bidimensionais, o MI apresenta transições de fase e ordem de longo alcance, de modo que a temperatura crítica do sistema é diferente de zero. O hamiltoniano de sistemas bidimensionais é representado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)}^N \sigma_i \sigma_j - b \sum_i^N \sigma_i, \quad (3.2)$$

no qual  $J$  representa a constante de acoplamento entre os spins. O somatório em relação a  $(i, j)$  descreve a soma da contribuição entre todos os spins nos sítios  $i$  e  $j$ . A fase FM corresponde ao alinhamento paralelo, onde  $J > 0$ . Por outro lado,  $J < 0$  caracteriza o alinhamento antiparalelo, associado à fase AF. O segundo somatório considera todos os spins localizados nos sítios  $i$ , sob influência de um campo magnético externo, denotado por  $b$ .

Em sistemas bidimensionais, é interessante analisar cenários com ou sem a presença do campo magnético  $b$ . A razão para isso reside na magnetização do sistema, que atua como um parâmetro de ordem para as transições de fase, permitindo descrever o grau de ordenamento do sistema e, conseqüentemente, a identificação da fase magnética presente:

$$m = \frac{|N_{up} - N_{down}|}{N}, \quad (3.3)$$

onde  $N_{up}$  é o número de spins para cima,  $N_{down}$  define o número de spins para baixo e  $N$  representa a quantidade total de spins na rede.

A descrição das interações dos spins de Ising ao nível microscópico fornece uma base para obter as propriedades associadas à termodinâmica. Para isso, é necessária uma abordagem estatística para a descrição dos comportamentos derivados das interações entre  $N$  partículas. Em um sistema formado por spins com 2 graus de liberdade (para cima e para baixo), podemos contabilizar as configurações possíveis das partículas através do espaço de Fock. Nesse caso, temos um total de  $2^N$  configurações.

A fim de estabelecer a relação entre as interações microscópicas dos sistemas físicos e suas propriedades macroscópicas, a função de partição canônica  $Z$  desempenha um papel fundamental, ao representar a soma de todas as configurações das variáveis de spin [16]. Portanto, para

esse sistema composto por  $N$  partículas interagindo entre si, sujeitas à influência de um campo magnético externo  $b$  e em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ , a expressão para a função de partição canônica é dada abaixo:

$$Z = \sum_{(\sigma_i)}^N e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.4)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$  e  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano do sistema.

Nesse contexto, para um sistema físico isolado, em equilíbrio térmico e no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ), a mecânica estatística fornece a base teórica para deduzir as grandezas termodinâmicas a partir da função de partição. Dessa forma, a energia livre de Helmholtz ( $F$ ) é obtida através da função de partição canônica ( $Z$ ), estabelecendo uma conexão entre os sistemas microscópicos e as propriedades macroscópicas, tais como a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), magnetização ( $M$ ), entropia ( $S$ ), energia interna ( $U$ ) e outras. A energia livre de Helmholtz é dado por:

$$F = -k_B T \ln[TrZ] = U - TS. \quad (3.5)$$

A partir das relações conhecidas da termodinâmica, é possível deduzir a magnetização e a suscetibilidade em função da energia livre de Helmholtz:

$$M = - \left( \frac{\partial F}{\partial b} \right)_T, \quad (3.6)$$

e

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial b} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial b^2} \right)_T. \quad (3.7)$$

A entropia é definida por:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_b. \quad (3.8)$$

A energia interna em termos da função de partição  $Z$ ,

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V. \quad (3.9)$$

## 3.2 TCM no Modelo de Ising

Para estudar sistemas com muitas partículas interagentes e caracterizar suas quantidades termodinâmicas por meio da mecânica estatística, é essencial que o modelo adotado leve em consideração tanto as flutuações térmicas quanto as correlações de spins de longo e curto alcance.

No entanto, devido às complexidades matemáticas envolvidas, em muitos casos, recorre-se à TCM. Isso ocorre especialmente quando as correlações de longo alcance e as flutuações críticas têm um impacto menos significativo no sistema. Nesse contexto, a TCM ou aproximação de Bragg-Williams permite obter observáveis físicos com uma precisão aceitável, simplificando a descrição matemática e computacional do sistema, como exibido na Fig. 3.2.

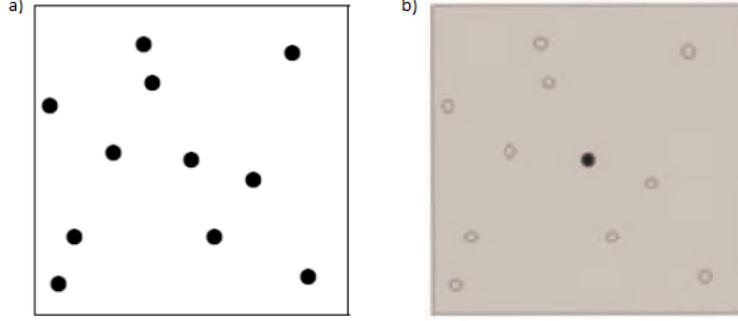


Figura 3.2: Representação do campo médio para um sistema com  $N$  partículas interagentes. (a) Considera os efeitos das correlações sob a dinâmica de cada partícula. (b) A influência da dinâmica de cada partícula é substituído por um campo médio atuante apenas na partícula preta. Fonte: Referência [34].

O comportamento exibido na Fig. 3.2 é demonstrado pela Equação (3.10), que descreve a aproximação realizada pela TCM, considerando as flutuações médias das funções de correlação [16].

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2. \quad (3.10)$$

A contribuição das interações individuais de cada spin com seus vizinhos mais próximos é substituída pelo campo médio das contribuições de todas as componentes do sistema. Assim, em vez de lidar com múltiplos sítios, passamos a tratar apenas de um sítio do sistema. Esse valor médio é expresso pela Equação 3.11.

$$m = \tanh(\beta b + \beta J z m). \quad (3.11)$$

Para  $b = 0$ , a equação pode ser reescrita como:

$$m = \tanh(\beta J z m). \quad (3.12)$$

Conforme observado, essa é uma equação transcendental. Sua resolução pode ser por abordagens gráficas ou métodos iterativos (Newton-Raphson). No entanto, em sistemas unidimensionais, a Teoria do Campo Médio (TCM) apresenta transições de fase a uma temperatura crítica diferente de zero, em contraste com a solução exata obtida pelo MI. Segundo a Tabela 3.1, à medida que a dimensionalidade do sistema aumenta, a TCM demonstra maior eficácia. Logo, a fim de obter resultados mais precisos, é essencial desenvolver um método a partir da

TCM que incorpore os efeitos das correlações, como, por exemplo, a Teoria de Campo Médio com Clusters (TCMC).

Tabela 3.1: Valores da razão entre a solução exata da temperatura crítica,  $T_c$ , e a temperatura crítica obtida pela TCM,  $T_c^{TCM}$ , para diferentes estruturas de rede e suas respectivas dimensões e números de coordenação.

Rede	Dimensão	Número de Coordenação	$T_c/T_c^{TCM}$
Hexagonal	2	3	0.50621
Quadrada	2	4	0.56729
Triangular	2	6	0.60682
Diamante	3	4	0.67601
Cúbica simples	3	6	0.75172
Cúbica de face centrada	3	12	0.81620

Fonte: Referência [35].

### 3.3 Princípio Variacional da Teoria do Campo Médio com Clusters

Observando a TCM, é possível substituir um sistema de partículas interagentes por um campo médio efetivo atuante em uma única partícula. Essa abordagem estabelece os fundamentos para a aplicação da Teoria do Campo Médio com Clusters (TCMC) nas redes: hexagonal e kagomé. As estruturas mencionadas têm uma periodicidade bem definida [17], logo elas podem ser expandidas indefinidamente, preservando um padrão homogêneo em todas as direções. Desta forma, a rede de spins é tratada mediante clusters idênticos. Neste contexto, conforme demonstrado na Fig. 3.3, a descrição aproximada do sistema original envolve a combinação de um sistema de referência (trata as interações em cada cluster individual por meio da NE) e dos campos efetivos (descrição das interações interclusters por meio da TCMC).

A implementação da TCMC neste sistema implica a utilização do princípio variacional proposto por Bogoliubov [36]. Esta abordagem tem sido objeto de estudos, como publicada por JIN (2013), uma vez que possibilita uma aproximação de campo médio em sistemas de muitas partículas interagentes [37]. Essa técnica permite estimar a energia livre de Helmholtz por meio de um hamiltoniano tentativa ( $\mathcal{H}^0$ ) associado ao sistema de referência [38].

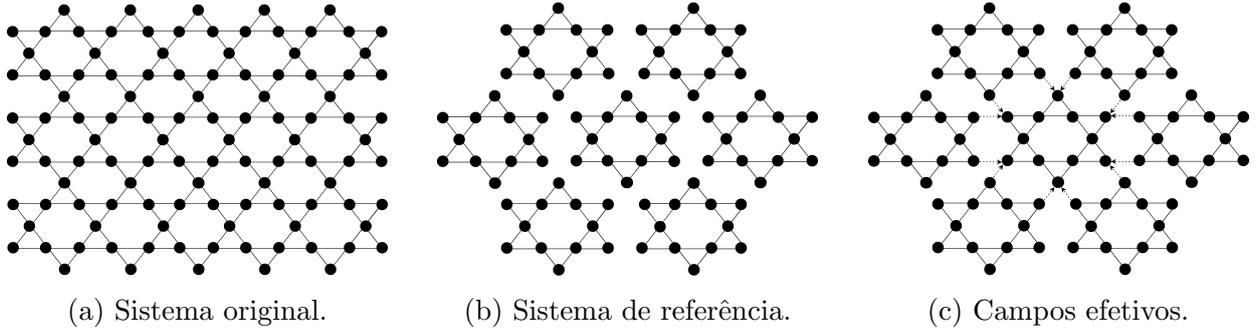


Figura 3.3: Descrição do modelo variacional aplicado à rede kagomé. Fonte: Autor, adaptado da referência [36].

No sistema de referência os clusters são finitos, pequenos e desacoplados, portanto, podemos obter o hamiltoniano exato ( $\mathcal{H}^0$ ) de forma numérica ou analítica. Dessa forma, é possível construir a função de partição canônica exata do sistema de referência, que considera os microestados acessíveis para o sistema de spins localizados em sítios  $i$ , representados por  $\sigma_i = \pm 1$ , dada por:

$$Z_0 = \sum_{(\sigma_i)} e^{-\beta \mathcal{H}^0}, \quad (3.13)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ .

