

HABIBB YASSER DALLOUL

Efeito magnetocalórico na rede kagomé  
antiferromagnética com campos desordenados

Campo Grande - MS

2025

HABIBB YASSER DALLOUL

**Efeito magnetocalórico na rede kagomé  
antiferromagnética com campos desordenados**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer

Campo Grande - MS

2025

*Em memória de nossa eterna Tia Marcina. Sua ternura, amor e dedicação nos alçaram a voos mais altos. Espero que esteja vendo, aí do seu café com o Espírito Santo, que meu amor pela senhora é inabalável, assim como sua fé.*

# Agradecimentos

Nada neste trabalho seria possível sem meus alicerces de cada dia, Ana Andréa, Yasser, Catherine e Samara, sempre presentes e queridos. Estendo essas preces também a meus avós Alice, Adelina, Yassine e Zeca. A todos vocês, dedico meu primeiro agradecimento.

Às minhas amadas filhas bigodudas de quatro patas, Ami e Suki, que sempre festejam minha volta mesmo que depois de apenas alguns minutos de ausência, pelos últimos 12 anos.

Ao meu namorado Wanderson, companheiro dos momentos mais doces dos últimos anos, e também das horas mais difíceis (acordar cedo). Seu carinho e seu brilho tornam tudo na vida melhor. Obrigado por tornar essa caminhada mais leve com suas melodias no piano e seu sorriso que tanto aquece meu coração. Eu te amo!

Aos meus queridos amigos: Theodoro e Sérgio - unidos pelas cartinhas, entrelaçados pelas infinidade de Darkrais e o matrimônio extraterrestre - e João Henrique, com o qual desbravei tantas catuperonis e madrugadas nos mundos virtuais; e outros que não citarei nominalmente pois a vida me presenteou com tantos. Em especial, também gostaria de lembrar meu grupo de RPG: ao mestre Luís, Thiago, Bruno e Artur, pelas inesquecíveis aventuras em Phandalver e as que ainda estão por vir em Waterdeep. Não sabem quanto me foram preciosas essas experiências na vida acadêmica. Alegra-te!

Ao meu orientador, Fábio, que me aguenta desde a graduação e me presenteia com sua dedicação, trabalho e conhecimento. Obrigado por realizar esse papel tão importante em meu amadurecimento, e saiba que me alegra saber que seu nome estará gravado neste trabalho e, tomara, em futuros também. Espero que a qualidade deles faça jus à sua excelência como docente.

Ao Instituto de Física da UFMS, que me acolhe há tanto tempo. Estendo esse agradecimento, também, a todos os docentes, técnicos e funcionários que fazem do INFI um lugar de excelência. Estendo o reconhecimento ao órgão de fomento Capes<sup>1</sup>.

Por último, agradeço à natureza e ao universo, os quais alguns chamam de Deus, por serem fontes inesgotáveis de inspiração e inquietude em todos nós.

---

<sup>1</sup> A presente dissertação foi realizada integralmente com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - Código de Financiamento 001.

*“Whereas the beautiful is limited, the sublime is limitless, so that the mind in the presence of the sublime, attempting to imagine what it cannot, has pain in the failure but pleasure in contemplating the immensity of the attempt”*

*Immanuel Kant*

# Resumo

Exploramos o efeito magnetocalórico (EMC) em um sistema geometricamente frustrado sob o efeito de campos magnéticos desordenados. Foram considerados spin de Ising na rede kagomé antiferromagnética na presença de campos aleatórios locais (RF, do inglês *random fields*) que seguem uma distribuição de probabilidade bimodal. As repostas magnéticas e termodinâmicas desse modelo são investigadas utilizando a teoria de campo médio com clusters. Os resultados obtidos mostram que os RFs afetam profundamente o comportamento do sistema, reduzindo a temperatura crítica e formando novos platôs de magnetização. Foi observado um potencial magnetocalórico promissor em temperaturas intermediárias próximas do regime crítico,  $0.8 \leq T/J \leq 1.1$  (particularmente na fase paramagnética) e campos externos de intensidade moderada,  $2 \leq h/J \leq 4$ , suportados pela grande variação de entropia isotérmica associada à alta degenerescência do estado fundamental da rede kagomé. As descobertas presentes neste trabalho sustentam que a diluição, que pode introduzir a física dos campos aleatórios, viabiliza a expansão da faixa de temperaturas associada à maior eficiência do efeito magnetocalórico.

Palavras-chaves: Rede kagomé. Modelo de Ising. Frustração. Efeito magnetocalórico. Teoria de campo médio com clusters. Campos aleatórios.

# Abstract

We explore the magnetocaloric effect (MCE) in a geometrically frustrated system under the influence of disordered magnetic fields. We consider Ising spins on the antiferromagnetic kagomé lattice in the presence of local random fields (RFs) following a bimodal probability distribution. The magnetic and thermodynamic responses of this model are investigated using cluster mean-field theory (CMF). The obtained results show that RFs deeply affect the system's behavior, reducing the critical temperature  $T_c$  and creating new magnetization plateaus. A promising magnetocaloric potential is observed at intermediate temperatures in the critical regime,  $0.8 \leq T/J \leq 1.1$  (particularly in the paramagnetic phase) and moderate external field intensities,  $2 \leq h/J \leq 4$ , supported by the large isothermal entropy change associated with the high degeneracy of the kagome lattice ground state. The findings present in this dissertation support that dilution, which can introduce the physics of random fields, can increase the temperature range associated with enhanced MCE in frustrated magnets.

Keywords: Kagomé lattice. Ising model. Frustration. Magnetocaloric effect. Cluster mean field theory. Random fields.

# Lista de ilustrações

1.1	Diferença de entropia isotérmica máxima $\Delta S_{max}$ em função da temperatura $T$ com variação de campo magnético $\Delta h = 5$ T, para diferentes famílias de materiais magnetocalóricos. Uma descrição detalhada dos parâmetros de eficiência do EMC será dada no Cap. 2. . . . .	17
1.2	Métodos de refrigeração mais comuns não baseados em compressão de vapor. . . . .	19
1.3	Rede kagomé, com sítios denotados por pontos vermelhos. . . . .	23
2.1	Ciclo termodinâmico do EMC em um sistema de spins, com estado inicial dado no painel inferior esquerdo e evoluindo no sentido horário (a) e potenciais magnetocalóricos do hipotético sólido paramagnético que constitui esse ciclo, visualizados pelas curvas de entropia $S$ em função da temperatura $T$ (b). . . . .	25
2.2	Rede quadrada bipartida e triangular com interações AF. No caso das tripartidas, é impossível satisfazer um único estado fundamental por razões topológicas. . . . .	31
2.3	Rede kagomé. . . . .	32
2.4	Geometrias de rede frustradas mais comuns. . . . .	34
2.5	Curva de magnetização $m$ em função do campo magnético externo $h$ para antiferromagnetos não frustrados. . . . .	35
2.6	Curvas de magnetização $m$ em função do campo magnético externo $h$ para magnetos de Ising. Há surgimento de platôs para campos externos paralelos $h_{\parallel}$ (a, b) magnetização nula para campos perpendiculares $h_{\perp}$ (c). . . . .	36
2.7	Magnetização total $m$ da rede kagomé em função do campo magnético externo $h$ , para diferentes densidades de diluição $p$ . . . . .	37
2.8	Modelo de Ising clássico, com spins $\sigma$ alocados em sítios $\lambda$ , sob ação de um campo externo $h$ (seta vermelha). . . . .	42
2.9	Distribuição de probabilidade bimodal $P(h_i)$ do campo aleatório $h_i$ , com modas $\pm h_0$ . . . . .	44

2.10	No modelo de Ising com RFs, campos aleatórios $h_i$ (setas verdes e amarelas) atuam localmente nos sítios, de maneira desordenada. Essas perturbações locais de intensidade $h_0$ competem com o Efeito Zeeman (induzido por $h$ ) e a desordem térmica pelo alinhamento dos spins, criando um cenário altamente não trivial. . . . .	45
2.11	TCM aplicada à rede quadrada de Ising, com linhas sólidas denotando interações exatas (a) e linhas tracejadas denotando interações aproximadas via campo médio $\bar{\sigma}$ (b). . . . .	47
2.12	Sistema de referência (a) e sistema real, que inclui interações inter-cluster (b), na rede quadrada de Ising. . . . .	48
3.1	A rede kagomé é dividida em clusters de 12 sítios cada, destacando o cluster $\nu$ e seus vizinhos $\lambda_i$ . Uma possível estrutura de três sub-redes é esboçada em azul, vermelho e verde. As linhas tracejadas representam interações inter-cluster que são substituídas por campos médios. . . . .	53
4.1	Magnetizações locais $m_i$ como funções da temperatura $T$ para diversos conjuntos de campos uniformes e aleatórios: (a) ausência de campos magnéticos ( $h/J = 0.00$ com $\delta h/J = 0.00$ ), (b) campo magnético uniforme aplicado ( $h/J = 1.00$ com $\delta h/J = 0.00$ ), (c) presença somente de RF ( $h/J = 0.00$ com $\delta h/J = 0.25$ e $0.40$ ), e (d) presença simultânea de campo uniforme ( $h/J = 1.00$ ) e RF ( $\delta h/J = 0.25$ and $0.40$ ). Linhas tracejadas e sólidas correspondem aos sítios internos e da borda do cluster, respectivamente. O gráfico inserido ilustra a dependência das magnetizações locais na intensidade do RF em $T/J = 0.001$ e $h/J = 0.0$ . Em temperatura baixas, até mesmo um campo magnético uniforme fraco pode quebrar a simetria de sub-redes do sistema, induzindo magnetização, enquanto os RF podem preservar essa simetria. . . . .	56
4.2	Magnetização da rede $m$ como função do campo magnético externo uniforme $h$ em temperatura baixa sob diferentes configurações de RF: (a) com intensidades uniformes de $\delta h$ e (b) com $\delta h$ linearmente dependente de $h$ . . . . .	57

4.3	Entropia $S$ em função da temperatura $T$ e campo magnético $h$ para diferentes intensidades de RFs: (a) $\delta h/J = 0.00$ , (b) $\delta h/J = 0.25$ , (c) $\delta h/J = 0.40$ , e $\delta h = 0.25h$ . Curvas isentrópicas são representadas por linhas sólidas, de valores 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, e 0.6 de baixo para cima, com exceção do painel (c) que não inclui a curva 0.6. . . . .	59
4.4	Entropia $S$ e variação de entropia isotérmica $\Delta S$ como função da temperatura para diferentes intensidades de campo magnético uniforme $h$ e campo aleatório $\delta h$ . As linhas coloridas sólidas e tracejadas representam $S$ e seu correspondente $\Delta S$ , respectivamente. O gráfico inserido mostra curvas de $S$ em escala logarítmica das temperaturas. A linha pontilhada corresponde ao valor $\ln 2$ . . . . .	61
4.5	Variação de entropia isotérmica $\Delta S$ como função da intensidade do campo magnético uniforme $h$ , para valores de RFs constantes (a) e dependentes do campo (b). . . . .	62

# Lista de tabelas

1	Comparação das principais famílias de materiais magnetocalóricos. . .	18
2	Configurações de energia para uma plaqueta AFT de Ising ( $J < 0$ ). . .	33
3	Entropias residuais por sítio ( $S_0/k_B$ ) para geometrias 2D frustradas no modelo de Ising AF. . . . .	34
4	Estabilidade numérica para diferentes misturas $\alpha$ . . . . .	80

# Lista de abreviaturas e siglas

AF	Antiferromagnético(a)
AFT	<i>Antiferromagnetic triangular lattice</i>
EFT	<i>Effective-field theory</i>
EMC	Efeito magnetocalórico
FE	Ferromagnético(a)
FG	Frustração geométrica
PM	Paramagnético(a)
RF	<i>Random fields</i>
RFIM	<i>Random field Ising model</i>
TCM	Teoria de campo médio
TCMC	Teoria de campo médio com clusters
TCMCC	Teoria de campo médio com clusters correlacionados
VS	Vidro de spin

# Lista de símbolos

$J$	Parâmetro ou interação de troca
$\sigma$	Spin de Ising ( $\sigma = \pm 1$ )
$h$	Campo magnético externo uniforme
$h_i$	Campo magnético aleatório
$\{h_i\}$	Conjunto de campos magnéticos aleatórios
$h_0$ ou $\delta h$	Intensidade do campo aleatório
$P(h_i)$	Distribuição de probabilidade do campo aleatório $h_i$
$T$	Temperatura absoluta
$k_B$	Constante de Boltzmann
$m$	Magnetização total da rede
$m_i$	Magnetização local no sítio $i$
$S$	Entropia
$S_0$	Entropia residual (em $T = 0$ )
$\Delta S_{\text{iso}}$	Variação de entropia isotérmica
$\Delta T_{\text{ad}}$	Variação de temperatura adiabática
$T_c$	Temperatura crítica
$T_N$	Temperatura de Néel
$h_{\text{sat}}$	Campo magnético de saturação
$Z$	Função de partição
Tr	Traço de uma matriz, dado pela soma de seus elementos diagonais
$\beta$	$\beta = 1/(k_B T)$

$W$	Número de microestados acessíveis
$B_i$	Campo médio
$H$ ou $\mathcal{H}$	Função Hamiltoniana
$F$	Energia livre de Helmholtz
$f$	Energia livre de Helmholtz por sítio
$\delta(x)$	Função Delta de Dirac
$\langle \dots \rangle_0$	Média termal
$\overline{\dots}$	Média sobre a desordem (conjunto de campos aleatórios)

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	16
1.1	Objetivos . . . . .	21
1.1.1	Geral . . . . .	22
1.1.2	Específicos . . . . .	22
1.2	Metodologia Adotada . . . . .	22
1.3	Estrutura da dissertação . . . . .	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .	24
2.1	O efeito magnetocalórico . . . . .	24
2.2	Termodinâmica de sistemas magnéticos . . . . .	26
2.3	Frustração . . . . .	30
2.3.1	Platôs de magnetização . . . . .	34
2.3.2	Efeito magnetocalórico em magnetos frustrados . . . . .	37
2.4	Desordem . . . . .	38
2.4.1	Campos Aleatórios . . . . .	40
2.5	Modelos e técnicas aproximativas . . . . .	41
2.5.1	Modelo de Ising . . . . .	41
2.5.2	Modelo de Ising com campos aleatórios . . . . .	43
2.5.3	Teoria de campo médio . . . . .	46
2.5.4	Teoria de campo médio com clusters . . . . .	47
3	MODELO ADOTADO . . . . .	52
4	RESULTADOS . . . . .	55
5	CONCLUSÃO . . . . .	63
5.1	Perspectivas . . . . .	64
	REFERÊNCIAS . . . . .	65

	APÊNDICE A – PROPRIEDADE DE CORRELAÇÃO DO CAMPO ALEATÓRIO . . . . .	76
	APÊNDICE B – DO ALGORITMO . . . . .	78
B.1	Métodos de Convergência . . . . .	78
B.1.1	Fase Iterativa . . . . .	78
B.1.2	Método de Newton-Raphson . . . . .	78
B.2	Dados de saída . . . . .	79
B.3	Custo computacional . . . . .	79
B.4	Parâmetros e Validação do Algoritmo . . . . .	79
B.5	Considerações Finais . . . . .	80

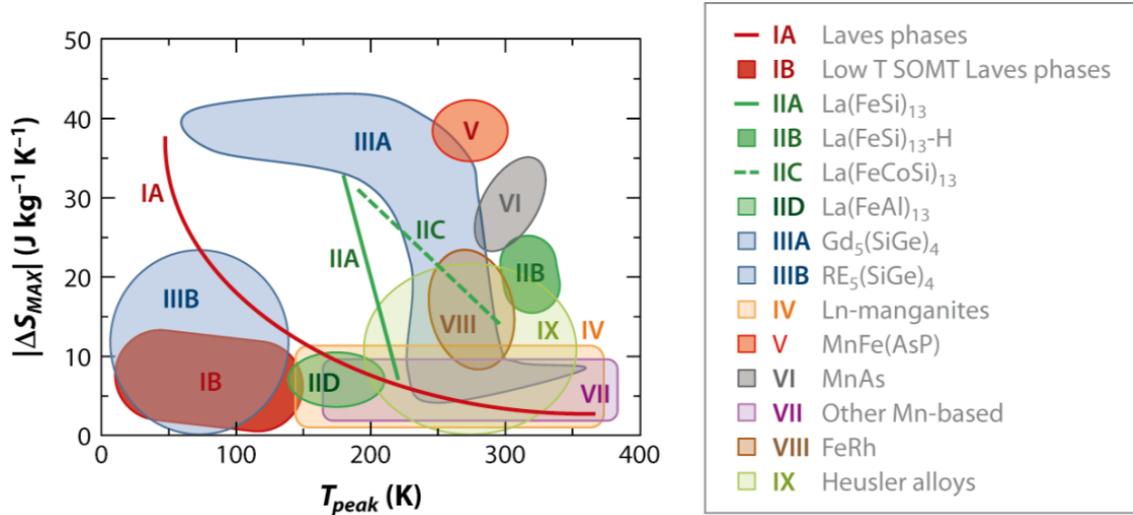
# 1 Introdução

O magnetismo é um fenômeno que desperta grande inquietude na humanidade desde tempos primordiais. Seus primeiros registros - datados da Grécia antiga em uma região hoje conhecida como Magnésia - dissertam sobre o ferromagneto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , chamado de magnetita. Já no século VI a.C., surgiam as primeiras bússolas, dando início ao emprego sistemático do conhecimento sobre ordenamentos magnéticos [1]. Desde então, o estudo desses sistemas desenvolveu-se em um promissor campo da física, com pesquisa científica muito ativa tanto teórica quanto experimentalmente. Isso se deve à sua vasta aplicabilidade tecnológica e consequente contribuição para diversas áreas, como a medicina [2], a computação quântica [3] e a refrigeração magnética [4], sendo a última principal objeto de estudo deste trabalho.

A descoberta do spin eletrônico por Uhlenbeck e Goldsmith, em 1925, e a ponte entre a mecânica quântica e o eletromagnetismo estabelecida pela teoria das interações de troca de Heisenberg, em 1928, permitiu o advento da teoria microscópica do magnetismo. A melhor compreensão provida por esse vislumbre dos momentos magnéticos associados aos elétrons estabeleceu os pilares do atual conhecimento acerca dos ordenamentos magnéticos, tais como o ferromagnetismo, o ferrimagnetismo e o paramagnetismo. Posteriormente, estudos de Louis Néel, na década de 1930, abriram um novo caminho na interpretação das interações de troca: o antiferromagnetismo. A melhor compreensão de ordenamentos mais complexos como os antiferromagnetos, que não apresentam magnetização espontânea macroscópica observável, viabilizou o emprego cada vez mais abrangente desses materiais [5]. Uma de suas aplicações mais notavelmente beneficiadas é a refrigeração magnética, possível graças ao chamado efeito magnetocalórico (EMC), que consiste na geração de um gradiente de temperatura no material via mudanças adiabáticas de um campo magnético externo [6].