A função de partição do sistema original  $Z$  pode ser descrita por meio da Equação 3.13, considerando os hamiltonianos do sistema original ( $\mathcal{H}$ ) e do sistema de referência ( $\mathcal{H}^0$ ):

$$Z = Z_0 \langle e^{-\beta(\mathcal{H} - \mathcal{H}^0)} \rangle_0, \quad (3.14)$$

em que o termo  $\langle \dots \rangle_0$  denota o valor médio obtido através da distribuição de Boltzmann em relação à energia  $\mathcal{H}^0$ . Além disso, a Equação 3.14 pode ser convenientemente representada por meio da desigualdade de Gibbs:

$$Z \geq Z_0 e^{-\beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0}. \quad (3.15)$$

Com isso, podemos obter o limite superior da energia livre de Helmholtz  $F^{sup}$  para a energia livre  $F = -(1/\beta) \ln(Z)$ .

$$F \leq F^{sup} = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_0) - \frac{1}{\beta} \ln(e^{-\beta \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0}). \quad (3.16)$$

O primeiro termo à direita da igualdade da Equação 3.16 constitui uma constante associada à energia livre do sistema de referência; portanto, é viável definir  $F_0$  como sendo igual a  $-(1/\beta) \ln(Z_0)$ . Por conseguinte, com base nas relações previamente definidas e nos cálculos

efetuados, deduzimos a desigualdade de Bogoliubov para a energia livre de Helmholtz:

$$F \leq F^{sup} = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0. \quad (3.17)$$

Para estabelecer o limite superior da energia livre de Helmholtz, é necessário definir o hamiltoniano tentativa ( $\mathcal{H}^0$ ). De acordo com um sistema de referência constituído por uma rede infinita de sítios, dividida em clusters idênticos, desacoplados (não interagentes) e formados por  $n_s$  spins, podemos calcular o hamiltoniano desse sistema de referência como a soma dos hamiltonianos de cada cluster idêntico  $\mathcal{H}_c^0$ [39]. Portanto, em uma escala infinita, a energia do sistema de referência é obtida pelo somatório do número de cluster ( $N_{cl}$ ) com energia  $\mathcal{H}_c^0$ ,

$$\mathcal{H}^0 = \sum_c^{N_{cl}} \mathcal{H}_c^0. \quad (3.18)$$

Acrescentando os campos efetivos  $h_i$  com acoplamento para todos os spins de um dado cluster, representando as interações inter-cluster e na presença de um campo magnético externo  $b$ , definimos o hamiltoniano de cada cluster  $\mathcal{H}_c^0$ :

$$\mathcal{H}_c^0 = - \sum_{(i,j)}^{n_s} J_{i,j} \sigma_i \sigma_j - b \sum_i^{n_s} \sigma_i - \sum_i^{n_s} h_i \sigma_i. \quad (3.19)$$

O valor médio da energia do sistema original  $\langle \mathcal{H}_c \rangle_0$  para cada cluster é dado por:

$$\langle \mathcal{H}_c \rangle_0 = - \sum_{(i,j)}^{n_s} J_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'}^{n_s} J_{i,j} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0, \quad (3.20)$$

onde  $(i, j)'$  denota a soma em relação às interações entre spins localizados nos sítios  $i$  ou  $j$  de um cluster  $c$  com um sítio de um cluster vizinho  $c'$ . O termo  $1/2$  no segundo somatório é necessário para evitar a dupla contagem das interações inter-cluster.

Para estabelecer a minimização de  $F^{sup}$  em relação aos campos efetivos, é essencial calcular a diferença entre os valores médios das energias definidas na Equação 3.18. Sob ação conjunta das interações intra-cluster e as inter-cluster, torna-se evidente que as soluções exatas para as interações intra-cluster se anulam. o que possibilita a definição da diferença entre o valor médio, conforme expresso pela Equação 3.21.

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0 = \langle \mathcal{H} \rangle_0 - \langle \mathcal{H}^0 \rangle_0 = - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle}^{n_s} J_{i,j} \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 + \sum_i^{n_s} h_i \langle \sigma_i \rangle_0. \quad (3.21)$$

A partir das Equações 3.20 e 3.21, podemos minimizar a energia livre de Helmholtz no limite

superior derivando-a em relação ao campo efetivo  $h_k$ .

$$\left(\frac{\partial F^{sup}}{\partial h_k}\right) = \sum_i (h_i - \sum_{j_i} J_{i,j} \langle \sigma_j \rangle_0) \sigma_{i,k} = 0, \quad (3.22)$$

no qual, a notação  $j_i$  indica o somatório dos spins no sítio  $i$  sobre os spins no sítio  $j$ , descrevendo as interações entre os spins da borda.

Em um sistema isotérmico isolado, a minimização da energia livre permite definir o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. Assim, a Equação 3.22 será validada quando a expressão resultante se igualar a zero. Obtemos, então, a seguinte condição para os campos efetivos:

$$h_i = \sum_{j_i} J_{i,j} \langle \sigma_j \rangle_0. \quad (3.23)$$

Ao substituir a Equação 3.23 na Equação 3.19, obtemos a função do hamiltoniano efetivo para o cluster central (denotado por  $c$ ) responsável pela minimização da energia livre do sistema. Neste caso,  $h_i$  será equivalente aos campos efetivos associados aos clusters vizinhos (denotado por  $c'$ )  $h_{eff}^{\sigma_i'j'}$ .

$$\mathcal{H}_{eff}^0 = \sum_{(i,j) \in c}^{n_s} J_{i,j} \sigma_i \sigma_j - b \sum_i^{n_s} \sigma_i - \sum_{(i,j)' \in c'}^{n_s} h_{eff}^{\sigma_i'j'} \sigma_i. \quad (3.24)$$

O primeiro termo do somatório da Equação 3.24 representa a NE sobre todas as configurações dos spins. O segundo termo descreve a atuação do campo magnético  $b$  nos spins localizados nos sítios  $i$ . O terceiro termo retrata os campos efetivos dos spins do cluster  $c'$  interagindo com o cluster  $c$ .

Com o hamiltoniano efetivo definido, é possível obter a magnetização por spin  $m$  do cluster central  $c$ .

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{n_s} \frac{\sum \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_{eff}^0}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_{eff}^0}}. \quad (3.25)$$

### 3.4 Numeração Exata

O método da numeração exata é uma técnica útil para obter informações de sistemas finitos. Entretanto, ao estudar sistemas infinitos, é necessário empregar uma combinação de outras técnicas, uma vez que as grandezas termodinâmicas são obtidas no limite termodinâmico do sistema.

Para o estudo de clusters finitos ( ver Fig. 3.4) foi aplicado o modelo de spins de Ising. Considerando uma estrutura de rede contendo  $n_s$  sítios equidistantes ocupados por spins, cada spin assumindo dois estados possíveis  $\pm 1$  [40] e uma constante de acoplamento  $J$  referente aos spins localizados nos sítios  $i$  e  $j$ , representando as interações de curto alcance. O hamiltoniano

desse sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)}^{n_s} \sigma_i \sigma_j. \quad (3.26)$$

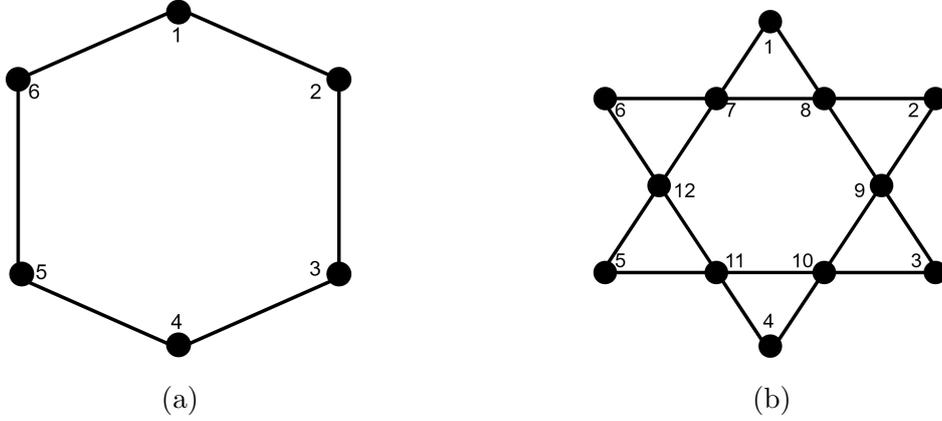


Figura 3.4: Representação idealizada de dois clusters finitos para as redes hexagonal (a) e kagomé (b). Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que cada spin pode ser descrito como uma superposição dos estados up e down, o sistema possui duas dimensões. Desse modo, por meio do espaço de Fock, temos  $2^{n_s}$  configurações possíveis. Na ilustração da Fig. 3.4, a rede kagomé composta por 12 spins possui 18 interações de curto alcance e 4096 configurações possíveis, enquanto a rede hexagonal formada por 6 spins possui 6 interações de curto alcance e 64 configurações possíveis. À medida que o tamanho do cluster aumenta, o espaço de Fock cresce exponencialmente, tornando o processamento dos dados mais lento. Logo, há uma restrição numérica computacional para sistemas com número de spins elevado.

# Capítulo 4

## Modelos: Abordagens Analítica e Numérica

### 4.1 Teoria de Campo Médio com Clusters no Modelo de Ising Clássico em um Sistema Ferromagnético

Nesta seção, exploraremos as descrições analíticas da TCMC no modelo de Ising clássico para a disposição ferromagnética dos spins em duas estruturas de rede: hexagonal e kagomé. O tratamento da fase FM é idealizado para uma única disposição preferencial, na qual os spins estão alinhados paralelamente. No contexto do modelo FM com spins de Ising, os spins podem adotar uma de duas configurações possíveis. Logo, os campos efetivos podem ter dois valores distintos, associados às mesmas configurações  $\sigma_i$  (1 ou -1).

#### 4.1.1 Rede Hexagonal e Rede Kagomé

A rede hexagonal é descrita conforme a Fig. 4.1.(a), onde cada spin do cluster central  $V$  interage com o campo efetivo do spin associado a um cluster vizinho. Enquanto, a rede kagomé é representada através da Fig. 4.1.(b), constituída por 12 spins, dentre eles, 6 spins estão localizados nas bordas da estrutura, onde cada spin da borda do cluster  $V$  interage com dois spins associados aos clusters vizinhos.

A existência de apenas uma sub-rede indica a necessidade de calcular um campo médio. A escolha do spin interagente é arbitrária devido à natureza FM da rede. Portanto, para a sub-rede ( $\bullet$ ), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_i$ ):

$$m = \frac{\sum \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}, \quad (4.1)$$

no qual  $\beta = 1/k_B T$ . Considerando clusters idênticos, cada um contendo  $n_s$  spins, definimos o

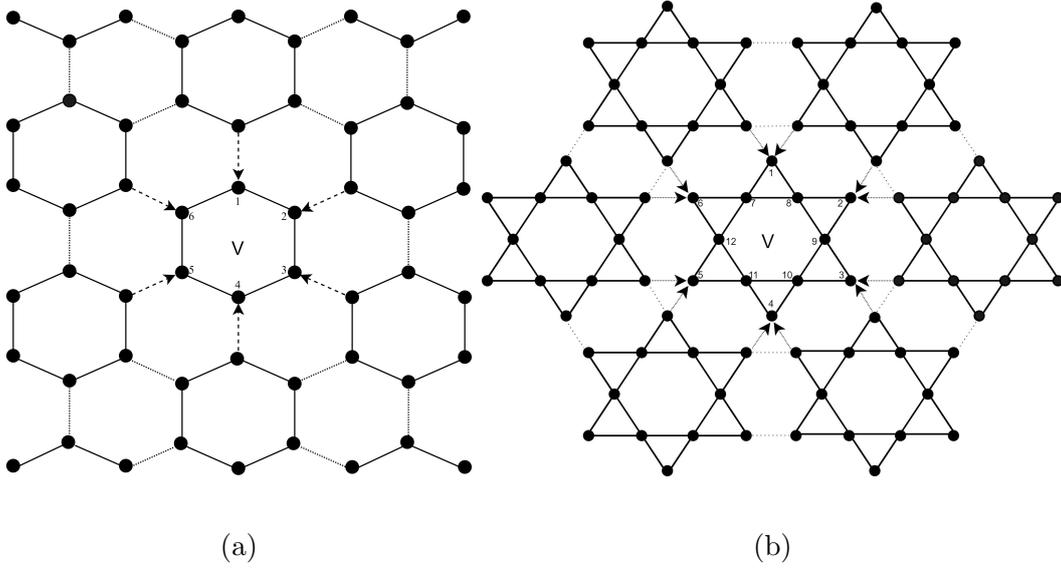


Figura 4.1: Descrição das interações intra-cluster são representadas pelas linhas contínuas e as interações inter-cluster são representadas pelas setas. No painel a) temos a rede hexagonal com interações FM formada por clusters de 6 spins. No painel b) temos a rede kagomé com interações FM formada por clusters de 12 spins. Fonte: Elaborado pelo autor.

hamiltoniano do cluster  $V$  para a rede hexagonal e rede kagomé, respectivamente, por:

$$\mathcal{H}_V = -J \sum_{(i,j) \in V} \sigma_i \sigma_j - J \sum_i^{n_s} m^{\sigma_i} \sigma_i - b \sum_i^{n_s} \sigma_i \quad (4.2)$$

e

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_V = & -J \sum_{(i,j) \in V}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - J[(m^{\sigma_3} + m^{\sigma_5})\sigma_1 + (m^{\sigma_4} + m^{\sigma_6})\sigma_2 + (m^{\sigma_1} + m^{\sigma_5})\sigma_3 \\ & + (m^{\sigma_2} + m^{\sigma_6})\sigma_4 + (m^{\sigma_1} + m^{\sigma_3})\sigma_5 + (m^{\sigma_2} + m^{\sigma_4})\sigma_6] - b \sum_i^{n_s} \sigma_i, \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde  $J$  representa as interações FM de curto alcance entre primeiros vizinhos, localizados nos sítios  $i$  e  $j$  do cluster  $V$ . Estes spins são descritos por  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$ , respectivamente. Os campos efetivos são definidos como  $h_e^{\sigma_i} = Jm^{\sigma_i}$ , onde  $m^{\sigma_i}$  representa os campos médios atuantes nos spins do cluster  $V$ . É bom ressaltar que os valores dos  $m^{\sigma_i}$  para qualquer sítio corresponde ao mesmo valor, devido a abordagem FM. O terceiro termo indica o campo magnético externo  $b$  atuando nos spins do sítio  $i$ . Dessa forma, este modelo apresenta dois tipos de interações: intra-cluster (primeiro termo) e inter-cluster (segundo termo).

Evidentemente, a equação 4.1 e as equações (4.2 e 4.3) são mutuamente dependentes. Assim, o campo médio e o hamiltoniano do cluster  $V$  são obtidos de forma numérica. Com isso, é

possível definir a magnetização espontânea por spin ( $m$ ) do cluster  $V$ , dada por:

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{n_s} \frac{\sum \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \quad (4.4)$$

## 4.2 Teoria de Campo Médio com Clusters no Modelo de Ising Clássico em um Sistema Antiferromagnético

Nesta seção, abordaremos as descrições analíticas da TCMC no modelo de Ising clássico para a disposição AF dos spins em duas estruturas de rede: hexagonal e kagomé. O tratamento da fase AF é idealizado para duas disposições possíveis, na qual os spins estão alinhados anti-paralelamente. No âmbito do modelo AF com spins de Ising, é necessário a abordagem das sub-redes para tratar as duas configurações possíveis dos spins. Conseqüentemente, os campos efetivos assumem dois valores distintos, correspondentes às configurações de  $\sigma_i = \pm 1$ . O método analítico aplicado na seção subsequente proporcionará a obtenção das grandezas termodinâmicas relacionadas à FG, representando os principais resultados alcançados neste estudo.

### 4.2.1 Rede Hexagonal e Rede Kagomé

A Fig. 4.2.(a) descreve a aplicação da TCMC em uma rede hexagonal AF composta por 6 spins, de forma a considerar as interações entre as sub-redes A e B localizadas nas bordas da estrutura do cluster central em relação aos clusters vizinhos. Isso implica que cada sub-rede interage com um spin associado a um cluster vizinho. Como resultado, temos um campo médio associado a cada sub-rede.

Para a sub-rede A ( $\circ$ ), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_1^A$ ).

$$m_A = \langle \sigma_1^A \rangle = \frac{\sum \sigma_1 e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \quad (4.5)$$

Para a sub-rede B ( $\bullet$ ), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_4^B$ ).

$$m_B = \langle \sigma_4^B \rangle = \frac{\sum \sigma_4 e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \quad (4.6)$$

Esses campos médios dependem apenas do hamiltoniano do cluster  $V$ , fornecido pela equação

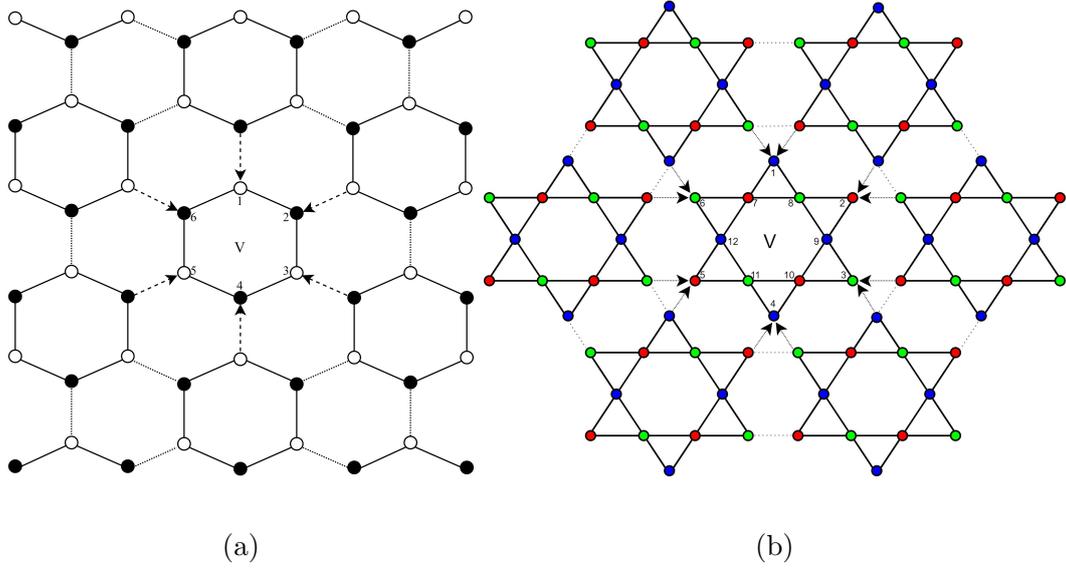


Figura 4.2: Descrição das interações intra-cluster são representadas pelas linhas contínuas e as interações inter-cluster são representadas pelas linhas tracejadas. No painel a) é esquematizado a rede hexagonal com interações AF formada por clusters de 6 spins dividida em 2 sub-redes, A (○) e B (●). No painel b) é esquematizado a rede kagomé com interações AF formada por clusters de 12 spins dividida em 3 sub-redes, A (●), B(●) e C(●). Fonte: Elaborado pelo autor.

abaixo:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_V = & -J \sum_{(i,j) \in V}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - J[m_B \sigma_1^A + m_A \sigma_2^B + m_B \sigma_3^A \\
& + m_A \sigma_4^B + m_B \sigma_5^A + m_A \sigma_6^B] - b \sum_i^{n_s} \sigma_i.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

A aplicação da TCMC em uma rede kagomé com interações AF é descrita pela Fig. 4.2.(b), onde o cluster central composto por 12 spins, considera as interações entre as sub-redes A, B e C localizadas nas bordas da estrutura da rede e seus clusters vizinhos. Essa situação implica que cada sub-rede deve interagir com dois spins associados a dois clusters vizinhos. Como resultado, temos que obter um campo médio para cada sub-rede.