Esses fundamentos teóricos não apenas explicaram propriedades interessantes de materiais magnéticos - como as dos antiferromagnetos - como também elucidaram sistemas de interações não-triviais com competições entre momentos magnéticos, entre outros. Além disso, tais descobertas contribuíram à pavimentação do caminho para a consolidação de sistemas magnéticos como grande foco de estudos e esforços experimentais, particularmente em extremos térmicos, como a criogenia. Teorizava-se já em 1957 um refrigerador magnético

**Figura 1.1** – Diferença de entropia isotérmica máxima  $\Delta S_{max}$  em função da temperatura  $T$  com variação de campo magnético  $\Delta h = 5$  T, para diferentes famílias de materiais magnetocalóricos. Uma descrição detalhada dos parâmetros de eficiência do EMC será dada no Cap. 2.



Fonte: Adaptado de [12].

capaz de operar em temperaturas na casa de 0.2 K, mantido imerso em um banho de hélio líquido a 1 K [7]. Alcançar temperaturas tão baixas via outros métodos - como o efeito Joule-Thomson ou por condutividade térmica com fluidos criogênicos - prova-se um desafio muito grande do ponto de vista energético [8].

Ainda no campo da refrigeração magnética, destacam-se as ligas de gadolínio (Gd) que apresentam os maiores potenciais magnetocalóricos conhecidos, em um regime de 270-310 K (temperatura ambiente), sendo também o único metal puro com temperatura de Curie nesse regime [9, 10]. O regime da temperatura crítica pode ser importante na otimização do efeito, uma vez que as maiores variações de entropia magnética via aplicações adiabáticas de campo magnético do sistema podem ocorrer nessa região. É possível estabelecer uma métrica para avaliação da eficiência de materiais magnetocalóricos através da variação de entropia isotérmica exibida em condições de magnetização ou desmagnetização adiabática, e sua consequente variação de temperatura adiabática (detalhes no Cap. 2).

Pode-se contribuir fortemente com a pesquisa no âmbito do EMC, portanto, buscando propriedades em materiais que amplifiquem o gradiente de temperatura (maiores variações de entropia) gerado mediante magnetizações e desmagnetizações adiabáticas, preferencialmente associadas a campos magnéticos externos de menor magnitude. A geração desses campos é um dos grandes desafios desse processo, uma vez que seu custo energético pode chegar à faixa de alguns megawatts [11]. A Fig. 1.1, por exemplo, mostra algumas classes de materiais e seu desempenho como materiais magnetocalóricos quando

submetidos a uma variação de campo magnético  $\Delta h$  de 5 T; a Tabela 1, em sequência, traz luz a algumas de suas principais características.

**Tabela 1** – Comparação das principais famílias de materiais magnetocalóricos.

Família	Composição Principal	Transição Magnética	Propriedades Magnetocalóricas
IA	Fases de Laves	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Alta variação de entropia magnética
IB	Fases de Laves (Baixa T SOMT)	Transição de 2 <sup>a</sup> ordem	Forte acoplamento magnetovolume
IIA	La(FeSi) <sub>13</sub>	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Elevada entropia magnética
IIB	La(FeSi) <sub>13</sub> -H	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Melhor estabilidade térmica
IIC	La(FeCoSi) <sub>13</sub>	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Maior temperatura de Curie
IID	La(FeAl) <sub>13</sub>	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Menor histerese magnética
IIIA	Gd <sub>5</sub> (SiGe) <sub>4</sub>	Transição magnetoestrutural (FOPT)	Alta eficiência magnetocalórica
IIIB	RE <sub>5</sub> (SiGe) <sub>4</sub>	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Dependente do teor de Ge/Si
IV	Ln-manganitas	Transição de 2 <sup>a</sup> ordem	Alta resposta à substituição química
V	MnFe(AsP)	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Alta eficiência magnetocalórica
VI	MnAs	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Grande variação de entropia
VII	Outros à base de Mn	Transição de 1 <sup>a</sup> ordem	Alta resposta a dopagens
VIII	FeRh	Transição AF-FE (FOPT)	Forte EMC reversível
IX	Ligas de Heusler	Transição de fase martensítica	Magnetocalórico inverso

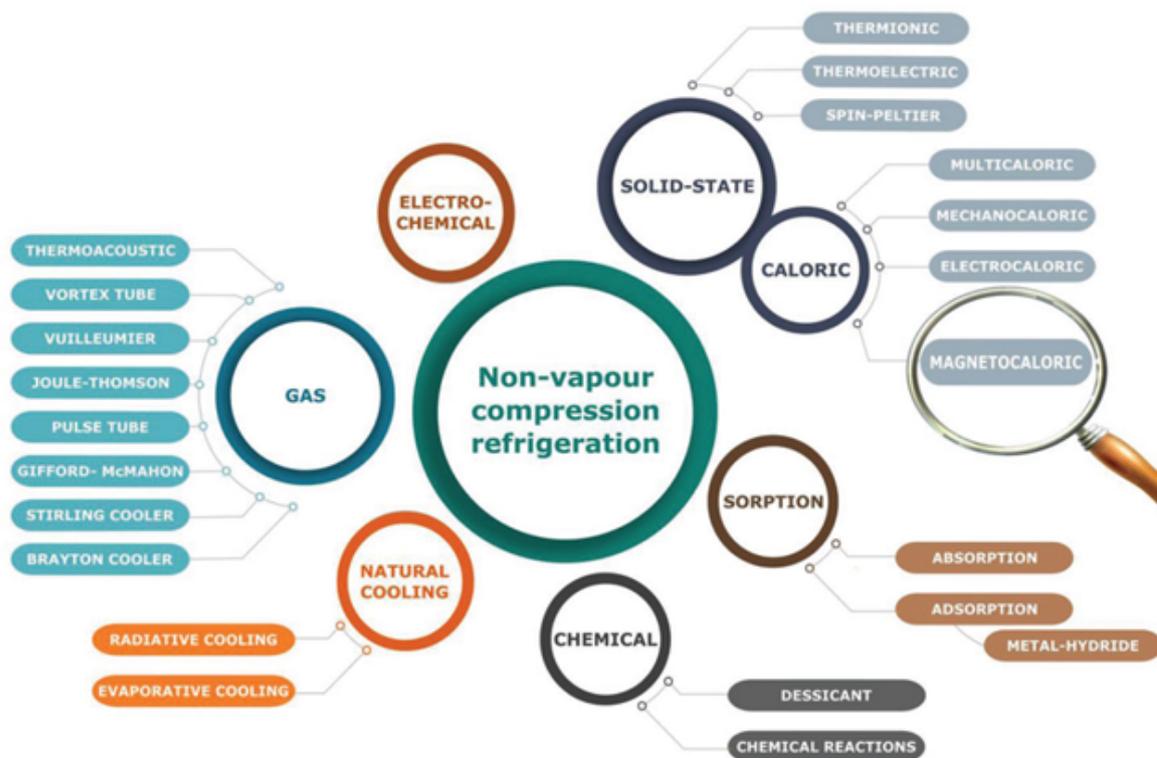
**Baixa T SOMT:** Transição de 2<sup>a</sup> ordem em baixas temperaturas.

**FOPT:** Transição de fase de 1<sup>a</sup> ordem.

Nota-se que as classes IIIA - ligas de Gd, frequentemente associada à física de interações antiferromagnéticas - em um regime aproximado de 100 a 220 K, e V - ligas MnFe - entre 250 e 300 K, apresentam as maiores diferenças de entropia isotérmica máximas. As diferentes faixas de maior eficiência de cada classe de material ditarão em qual contexto eles poderão ser de maior utilidade. Em linhas gerais, busca-se maior  $\Delta S_{max}$  com maior eficiência em temperatura ambiente.

Esse balanço ideal entre a variação de temperatura e o campo magnético aplicado para induzi-la viabilizaria a construção de sistemas de refrigeração cada vez mais eficientes, eliminando a necessidade de fluidos refrigerantes nocivos ao meio ambiente, como os infames gases de efeito estufa (GEE). Isso se torna especialmente relevante na atual e preocupante conjuntura: nos Estados Unidos, por exemplo, calcula-se que 87% dos domicílios possuem condicionadores de ar, e estes representam um gasto anual de energia de 186 bilhões de kWh [10]. Já em contexto nacional, um relatório recente da Agência Internacional de Energia estima que os atuais 36 milhões de aparelhos tornar-se-ão 160 milhões até 2050 [13]. Esse eletrodoméstico, sozinho, gera 2.7% das emissões globais de gases estufa ou 7.8% se forem consideradas bombas de calor e criogenia [14], além de consumir 7% de toda a energia elétrica gerada na Terra, segundo a mesma agência. Tornou-se um desafio de escala global, portanto, encontrar maneiras viáveis de refrigeração que não contribuam tão fortemente ao problema que tentam amenizar.

**Figura 1.2** – Métodos de refrigeração mais comuns não baseados em compressão de vapor.



Fonte: Adaptado de [16].

A refrigeração magnética se propõe como uma das alternativas a essa escalada de gastos, com maior eficiência prevista do que as tecnologias atualmente empregadas, como a compressão e expansão de fluidos refrigerantes [15]. A Fig. 1.2 ilustra algumas das alternativas mais comuns de refrigeração não baseadas em compressão a vapor, além da magnética.

Um exemplo notável é a refrigeração por absorção ou adsorção, que se mostra especialmente útil quando há disponibilidade de calor renovável ou descartável [17]. Outra alternativa é encontrada em dispositivos a base de refrigeração de estado sólido - como a termoelétrica - que utilizam o Efeito Peltier, e apesar de terem baixa eficiência energética, são ideais para alguns setores específicos como a eletrônica [18]. Outros métodos mostrados na Fig. 1.2, como a química e eletroquímica (manipulação de calor via processos ou reações químicas) ou à gás (mais amplamente utilizada no cotidiano), tem também seus nichos e suas próprias pegadas ambientais.

Neste contexto, surgem os chamados materiais i-calóricos, que exibem respostas térmicas reversíveis quando submetidos a variações de um ‘campo’ associado a uma variável termodinâmica intensiva  $i$  [19]. Essas respostas são classicamente classificadas como variações de temperatura ( $\Delta T$ ) em processos adiabáticos ou variações de entropia

( $\Delta S$ ) em processos isotérmicos. O primeiro efeito i-calórico observado experimentalmente foi o elastocalórico, em 1805, quando J. Gough reportou o aquecimento da borracha natural após alongamentos rápidos e sucessivos [20]. Posteriormente, comportamentos termicamente induzidos por campos não térmicos foram identificados em outros sistemas, consolidando os efeitos mecanocalórico, eletrocalórico e magnetocalórico. Dispositivos de refrigeração baseados nesses fenômenos, embora enfrentem desafios operacionais e de eficiência energética, representam uma das alternativas mais promissoras à tecnologia convencional de compressão de vapor [21].

Um número crescente de protótipos funcionais promissores baseados no EMC tem sido reportados nas últimas décadas [22–24]. Isso evidencia a necessidade de desenvolver ligas com potencial magnetocalórico otimizado, operando não apenas em regimes criogênicos — como já amplamente empregado em aplicações específicas como a liquefação de He —, mas também em faixas próximas à temperatura ambiente, viabilizando soluções diretas para uso cotidiano. O avanço nessa frente de pesquisa representaria um grande passo para superar um dos maiores desafios que a crise climática mundial impõe à humanidade, contribuindo diretamente para a redução do gasto global de energia.

Diante desse desafio, a comunidade científica tem buscado soluções em sistemas com propriedades magnéticas não convencionais, como aqueles dotados de frustração geométrica (FG) – onde fortes competições entre interações magnéticas impedem o sistema de encontrar uma única configuração dos momentos magnéticos que leva à energia mínima – abrem caminho para comportamentos termodinâmicos singulares [25]. O exemplo típico de sistema geometricamente frustrado encontra-se em antiferromagnetos com padrões triangulares, onde nenhuma configuração microscópica dos momentos magnéticos pode satisfazer simultaneamente todas as interações, o que resulta usualmente em um estado fundamental altamente degenerado. O cenário conflitante introduzido pela frustração geométrica muitas vezes leva a propriedades termodinâmicas incomuns, tais como altas entropias em baixas temperaturas e/ou o surgimento de fases vidro de spin (VS) - que consiste em uma fase desordenada de origem não-térmica onde os spins interagem de maneira aleatória - no caso de presença de desordem, mesmo que muito fraca, nesses sistemas [25–27]. Esses fatores tornam essa classe de sistemas especialmente interessante para o EMC, uma vez que podem amplificar a resposta térmica do material em resposta ao estímulo de campos magnéticos.

No entanto, a transição desses sistemas para aplicações práticas enfrenta um desafio crucial: a presença inevitável de desordem em materiais reais. Em sistemas com FG, mesmo imperfeições mínimas – como vacâncias ou diluições na rede – podem desencadear fenômenos complexos, como campos aleatórios (RF) espacialmente não-correlacionados – flutuações locais no campo magnético aplicado. Esses campos surgem quando um campo magnético uniforme externo interage com antiferromagnetos uniaxiais diluídos, conforme demonstrado experimentalmente [28]. Em sistemas com FG, os RF competem com as interações de troca entre spins, alterando drasticamente propriedades termodinâmicas como ordenamento magnético, transições de fase e conteúdo entrópico – fatores críticos para o EMC. Apesar de sua relevância, o efeito dessas imperfeições ainda é um tema pouco explorado no contexto do EMC, gerando questionamentos sobre como a interação entre frustração geométrica e desordem modula a eficiência termodinâmica da refrigeração magnética nesses materiais.

Em meio a esses desafios, sistemas geometricamente frustrados revelam propriedades intrigantes na presença de campos magnéticos uniformes, como platôs de magnetização em frações racionais da magnetização, o que pode ser muito relevante no contexto do EMC [29]. Platôs consistem em regiões de magnetização constante perante a aumentos na intensidade do campo magnético externo, indicando estados de preferência do sistema desordenado em baixas temperaturas. Esse fenômeno ocorre não somente em magnetos que apresentam ordenamentos de longo alcance, mas também em casos de menores dimensões e na presença de frustração geométrica. Adicionalmente, quando diluição é introduzida em antiferromagnetos frustrados, o número de platôs tende a crescer, como sugerem resultados de simulação [30] ou teoria de campo efetivo [31, 32]. Esse efeito, combinado à alta entropia residual desses sistemas, sugere novos caminhos e estratégias para otimizar o EMC.

## 1.1 Objetivos

Esta dissertação tem como propósito investigar a interação entre frustração geométrica e campos aleatórios (FG-RF) no efeito magnetocalórico (EMC) de redes kagomé antiferromagnéticas. Para isso, adota-se o modelo de Ising com campos aleatórios, tratado via teoria de campo médio com clusters (TCMC) [33]. Pode-se sintetizar os objetivos, portanto, da seguinte forma:

### 1.1.1 Geral

Estudar, via TCMC, o cenário não trivial produzido pela competição entre frustração geométrica (FG) e desordem na forma de campos aleatórios (RF), e como ela modula o EMC na rede kagomé, mais especificamente sua entropia magnética  $S$  e magnetização total  $m$ .

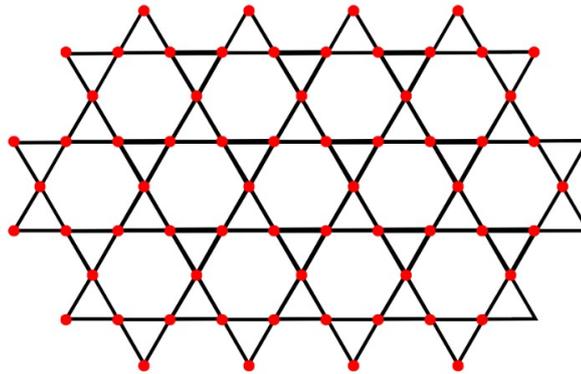
### 1.1.2 Específicos

- Analisar a influência da interação FG-RF na estrutura de magnetização (sub-redes, platôs e magnetizações locais  $m_i$ ), sob variações de temperatura  $T$ , campo externo  $h$  e intensidade de desordem  $\delta h$ ;
- Quantificar a variação de entropia isotérmica  $\Delta S_{\text{iso}}$  a partir de curvas  $S(T)$  em diferentes regimes de campo  $(h, h_i)$ ;
- Identificar parâmetros  $(T, h, \delta h)$  otimizados, que maximizem a eficiência magneto-calórica e, por fim, correlacionando-a com a interação FG-RF.

## 1.2 Metodologia Adotada

Para alcançar os objetivos propostos, é adotado no âmbito deste trabalho o modelo de Ising com campos aleatórios (RFIM, do inglês *random field Ising model*) na rede kagomé com interações AF. Essa rede destaca-se, mesmo entre outras geometricamente frustradas como a triangular, por exibir elevada entropia residual  $S_0^{\text{kag}} = 0.50183$ , enquanto  $S_0^{\text{tri}} = 0.3383$  para a triangular [34] (ilustrada na Fig. 1.3). Empregou-se a teoria de campo médio com clusters (TCMC) no estudo desse sistema desordenado, no qual os campos aleatórios seguem uma distribuição simétrica bimodal. A rede é dividida em clusters de doze spins, onde a interação inter-cluster é substituída por campos efetivos. Esses campos efetivos, por sua vez, são obtidos via método variacional, com as médias sobre os campos aleatórios realizadas de maneira exata.

É importante salientar que o modelo de Ising antiferromagnético na rede kagomé é um exemplo de sistema altamente frustrado. Embora ele não tenha solução exata em duas dimensões para campos magnéticos externos não-nulos, é possível extrair propriedades qualitativas muito valiosas de seu estudo se utilizando de um arsenal de técnicas

**Figura 1.3** – Rede kagomé, com sítios denotados por pontos vermelhos.

**Fonte:** Ilustrado por Wanderson Barcelos Matias Júnior.

aproximativas, como a teoria de campo médio com clusters. O método aproximativo adotado deve ser capaz de capturar assinaturas termodinâmicas e magnéticas como - por exemplo - a entropia residual, o que não seria possível através da teoria de campo médio convencional. Particularmente, o campo magnético externo pode elevar tal entropia quebrando a degenerescência do estado fundamental da rede, confluindo a um potencial muito promissor para o EMC.