Para a sub-rede A (●), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_6^A$ ).

$$m_A = \langle \sigma_6^A \rangle = \frac{\sum \sigma_6 e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \tag{4.8}$$

Para a sub-rede B (●), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_2^B$ ).

$$m_B = \langle \sigma_2^B \rangle = \frac{\sum \sigma_2 e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \tag{4.9}$$

Para a sub-rede C ( $\bullet$ ), o campo médio é obtido através do valor médio do spin ( $\sigma_1^C$ ).

$$m_C = \langle \sigma_1^C \rangle = \frac{\sum \sigma_1 e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \quad (4.10)$$

Esses campos médios dependem apenas do hamiltoniano do cluster  $V$ . O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_V = & -J \sum_{(i,j) \in V}^{n_s} \sigma_i \sigma_j - J[(m_A^{\sigma_3} + m_B^{\sigma_5})\sigma_1^C + (m_B^{\sigma_4} + m_C^{\sigma_6})\sigma_2^B + (m_A^{\sigma_5} + m_C^{\sigma_1})\sigma_3^A \\ & + (m_A^{\sigma_2} + m_B^{\sigma_6})\sigma_4^C + (m_A^{\sigma_1} + m_C^{\sigma_3})\sigma_5^B + (m_B^{\sigma_2} + m_C^{\sigma_4})\sigma_6^A] - b \sum_i^{n_s} \sigma_i. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Os termos presente nas Equações 4.7 e 4.11 podem ser compreendidos com o auxílio da Fig. 4.2. O primeiro termo do hamiltoniano descreve as interações intra-cluster, representadas por linhas sólidas. O segundo termo esta associado aos campos efetivos dos clusters vizinhos atuantes nos spins da borda do cluster central, conforme indicado pelas setas. O terceiro termo indica o campo magnético  $b$  atuante nos spins do sítio  $i$ .

Para as duas estruturas de rede, os campos médios de cada sub-rede e o hamiltoniano do cluster central constituem um sistema de equações dependentes, suas soluções são detalhadas na seção subsequente. A partir dessa solução, podemos definir a magnetização por spin  $m$  do cluster  $V$ .

$$m = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{n_s} \frac{\sum \sigma_i e^{-\beta \mathcal{H}_V}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_V}}. \quad (4.12)$$

### 4.3 Cálculo Numérico Computacional

Para obter as grandezas termodinâmicas do hamiltoniano efetivo descrito pela Equação 3.24, é necessário resolver um sistema autoconsistente, visto que as equações para  $m$  e  $\mathcal{H}_{eff}$  são mutuamente dependentes. Assim, utilizar métodos numéricos é imprescindível para resolver esse problema. O algoritmo correspondente foi desenvolvido e implementado utilizando a linguagem de programação Fortran 90. O procedimento autoconsistente é descrito no fluxograma ilustrado na Fig. 4.3.

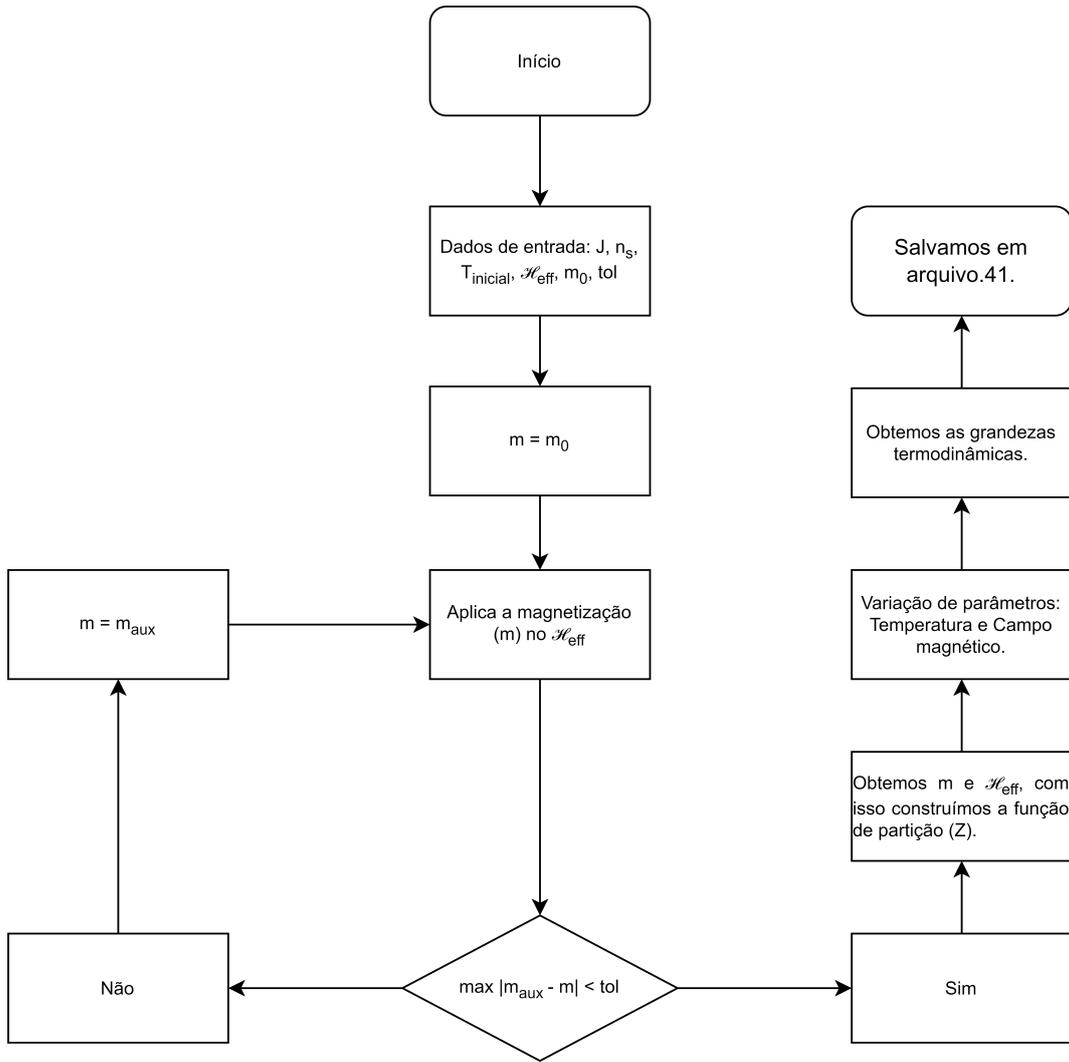


Figura 4.3: Fluxograma do algoritmo aplicado ao sistema autoconsistente. Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados de entrada (ver Fig. 4.3), é definida a constante de troca ( $J$ ) conforme a fase magnética estudada. No estágio inicial do processo, é de suma importância atribuir um valor inicial para a magnetização, representado por  $m_0$ . Em cenários que envolvem uma rede com interações AF, esse valor é estabelecido com base nas soluções das sub-redes correspondentes. Por exemplo, em uma estrutura hexagonal composta por duas sub-redes, temos  $m_A = 1$  e  $m_B = -1$ .

Em um sistema de modelo de spins de Ising, para um cluster com  $n_s$  spins, temos  $2^{n_s}$  hamiltonianos. Logo, com os valores iniciais, calculamos o hamiltoniano efetivo ( $\mathcal{H}_{eff}$ ) para todas as configurações do sistema. Aplicamos esse resultado no cálculo da magnetização auxiliar ( $m_{aux}$ ) e construímos uma estrutura de repetição para a obtenção da magnetização real do sistema ( $m$ ) através do módulo da diferença entre a magnetização auxiliar ( $m_{aux}$ ) e a magnetização de entrada ( $m$ ). Enquanto a condição do valor máximo das diferenças entre as magnetizações for maior que o critério de tolerância<sup>1</sup>(tol), o sistema retorna ao início do loop, substituindo

<sup>1</sup>Considerou um critério de tolerância de  $10^{-8}$ .

os dados atualizados no  $\mathcal{H}_{eff}$ . Caso a condição seja verdadeira, teremos a convergência do sistema, permitindo-nos, assim, obter  $\mathcal{H}_{eff}$ . Portanto, a partir do  $\mathcal{H}_{eff}$ , podemos construir a função de partição do sistema (ver Equação 3.14), e estabelecer a conexão entre a mecânica estatística e as grandezas termodinâmicas através da energia livre de Helmholtz (ver Equação 3.5).

Com o propósito de gerar as representações gráficas das grandezas termodinâmicas e descrever os comportamentos físicos, é essencial variar os parâmetros de temperatura e campo magnético aplicado. No contexto da entropia magnética e das transições de fase, o parâmetro de temperatura foi variado com incrementos de  $0,01 k_B T/J$  mantendo o campo magnético constante. Quanto aos platôs de magnetização, realizamos a variação do campo magnético em passos de  $0,001 b/J$  a temperatura constante.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Nas próximas seções, delineamos os resultados alcançados juntamente com discussões pertinentes à maximização do EMC. Este processo é examinado sob diversas perspectivas, considerando parâmetros associados à magnetização das fases FM e AF, os platôs de magnetização, a entropia residual, bem como o EMC obtido das curvas de entropia magnética. Esta análise foi conduzida por meio da abordagem variacional da Teoria de Campo Médio com Clusters, sendo aplicado ao Modelo de Ising clássico. Destacamos, ainda, que a referida análise foi contextualizada em duas distintas topologias de rede: hexagonal e kagomé.

### 5.1 Magnetização em Campo Magnético Nulo

A análise da magnetização em diferentes redes com formatos geométricos, na ausência de um campo magnético, proporciona uma oportunidade valiosa para a determinação da temperatura crítica do sistema, oferecendo uma compreensão mais aprofundada das transições de fase. No contexto dos sistemas antiferromagnéticos, este enfoque não apenas viabiliza a exploração das assimetrias entre as sub-redes (na presença de campo essa assimetria é quebrada), mas também possibilita a investigação da potencial influência da FG na temperatura de transição de fase associada à ordem AF.