Além disso, a presença de campos aleatórios locais não-correlacionados introduz uma fonte de desordem ao problema, que precisa ser abordado adequadamente. Nesse caso, há duas médias a serem realizadas: a termal, através da distribuição de Boltzmann, e outra sobre a desordem. A termal é avaliada para cada distribuição de campos aleatórios, a partir da qual a média sobre as desordens é computada.

### 1.3 Estrutura da dissertação

O Cap. 2 será dedicado a fundamentar com base na literatura científica a presente pesquisa, abordando desde os conceitos básicos da termodinâmica e mecânica estatística envolvidos no EMC, até características não triviais como frustração, a desordem, suas aplicações em modelos de muitos corpos interagentes e subsequente tratamento via teorias aproximativas; no Cap. 3, será apresentado o modelo escolhido e cálculos analíticos; o Cap. 4 trará os resultados numéricos obtidos bem como suas interpretações físicas. A conclusão será apresentada, enfim, no Cap. 5. Além disso, o Apêndice A tratará de uma dedução matemática referente aos campos aleatórios, enquanto o Apêndice B traz detalhes do algoritmo e dos aspectos numéricos desta dissertação.

## 2 Fundamentação teórica

Para um melhor entendimento dos complexos mecanismos que regem a interação da frustração geométrica e da desordem e como eles influenciam as respostas magnetocalóricas de determinado sistema, é necessário que voltemos atenção aos princípios fundamentais da termodinâmica e do magnetismo. O Cap. 2 será dedicado a esse propósito. Primeiro, será abordado o efeito magnetocalórico do ponto de vista termodinâmico e sua matemática subjacente. As duas seções seguintes tratarão da frustração geométrica e da desordem, e como esses atributos podem influenciar o EMC. A última seção, enfim, tratará dos modelos e técnicas aproximativas necessárias para melhor abordagem do problema proposto nesta dissertação.

### 2.1 O efeito magnetocalórico

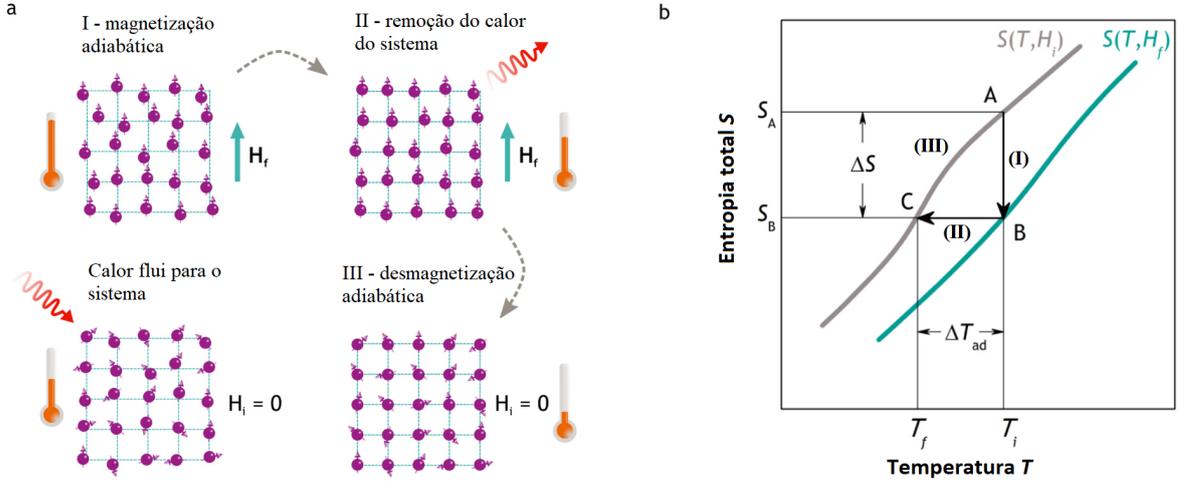
O EMC foi registrado pela primeira vez no elemento níquel (Ni), por Weiss e Picard, em 1917 [35], enquanto Debye é responsável por prever, em 1926, o emprego da magnetização adiabática em processos de refrigeração próximos ao zero absoluto [36]. O avanço dos conhecimentos e experimentos acerca desse fenômeno já se evidenciavam em 1933, ano no qual Giauque e MacDougall alcançaram a temperatura de 0.2 K utilizando o sal paramagnético sulfato de gadolínio octahidratado, imerso em um banho de hélio líquido a 1 K [37].

Em vista deste campo de pesquisa que já excede um século de esforços, é necessário debruçar-se com afinco nos mecanismos e processos que regem o EMC - micro e macroscopicamente - caso se objetive contribuir com seu crescimento.

O princípio básico do efeito é a magnetização e desmagnetização adiabáticas de um sólido magnético. O acoplamento dos momentos magnéticos e dos fônons da rede cristalina ao campo magnético externo afetam a entropia magnética do sistema, alterando a temperatura do material [38]. É possível, então, construir mecanismos que aproveitem o gradiente de temperatura produzido e constituam um ciclo termodinâmico.

Na Fig. 2.1, esquematiza-se este ciclo para um refrigerador magnético. Supõe-se um sólido magnético arbitrário e incompressível. No estado inicial (Fig. 2.1-(a), painel inferior esquerdo), o sistema definido pelo sólido e seu entorno encontra-se em temperatura

**Figura 2.1** – Ciclo termodinâmico do EMC em um sistema de spins, com estado inicial dado no painel inferior esquerdo e evoluindo no sentido horário (a) e potenciais magnetocalóricos do hipotético sólido paramagnético que constitui esse ciclo, visualizados pelas curvas de entropia  $S$  em função da temperatura  $T$  (b).



Fonte: Adaptado de [39].

$T_i$  na fase paramagnética (PM), caracterizada por spins desordenados e elevada entropia magnética. Ao aplicar um campo magnético externo ( $+H$ ) em condições adiabáticas – ou seja, sem troca de calor, mantendo a entropia total constante – ocorre o alinhamento dos momentos magnéticos associados aos spins desemparelhados via efeito Zeeman, reduzindo a entropia magnética ( $-\Delta S_m^1$ ) do material. Dessa forma, define-se a variação isotérmica de entropia como:

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_m(H \neq 0) - \Delta S_m(H = 0). \quad (2.1)$$

Em consequência desse alinhamento, a entropia vibracional da rede - associada aos fônons da rede cristalina - aumenta, resultando em um acréscimo de temperatura no sistema ( $T_i + \Delta T_{ad}$ ) e satisfazendo a condição de adiabaticidade do processo. Um material refrigerante apropriado é utilizado para extrair esse calor gerado – etapa que não ocorre de forma adiabática nem possui origem magnética, mas puramente termodinâmica – mantendo-se o campo magnético aplicado.

Posteriormente, procede-se à desmagnetização adiabática ( $H \rightarrow 0$ ), permitindo que a desordem magnética se restabeleça e que a entropia vibracional da rede diminua, provocando a redução da temperatura do sistema ( $T - \Delta T_{ad}$ ). Dessa forma, é possível alcançar temperaturas finais  $T_f$  mais baixas do que temperatura inicial  $T_i$  do material,

<sup>1</sup> Todos os termos de entropia tratados nesta dissertação são de origem magnética. Para fins de simplificação, será utilizado  $S = S_m$ .

estabelecendo-se o ciclo de refrigeração magnética, com calor fluindo naturalmente do ambiente para o sistema.

Na Fig. 2.1-(b), o ciclo é ilustrado por meio da equação de estado entrópica  $S(T, H)$ : a transformação AB (representada em (a) pelo painel superior esquerdo), que conduz o sistema de  $S(T, H = 0)$  para  $S(T, +H)$ , é denominada magnetização adiabática – neste processo, o incremento de temperatura é removido para preservar a condição inicial –, enquanto a transformação BC, retratada em (a) pelo painel superior direito, corresponde à desmagnetização adiabática ou isentrópica.

Ressalta-se que tais processos são aplicáveis a paramagnetos, ferromagnetos acima da temperatura de Curie  $T_c$  ou, analogamente, a antiferromagnetos acima da temperatura de Néel  $T_N$ . Em certos materiais, como magnetos anisotrópicos e as ligas de Heusler, pode ocorrer o chamado EMC inverso [40].

Uma avaliação quantitativa do EMC pode ser feita, como visto acima, em termos de  $\Delta S_{iso}$  e  $\Delta T_{ad}$ . Essas grandezas são chamadas de potenciais magnetocalóricos, e a eficiência dos refrigeradores magnéticos está intimamente relacionada com a maximização dessas grandezas. Por isso, é imprescindível a descrição das relações termodinâmicas fundamentais e como elas se aplicam a sistemas magnéticos em geral. Dessa forma, é possível construir uma métrica para avaliar materiais magnetocalóricos promissores.

## 2.2 Termodinâmica de sistemas magnéticos

Para fundamentar as métricas do EMC, pode-se recorrer às relações termodinâmicas referentes a sistemas magnéticos arbitrários. Essas relações tem como ponto de partida a definição da energia interna do sistema, expressa em função de variáveis extensivas que caracterizam seu estado. No caso de materiais magnéticos, além da entropia  $S$  e do volume  $V$ , será utilizado o momento de dipolo total  $M$ , refletindo a magnetização do sistema. Portanto, a energia interna  $U$  de um sistema magnético pode ser representada como uma função da entropia  $S$ , do volume  $V$ , e do momento de dipolo total  $M$ :

$$U = U(S, V, M). \quad (2.2)$$

Vale notar que o momento magnético ou momento de dipolo total  $M$  deve ser entendido como uma variável extensiva, ou seja, que independe do tamanho do sistema. Tomando um sistema fechado, tem-se da primeira lei da termodinâmica:

$$dU = \delta Q + \delta W_{mec} + \delta W_{mag}, \quad (2.3)$$

em que  $Q$  representa a energia trocada por calor,  $W_{mec}$  o trabalho mecânico (realizado sobre o sistema por forças externas, por exemplo através de compressão), e  $W_{mag}$  o trabalho magnético. Ressalta-se que  $dU$  é um diferencial exato da função de estado  $U$  e, portanto, independe do processo. O mesmo não pode ser dito dos diferenciais de calor  $\delta Q$  e de trabalho  $\delta W$ , que são inexatos e dependentes do caminho do processo.

A energia interna sofrerá mudanças, isto posto, caso calor seja introduzido no sistema ou trabalho seja realizado. O trabalho, no contexto do EMC, consiste em mover o sólido magnético para uma região sob ação de um campo magnético externo, que pode ser produzido tanto por um ímã permanente ou induzido eletromagneticamente [15]. O material é, assim, magnetizado, e seu campo magnético interno se intensifica. Simplificando a notação, será denotado por  $H$ <sup>2</sup> o campo magnético externo ou aplicado. O trabalho mecânico pode ser expresso como:

$$\delta W_{mec} = PdV. \quad (2.4)$$

Já o trabalho necessário para magnetizar esse material pode ser escrito na forma:

$$\delta W_{mag} = HdM. \quad (2.5)$$

Para um processo reversível em temperatura absoluta  $T$ , pode-se escrever o calor  $dQ$  na forma:

$$\delta Q = TdS. \quad (2.6)$$

Então, a Eq. 2.3 pode ser redefinida como:

$$dU = TdS - PdV + HdM. \quad (2.7)$$

No contexto de sólidos magnéticos, será assumida sua incompressibilidade e, portanto, a variação de volume  $dV$  será relevada ( $\delta W_{mec} = 0$ ). A partir da energia interna  $U$ , é

<sup>2</sup> É utilizado o  $H$  (maiúsculo) como o campo magnético externo nessa dedução. No restante do trabalho, será adotado o  $h$  (minúsculo) com o mesmo sentido.

possível obter outras representações através das transformações de Legendre [41]. A de maior interesse neste trabalho é a energia livre de Helmholtz magnética  $F(T, M)$  (Eq. 2.8):

$$F = \min_S(U - TS), \quad (2.8)$$

e sua forma diferencial é dada por:

$$dF = -SdT + HdM. \quad (2.9)$$

A energia livre de Gibbs magnética  $G(T, H)$ , é definida por uma transformação de Legendre adicional (Eq. 2.10):

$$G = \min_M(F - HM), \quad (2.10)$$

e seu diferencial assume a forma:

$$dG = -SdT - MdH. \quad (2.11)$$

Das expressões 2.9 e 2.11, é possível obter as equações de estado [42]:

$$S(T, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_M, \quad (2.12)$$

$$H(T, M) = - \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_T. \quad (2.13)$$

Para a energia livre de Gibbs:

$$S(T, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_H, \quad (2.14)$$

$$M(T, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T. \quad (2.15)$$

As equações 2.12 a 2.15 e suas inter-relações constituem as relações de Maxwell para sistemas magnéticos.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M, \quad (2.16)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2.17)$$

O diferencial total da entropia  $S$  do sistema pode ser expresso na forma:

$$dS(T, H) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.18)$$

Definindo, ainda, o calor específico do sistema, a um parâmetro constante  $x$ , e se utilizando do segundo postulada da termodinâmica [43],

$$c_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (2.19)$$

Pode-se, enfim, introduzir as Eqs. 2.17 e 2.19 na Eq. 2.18, resultando para um processo adiabático-isentrópico:

$$dS(T, H) = \left(\frac{c_H}{T}\right) dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = 0 \quad (2.20)$$

$$dT = -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH, \quad (2.21)$$

ou, analogamente,

$$dT = \frac{T}{c_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \quad (2.22)$$

Através das expressões 2.21 e 2.22, é possível obter o EMC causado por uma mudança adiabática-isobárica no campo magnético externo  $H$  ou magnetização  $M$ . Mais especificamente, obtém-se dessa expressão o potencial magnetocalórico comumente chamado de mudança de temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}$ :

$$\Delta T_{ad} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2.23)$$

ou

$$\Delta T_{ad} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{T}{c_M} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \quad (2.24)$$

Pode-se caracterizar o EMC, também, pela mudança de entropia - em condições isotérmicas - entre dois estados do sistema magnético. Isto é, para variações do campo magnético externo  $H$  ou da magnetização  $M$ . Supondo o primeiro caso, temos da equação 2.20:

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2.25)$$

O potencial magnetocalórico caracterizado pela mudança de entropia isotérmica  $\Delta S_{iso}$  é enfim definido por:

$$\Delta S_{iso} = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{c_T}{T}\right) dH. \quad (2.26)$$

Interpretando as expressões obtidas para os potenciais magnetocalóricos (Eqs. 2.24, 2.23 e 2.26), pode-se afirmar que se associa um EMC de maior rendimento a altos valores de  $\Delta S_{iso}$  e  $\Delta T_{ad}$ , ou seja, gradientes de temperatura associados a grandes variações de entropia isotérmica. Outra característica de enorme interesse seria ter o pico desses gradientes em regimes de campos magnéticos externos fracos, assim, reduzindo o custo energético do processo.

Uma pletera de assinaturas em sólidos magnéticos podem candidatá-los a terem potenciais magnetocalóricos satisfatórios. A seguir, serão exploradas duas daquelas de mais

expressão: a frustração que surge por razões topológicas - de origem geométrica (seção 2.3) - e a desordem, com ênfase em campos aleatórios intrínsecos à rede (seção 2.4).

## 2.3 Frustração

Sistemas magnéticos com interações competitivas têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas, especialmente após a introdução do conceito de frustração por G. Toulouse, em 1977 [44]. O estudo desses sistemas se propõe a compreender casos onde a geometria da rede ou a natureza das interações entre os spins inibe ordenamentos de longo alcance em baixas temperaturas [45], ocasionando estados fundamentais de alta degenerescência e - a depender da intensidade relativa entre as interações de troca  $J_i$  entre spins e do número de estados degenerados ou excitados - o aparecimento de estados magnéticos metaestáveis análogos a fluidos como o líquido de spin e gelo de spin [46]. A frustração também pode surgir de interações de troca competitivas [25] ou desordem, que pode levar ao aparecimento de VS [47,48]. Esses estados exóticos podem, também, ocasionar em transições de primeira ordem no sistema, caracterizadas por uma descontinuidade de um observável físico calculado a partir da derivada primeira da energia-livre.

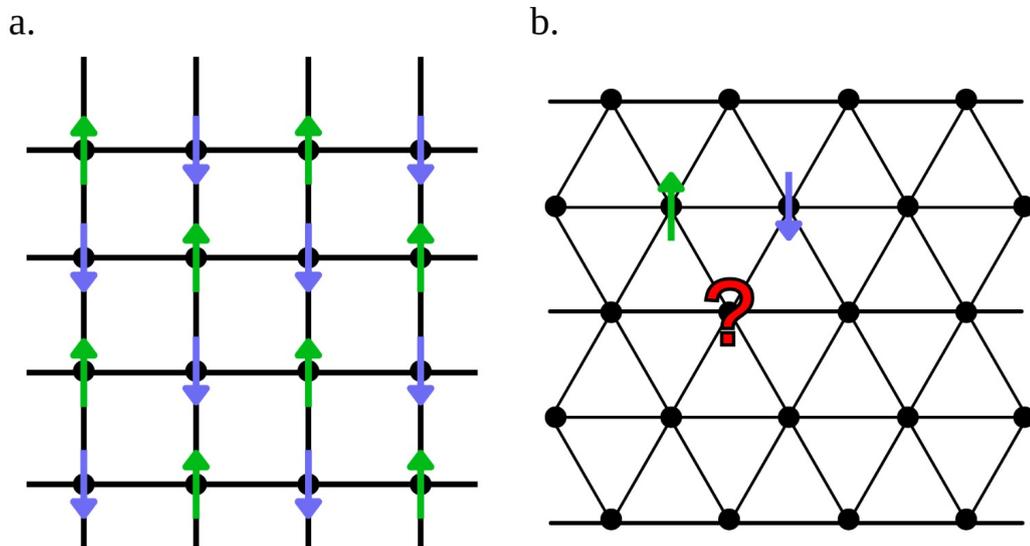
De maneira geral, pode-se dizer que a frustração pode ter origem em (i) interações competitivas ou (ii) pela estrutura da rede, como nas triangulares e derivadas como a kagomé, cúbica de face centrada (fcc) ou empacotamento compacto hexagonal (hcp) com interações antiferromagnéticas de primeiros vizinhos [46]. O caso (ii), chamado de frustração geométrica (FG), é de especial interesse neste trabalho, uma vez que este trata da rede kagomé AF e desordenada.