#### 5.1.1 Rede Hexagonal e Kagomé - Fase FM

No contexto da análise das redes sujeitas a interações FM, observa-se, mediante a Fig. 5.1, que a rede hexagonal apresenta uma temperatura de transição de fase em  $k_B T_C / J = 1.62$ , ao passo que a rede kagomé revela uma temperatura crítica em  $k_B T_C / J = 2.27$ . A necessidade de uma maior energia térmica para romper o alinhamento paralelo na rede kagomé é atribuída à disposição dos spins em sua estrutura, onde o considerável número de interações e o maior número de coordenação ( $z = 4$ ), em comparação à rede hexagonal ( $z = 3$ ), desempenham um papel crucial no aumento do acoplamento paralelo dos spins. Em ambas as estruturas, quando  $T < T_C$ , há magnetização espontânea na região FM. Esse fenômeno está associado a

distribuição das probabilidades de se concentrar em energias mais baixas. Com isso, as configurações onde os spins estão alinhados na mesma direção de uma maneira que satisfaça a ordem global da rede, seja para cima ou para baixo, terão uma energia muito baixa em comparação com outras configurações. Isso leva a uma maior probabilidade dessas configurações ocorrerem e, por consequência, uma magnetização no sistema. No zero absoluto, temos o estado fundamental, caracterizado por sua baixa energia e predominância das interações ferromagnéticas, levando ao alinhamento dos spins na mesma direção. Logo, temos a magnetização máxima para  $T \rightarrow 0$ . No entanto, à medida que a temperatura aumenta, a energia térmica ( $k_B T$ ) torna-se mais significativa que o acoplamento paralelo entre os momentos magnéticos dos spins, proporcionando a aleatoriedade da orientação dos spins e, conseqüentemente, o comportamento paramagnético do sistema, responsável pela ausência de magnetização para  $T > T_C$ . Nesta situação, as configurações mais energéticas do sistema são menos acessíveis, ou seja, as probabilidades de ocorrência são pequenas, evidenciando categoricamente a menor magnetização do sistema para regiões de altas temperaturas.

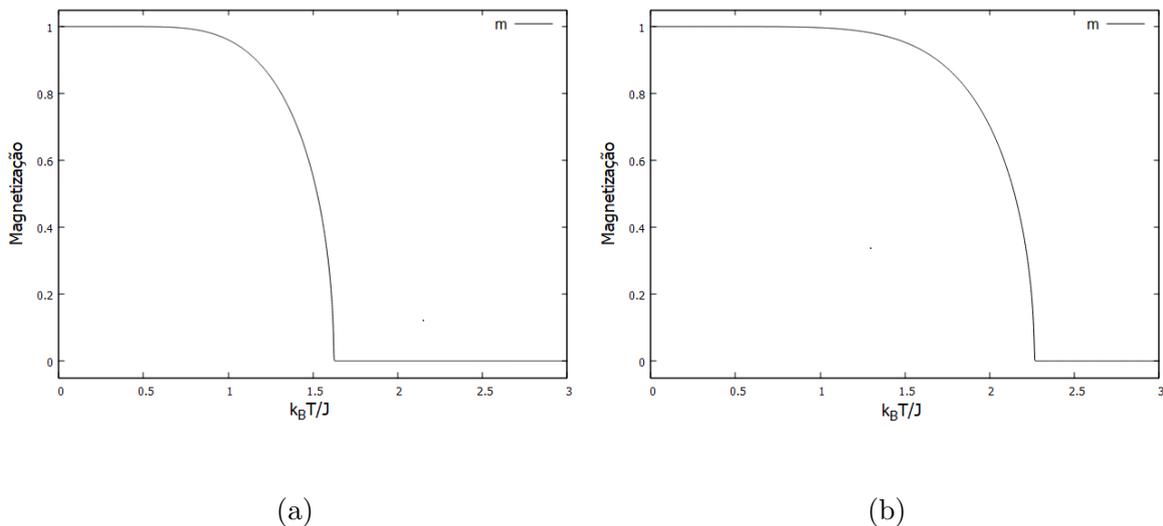


Figura 5.1: A magnetização em função da temperatura obtida via TCMC, onde as interações são FM considerando  $b/J = 0.00$ . a) Magnetização  $m$  para a rede hexagonal. b) Magnetização  $m$  para a rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.2 Rede Hexagonal e Kagomé - Fase AF

No tratamento das redes com interações AF, a análise da Fig. 5.2.(a) revela que a rede hexagonal manifesta a mesma temperatura de transição de fase associada à ordem AF em comparação à fase FM. Sob esta perspectiva, quando a temperatura situa-se abaixo de  $k_B T_N/J = 1.62$ , observa-se um alinhamento magnético nas sub-redes A e B, resultando na presença de magnetização espontânea em ambas as sub-redes. No entanto, dada a natureza antiparalela e exatamente oposta das sub-redes, uma anti-simetria é estabelecida entre os campos médios, expressa pela relação  $m_A = -m_B = 1$ . Desta maneira, torna-se evidente que a magnetização

total, representada por  $m = m_A + m_B$ , é nula para qualquer temperatura. Em contraste com a fase FM, a rede hexagonal AF não possui magnetização total espontânea ( $m$ ), como previamente esperado.

De forma análoga à rede hexagonal, a rede kagomé apresenta magnetização espontânea para as sub-redes A e B associadas ao anti-alinhamento magnético, como ilustrado na Fig. 5.2.(b), quando a temperatura está abaixo de  $k_B T_N/J = 0.96$ . Ao passo que a sub-rede C é composta por spins frustrados, e no limite termodinâmico, a soma das contribuições dos spins se anula. Logo, a ausência de magnetização líquida da sub-rede C e a anti-simetria presente entre as sub-redes A e B, permitem descrever a magnetização total do sistema,  $m = m_A + m_B + m_C = 0$ . Assim, como para a rede hexagonal, a rede kagomé não apresenta magnetização espontânea para qualquer faixa de temperatura. Ademais, à medida que a temperatura se eleva, a influência da energia térmica ( $k_B T$ ) se torna mais significativa em relação à energia de acoplamento antiparalelo entre os momentos magnéticos dos spins, levando à aleatoriedade na orientação dos spins e, como consequência, a exibição de um comportamento paramagnético.

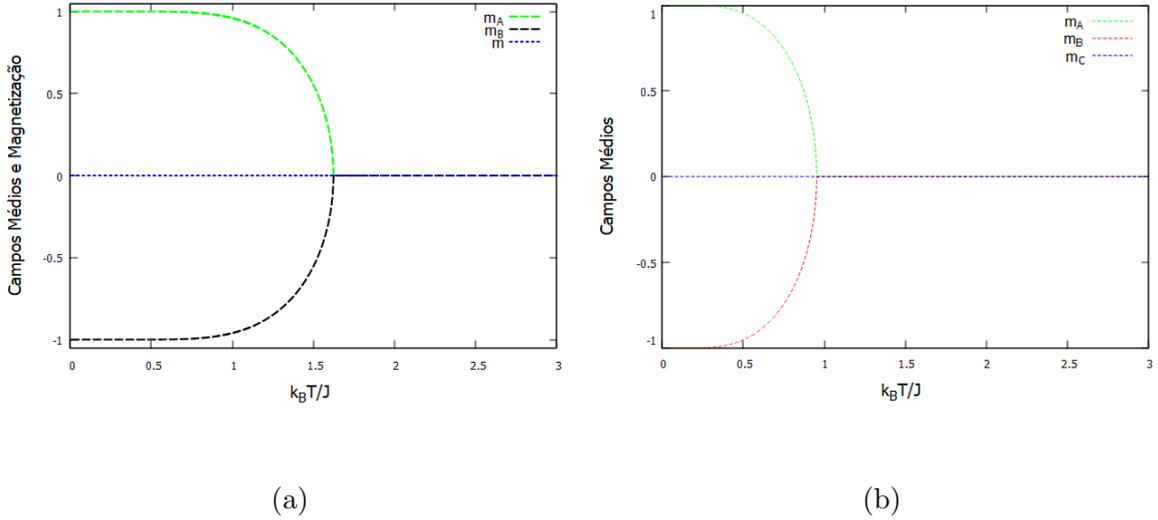


Figura 5.2: Magnetização em função da razão entre energia térmica ( $k_B T$ ) e a constante de troca ( $J$ ) via TCMC com interações AF entre primeiros vizinhos para  $b/J = 0.00$ . No painel a) é exibido a magnetização  $m$  e os campos médios,  $m_A$  e  $m_B$ , para a rede hexagonal. No painel b) é descrito os campos médios;  $m_A$ ,  $m_B$  e  $m_C$  para a rede kagomé. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar as duas estruturas de rede, é notório que a FG exerce o papel de suprimir a  $T_N$ . Na rede kagomé com interações FM a transição de fase ocorre em  $k_B T/J = 2.27$ , enquanto na rede kagomé com interações AF, essa transição ocorre em  $k_B T/J = 0.96$ . A ausência de FG é relevante, por permitir que a transição de fase ocorra no mesmo ponto para a rede hexagonal. Portanto, essa diferença resulta em uma menor ordem AF para a temperatura de transição magnética da rede kagomé, responsável por caracterizar um melhor EMC.

## 5.2 Platôs de Magnetização - TCMC

### 5.2.1 Rede Hexagonal - AF

Conforme ilustrado na Fig. 5.3, na ausência de um campo magnético, os spins seguem a minimização de energia do estado fundamental, alinhando-se de maneira antiparalela. Consequentemente, a sub-rede A, composta por 3 spins, possui um valor de  $m_A = 1$  e a sub-rede B, também composta por 3 spins, apresenta  $m_B = -1$ . Podemos observar, portanto, que a magnetização total  $m = m_A + m_B$  é nula, mantendo-se assim até atingir um campo magnético crítico, no caso  $b_c/J = 2.52$ . Assim, a magnetização nula nessa faixa de  $0 < b < b_c$  não denota a presença de um platô com magnetização finita. A ausência de FG pode ser a responsável pela inexistência de um platô de magnetização intermediário em baixos campos magnéticos. A presença de platô de magnetização para pequenos campos magnéticos é relevante no contexto do EMC, ao permitir que a entropia reduza consideravelmente sob ação de um campo externo. Logo, através desse resultado, podemos esperar um pequeno poder de resfriamento da rede hexagonal na presença de pequenos campos magnéticos. Entretanto, com o aumento do campo magnético, surge um platô de magnetização em  $b/J > 2.52$ . Neste ponto, temos a saturação magnética, os 3 spins da sub-rede B são flipados, alinhando-se na direção do campo magnético, portanto, todos os spins ficam paralelos, e a magnetização aumenta de zero para o seu valor máximo,  $m/m_{sat} = 1$ .