A frustração em modelos tipo Ising<sup>3</sup> tem foco especial dentro da mecânica estatística. Isso se deve ao fato de serem periodicamente definidos e, em alguns casos, sujeitos a tratamento exato [46], embora só sejam exatamente solucionáveis em uma ou duas dimensões e unicamente em campo zero [49]. Uma rica coleção destes pode ser encontrada na literatura [50]. Alguns dos sistemas mais notáveis incluem a rede quadrada e suas generalizações [51,52], como a rede quadrada com diluição [53], a rede honeycomb centrada anisotrópica [54] e a rede kagomé [34,55,56], objeto de estudo desta dissertação.

Um dos exemplos mais simples de FG diz respeito ao sistema determinado por uma rede triangular de spins Ising com interações antiferromagnéticas entre spins de

<sup>3</sup> O modelo de Ising será tratado em detalhes no Cap. 2.5.1

**Figura 2.2** – Rede quadrada bipartida e triangular com interações AF. No caso das tripartidas, é impossível satisfazer um único estado fundamental por razões topológicas.



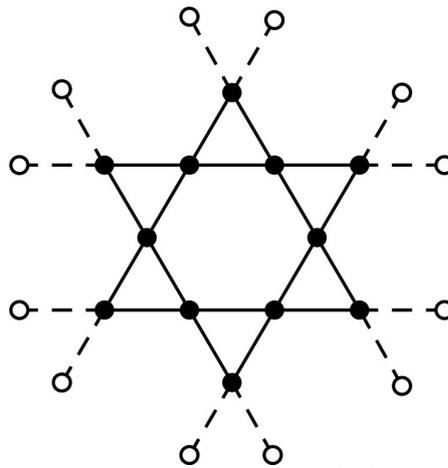
**Fonte:** Ilustrado por Wanderson Barcelos Matias Júnior.

vértices vizinhos (AFT, do inglês *antiferromagnetic triangular lattice*), estudado desde 1950. Para uma plaqueta triangular ou tripartida, como mostrado na Fig. 2.2-(b), é impossível satisfazer todas as interações simultaneamente por razões geométricas e, por consequência, impossível de se alcançar um único estado de menor energia. Um contraste é observado na Fig. 2.2-(a), para uma rede quadrada ou bipartida, onde cada spin pode cumprir a condição de se anti-alinhar com seus primeiros vizinhos, sem competição entre as interações, sendo, portanto, não frustrada. Logo, pode-se afirmar que a frustração geométrica surge da combinação da geometria da rede com a natureza das interações microscópicas.

A rede kagomé surge nessa conjuntura como uma importante derivada da rede triangular. O termo kagomé (que significa literalmente “padrão de cestos entrelaçados”), de origem japonesa, refere-se à semelhança estrutural com os padrões de tecelagem de cestos de bambu tradicionais. Essa rede consiste em um padrão semi-regular de triângulos e hexágonos alternados (classificada como um ladrilhado trihexagonal), conforme ilustrado na Fig. 2.3. Estudos pioneiros em física de redes kagomé foram consolidados na literatura acadêmica ao longo do século XX, proeminentemente por Husimi e Shôji (1951) [57].

Na presença de interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos no modelo de Ising, a rede kagomé, assim como a AFT, exibe frustração geométrica com intensa entropia

Figura 2.3 – Rede kagomé.



Fonte: Adaptado de [60].

em temperatura zero, mais especificamente  $S_0 = 0.50183$ <sup>4</sup> via cálculos exatos [58], chamada de entropia residual. É digno de nota, também, que esse valor é superior ao valor encontrado de maneira exata para a rede triangular AF,  $S_0 = 0.3383$  [59]. Essa alta degenerescência inibe ordenamentos de longo alcance até mesmo em  $T = 0$  [34] e leva a comportamentos não triviais tais como picos no calor específico magnético e platôs de magnetização [49]. Contudo, vale ressaltar que essa rede só é exatamente solucionável em  $d = 2$  e na ausência de campo externo ( $h = 0$ ), o que estimula a escolha de apropriados métodos aproximativos e tratamentos estatísticos, como a teoria de campo médio, campo médio com clusters (ver seções 2.5.3 e 2.5.4), grupos de renormalização ou simulações de Monte Carlo, para o estudo das ricas propriedades dessas redes na presença de campos magnéticos externos. Jarositas de Fe [61], ligas de Gd, Dy e Ho [62], arranjos de íons magnéticos  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  [63] e herbertsmithitas [64] estão entre alguns dos sistemas físicos geometricamente frustrados mais estudados na rede kagomé. Realizações experimentais mostram, também, alguns sistemas com correlações de curto alcance e indícios de comportamento vítreo dos spins [65], o que candidata a rede kagomé e outros sistemas frustrados geometricamente, no geral, a fortes postulantes para a realização de estados exóticos da matéria.

Pode-se melhor compreender o conceito de frustração geométrica, em termos de um modelo teórico simplista, considerando um Hamiltoniano genérico que computa apenas a interação antiferromagnética entre spins Ising vizinhos [50]:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} \sigma_i \cdot \sigma_j, \quad (2.27)$$

<sup>4</sup> A entropia  $S$  nesse contexto é dada em unidades de  $J$ , normalizada em relação ao parâmetro de troca. Portanto,  $S_0$  é tratado como adimensional.

onde  $J$  é a energia de troca (positiva para interações FE e negativa para AF),  $\sigma = \pm 1$  e  $(i, j)$  denotam o sítio  $i$  e seu primeiro vizinho  $j$ , ambos pertencentes a uma dada rede. Para  $J > 0$  (ferromagnética, ou FE), o mínimo de energia é  $-J$  e corresponde ao caso onde os spins estão paralelamente alinhados. Para  $J < 0$  (AF), é natural então que a energia do estado fundamental igual a  $+J$  corresponde a spins anti-alinhados. Pode-se atribuir à cada configuração de spin, portanto, uma energia  $E$  da forma:

$$E = |J| \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j. \quad (2.28)$$

Para uma plaqueta AFT de Ising com  $n_s = 3$  sítios (a rede triangular é ilustrada na Fig. 2.2, enquanto a plaqueta pode ser visualizada na Fig. 2.4) observa-se que dos  $2^{n_s} = 8$  estados possíveis, seis são degenerados com energia  $-|J|$ . A Tabela 2 melhor ilustra tal situação.

**Tabela 2** – Configurações de energia para uma plaqueta AFT de Ising ( $J < 0$ ).

Regime	Configuração dos Spins	Energia
E. Fundamental $E = - J $	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$- J $
	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$- J $
	$\downarrow\uparrow\uparrow$	$- J $
	$\downarrow\downarrow\uparrow$	$- J $
	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$- J $
	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$- J $
E. Excitado $E = +3 J $	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$+3 J $
	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$+3 J $

Esse raciocínio se aplica tanto para spins Ising, discretizados tal que  $\sigma = \pm 1$ , quanto para spins vetoriais, contínuos e tridimensionais de forma que  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  no modelo de Heisenberg. De fato, estudos independentes foram feitos acerca da frustração gerada por configurações de spins vetoriais não-colineares devido a interações competitivas [66–68]. No contexto deste trabalho, haverá especial interesse no caso discreto. Para os spins Ising, o número de estados fundamentais  $W$  é contável e, através da estatística de Boltzmann, pode-se relacioná-lo à entropia residual  $S_0$  [69]:

$$S_0 = k_B \ln(W), \quad (2.29)$$

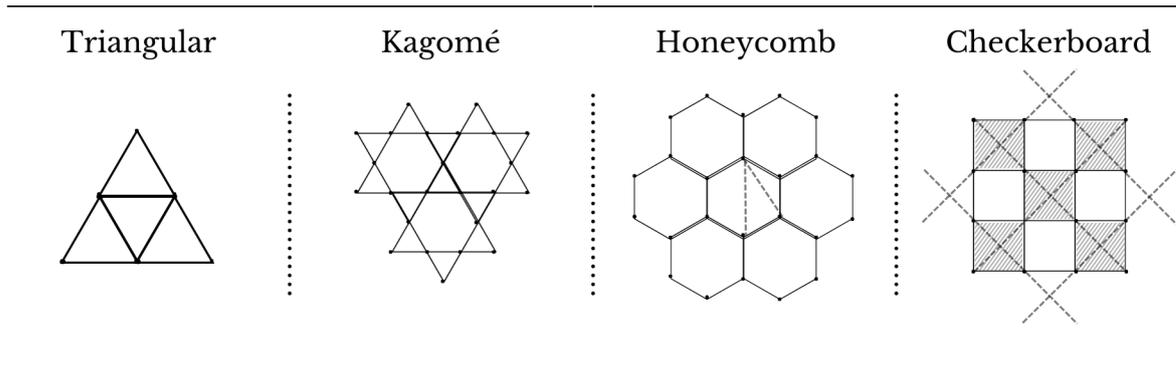
onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A entropia residual consiste num estado de alta desordem em temperatura zero na ausência de campo externo. A Tabela 3 traz valores de  $S_0$  para algumas das geometrias frustradas mais conhecidas (ver Fig. 2.4), obtidos através

de alguns dos métodos aproximativos mais comuns na literatura: TCMC (teoria de campo médio com clusters), TCMCC (teoria de campo médio com clusters correlacionados), EFT (teoria de campo efetivo), entre outras.

**Tabela 3** – Entropias residuais por sítio ( $S_0/k_B$ ) para geometrias 2D frustradas no modelo de Ising AF.

Rede	$S_0/k_B$	Método	Referência
Triangular	$\approx 0.338$	Solução exata	Wannier (1950) [59]
Kagome	$\approx 0.502$	Solução exata	Kanô e Naya (1953) [34]
Kagome	$\approx 0.320$	TCMC	Esta dissertação
Kagome	$\approx 0.503$	TCMCC	M. Schmidt <i>et al.</i> (2015) [70]
Kagome	$\approx 0.500$	EFT (12 sítios)	Jurčišinová <i>et al.</i> (2019) [60]
J1-J2-J3 Honeycomb	$\approx 0.150$	Monte Carlo	P.F. Dias <i>et al.</i> (2024) [71]
J1-J2 Checkerboard	$\approx 0.202$	Monte Carlo Quântico	H. Ishizuka <i>et al.</i> (2011) [72]

**Figura 2.4** – Geometrias de rede frustradas mais comuns.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A entropia residual é uma característica de valor ímpar para o EMC, pois a quebra da degenerescência do estado fundamental proporcionada pela aplicação adiabática de um campo magnético externo permitiria, nessas condições, a obtenção de maiores variações de entropia ( $\Delta S_{iso}$ ).

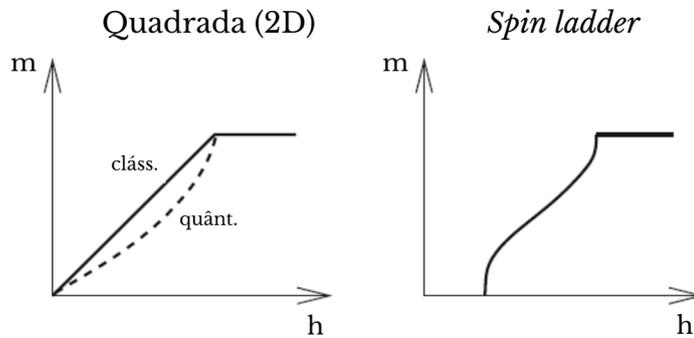
### 2.3.1 Platôs de magnetização

Uma rica fenomenologia é observada em sistemas geometricamente frustrados, como altíssimas degenerescências no estado fundamental, “ordem através da desordem” (quando flutuações térmicas reduzem a degenerescência em temperatura finita) [73], reentrâncias nos diagramas de fase (fases desordenadas abaixo da temperatura crítica) e, principalmente, alterações no relevo da magnetização da rede, induzindo o aparecimento de platôs [74]. Esses platôs consistem em regiões irresponsivas da curva de magnetização  $m(T, h)$  em

relação a aumentos do campo magnético externo  $h$ , em baixas temperaturas, formando um arranjo de “degraus”, com transições somente em valores específicos de  $m$ .

Tome-se, de exemplo, um antiferromagneto de Néel clássico em temperatura zero, sem eixo preferencial e não geometricamente frustrado. Ao se aplicar um campo externo, a magnetização cresce linearmente com o campo à medida que a polarização ordena os spins em sua direção. Contudo, a natureza quântica do spin e a dependência da magnetização na direção do campo, devido a anisotropias de diferentes fontes, podem provocar saltos na curva de magnetização, conhecidos como transição spin-flop [25]. Em magnetos não frustrados, flutuações quânticas reduzem o valor da magnetização em relação ao valor clássico esperado para  $d > 1$ , como mostrado no gráfico à esquerda da Fig. 2.5. O gráfico da direita representa o comportamento de uma estrutura *spin ladder*, ou um acoplamento de cadeias  $d = 1$  conectadas por degraus, indicando o aparecimento de um *gap* de Haldane para o qual a magnetização permanece nula até o campo externo atingir um valor crítico proporcional ao *gap* [75].

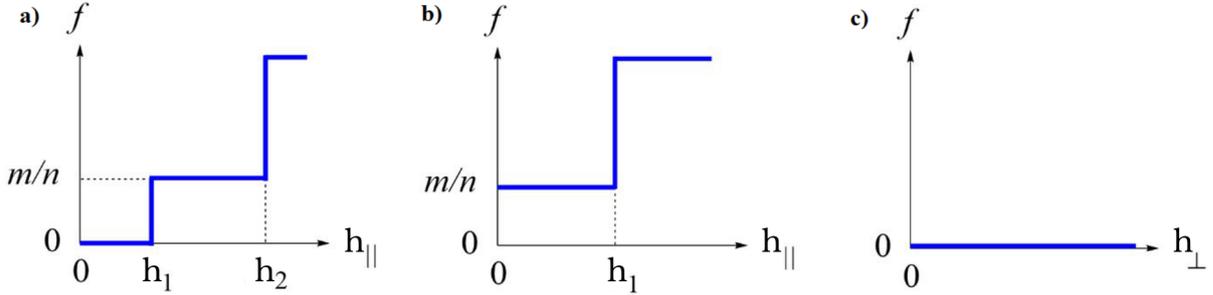
**Figura 2.5** – Curva de magnetização  $m$  em função do campo magnético externo  $h$  para antiferromagnetos não frustrados.



Fonte: Adaptado de [25]

Para um magneto de Ising com arranjo de spins assumindo redes geometricamente frustradas (por exemplo, triangular e kagomé com interações AF), cujo momento de spin é diferente de zero em apenas uma direção tomada por  $z$  (eixo fácil), há um comportamento fortemente anisotrópico na curva  $m \times h$ , esta assumindo a forma de degraus ou platôs quando o campo aplicado é paralelo a  $z$  (Figs. 2.6 (a) e (b)) e anulando-se ( $m = 0$ ) quando esse campo é perpendicular (Fig. 2.6 (c)). Esses platôs ocorrem em frações racionais  $f = m/n$  ( $m, n \in \mathbb{Z}$ ,  $m < n$ ) da magnetização de saturação  $m_{sat}$ , sendo o platô  $1/3$  uma assinatura comum na frustração geométrica. Tal comportamento foi inicialmente previsto por Chubukov e Golosov [76] e confirmado experimentalmente anos mais tarde [77].

**Figura 2.6** – Curvas de magnetização  $m$  em função do campo magnético externo  $h$  para magnetos de Ising. Há surgimento de platôs para campos externos paralelos  $h_{\parallel}$  (a, b) magnetização nula para campos perpendiculares  $h_{\perp}$  (c).



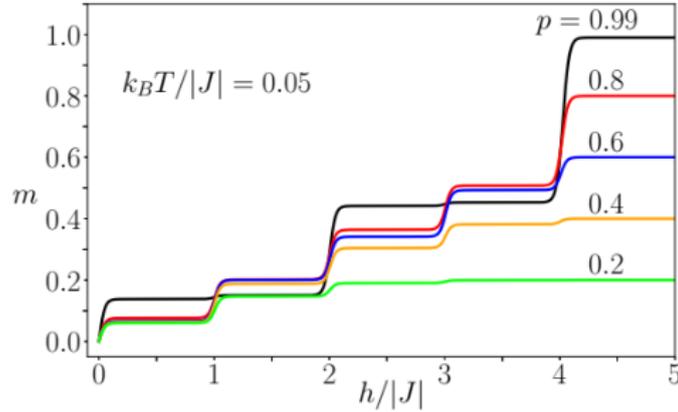
Fonte: Adaptado de [78].

Há poucos estudos sistemáticos a respeito dos diferentes tipos de platôs e dos fatores que controlam suas larguras, sendo necessário recorrer a complexas análises de suas redes de spins, estrutura química e magnitude das interações de troca entre os íons magnéticos. [78]. O que se pode dizer com segurança é de que o aparecimento de platôs em sistemas clássicos - ou seja, sem flutuações ou correlações quânticas - está relacionado à dinâmica das interações competitivas e a anisotropia do sistema, favorecendo a estabilização de certas configurações em um mecanismo puramente termodinâmico na presença de campos externos. Esse comportamento pode ser confirmado através de diversos métodos, como troca de réplicas, teoria de campo efetivo e aproximações de cluster de spin único nas redes triangular [79], kagomé [32] e Shastry-Sutherland [80].

A diluição de íons não magnéticos em redes geometricamente frustradas introduz um novo elemento de complexidade no comportamento magnético do sistema. Essa diluição cria defeitos e perturbações locais que modificam as interações de troca e aliviam, em certa medida, a frustração inerente à rede, possibilitando a estabilização de configurações magnéticas inéditas. Por exemplo, o estudo de A. Bobák *et al.* (2020) em uma rede kagomé antiferromagnética diluída demonstrou que a presença de sítios não magnéticos pode induzir a formação de novos platôs de magnetização (ver Fig. 2.7), os quais não seriam observados em sistemas sem a presença de desordem.

Tais platôs emergem devido à reconfiguração das interações locais e à redistribuição dos estados de energia, resultando na estabilização de novos estados e o deslocamento do campo crítico. Esses resultados enfatizam que, mesmo em sistemas clássicos, há parâmetros, tais quais a diluição, que podem atuar como moduladores da rica variedade de estados magnéticos em redes frustradas.

**Figura 2.7** – Magnetização total  $m$  da rede kagomé em função do campo magnético externo  $h$ , para diferentes densidades de diluição  $p$ .



Fonte: Adaptado de [32].

É sabido, da mecânica estatística, que a magnetização da rede pode ser intimamente relacionada ao número de micro-estados acessíveis  $W$  e, conseqüentemente, à função de partição  $Z$  do sistema [69]. Portanto, é seguro afirmar que alterações no regime de magnetização, tais como o aumento do número de platôs, são traduzidas diretamente em mudanças significativas no conteúdo entrópico, que é igualmente dependente de  $W$  e  $Z$  (ver Eq. 2.29). Compreender esses fatores pode ser essencial para encontrar novos materiais com potencial magnetocalórico promissor.

### 2.3.2 Efeito magnetocalórico em magnetos frustrados

O comportamento conflitante a nível microscópico apresentado por sistemas geometricamente frustrados os tornam fortes candidatos a materiais magnetocalóricos de alto rendimento em baixas temperaturas. A aplicação dessa classe de magnetos no presente contexto é bem discutida no modelo de Heisenberg clássico e quântico [81], e no modelo de Ising [82].

A FG impede a formação de ordenamento magnético convencional mesmo em temperaturas próximas do zero absoluto. Sua diferença para magnetos não frustrados, portanto, se encontra na entropia finita em temperatura zero na ausência de campo magnético externo, chamada entropia residual (Eq. 2.29). A transformação de um único estado fundamental para  $h > h_{sat}$  - sendo  $h_{sat}$  a magnitude de campo necessária para alinhar completamente os spins da rede - para um altamente degenerado em  $h < h_{sat}$  permite a obtenção de grandes potenciais magnetocalóricos  $\Delta S_{iso}$  e  $\Delta T_{ad}$  [81].

A alta degenerescência e entropia residual de sistemas geometricamente frustrados oferecem um cenário propício para o EMC. Contudo, em materiais reais, a desordem - como campos aleatórios (RF) induzidos por diluição [28] - atua não como um ruído, mas como um elemento modulador de respostas coletivas, redefinindo platôs de magnetização [60] e ampliando variações de entropia [27]. A próxima seção explorará em detalhes como esses RFs, presentes mesmo em sistemas idealizados, são incorporados ao modelo teórico, abrindo caminho para a análise magnética-termodinâmica apresentada nos resultados.

## 2.4 Desordem

A desordem em sistemas de spins interagentes é um tópico central no contexto da física da matéria condensada, pois tem grande influência nos comportamentos térmicos e magnéticos e, por sua vez, fundamental na compreensão de transições de fase e fenômenos críticos.

Ordenamento, no contexto do magnetismo, trata-se da capacidade de sistemas eletrônicos constituírem uma forma de comunicação via momentos magnéticos locais ou itinerantes. Em temperaturas baixas, esses momentos podem levar ao aparecimento de ordenamentos de longo alcance. O exemplo mais simples é uma rede cristalina com interações FE constituída de apenas um tipo de íon magnético, onde todos os momentos alinham-se paralelamente [83]. Nesse sistema ideal, a desordem pode surgir via energia térmica, elevando a temperatura do sistema acima de sua temperatura crítica, levando ao aparecimento da fase PM. Contudo, a presença de impurezas, imperfeições ou variações na estrutura do material é inerente a sistemas magnéticos reais, o que leva a perturbações no alinhamento dos spins [84]. Esse tipo de desordem intrínseca pode surgir de várias maneiras em sistemas reais:

- Flutuações nos spins eletrônicos, possivelmente devido a efeitos térmicos ou quânticos [48];
- Impurezas ou diluição de átomos na rede, modificando localmente as interações de troca [31, 32];
- Deslocamentos na rede devido a defeitos na formação do cristal, levando a variação nas distâncias entre os spins e, conseqüentemente, suas forças de interação [85];

Formas de desordem não relacionadas à temperatura podem levar a competição entre interações, favorecendo aparecimento de fases como o VS. Outra manifestação importante da desordem é por meio de campos aleatórios locais, que tem especial foco neste trabalho e serão tratados com mais detalhes na sub-seção 2.4.1.

Na termodinâmica, a hipótese de ergodicidade dita que, em um intervalo de tempo suficientemente grande, o tempo que um sistema passa em determinada região do espaço de fases é proporcional ao volume desta região. Ou seja, todos os micro-estados do sistema são estatisticamente equivalentes assumido um período de tempo considerável [86]. Ao se tratar de sistemas com algum grau de aleatoriedade, é geralmente assumido que o sistema seja espacialmente ergódico, o que configura uma espécie de contraparte à ergodicidade temporal de Boltzmann [26]. De acordo com essa hipótese, as propriedades físicas de um sistema macroscopicamente grande são idênticas a essa mesma propriedade calculada em média sobre todas as configurações espaciais possíveis.

A maioria de um sistema macroscopicamente grande pode ser dividida, portanto, em inúmeros subvolumes, cada um com uma configuração correspondente a um membro do conjunto de sistemas caracterizado pela distribuição de variáveis aleatórias  $I$ . Nesses sistemas, as médias configuracionais serão realizadas sobre todas as configurações de spin  $S$  e de impurezas,  $I$ . Em sistemas com desordem *annealed* (recozido), os graus de liberdade de  $I$  e  $S$  estão em equilíbrio térmico. Pode-se dizer, então, de sua função de partição:

$$Z = \text{Tr}_{\{S\},\{I\}} \exp(-\beta \mathcal{H}(\{S\}, \{I\})), \quad (2.30)$$

$$Z_{an} = \text{Tr}_{\{S\}} \exp(-\beta \mathcal{H}_{eff}(\{S\})), \quad (2.31)$$

onde

$$\exp(-\beta \mathcal{H}_{eff}(\{S\})) = \text{Tr}_{\{I\}} \exp(-\beta \mathcal{H}_{\{S\},\{I\}}). \quad (2.32)$$

Se os graus de liberdade das distribuições de impureza não variarem ou “congelarem” para os intervalos de tempo nos quais os experimentos ocorrem, diz-se que a desordem é do tipo *quenched* (temperada). Nesse caso, é necessário encontrar a energia livre correspondente para uma dada configuração de impurezas  $I$ , e realizar sua média sobre todas as  $I$ .

$$F(I) = -\frac{1}{\beta} \ln(Z(I)), \quad (2.33)$$

$$Z(I) = \text{Tr}_{\{S\}} \exp(-\beta \mathcal{H}(\{I\}, \{S\})), \quad (2.34)$$

sendo a média da energia livre dada por:

$$F_{qu} = \langle F \rangle = \int F(\{I\}) P(\{I\}) d(\{I\}), \quad (2.35)$$

onde  $P(\{I\})$  é a distribuição de probabilidades da impureza em questão. Frequentemente são utilizadas distribuições bimodais ou gaussianas para  $P(\{I\})$ , na literatura, no estudo de sistemas desordenados [47].

Pode-se concluir, portanto, que a desordem se caracteriza como *quenched* quando o sistema depende de variáveis aleatórias que permanecem fixas ao longo do tempo, ou seja, não sofrem evolução durante o processo. Em contrapartida, quando essas variáveis evoluem temporalmente, dizemos que a desordem é *annealed*, permitindo que o sistema se reajuste dinamicamente e alcance configurações que minimizem a energia. Essa distinção é fundamental, pois influencia diretamente tanto a estabilidade dos estados quanto as transições de fase observadas, fornecendo uma perspectiva mais ampla sobre os comportamentos termodinâmicos e as propriedades físicas dos sistemas desordenados.

### 2.4.1 Campos Aleatórios

Um tipo de efeito de desordem de especial interesse neste trabalho são os chamados campos aleatórios. Como anteriormente citado, resultados experimentais sugerem que um campo magnético uniforme aplicado a antiferromagnetos uniaxiais diluídos pode, efetivamente, induzir campos aleatórios na rede [28]. Em sistemas de spins interagentes, o campo desordenado  $h_i$  associado a cada sítio  $i$  da rede pode ser definido como uma variável aleatória que respeita uma determinada distribuição de probabilidades, normalmente gaussiana ou bimodal, a depender da origem da desordem do sistema a ser estudado. Em termos matemáticos,  $h_i$  é introduzido na função hamiltoniana do sistema na forma:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i h_i \sigma_i, \quad (2.36)$$

onde  $(i, j)$  denota o par do sítio  $i$  e seu primeiro vizinho  $j$ ,  $\sigma_n$  é o spin Ising associado ao sítio arbitrário  $n$  e  $h_i$  é a variável associada aos campos aleatórios, independentes e identicamente distribuídos [48].

Campos aleatórios podem ter um impacto significativo nas propriedades termodinâmicas do sistema, como no ordenamento magnético, transições de fase, comportamento crítico e, principalmente, no conteúdo entrópico. A ubíqua presença de defeitos em sistemas magnéticos reais também sugere que o estudo dessa espécie de desordem pode ser muito frutífero em aplicações tecnológicas, como a refrigeração magnética via EMC, uma vez que haveria um suposto ganho teórico de eficiência em sistemas com menor grau de pureza. De

fato, estudos recentes sugerem que campos aleatórios induzidos por campos magnéticos uniformes nos nanocompósitos  $\text{SmCaCoMnO}_6\text{-SmMnO}_3$  podem ter um papel crucial no realce das propriedades magnetocalóricas do material [87].

Um cenário muito competitivo pode ser encontrado, portanto, na presença simultânea de frustração geométrica e desordem na forma de campos aleatórios. Esses campos aleatórios podem levar a quebras de simetria e selecionar certos estados de spin de preferência em temperatura finita, o que leva a uma diminuição da degenerescência no caso de sistemas frustrados. Mudanças abruptas da entropia do sistema também podem ocorrer - o que se traduz em grandes potenciais magnetocalóricos - uma vez que esses campos podem induzir transições de fase em situações onde ordenamentos de longo alcance eram suprimidos [88]. Esse cenário torna essa espécie de desordem muito atrativa para o EMC, e sua interação não trivial é tópico central desta dissertação.

## 2.5 Modelos e técnicas aproximativas

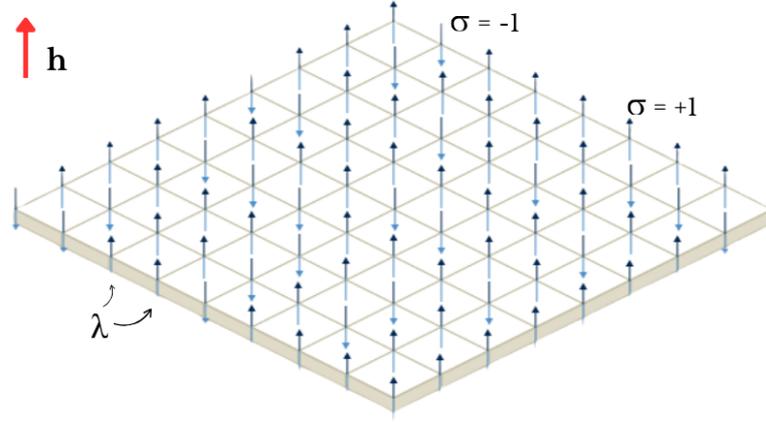
Em diversas ocasiões ao longo desta dissertação foram apresentados modelos matemáticos para o tratamento das redes de spin, como o modelo de Ising. Nesta seção, tais modelos serão expostos com o rigor necessário para se extrair suas ricas informações.

Historicamente, uma ampla variedade de teorias foram propostas para o estudo dos sistemas magnéticos [89]. Essa sistematização tornou-se imprescindível quando as observações experimentais de Pierre Curie indicaram que o comportamento ferromagnético está intrinsecamente ligado à temperatura, evidenciando que abordagens macroscópicas isoladas não eram suficientes para explicar a magnetização espontânea. Dessa forma, a introdução e o desenvolvimento de modelos matemáticos contribuíram decisivamente para o avanço na compreensão dos fenômenos magnéticos, permitindo uma conexão mais profunda entre teoria e experimentação.

### 2.5.1 Modelo de Ising

O modelo de Ising, criado por Wilhelm Lenz em 1920, é usualmente tido como a descrição teórica mais simples do ferromagnetismo. Foi herdado como um problema ainda em aberto por seu aluno Ernst Ising, que resolveu analiticamente o modelo unidimensional em sua tese de doutorado [90]. Já o modelo bidimensional em rede quadrada, que envolve

**Figura 2.8** – Modelo de Ising clássico, com spins  $\sigma$  alocados em sítios  $\lambda$ , sob ação de um campo externo  $h$  (seta vermelha).



**Fonte:** Adaptado de [95].

transições de fase, foi solucionado por Lars Onsager apenas duas décadas depois [91]. Outras geometrias de rede também tiveram grande atenção à época, como a triangular, honeycomb e kagomé [92,93]. Contudo, para modelos bidimensionais em algumas geometrias na presença de campo externo, e de maiores dimensionalidades no geral, soluções analíticas tornam-se inviáveis e são necessárias abordagens aproximativas como a Teoria de Campo Médio (TCM), que serão tratadas em mais detalhes nas subseções seguintes.

Considere-se uma rede cristalina uniaxial de  $N$  átomos sob ação - nesse único eixo que será chamado de  $z$  - de um campo magnético externo  $h$ , constituindo um sistema de spins  $1/2$  idênticos (ver Fig. 2.8). Reduzindo a natureza vetorial do spin apenas para suas componentes no eixo de interesse, tem-se o spin Ising  $\sigma = \pm 1$ , grandeza relativa ao paralelismo ou anti-paralelismo do spin ao eixo da rede. De maneira geral, pode-se considerar um conjunto  $\lambda$  de sítios na rede, cada qual com um sítio adjacente ou vizinho, formando uma rede  $d$ -dimensional. Para cada sítio da rede  $k \in \lambda$  associa-se um momento magnético  $\sigma$ . Para quaisquer sítios vizinhos  $i, j \in \lambda$  há a interação coulombiana de troca  $J_{ij}$  [94]. Considerando também um campo magnético externo  $h$ , direcionado no sentido positivo de  $z$ , atuando no sítio  $j$ , tem-se que a energia desse sistema é descrita pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(\sigma) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j, \quad (2.37)$$

onde a primeira soma é sobre os pares de spins adjacentes. A probabilidade do sistema estar na configuração de spins  $\sigma$  é, conforme a literatura [69]:

$$P_\beta(\sigma) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\sigma))}{Z}, \quad (2.38)$$

onde  $\beta = (k_B T)^{-1}$  e  $Z$  é a função de partição do sistema:

$$Z = \sum_{\sigma} \exp(-\beta\mathcal{H}(\sigma)). \quad (2.39)$$

Para uma função  $f$  qualquer dos spins, denota-se como valor médio de  $f$ :

$$\langle f \rangle_\beta = \sum_{\sigma} f(\sigma) P_\beta(\sigma). \quad (2.40)$$

É digno notar, também, que este modelo considera relevante, implicitamente, apenas um elétron de cada íon magnético, e que o movimento orbital do elétron é relevado na interação com o campo magnético  $h$ , o que nem sempre corresponde fielmente à natureza e leva a imprecisões e restrições do modelo na análise de problemas mais complexos [94].

## 2.5.2 Modelo de Ising com campos aleatórios

O modelo de Ising é normalmente associado a campos externos homogêneos  $h = h(\mathbf{r}_i)$  e interações de troca  $J_{ij}$  translacionalmente invariantes, ou seja,  $J_{ij} = J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , onde  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  representam pontos na rede  $d$ -dimensional. Contudo, sistemas reais nunca são completamente invariantes perante a translações, devido à ubíqua presença de impurezas, vacâncias ou deslocamentos na rede cristalina [47]. Esses fatores levam a perturbações na função hamiltoniana, que podem ser representadas matematicamente como:

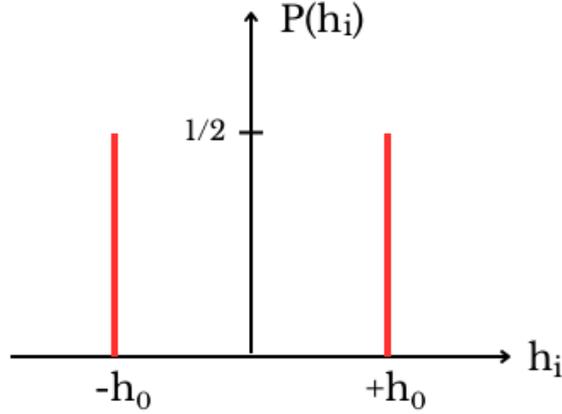
$$J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rightarrow J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \delta J_{ij}, \quad (2.41)$$

$$h \rightarrow h + h_i \quad (2.42)$$

onde  $\delta J_{ij}$  e  $h_i$  são componentes translacionalmente variantes, não correlacionadas e descritas por uma distribuição de probabilidades [96].

O modelo de Ising com campos aleatórios (RFIM, do inglês *random field Ising model*) surge para o caso  $\delta J_{ij} = 0$  e  $h_i \neq 0$ . Seu Hamiltoniano pode ser obtido a partir de um Hamiltoniano Ising desordenado genérico:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i (h + h_i) \sigma_i, \quad (2.43)$$

**Figura 2.9** – Distribuição de probabilidade bimodal  $P(h_i)$  do campo aleatório  $h_i$ , com modas  $\pm h_0$ .

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

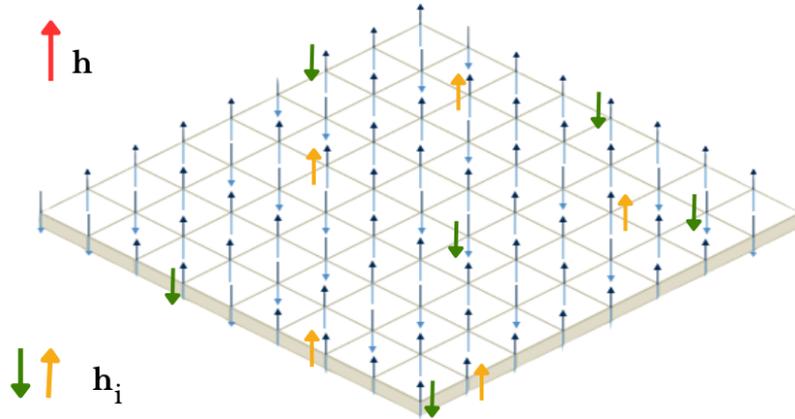
onde  $\sigma$  representa o spin Ising no sítio  $i$  e seu primeiro vizinho  $j$ ,  $h$  é o campo magnético uniforme e  $h_i$  o seu campo aleatório associado. Fazendo  $J_{ij} = J$  e assumindo uma distribuição bimodal para o campo aleatório  $h_i$  (ilustrada na Fig. 2.9), com modas  $+h_0$  e  $-h_0$  onde  $h_0$  denota a intensidade da desordem ou fator de aleatoriedade [97], tem-se:

$$P(h_i) = \frac{1}{2}[\delta(h_i - h_0) + \delta(h_i + h_0)], \quad (2.44)$$

para a distribuição de probabilidade do campo aleatório, onde  $\delta(\dots)$  representa a função delta de Dirac, em que  $\delta(x) = 1$  se  $x = 0$  e  $\delta(x) = 0$  se  $x \neq 0$ . Ademais, a propriedade de correlação, deduzida no Apêndice A, leva às relações  $\overline{h_i h_j} = h_0^2$  para  $i = j$ , e  $\overline{h_i h_j} = 0$  para  $i \neq j$ , que garante que não há correlação entre RFs atuando em sítios distintos. A Fig. 2.10 auxilia a visualização do modelo de Ising sob ação de RFs.