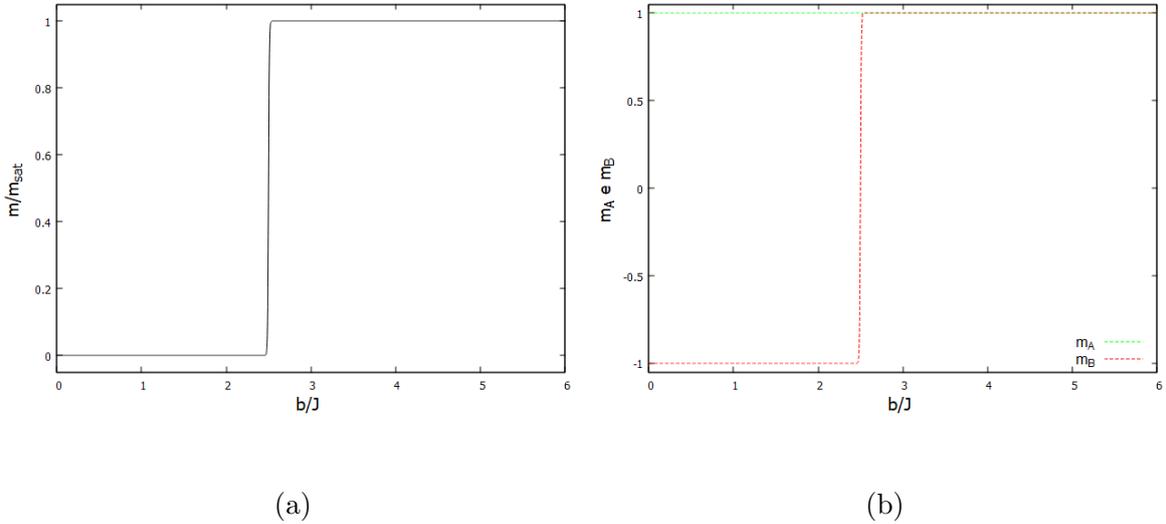


Figura 5.3: A magnetização em função do campo magnético externo obtida via TCMC em uma rede hexagonal, onde as interações entre primeiros vizinhos são AF para  $T/J = 0.01$ . a) Magnetização  $m/m_{sat}$  para uma rede hexagonal. b) Magnetização das sub-redes,  $m_A$  e  $m_B$ . Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.2 Rede Kagomé - AF

A descrição da rede kagomé com interações AF exibida na Fig. 4.2.(b) relata a existência de três sub-redes, cada uma delas com quatro spins. Conforme ilustrado na Fig. 5.4, a magnetização total  $m$  do sistema é igual a zero na ausência de um campo magnético. Essa situação pode ser melhor compreendida através da Fig. 5.4.(b), onde, inicialmente, a sub-rede C apresenta magnetização nula, ao passo que as sub-redes A e B exibem uma simetria antiparalela, ou seja,  $m_A = -m_B = 1$ .

A partir de pequenas variações no campo magnético, a sub-rede C passa a adotar um sentido preferencial alinhada com o campo, resultando em uma magnetização de saturação da sub-rede C, onde  $m_C = 1$ . Essa resposta a campos magnéticos externos é uma manifestação da anisotropia magnética associada a FG, levando à formação de platôs de magnetização distintos do apresentado pela rede hexagonal. Com os spins da sub-rede A e C alinhados ao campo magnético ( $m_A = 1$  e  $m_C = 1$ ) e os quatro spins da sub-rede B anti-alinhados ( $m_B = -1$ ), a magnetização do sistema é dada por  $m/m_{sat} = 1/3$ . Assim, a FG responsável por um estado fundamental altamente degenerado permite a formação de platôs de magnetização, nos quais a nova configuração magnética apresenta uma magnetização constante em um determinado intervalo de campo magnético. De acordo com a Fig. 5.4.(a), com o aumento do campo magnético, ocorre um platô de magnetização acima do ponto crítico, especificamente em  $b/J > 4$ . Nesta região, os 4 spins da sub-rede B são flipados, ou seja, alinham-se ao campo magnético. Por meio desse platô, todos os spins da rede foram polarizados na direção do campo magnético externo, resultando na magnetização de saturação do sistema, com  $m/m_{sat} = 1$ .

Do ponto de vista magnetocalórico, a existência de platôs de magnetização em baixas intensidades de campo magnético representa uma distinção significativa entre o sistema com FG e os sistemas sem FG, como o da rede hexagonal. Embora as redes, hexagonal e kagomé, envolvam interações AF entre spins de Ising, a presença de frustração na rede kagomé possibilita o surgimento dos platôs. Logo, sistemas magnéticos com tais propriedades, FG e platôs, podem ser candidatos adequados para aplicação tecnológica como refrigeradores eficientes a temperatura e campos baixos. Para detalhar este ponto, analisamos o comportamento entrópico desses dois sistemas na próxima seção.

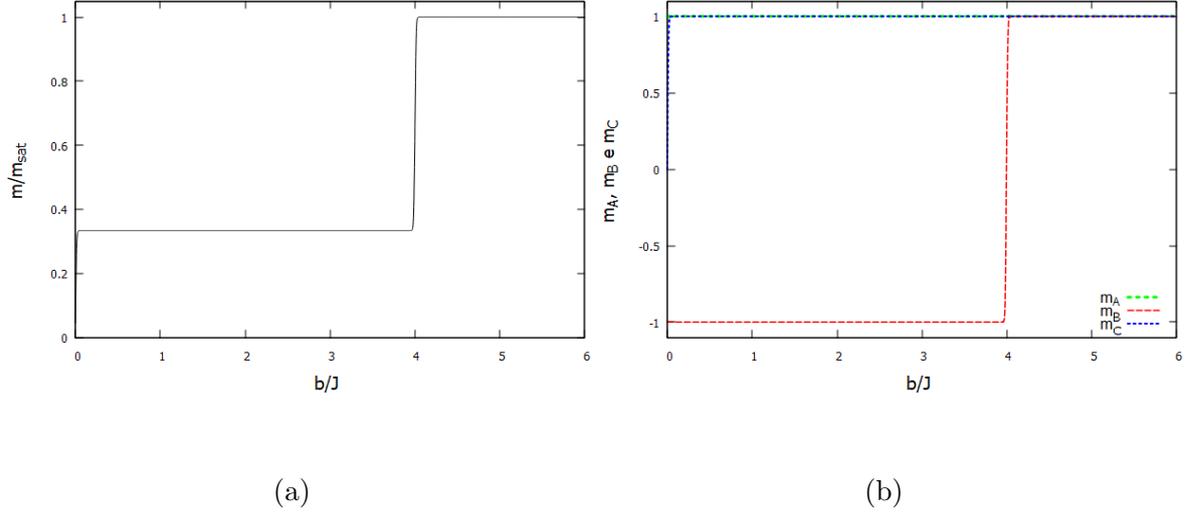


Figura 5.4: A magnetização em função do campo magnético externo obtida via TCMC em uma rede kagomé, onde as interações entre primeiros vizinhos são AF para  $T/J = 0.01$ . No painel a) é descrito a magnetização  $m/m_{sat}$ . No painel b) os campos médios das sub-redes,  $m_A$ ,  $m_B$  e  $m_C$ . Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.3 Entropia

Nesta seção, a entropia desempenha um papel fundamental para compreender a relação dos comportamentos magnéticos e termodinâmicos em sistemas competitivos, na presença de FG, interações AF e campo magnético aplicado. Além disso, a entropia magnética oferece uma contribuição valiosa para a caracterização mais aprofundada do EMC. Então, vamos discutir a entropia residual em sistema com FG, em particular para a rede kagomé, e suas consequências para uma possível maximização do EMC. Adiante, avaliamos a entropia magnética em função da temperatura para diferentes configurações de campos magnéticos e sua relação com o EMC.

### 5.3.1 Entropia Residual

Uma abordagem para avaliar a potencialidade do EMC envolve a investigação de redes com elevada degenerescência dos estados fundamentais. Assim, por meio da aplicação da teoria de escala, conduzimos cálculos da entropia residual para clusters de vários tamanhos, baseados na estrutura de rede kagomé, com o intuito de avaliar a degenerescência presente no estado fundamental.

Conforme apresentado na Fig. 5.5, a teoria de escala permitiu obter a entropia em seu estado fundamental. Para isso, calculamos a entropia em  $T = 0$  para clusters isolados com diferentes números de sítios: 3, 9, 13, 18 e 24. Como a entropia tem uma dependência com o tamanho do cluster, realizamos uma extrapolação para estimar uma rede no limite termodinâmico (cluster com número infinito de sítios) usando uma teoria de escala adaptada da referência [41] (usou clusters triangulares), a qual resultou em  $S_{res} = 0.50156$ . Este resultado está em concordância

com a solução exata (0.50183)[10]. De forma a evidenciar a maior degenerescência da rede kagomé em comparação a também frustrada rede triangular (0.3383)[42]. A FG desempenha um papel crucial nessa elevada entropia residual, sendo um aspecto significativo que requer análise, uma vez que o EMC está intrinsecamente ligado à variação de entropia magnética entre as curvas de magnetização e desmagnetização. Portanto, a possibilidade de ampla variação da entropia magnética devido à presença da entropia residual estabelece uma distinta vantagem em relação às redes que não apresentam estados fundamentais com diferentes configurações com o mesmo mínimo de energia.

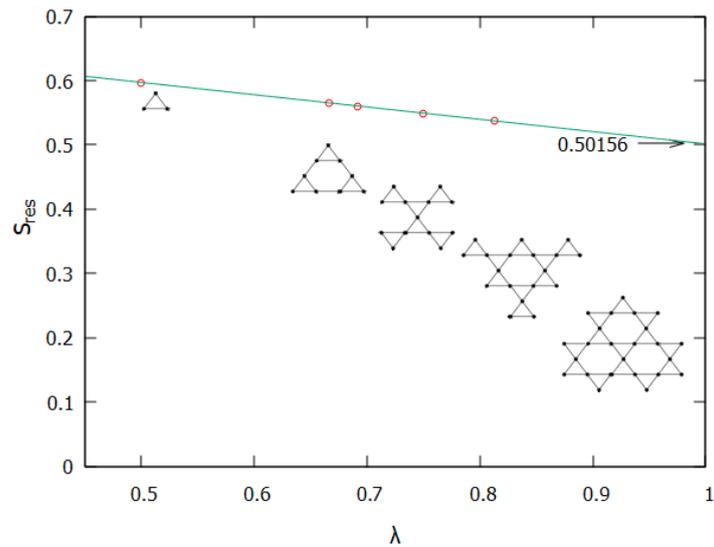


Figura 5.5: Teoria de escala para a entropia residual,  $S_{res}$ , considerando clusters finitos isolados. O parâmetro de escala  $\lambda = 2n_b/(n_s z)$ , onde  $n_b$  é o número de ligações dentro do cluster,  $n_s$  é o número de spins e  $z$  é o número de coordenação ( $z = 4$  para a rede kagomé). A linha representa a extrapolação da entropia residual para vários tamanhos de cluster, no qual  $\lambda = 1$  corresponde a estimativa para o resultado da rede kagomé no limite termodinâmico. Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado da referência [41].