Justifica-se a adoção da distribuição bimodal para os RFs, em vez de uma trimodal ou gaussiana, pela simplicidade e clareza que ela proporciona na modelagem dos efeitos da desordem. Em muitos sistemas magnéticos experimentais, observa-se que a influência de RFs pode assumir - de maneira efetiva - dois valores predominantes, representando duas condições locais distintas que afetam a rede de spins. Um exemplo proeminente seria a binariedade associada à presença ou ausência de íon magnético em um antiferromagneto diluído, como visto no composto  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_2$  [98]. Essa abordagem permite uma análise numérica e teórica mais direta, reduzindo o número de parâmetros e viabilizando uma avaliação mais detalhada dos impactos desses dois valores nos fenômenos magnéticos e termodinâmicos nesta dissertação.

**Figura 2.10** – No modelo de Ising com RFs, campos aleatórios  $h_i$  (setas verdes e amarelas) atuam localmente nos sítios, de maneira desordenada. Essas perturbações locais de intensidade  $h_0$  competem com o Efeito Zeeman (induzido por  $h$ ) e a desordem térmica pelo alinhamento dos spins, criando um cenário altamente não trivial.



**Fonte:** Adaptado de [95].

Além disso, a distribuição bimodal tem sido amplamente empregada na literatura científica, proporcionando uma base comparativa consistente [96, 98]. Distribuições gaussianas ou trimodais introduzem complexidades adicionais — como a presença de uma gama contínua ou de um terceiro valor de campo aleatório —, que embora possam representar uma classe maior de sistemas físicos reais, podem também obscurecer a identificação qualitativa de mecanismos termodinâmicos no modelo estudado. A distribuição bimodal destaca de forma clara o papel dos RFs e da desordem e como se entrelaçam com as interações competitivas, simplificando a modelagem e permitindo maior foco na essência dos fenômenos investigados.

Essa classe de modelos desordenados tem análogos físicos de grande interesse. Estudos experimentais sugerem que a combinação de campos magnéticos externos homogêneos aplicados a antiferromagnetos diluídos produzem campos aleatórios locais [28]. Além disso, especula-se que antiferromagnetos frustrados também podem apresentar campos aleatórios na ausência de campo externo [99].

Embora os modelos do tipo Ising sejam uma das representações termodinâmicas mais simples, seu tratamento analítico nem sempre é viável. Ao tratarmos redes com um número muito grande de momentos magnéticos, no limite termodinâmico, abordagens aproximativas são necessárias [69].

### 2.5.3 Teoria de campo médio

Para sistemas de muitos corpos que não possuem solução analítica conhecida, a teoria de campo médio (TCM) é, usualmente, uma das técnicas mais utilizadas [100]. A substituição de  $n$  spins interagentes por um modelo autoconsistente de um sítio sob ação de um campo efetivo permite a obtenção de resultados qualitativamente satisfatórios, embora a descrição de fenômenos próximos da temperatura crítica seja imprecisa quanto menor a dimensionalidade do sistema [101].

De modo explícito, pode-se escrever a energia  $e_i$  do  $i$ -ésimo spin da rede, conforme o Hamiltoniano Ising na Eq. 2.37, como:

$$e_i = -\frac{J}{2} \sum_{k=1,z} \sigma_k \sigma_i - h \sigma_i, \quad (2.45)$$

onde a soma é sobre os  $z$  primeiros vizinhos do spin  $i$ , e o fator  $1/2$  garante que cada par seja contado apenas uma vez. É possível reescrever a expressão 2.45 como:

$$e_i = -h_{eff} \sigma_i, \quad (2.46)$$

com

$$h_{eff} = h + \frac{J}{2} \sum_{k=1,z} \sigma_k. \quad (2.47)$$

Nessa expressão, o primeiro termo é relativo ao campo magnético externo, enquanto o segundo traduz a ação do campo efetivo gerado pelos primeiros vizinhos. Supondo um campo magnético externo arbitrário  $h = h_m$  atuando sobre um único momento magnético  $\sigma$ , em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ , tem-se consoante a estatística de Boltzmann seu valor médio  $\bar{\sigma}$ :

$$\bar{\sigma} = \frac{\exp(+\beta h_m) - \exp(-\beta h_m)}{\exp(+\beta h_m) + \exp(-\beta h_m)}, \quad (2.48)$$

$$\bar{\sigma} = \tanh(\beta h_m), \quad (2.49)$$

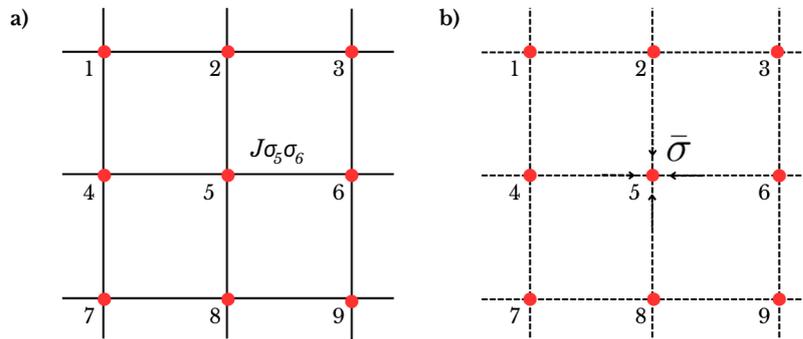
onde  $\pm h_m$  denotam as energias dos spins down e up, respectivamente. Assumindo que todos os spins da rede são estatisticamente equivalentes, de forma que  $\bar{\sigma} = \sigma_i$ , chamado na literatura de aproximação de campo médio, pode-se reescrever a Eq. 2.47 como:

$$h_{eff} = h + \frac{zJ\bar{\sigma}}{2}. \quad (2.50)$$

Acoplando as Eqs. 2.49 e 2.50, tem-se enfim:

$$\bar{\sigma} = \tanh(\beta h + \beta z J \bar{\sigma} / 2). \quad (2.51)$$

**Figura 2.11** – TCM aplicada à rede quadrada de Ising, com linhas sólidas denotando interações exatas (a) e linhas tracejadas denotando interações aproximadas via campo médio  $\bar{\sigma}$  (b).



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A Eq. 2.51, que é transcendental, pode ser resolvida de maneira gráfica ou numericamente. A partir dela é possível obter a temperatura crítica  $T_c$  correspondente à transição da fase FE para PM, bem como o campo crítico  $h_c$  para o qual se alcança a saturação magnética do sistema:

$$T_c = \frac{zJ}{2k_B}, \quad (2.52)$$

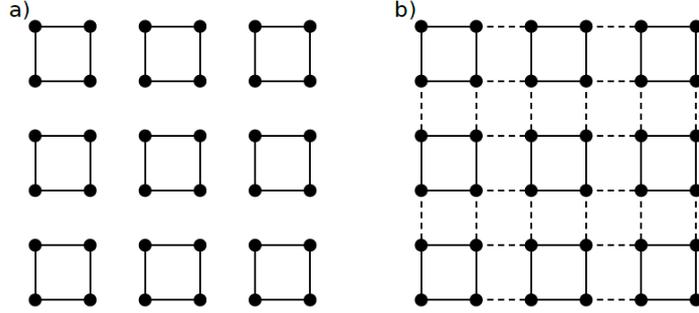
$$h_c = k_B T_c = \frac{zJ}{2}. \quad (2.53)$$

A Fig. 2.11 ilustra a atuação do campo médio  $\bar{\sigma}$  em uma rede quadrada de Ising. Em suma, a TCM fornece uma descrição qualitativamente boa das fases paramagnética e ferromagnética, para uma dimensionalidade arbitrária. Para o estudo detalhado de propriedades críticas, nos entornos de  $T_c$ , foi necessário o desenvolvimento de outras técnicas, como métodos de grupos de renormalização [102]. Contudo, como a TCM é capaz de caracterizar o comportamento de sistemas magnéticos em uma ampla variedade de parâmetros por um custo computacional relativamente baixo, é ainda relevante o emprego desse tipo de abordagem. Diversas melhorias foram feitas na tentativa de torná-la mais precisa, como visto na seção adiante.

#### 2.5.4 Teoria de campo médio com clusters

Uma das melhorias mais importantes à TCM, proposta por Oguchi, é considerar um cluster de spins sob ação de um campo efetivo, tratando as interações dentro do cluster de maneira exata e possibilitando incorporar a geometria da rede na análise das interações intracluster [33]. A esse novo método se deu o nome de teoria de campo médio com clusters (TCMC).

**Figura 2.12** – Sistema de referência (a) e sistema real, que inclui interações inter-cluster (b), na rede quadrada de Ising.



Fonte: Adaptado de [103].

Uma fundamentação muito importante dessa técnica é obtida através da abordagem variacional para a TCMC, obtendo uma expressão aproximada para a energia livre [103]. É necessário escolher um sistema de referência de solução conhecida, semelhante ao sistema real de interesse, e aproximá-los através da desigualdade de Bogoliubov. Toma-se como sistema de referência, neste caso, uma rede de spins dividida em clusters possuindo apenas de interações intra-cluster, enquanto o sistema real de interesse consiste nessa mesma rede de spins, mas com interações intra e inter-cluster, como mostra a Figura 2.12. Seja  $\mathcal{H}_\sigma^0$  a energia para esse sistema de referência em uma configuração de spin  $\sigma$ . Em princípio, sua função de partição é

$$Z_0 = \sum_{\sigma} \exp(-\mathcal{H}_\sigma^0/T), \quad (2.54)$$

e pode ser resolvida de maneira exata (numérica ou analiticamente). Pode-se escrever a função de partição do sistema de interesse ( $Z = \sum_{\sigma} \exp -\beta \mathcal{H}_\sigma$ ), com função hamiltoniana  $\mathcal{H}_\sigma$ , como:

$$Z = Z_0 \sum_{\sigma} \frac{e^{-\mathcal{H}_\sigma^0/T}}{Z_0} e^{-(\mathcal{H}_\sigma - \mathcal{H}_\sigma^0)/T} = Z_0 \left\langle e^{-(\mathcal{H} - \mathcal{H}^0)/T} \right\rangle_0 \quad (2.55)$$

onde  $\langle \dots \rangle_0$  denota o valor esperado com respeito à distribuição de Boltzmann do modelo  $\mathcal{H}_\sigma^0$ . Nesse sistema de referência, o valor esperado da energia pode ser calculado de forma exata. Um resultado conhecido para esse tipo de sistema é

$$Z \geq Z_0 e^{-\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0/T}, \quad (2.56)$$

do qual se pode obter um limite superior  $F^*$  para a energia livre  $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$ , utilizando a desigualdade de Bogoliubov para o caso clássico:

$$F \leq F^* = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0. \quad (2.57)$$

Esse princípio variacional para a energia livre é muito útil se o modelo de referência  $\mathcal{H}_\sigma^0$  tem parâmetros variáveis, sendo então possível minimizar  $F^*$  com respeito a esses parâmetros para obter a melhor solução para o sistema  $\mathcal{H}_\sigma$ .

Na aproximação por TCMC, o sistema de referência é um sistema infinito de spins dividido em clusters, sem interações inter-cluster. A energia desse sistema de referência infinito pode ser escrita como a soma sobre todos os  $c$  clusters idênticos:

$$\mathcal{H}^0 = \sum_c \mathcal{H}_c^0. \quad (2.58)$$

Um cluster isolado pode ser resolvido de forma exata pela soma de todas as configurações de spins de seus sítios. Considere-se, em primeiro lugar, campos independentes  $B_i$ , que podem assumir qualquer valor, acoplados a todos os spins  $\sigma_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  em um cluster de  $n$  sítios. Ter-se-á como função de energia para esse sistema:

$$\mathcal{H}_c^0 = - \sum_{(i,j)} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_{i=1}^n B_i \sigma_i, \quad (2.59)$$

onde  $(i, j)$  se refere aos pares de sítios dentro do cluster. Para o real sistema de interesse, a função Hamiltoniana é:

$$\mathcal{H}_c = - \sum_{(i,j)} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.60)$$

Em princípio,  $J_{ij}$  pode incluir interações de longo alcance, mas será considerada aqui apenas a interação de primeiros vizinhos, sendo  $J_{ij} = J$ . A energia do cluster define a distribuição de Boltzmann de referência, com probabilidades relativas  $W_0(\sigma) = \exp[-\mathcal{H}_c^0(\sigma)/T]$  para as  $2^n$  configurações de spin possíveis  $\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma_n$ . Usando essa distribuição de probabilidades, pode-se avaliar a função de partição  $Z_c^0 = \sum_\sigma W_0(\sigma)$ ,  $\langle \mathcal{H}_c^0 \rangle_0$ , e o valor esperado  $\langle \mathcal{H} \rangle_0$  da real energia de cada cluster. Tem-se, em primeiro lugar,

$$\langle \mathcal{H}_c^0 \rangle_0 = - \sum_{(i,j)} J \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - \sum_{i=1}^n B_i \langle \sigma_i \rangle_0, \quad (2.61)$$

que é o valor esperado do Hamiltoniano do sistema de referência. Para o sistema real,

$$\langle \mathcal{H}_c \rangle_0 = - \sum_{(i,j)} J \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0, \quad (2.62)$$

onde  $(i, j)'$  no segundo somatório refere-se às interações entre o sítio  $i$  do cluster  $c$  e um sítio em um cluster diferente. Como todos os clusters são equivalentes, esse sítio pode

ser representado matematicamente como um sítio  $j$  do mesmo cluster  $c$ . O fator  $1/2$  garante que cada par de sítios interagentes seja contabilizado apenas uma vez. Fazendo a aproximação  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 = \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0$ , chega-se a:

$$\langle \mathcal{H}_c \rangle_0 = - \sum_{(i,j)} J \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 - \sum_{i=1}^n B_i \langle \sigma_i \rangle_0, \quad (2.63)$$

para o sistema de referência, e:

$$\langle \mathcal{H}_c \rangle_0 = - \sum_{(i,j)} J \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 - \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0, \quad (2.64)$$

No limite da energia-livre  $F_c^* = -T \ln Z_0^c + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0$ , toma-se a diferença entre as duas energias para anular a parcela referente à interação intra-cluster.

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}^0 \rangle_0 = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 + \sum_i B_i \langle \sigma_i \rangle_0. \quad (2.65)$$

Como se tem liberdade na escolha dos valores de  $B_i$ , tomam-se valores tais que minimizam  $F^*$ . Agora, para minimizar  $F_c^*$ , toma-se sua derivada em relação aos campos  $|B_i$ .

$$T \frac{\partial F_c^*}{\partial B_k} = \sum_i B_i (\langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0) - \sum_{(i,j)'} J \langle \sigma_i \rangle_0 (\langle \sigma_j \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_j \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0), \quad (2.66)$$

que podem ser escritas na forma:

$$\frac{\partial F_c^*}{\partial B_k} = \sum_i \left( B_i - \sum_{(j)_i} J \langle \sigma_j \rangle_0 \right) a_{ik} = 0, \quad (2.67)$$

onde a notação  $j_i$  indica a somatória para um dado spin  $i$  apenas sobre os spins  $j$  correspondentes às interações inter-cluster, e  $a_{ik} = \langle \sigma_i \sigma_k \rangle_0 - \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_k \rangle_0$ . Essas equações são satisfeitas se:

$$B_i = \sum_{(j)_i} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle_0, \quad (2.68)$$

o que equivale às condições de autoconsistência para todos os campos. Para sítios  $i$  que não tem interação inter-cluster  $J \neq 0$ , tem-se  $B_i = 0$ , restando considerar apenas os campos nos spins da borda do cluster. Esta solução autoconsistente também possui a menor energia livre mesmo se forem consideradas outras interações no sistema de referência  $\mathcal{H}^0$ . A conclusão é de que um sistema de spins interagentes infinitos pode ser tratado de forma eficiente via clusters, substituindo a interação inter-cluster por um termo dependente

das interações de troca entre primeiros vizinhos e seus próprios valores médios. Aplicando a equação (2.68), temos que o Hamiltoniano do sistema toma a forma do Hamiltoniano efetivo:

$$\mathcal{H}^{eff} = - \sum_{(i,j)} J \sigma_i \sigma_j - \sum_{(i,j)'} J \sigma_i \langle \sigma_j \rangle_0, \quad (2.69)$$

onde se tem como energia livre  $f$  por sítio:

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln Z_c^0 + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)'} J \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0. \quad (2.70)$$

Na prática, não é necessário tratar todos os campos  $B_i$  como parâmetros independentes, devido à simetria de uma fase magnética ordenada, que respeita os parâmetros de ordem do sistema, como a magnetização em sistemas FE e a magnetização das sub-redes em sistemas AF [103]. É também interessante notar que é possível obter os resultados da TCM aproximando os resultados da TCMC para clusters de um sítio ( $n_s = 1$ ). A maior dificuldade encontrada neste tipo de abordagem reside no custo computacional referente à habilidade de computar a base de  $2^{n_s}$  estados diferentes de spins, especialmente quando há de se considerar a média sobre os campos desordenados também.

Uma vez sedimentados os conceitos presentes neste capítulo, será apresentado a seguir o modelo adotado no presente trabalho, e a motivação de seu emprego perante a luz do EMC.

### 3 Modelo adotado

Foi utilizado neste trabalho o Modelo de Ising na presença de um campo magnético uniforme  $h$  e campos aleatórios  $h_i$ , conhecido como *Random Field Ising Model* (RFIM). Como visto na seção 2.5.2, essa classe de sistemas é descrita pelo Hamiltoniano

$$H(\{h_i\}) = J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - \sum_i (h_i + h) \sigma_i, \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo representa as interações de troca entre spins primeiros-vizinhos, denotados por  $\sigma_i = \pm 1$ , localizados no sítio  $i$  na rede kagomé. Assumimos interações AF ( $J > 0^1$ ) e uma distribuição bimodal para os campos aleatórios  $h_i$ :  $P(h_i) = 1/2[\delta(h_i - \delta h) + \delta(h_i + \delta h)]$ , onde  $\delta(x)$  representa uma função delta de Dirac e  $\delta h$  é a intensidade da desordem bimodal (chamada de  $h_0$  na Eq. 2.44).

A TCMC foi empregada para estudar as propriedades termodinâmicas do modelo (3.1). Esse método, como demonstrado no capítulo anterior, consiste em substituir o modelo original por um efetivo  $H_0$  que considera uma soma clusters finitos idênticos e não-interagentes, com campos médios  $B_i$  atuando nos spins  $\sigma_{\bar{i}}$  nas bordas de cada cluster:  $H_0(\{h_i\}) = \sum_{\nu} H_{\nu}^0(\{h_i\})$ , onde

$$H_{\nu}^0(\{h_i\}) = J \sum_{(i,j)_{\nu}} \sigma_i \sigma_j - \sum_{(i)_{\nu}} (h_i + h) \sigma_i + \sum_{(\bar{i})_{\nu}} B_{\bar{i}} \sigma_{\bar{i}}, \quad (3.2)$$

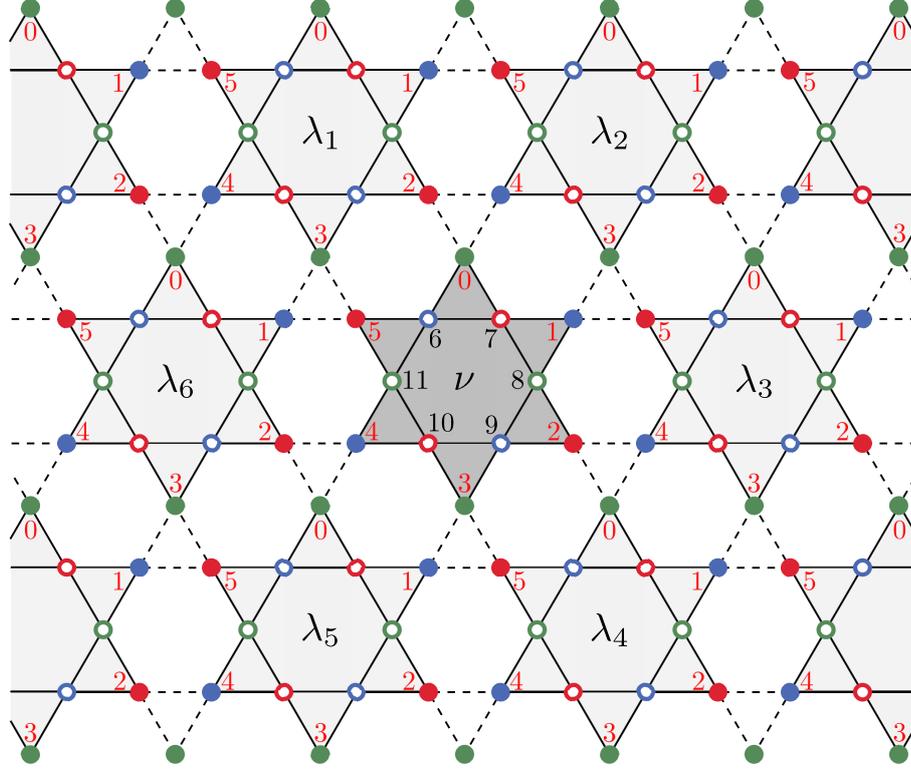
com as somas sobre todos  $n_s$  sítios do cluster  $\nu$  e  $\bar{i}$  denotando sítios da borda do cluster. Esse modelo efetivo ainda depende da distribuição de RF de sítio único, onde a média sobre a desordem deve ser tomada a partir da energia livre. A desigualdade de Bogoliubov permite a obtenção de um limite superior ( $F_{CMF}$ ) para a energia livre do sistema original, a partir do qual se computa a média da desordem temperada:

$$F \leq F_{CMF} = \overline{F_0(\{h_i\})} + \overline{\langle H(\{h_i\}) - H_0(\{h_i\}) \rangle}_0, \quad (3.3)$$

onde  $\langle \dots \rangle_0$  representa a média termal sobre o sistema de clusters  $H_0(\{h_i\})$  e  $F_0(\{h_i\}) = -k_B T \ln Z_0(\{h_i\})$ , com a função de partição  $Z_0(\{h_i\}) = \sum_{\sigma} e^{-\beta H_0(\{h_i\})}$  e  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura). O símbolo  $\overline{(\dots)} = \int dh_i P(\{h_i\})(\dots)$  indica a média sobre a desordem, ou seja, a média sobre os campos aleatórios.

<sup>1</sup> Usualmente é adotado  $J < 0$  para interações AF. Nesse caso, foi adotado  $J > 0$  para evitar o uso de módulos em todos os gráficos e facilitar a apresentação dos resultados. O sinal negativo foi incluído diretamente no primeiro termo da Eq. 3.1.

**Figura 3.1** – A rede kagomé é dividida em clusters de 12 sítios cada, destacando o cluster  $\nu$  e seus vizinhos  $\lambda_i$ . Uma possível estrutura de três sub-redes é esboçada em azul, vermelho e verde. As linhas tracejadas representam interações inter-cluster que são substituídas por campos médios.



Fonte: Ilustrado por Mateus Schmidt.

Minimizando a energia-livre em relação aos parâmetros variacionais, chega-se à relação:

$$B_i = \sum_{(\bar{j})_\lambda} J \overline{\langle \sigma_{\bar{j}} \rangle}_0. \quad (3.4)$$

onde  $\bar{j}$  se refere aos sítios vizinhos do spin  $i$ , mas pertencentes ao cluster vizinho  $\lambda$ . Considerando clusters idênticos, podemos escrever o modelo de cluster único associando o momento magnético médio  $\overline{\langle \sigma_{\bar{j}} \rangle}_0$  com a magnetização média do sítio equivalente do cluster  $\nu$ :

$$m_k = \left( \frac{\sum_{\sigma} \sigma_k e^{-\beta H_{\text{CMF}}(\{h_i\})}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta H_{\text{CMF}}(\{h_i\})}} \right), \quad (3.5)$$

onde  $H_{\text{CMF}}(\{h_i\})$  é definido na Eq. 3.2 com  $B_{\bar{i}} = J \sum_{(\bar{k})_\nu} m_{\bar{k}}$ .

Neste trabalho, adotamos a rede kagomé dividida em clusters idênticos de doze sítios com três sub-redes,  $n_s = 12$ , como ilustrado na Fig. 3.1. Nesse caso, nota-se que para  $\bar{i} = 0$ ,  $B_0 = J(m_2 + m_4)$ , e assim por diante, onde  $m_{i_s}$  são as magnetizações locais dos clusters vizinhos  $\lambda_{j_s}$  e agem como campos médios nos sítios do cluster  $\nu$ . Considerando clusters simétricos com magnetizações médias iguais para sítios equivalentes em clusters diferentes, as magnetizações locais podem ser computadas através de sítios do cluster  $\nu$ .

É notável, também, que os campos médios atuando em sub-redes específicas provem de sítios pertencentes de outras sub-redes. Portanto, o problema efetivo de cluster único pode ser resolvido autoconsistentemente através da Eq. (3.5) para a magnetização local  $m_i$  do cluster  $\nu$ . Posteriormente, outras quantidades termodinâmicas de interesse podem ser obtidas, como a energia livre média por sítio:

$$f = -\frac{2J}{n_s}(m_0m_2 + m_0m_4 + m_2m_4 + m_1m_3 + m_1m_5 + m_3m_5) - \frac{\ln Z_{CMF}(\{h_i\})}{n_s\beta} \quad (3.6)$$

com  $Z_{CMF}(\{h_i\}) = \sum_{\sigma} e^{-\beta H_{CMF}(\{h_i\})}$  e a energia interna por sítio  $u = \frac{\partial(\beta f)}{\partial\beta}$ . A entropia por sítio é dada por  $s = (u - f)/T$ .

Os cálculos numéricos realizados para a obtenção dos resultados foram realizados em algoritmos na linguagem Fortran 95. O modelo efetivo (ver Eq. 3.2) foi resolvido através da solução do sistema de equações para as magnetizações locais (ver Eq. 3.5),  $m_0, m_1, \dots, m_5$ , levando a um sistema autoconsistente de equações. Essa solução deve ser realizada adotando a média sobre a distribuição de campos aleatórios  $P(h_i)$ , após a média termal ser tomada sobre cada distribuições de campo. Isso é, os traços sobre os graus de liberdade dos spins são calculados para cada distribuição de campo aleatório, com a média realizada sobre todas as possíveis distribuições, como anteriormente descrito para desordem do tipo temperada (ver Eqs. 2.34 e 2.35). Após obter o conjunto de magnetizações locais, obtem-se as demais quantidades de interesse, como  $f$ ,  $u$  e  $s$ . Uma descrição mais completa do programa e dos aspectos computacionais deste trabalho pode ser encontrada no Apêndice B.

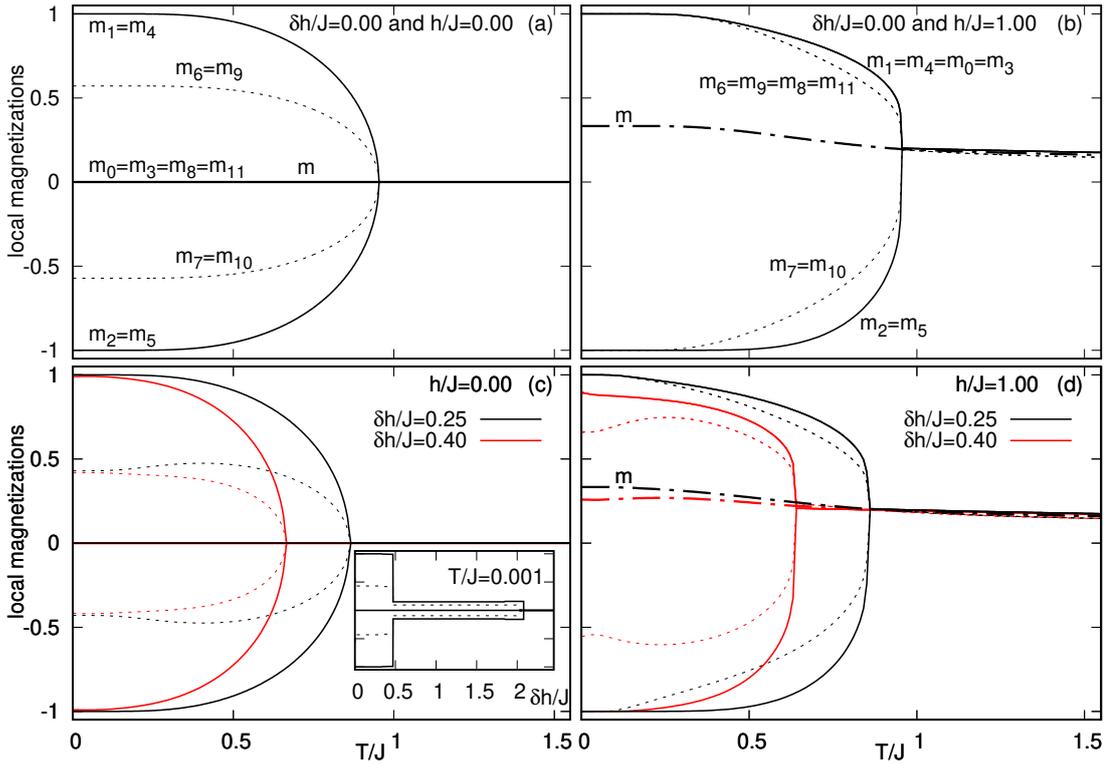
A seguir, são apresentados os resultados numéricos correspondentes às respostas termodinâmicas e magnéticas do sistema, além de sua interpretação à luz do EMC.

## 4 Resultados

Os resultados numéricos foram obtidos pela resolução do modelo efetivo de cluster único, assumindo a rede ilustrada na Fig. 3.1. Tem-se, aqui, um problema autoconsistente para as magnetizações locais  $m_i$  (ver Eq. 3.5), com a computação exata da média sobre os campos aleatórios tendo que incorporar  $2^{n_s}$  configurações para a distribuição de probabilidades bimodal. Além disso, o problema efetivo de cluster único requer que sejam computados todos os  $2^{n_s}$  estados de spin Ising. Uma vez encontradas as magnetizações locais, é possível calcular a energia livre, a entropia, a energia interna e outras quantidades relevantes para avaliar a viabilidade do sistema em estudo no contexto do EMC. Foram utilizadas, por razões numéricas, as aproximação  $k_B = 1$  e  $J$  como unidade de energia. Dessa forma, resultados da entropia, que usualmente são expressos por  $S/k_B$ , serão representados apenas por  $S$ .

A Fig. 4.1 mostra a dependência na temperatura das magnetizações locais. Na ausência de campo externo (ver Fig. 4.1-a), essas magnetizações exibem diferentes conjuntos de valores em temperaturas baixas, apresentando uma estrutura de três sub-redes: duas sub-redes de magnetizações finitas e sinais opostos, e uma com magnetização local nula. É importante notar que sítios pertencentes a mesma sub-rede (ver cores dos sítios na Fig. 3.1) podem ter magnetizações locais ligeiramente diferentes. Sítios na borda do cluster, sob ação direta de campos efetivos, podem apresentar magnetizações locais de maior intensidade do que sítios internos, como, por exemplo,  $m_1 = m_4 > m_6 = m_9$ . A magnetização líquida decorrente dessa diferença está intimamente relacionada à presença de entropia residual na rede. Adicionalmente, a magnetização total ( $m = \sum_i^{n_s} m_i/n_s$ ) é nula, com magnetizações locais finitas, indicando um ordenamento antiferromagnético (AF). Em temperatura suficientemente grande, esse ordenamento AF com sub-redes colapsa, dando lugar a uma fase paramagnética (PM). Dentro de uma fase magnética convencional, é esperado que o valor absoluto das magnetizações, dentro do modelo de Ising, fosse a um conforme a temperatura fosse reduzida. Portanto, a presença de magnetizações locais diferentes do valor de saturação ( $|m_i| = 1$ ) em temperatura zero indica uma degenerescência no estado fundamental.

**Figura 4.1** – Magnetizações locais  $m_i$  como funções da temperatura  $T$  para diversos conjuntos de campos uniformes e aleatórios: (a) ausência de campos magnéticos ( $h/J = 0.00$  com  $\delta h/J = 0.00$ ), (b) campo magnético uniforme aplicado ( $h/J = 1.00$  com  $\delta h/J = 0.00$ ), (c) presença somente de RF ( $h/J = 0.00$  com  $\delta h/J = 0.25$  e  $0.40$ ), e (d) presença simultânea de campo uniforme ( $h/J = 1.00$ ) e RF ( $\delta h/J = 0.25$  and  $0.40$ ). Linhas tracejadas e sólidas correspondem aos sítios internos e da borda do cluster, respectivamente. O gráfico inserido ilustra a dependência das magnetizações locais na intensidade do RF em  $T/J = 0.001$  e  $h/J = 0.0$ . Em temperatura baixas, até mesmo um campo magnético uniforme fraco pode quebrar a simetria de sub-redes do sistema, induzindo magnetização, enquanto os RF podem preservar essa simetria.

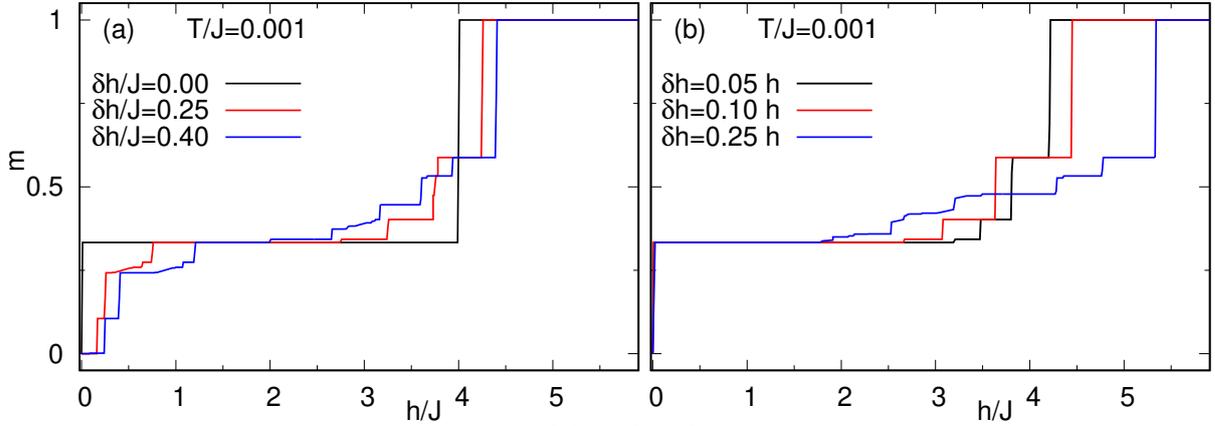


Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante frisar que a forte frustração da rede kagomé AF suprime ordenamentos de longo alcance em qualquer temperatura [58]. Contudo, é esperado que introduzir uma forma de perturbação ao estado fundamental macroscopicamente degenerado do modelo original, dado pela Eq. 3.1, fosse favorecer alguma fase magnética. Por exemplo, foi demonstrado que uma desordem infinitesimal pode levar a uma fase vidro de spin com cluster na rede kagomé de Ising [70, 104]. Além disso, interações de segundos-vizinhos podem favorecer uma fase AF nessa mesma rede [105]. No presente trabalho, a manutenção da fase AF pode ser atribuída, portanto, à perturbação introduzida pela aproximação de campo médio ao modelo original.

A introdução de um campo magnético externo uniforme  $h$  altera esse cenário quebrando a simetria das sub-redes e induzindo uma magnetização finita  $m$  (ver Fig. 4.1-(b)). A sub-rede com magnetização local nula assume um valor finito, colapsando na sub-rede

**Figura 4.2** – Magnetização da rede  $m$  como função do campo magnético externo uniforme  $h$  em temperatura baixa sob diferentes configurações de RF: (a) com intensidades uniformes de  $\delta h$  e (b) com  $\delta h$  linearmente dependente de  $h$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

de magnetização local positiva. Adicionalmente, sítios geometricamente equivalentes de diferentes sub-redes, que em campo zero diferem somente pelo sinal, exibiram magnetizações locais com diferentes valores absolutos. Por exemplo,  $|m_2| \neq |m_1|$  e  $|m_6| \neq |m_7|$  em temperaturas finitas. Ademais, sítios que exibiram valores absolutos de magnetização local finitos mas menores que um, apresentam  $|m_i| = 1$  sob ação de um campo externo. Isso denota que o campo magnético uniforme levanta a degenerescência do estado fundamental do sistema de forma significativa. Por outro lado, a presença de um RF bimodal de baixa intensidade consegue manter a estrutura de sub-redes, ainda que com uma redução gradual na intensidade das suas magnetizações locais e de  $T_c$ , como mostra a Fig. 4.1-(c) para  $\delta h/J = 0.25$  (linhas pretas) e  $\delta h/J = 0.40$  (linhas vermelhas). O gráfico inserido da Fig. 4.1-(c) mostra a dependência das magnetizações locais em  $\delta h/J$  a uma temperatura próxima de zero. É digno notar, também, que essas magnetizações exibiram forte decréscimo em  $\delta h/J \approx 0.5$  com o  $\delta h/J$  crítico próximo de 2.08. Esse resultado sugere que se podem classificar, de forma aproximada, regiões de fraca ( $\delta h/J \lesssim 0.50$ ), moderada ( $0.50 \lesssim \delta h/J \lesssim 2.08$ ) e forte ( $2.08 \lesssim \delta h/J$ ) influência dos RFs no que diz respeito às magnetizações. Particularmente, o presente trabalho tem seu foco em RFs de baixa e média intensidade.