### 5.3.2 Efeito Magnetocalórico

Sob a ação de um campo magnético, a entropia magnética se comporta de forma distinta nos sistemas. De acordo com a Fig. 5.6.(a), em baixas temperaturas a entropia da rede kagomé vai para zero, o que implica na eliminação da entropia residual vinculada a degenerescência dos estados fundamentais. Isso resulta em uma variação isotérmica da entropia magnética significativa, proporcionando um potencial de resfriamento magnético. Essa alta variação de entropia magnética está em conformidade com o salto de magnetização exibido na Fig. 5.4. Além disso, podemos observar um aquecimento magnético através da magnetização adiabática e um resfriamento magnético por meio da desmagnetização adiabática, encontrando um EMC considerável existente principalmente para  $T < T_N$ . Essa taxa de resfriamento está concentrada em pequenos campos magnéticos, sendo um indício do elevado EMC associado a FG. Desse

modo, a rede kagomé apresenta-se como uma candidata para aplicação como um refrigerador eficiente para pequenos parâmetros de temperatura e campo magnético.

Na rede hexagonal, a ausência de entropia residual descrita pela Fig. 5.6.(b), reafirma a relevância da FG. Em contraste com a rede kagomé, o campo magnético leva a um aumento temporário na entropia magnética em comparação com a curva desmagnetizada, especialmente para temperaturas abaixo de  $T_N$ . Isso ocorre devido às competições entre as interações antiferromagnéticas e a influência do campo, permitindo a existência de um salto na entropia, resultado de um aumento na quantidade de estados acessíveis. Isso pode ser justificado pelo fato de que na fase AF, sem campo aplicado, há duas sub-redes ordenadas em sentidos opostas. A presença de um campo reforça o alinhamento de uma das sub-redes, enquanto a outra deve sofrer uma mudança no sentido, alinhando-se gradualmente com o campo, fazendo com que a desordem do sistema aumente, refletindo em um pequeno aumento de entropia. Esse efeito pode perdurar para temperaturas ligeiramente superiores a  $T_N$ . Entretanto, em geral, a partir de  $T > T_N$ , o efeito do campo magnético torna-se menos significativo em relação à energia térmica, tornando a curva de entropia desmagnetizada relativamente maior. Nesse cenário, em temperaturas mais baixas, observa-se um fenômeno inverso: quando aplicamos um campo magnético isotermicamente e, em seguida, o removemos adiabaticamente, ocorre um aumento na temperatura do sistema (aquecimento magnético). Contudo, como o EMC é quantificado pela mudança isotérmica da entropia magnética e a mudança adiabática da temperatura em relação à variação no campo aplicado, a ausência de FG, implica em uma pequena mudança da entropia para baixas temperaturas e pequenos campos magnéticos, como resultado, não há uma taxa de aquecimento concentrada na região desejada, caracterizando um pequeno EMC.

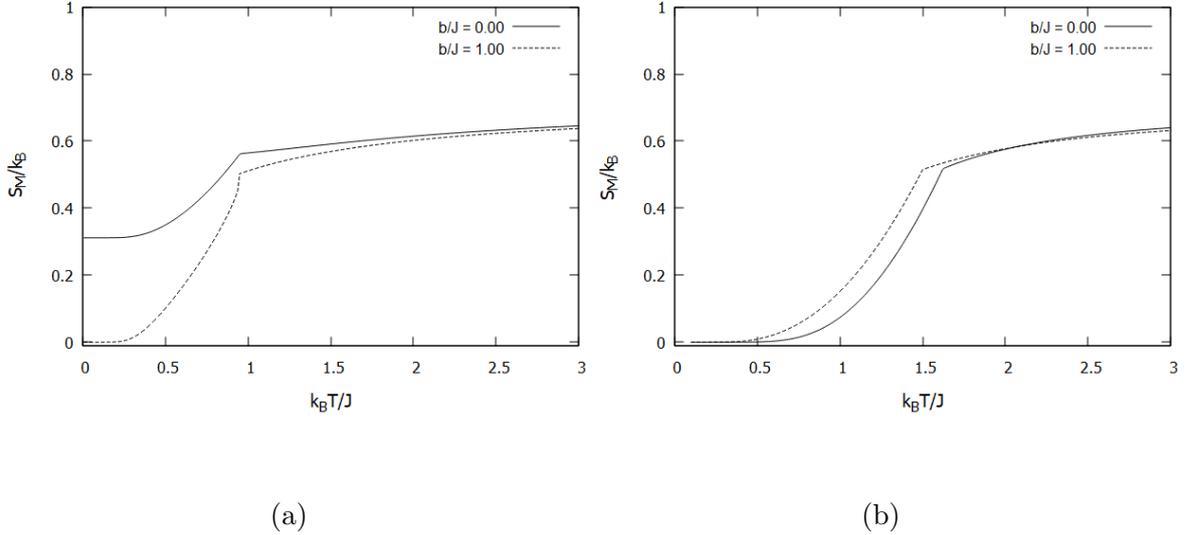


Figura 5.6: Razão da entropia magnética e a constante de Boltzmann em função da razão entre a energia térmica  $k_B T$  e a interação de troca  $J$ , em duas condições de campo magnético externo,  $b/J = 0.0$  e  $b/J = 1.0$ , com interações AF entre primeiros vizinhos. No painel a) é representado a entropia magnética da rede kagomé. No painel b) é representado a entropia magnética da rede hexagonal. Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambas as estruturas de rede, à medida que a energia térmica ( $k_B T$ ) aumenta, a razão entre a entropia e a constante de Boltzmann se aproxima de  $\ln(2)$ , conforme ilustrado na Fig. 5.6. No regime de altas temperaturas, a diferença da entropia entre as curvas é muito pequena, o que está relacionado à fase PM. Nessa fase, o sistema pode acessar de forma equiprovável os dois microestados possíveis por sítio, onde o número total de microestados  $\Omega$  tende a  $2^N$  em  $T \rightarrow \infty$ . Portanto, para temperaturas acima da  $T_N$ , é necessário aplicar campos magnéticos elevados para observar uma mudança significativa na entropia.

Para detalhar este ponto, apresentamos a Fig. 5.7, que mostra a variação isotérmica de entropia  $\Delta S_M = S_M(b_0) - S_M(0)$  para ambas as redes estudadas quando um  $b_0 = 1/J$ . Nesta Fig., é nítida a diferença em  $\Delta S_M$  quando comparamos as duas redes, sendo que a rede kagomé apresenta maior  $\Delta S_M$  para o mesmo campo aplicado, ou seja, o melhor potencial magneto-calórico.

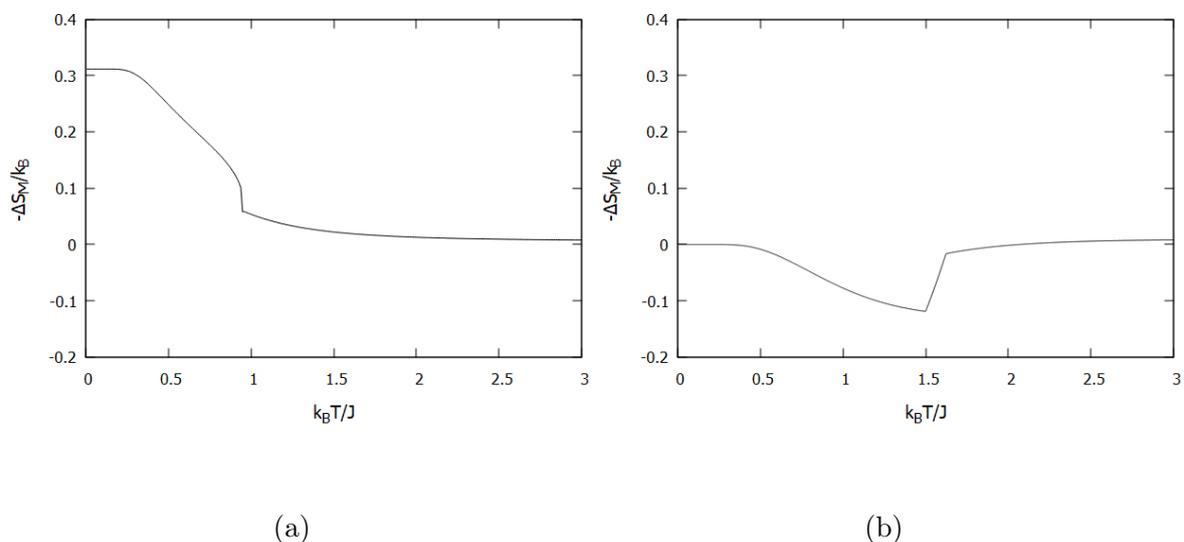


Figura 5.7: Variação da razão entre a entropia magnética e a constante de Boltzmann em função da razão entre a energia térmica  $k_B T$  e a interação de troca  $J$ , sob ação de um campo magnético externo  $b/J = 1.0$  e interações AF entre primeiros vizinhos. No painel a) é representado a variação da entropia magnética na rede kagomé. No painel b) é representado a variação da entropia magnética na rede hexagonal. Fonte: Elaborado pelo autor.

# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho, aplicamos a abordagem variacional da Teoria de Campo Médio com Clusters (TCMC) para o MI clássico com o intuito de investigar a diferença do EMC em sistemas competitivos para duas redes distintas: a rede hexagonal, sem a presença de FG, e a rede kagomé, altamente frustrada, na presença de um campo magnético externo  $b$ . A verificação da degenerescência dos estados altamente associados a rede kagomé foi obtida através da teoria de escala, aplicando a NE para clusters finitos. Os observáveis físicos, tais como as magnetizações e a variação da entropia, para diferentes temperaturas e campo magnéticos, foram obtidos por meio da TCMC. Logo, através das propriedades físicas em diferentes condições, analisamos a relevância da FG emergida das interações AF entre primeiros vizinhos para o aperfeiçoamento do EMC.

Em relação às grandezas termodinâmicas, obtivemos a magnetização dos sistemas na ausência de campo magnético. Isso nos permitiu definir a temperatura crítica para o sistema e suas sub-redes. Notamos que para a rede hexagonal, a temperatura crítica obtida para os sistemas FM e AF são idênticas. Esse fenômeno decorre da ausência de FG e da simetria entre os estados do sistema. Adicionalmente, devido ao seu pequeno número de interações e menor número de coordenação ( $z = 3$ ), a rede hexagonal apresenta uma menor temperatura de ordenamento FM em comparação à rede kagomé. A rede kagomé, por sua vez, manifesta uma ordem FM a temperatura mais elevada devido ao seu maior número de coordenação ( $z = 4$ ) e elevada quantidade de interações. No entanto, é importante considerar que, para o modelo de Ising com interações AF, a rede kagomé é caracterizada por uma considerável FG, resultando em uma alta degenerescência dos estados magnéticos. Tal fenômeno leva à supressão da ordem AF, tornando a  $T_N$  consideravelmente menor que a  $T_C$  presente na fase FM. A presença desse aspecto em redes frustradas torna-se particularmente relevante na maximização do EMC, uma vez que viabiliza a exploração das propriedades em temperaturas mais baixas.

Durante a investigação dos platôs de magnetização, não foi observado a presença de um platô de magnetização intermediário na rede hexagonal. Dessa forma, sob a ação de pequenos campos magnéticos, a magnetização permanece nula até atingir um campo crítico. Para  $b/J > 2.52$ , os momentos magnéticos da sub-rede B são polarizados na direção do campo, resul-

tando na saturação magnética da rede,  $m/m_{sat} = 1$ . Com isso, acreditamos que a ausência de um platô de magnetização intermediário seja responsável pela pequena variação entrópica para baixos parâmetros (temperatura e campo magnético). Distintamente, a rede kagomé apresenta um salto de magnetização intermediário para  $b/J \neq 0$ , em decorrência da polarização dos spins frustrados associados a sub-rede C no sentido de orientação do campo, produzindo uma magnetização  $m/m_{sat} = 1/3$ . Essa magnetização permanece constante até o campo crítico  $b_c/J = 4$ , a partir desse campo surge outro platô de magnetização, levando a saturação magnética do sistema,  $m/m_{sat} = 1$ . Acreditamos que o platô de magnetização proporcionado pela alta anisotropia magnética dos spins frustrados em pequenos parâmetros (temperatura e campo magnético) permita uma elevada variação da entropia magnética nesta região.

Na estimativa do EMC por meio da entropia magnética, os resultados obtidos para a rede kagomé demonstram que a presença de FG permite uma elevada entropia residual para  $b/J = 0$ . Nesta condição, com a aplicação de um pequeno campo  $b/J = 1$ , a degenerescência do estado fundamental é parcialmente eliminada, e os momentos magnéticos frustrados se polarizam na direção do campo magnético. Em consequência, surge uma considerável variação da entropia magnética em baixas temperaturas. Esse comportamento proporciona um resfriamento magnético gerado pela magnetização isotérmica e pela desmagnetização adiabática do sistema. Por outro lado, a rede hexagonal apresenta resultados distintos devido à ausência de FG, o que impede uma variação significativa da entropia em baixas temperaturas e pequenos campos magnéticos. Além disso, sob a ação de um campo, ocorre um EMC inverso, onde a entropia magnética do sistema aumenta temporariamente. Desta forma, através da magnetização isotérmica e desmagnetização adiabática, temos um aquecimento magnético do sistema. Portanto, por meio do nosso modelo teórico, acreditamos que a presença de FG melhora as propriedades magnetocalóricas em uma faixa de temperatura desejada e sob aplicação de pequenos campos magnéticos.

Em projetos futuros, temos o propósito de desenvolver a Teoria de Campo Médio com Clusters Correlacionados (TCMCC), com base no modelo de Yamamoto, e aplicá-la à rede kagomé com interações AF. Essa direção de pesquisa se justifica pela significativa correlação existente entre os spins de Ising nessa abordagem. Adicionalmente, estamos interessados em investigar a presença dos efeitos da desordem no MI clássico, visto que a introdução de desordem na rede também leva à frustração. Logo, pretendemos analisar se sistemas desordenados podem contribuir no aperfeiçoamento das propriedades magnetocalóricas e induzir o surgimento de fases exóticas, tais como o vidro de spin e o líquido de spin.

# Referências Bibliográficas

- [1] P. Schiffer. Condensed-matter physics: Magnetic frustration squeezed out. *Nature*, 420:35–38, 2002.
- [2] J. Paddison, H. Ong, and J. Hamp. Emergent order in the kagome ising magnet  $Dy_3Mg_2Sb_3O_{14}$ . *Nature*, 2016.
- [3] S. Andergassen. Condensed-matter physics: A frustrated trio. *Nature*, 495:321–322, 2013.
- [4] J. Zhang, M. Yung, R. Laflamme, A. A. Guzik, and J. Baugh. Digital quantum simulation of the statistical mechanics of a frustrated magnet. *Nature*, 3(1):880, 2012.
- [5] S. Pakhira, C. Mazumdar, R. Ranganathan, and M. Avdeev. Magnetic frustration induced large magnetocaloric effect in the absence of long range magnetic order. *Scientific Reports*, 7:7367, 2017.
- [6] D. B. Degregori. *Soluções Exatas no Modelo de Ising Unidimensional com Interações Competitivas na Presença de Campo Externo*. PhD thesis, UFRGS, 2016.
- [7] A. Silveira. *Transições de fases em sistemas magnéticos com frustração e desordem em grafos aleatórios*. PhD thesis, UFRGS, 2021.
- [8] S.V. Syzranov and A.P. Ramirez. Eminent phase in frustrated magnets: a challenge to quantum spin liquids. *Nature*, 13(1):2993, 2022.
- [9] L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464:199208, 2010.
- [10] K. Kanô and S. Naya. Antiferromagnetism. the kagomé ising net. *Progress of Theoretical Physics*, 10, 1953.
- [11] M. Fujihala, X. G. Zheng, Y. Oohara, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, and K. Kindo. Short-range correlations and persistent spin fluctuations in the undistorted kagome lattice ising antiferromagnet  $Co_3Mg(OH)_6Cl_2$ . *Phys. Rev. B*, 85:012402, 2012.
- [12] K.M. Krishnan. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford University Press, 2016.
- [13] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.

- [14] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Pearson, 2013.
- [15] D.C. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, third Edition*. Taylor & Francis, 2016.
- [16] S. R. A. Salinas. *Introdução a Física Estatística*. Edusp, 2005.
- [17] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido (8a. Ed.)*. Grupo Gen - LTC, 2000.
- [18] S. Blundell, S.J. Blundell, and K.M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. Oxford University Press, 2010.
- [19] D. L. Stein and C. M. Newman. *Spin glasses and complexity*. Princeton University Press, 2013.
- [20] H. Nishimori and G. Ortiz. *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2011.
- [21] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2011.
- [22] A.M. Tishin and Y.I. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Condensed Matter Physics. CRC Press, 2016.
- [23] B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, and Z.H. Cheng. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Advanced Materials*, 21(45):4545–4564, 2009.
- [24] S. Pakhira, C. Mazumdar, R. Ranganathan, and M. Avdeev. Magnetic frustration induced large magnetocaloric effect in the absence of long range magnetic order. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [25] M. Das, S. Roy, N. Khan, and P. Mandal. Giant magnetocaloric effect in an exchange-frustrated  $GdCrTiO_5$  antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 98:104420, Sep 2018.
- [26] X. Tang et al. Magnetic refrigeration material operating at a full temperature range required for hydrogen liquefaction. *Nature*, 2022.
- [27] A. Midya, N. Khan, D. Bhoi, and P. Mandal. Giant magnetocaloric effect in magnetically frustrated  $EuHo_2O_4$  and  $EuDy_2O_4$  compounds. *Applied Physics Letters*, 101(13), 2012.
- [28] M. Semjan and M. Zukovic. Magnetocaloric properties of an ising antiferromagnet on a kagome lattice. *Acta Physica Polonica A*, 2019.
- [29] M. E. Zhitomirsky. Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets. *Physical Review B*, 67:1–104421, 2002.

- [30] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila. *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [31] A. P. Ramirez. Geometric frustration: Magic moments. *Nature*, 2003.
- [32] K. Binder and A. P. Young. *Disordered and Frustrated Spin Systems*. John Wiley Sons, Ltd, 2007.
- [33] R. Moessner and A. P. Ramirez. Geometrical frustration. *Physics Today*, 59(2):24–29, 02 2006.
- [34] H. Bruus and K. Flesberg. *Many Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics*. Oxford University Press, 2016.
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [36] L. M. Ramos. *Platôs de Magnetização em Sistemas Magnéticos Frustrados*. Trabalho de Conclusão de Curso, UFMS, 2020.
- [37] A. L. Kuzemsky. Variational principle of Bogoliubov and generalized mean fields in many-particle interacting systems. *International Journal of Modern Physics B*, 29:1530010, 2015.
- [38] S. Jin, A. Sen, W. Guo, and A. W. Sandvik. Phase transitions in the frustrated ising model on the square lattice. *Phys. Rev. B*, 87:144406, 2013.
- [39] S. V. Tyablikov. *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*. Plenum Press, 1967.
- [40] D. Yamamoto. Cluster mean-field approach including correlation effects between clusters. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(2):022072, 2010.
- [41] F. M. Zimmer, R. Mourão, M. Schmidt, M. A. Tumelero, and S. G. Magalhaes. Enhancement of the magnetocaloric effect in geometrically frustrated cluster spin glass systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35(31):315801, 2023.
- [42] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. the triangular ising net. *Phys. Rev.*, 79:357–364, 1950.