Quando campos magnéticos uniformes e RF são considerados simultaneamente, efeitos intrincados são produzidos nas magnetizações locais (Fig. 4.1-(d)). A estrutura de três sub-redes é quebrada, e uma assimetria entre magnetizações locais é observada em baixas temperaturas. Ademais, a magnetização induzida exhibe baixa intensidade quando comparada ao caso onde apenas o campo magnético uniforme está presente.

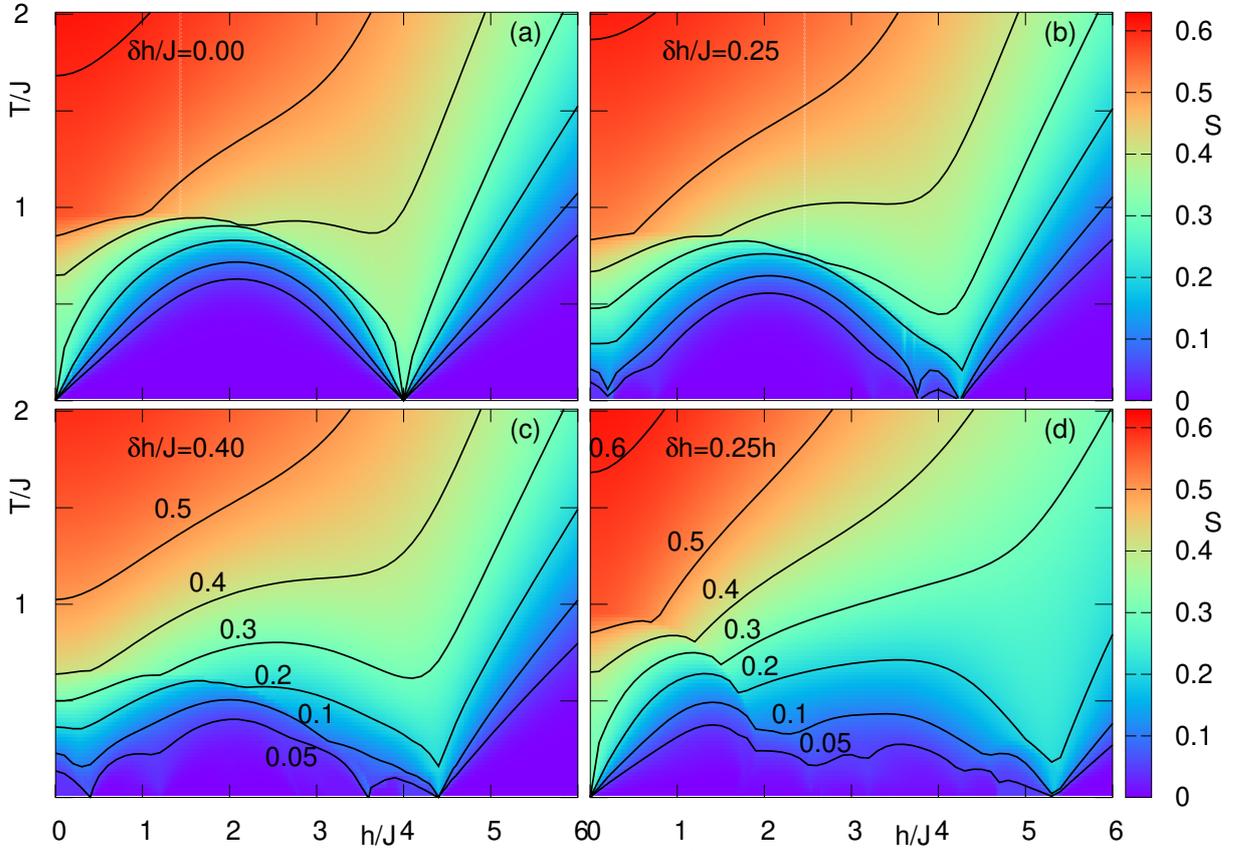
É interessante observar a dependência da magnetização no campo externo na Fig. 4.2, onde estruturas de platôs surgem e podem ser significativamente afetadas até mesmo por pequenas intensidades de RF. Por exemplo, na Fig. 4.2-(a), a magnetização nula para  $T/J = 0.001$  e  $\delta h/J = 0.00$  é substituída por um platô  $m = 1/3$  para um campo externo de intensidade muito baixa. Para  $h/J = 4$ , um salto da magnetização de  $m = 1/3$  para  $m = 1$  pode ser observado. Esse resultado foi reportado nas Refs. [32, 106] em baixas temperaturas e na ausência de RF. Nota-se que esse comportamento da magnetização na ausência de campos aleatórios é consistente com resultados reportados para a rede kagomé antiferromagnética no modelo de Ising tratada via simulações de Monte Carlo no algoritmo de Wang-Landau [107] e pela abordagem da rede de Husimi [108]. Salienta-se que teorias de campo efetivo com clusters, que são extensivamente empregadas no estudo de redes de spin, falham em reproduzir esse comportamento [49]. Contudo, a abordagem via TCMC aqui empregada captura os efeitos de campos magnéticos uniformes na magnetização de baixas temperaturas do antiferromagneto de Ising na rede kagomé, provendo um sólido alicerce para incorporar campos aleatórios ao modelo.

A presença de RF pode introduzir novos platôs e transladar o estado magneticamente saturado para um regime de campos magnéticos externos mais intensos. Particularmente, observa-se um platô de magnetização nula no regime de campos baixos, e diversos novos platôs emergem conforme a intensidade do campo uniforme aumenta, até a magnetização da rede ser saturada. O número de platôs induzidos pela presença de RFs é, portanto, dependente de sua intensidade.

Com o intuito de ter uma visão mais ampla dos efeitos de RFs, assume-se uma relação linear entre a intensidade do campo uniforme e do RF, como mostra a Fig. 4.2-(b) para  $\delta h = 0.05h$ ,  $\delta h = 0.10h$  e  $\delta h = 0.25h$ . De fato, uma relação entre RF e o campo aplicado foi proposta para explicar a origem de campos aleatórios em sistemas magnéticos com diluição [28]. Nesse caso, o platô de magnetização  $1/3$  ocorre em campos magnéticos externos fracos. Contudo, conforme  $h$  aumenta, potencializando também os efeitos do RF, diversos novos platôs são formados antes da saturação ser alcançada.

Outras quantidades termodinâmicas, como a entropia  $S$  (de especial interesse no contexto do EMC), também podem ser influenciadas por campos, especialmente os RFs. Para uma visão geral do comportamento entrópico, explora-se a entropia  $S$  como função da temperatura  $T$  e campo magnético externo  $h$  na Fig. 4.3, para diversas configurações de RF. A entropia exibe uma forte dependência no campo magnético, causando a diminuição

**Figura 4.3** – Entropia  $S$  em função da temperatura  $T$  e campo magnético  $h$  para diferentes intensidades de RFs: (a)  $\delta h/J = 0.00$ , (b)  $\delta h/J = 0.25$ , (c)  $\delta h/J = 0.40$ , e  $\delta h = 0.25h$ . Curvas isentrópicas são representadas por linhas sólidas, de valores 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, e 0.6 de baixo para cima, com exceção do painel (c) que não inclui a curva 0.6.



daquela devido ao ordenamento induzido (mostrado em azul), enquanto a temperatura tende a aumentar o conteúdo entrópico (mostrado em vermelho). Contudo, a frustração geométrica pode introduzir regiões de alta entropia em temperaturas baixas, assim como quando campos magnéticos induzem platôs de magnetização.

Para enriquecer essa discussão, são também apresentadas curvas isentrópicas representadas por linhas sólidas na Fig. 4.3. Essas curvas podem ser usadas para caracterizar o EMC através da medição da mudança de temperatura do sistema em resposta a uma mudança adiabática no campo magnético. Portanto, a Fig. 4.3 pode fornecer uma compreensão qualitativa do comportamento isentrópico no plano temperatura-campo magnético. Por exemplo, na ausência de RF, curvas isentrópicas podem convergir para o mesmo campo crítico de saturação magnética ( $h/J = 4.0$ ) conforme  $T$  se aproxima de 0, onde um gradiente máximo das curvas isentrópicas é encontrado (ver Fig. 4.3-(a)). Nesse caso, uma queda considerável de temperatura é alcançável removendo-se o campo adiabaticamente, indicando uma faixa interessante de campos a serem explorados no EMC.

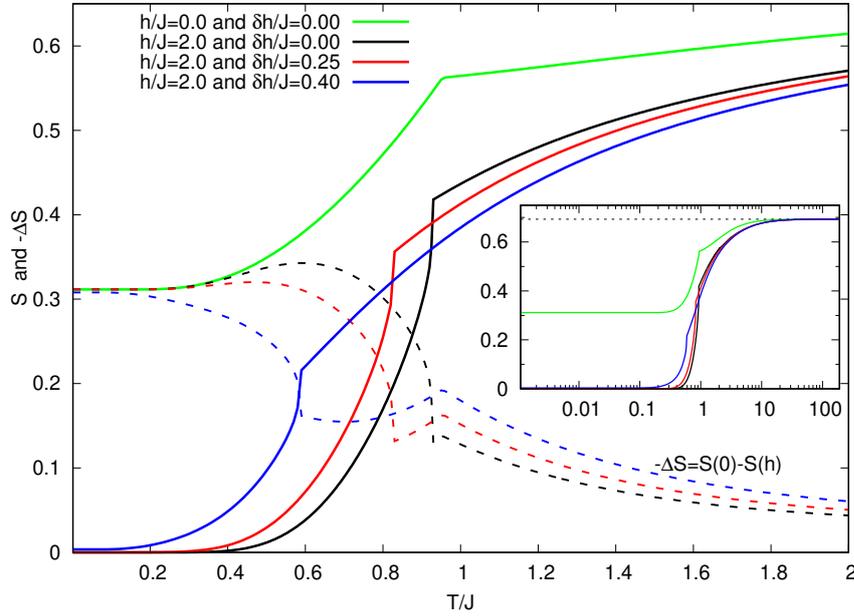
Quando a desordem dos RFs faz-se presente (ver painéis (b), (c) e (d) da Fig. 4.3), a entropia é fortemente afetada. As regiões de temperaturas baixas e intermediárias é fortemente influenciada, o que pode ser relacionado às mudanças observadas no regime de platôs de magnetização. Outrossim, a convergência de adiabáticas ao mesmo campo crítico é suprimida, resultando na substituição da estrutura tipo domo, contornada pelas curvas isentrópicas no painel (a), por uma estrutura de múltiplos domos sobrepostos. Uma supressão similar foi reportada na Ref. [27] no contexto do EMC em sistemas de vidros de spin geometricamente frustrados, quando interações desordenadas são levadas em conta. Além disso, é digno notar que a Fig. 4.3-(d) mostra resultados da entropia para uma relação linear entre  $h$  e  $\delta h$ , na qual os efeitos de RFs crescem gradualmente ao se incrementar o campo magnético externo.

Pode-se usar a resposta individual da entropia para um campo magnético uniforme constante ou a variações de temperatura para enriquecer a presente discussão com uma perspectiva mais quantitativa. Por exemplo, a entropia como função da temperatura é ilustrada na Fig. 4.4 para diferentes configurações de campo.

Na ausência de campo uniforme, uma entropia residual é observada em  $S(T \rightarrow 0) \approx 0.31$ , sugerindo significativa frustração geométrica no regime de baixas temperaturas. Ademais, como esperado de resultados teóricos, a entropia aproxima-se assintoticamente de  $\ln(2)$  para  $T \rightarrow \infty$  (ver gráfico interno na Fig. 4.4). Quando o campo uniforme é aplicado, o sistema quebra a degenerescência do estado fundamental, levando a um estado de entropia zero para uma certa faixa de temperaturas baixas. Estes resultados se tornam ainda mais interessantes quando RF também está presente. Um aumento no conteúdo entrópico em baixas temperaturas é observável; contudo, o RF diminui a entropia em temperaturas intermediárias e altas, como mostrado pelas linhas vermelha ( $\delta h = 0.25$ ) e azul ( $\delta h = 0.40$ ) na Fig. 4.4.

As presentes ponderações podem ser melhor elucidadas ao ser avaliado o potencial magnetocalórico ou variação de entropia isotérmica (ver Eq. 2.26),  $\Delta S = S(h) - S(h = 0)$  (ver linhas tracejadas na Fig. 4.4). É evidente que, na ausência de RF, o campo uniforme induz uma  $-\Delta S$  substancial em baixas temperaturas, que diminui significativamente com o aumento da temperatura. Quando o campo magnético uniforme também induz a aparição de RFs, a variação de entropia isotérmica também é afetada. A intensidade de  $-\Delta S$  diminui com a presença de RF em baixas temperaturas, em comparação ao caso sem RF. No entanto, é observado um aumento em  $-\Delta S$  com intensidades maiores de

**Figura 4.4** – Entropia  $S$  e variação de entropia isotérmica  $\Delta S$  como função da temperatura para diferentes intensidades de campo magnético uniforme  $h$  e campo aleatório  $\delta h$ . As linhas coloridas sólidas e tracejadas representam  $S$  e seu correspondente  $\Delta S$ , respectivamente. O gráfico inserido mostra curvas de  $S$  em escala logarítmica das temperaturas. A linha pontilhada corresponde ao valor  $\ln 2$ .



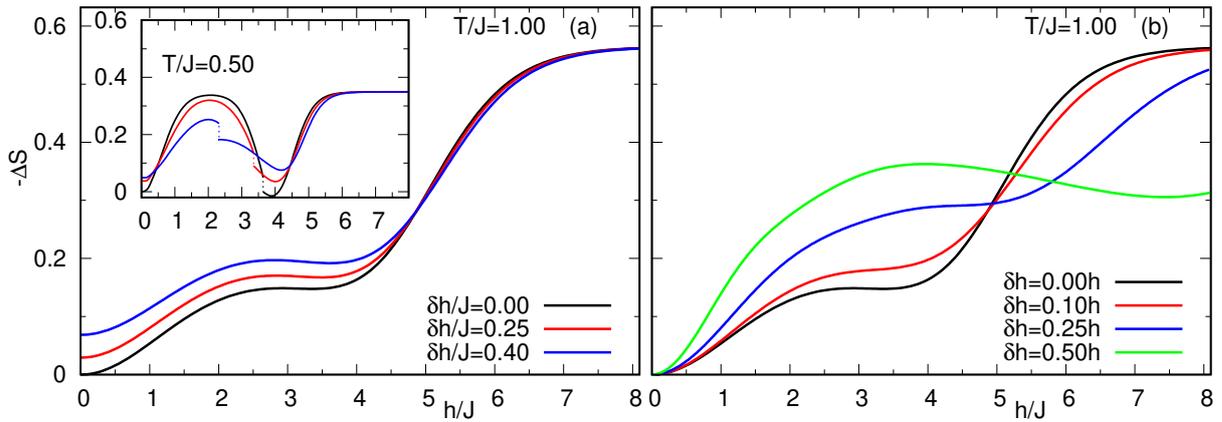
Fonte: Elaborado pelo autor.

RF em uma faixa intermediária de temperaturas, na fase PM pouco acima da transição de fase. Esse comportamento é ilustrado por linhas tracejadas na Fig. 4.4, onde o RF muda de maneira geral a dependência de  $\Delta S$  na temperatura, notavelmente introduzindo um máximo por volta de  $T/J = 1.0$ . Isso sugere fortemente que RFs podem melhorar o potencial magnetocalórico do sistema em temperaturas intermediárias, especialmente na fase PM.

Os resultados anteriores encorajam uma investigação mais minuciosa da dependência de  $\Delta S$  na intensidade do campo magnético uniforme sob a influência de valores constantes de RF:  $\delta h = 0.00, 0.25$  e  $0.40$  (ver Fig. 4.5-(a)).

É notável que os efeitos de RF em  $\Delta S$  são mais significativos em campos externos mais fracos, induzindo maiores variações de entropia, com relevância decrescente conforme a força do campo aumenta. Vale ressaltar que esses resultados são para  $T/J = 1.00$  na fase PM, onde já foi observado que RFs podem potencializar o EMC. No entanto, em temperaturas mais baixas (na fase AF), há uma inversão dessa tendência de  $\Delta S$ , que diminui na presença de RF em campos magnéticos externos de menores intensidades como mostrado pelo gráfico inserido na Fig. 4.5-(a).

**Figura 4.5** – Variação de entropia isotérmica  $\Delta S$  como função da intensidade do campo magnético uniforme  $h$ , para valores de RFs constantes (a) e dependentes do campo (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ademais, resultados promissores são mostrados na Fig. 4.5-(b) onde se assume uma relação de dependência linear entre  $h$  e  $\delta h$ . Nesse caso, uma variação de entropia isotérmica substancial é alcançada na fase PM, para intensidades baixas e intermediárias de campo magnético uniforme. Outra observação interessante é que valores crescentes de RF transladam o campo de saturação para uma região de maiores intensidades.

## 5 Conclusão

Analizamos a interação entre a desordem proveniente de campos aleatórios e a frustração geométrica no contexto do efeito magnetocalórico. O modelo de Ising com campos aleatórios (RFIM) com interações antiferromagnéticas na rede kagomé foi estudado, considerando uma distribuição bimodal para os campos aleatórios. A teoria de campo médio com clusters foi empregada, resultando em um problema efetivo de clusters desordenados finitos resolvido por enumeração exata. Essa abordagem permite a avaliação precisa da média configuracional das quantidades termodinâmicas de interesse, como a magnetização e a entropia.

A rede kagomé antiferromagnética sem RF apresenta um platô na dependência da magnetização no campo magnético uniforme em  $1/3$ , que surge da combinação de competições interativas e o efeito Zeeman. Quando RFs são considerados, efeitos muito promissores são observados. A estrutura de platôs de magnetização não só é mantida, como é intensificada com platôs adicionais conforme a intensidade dos RF cresce. Esses achados apresentam similaridades com resultados de antiferromagnetos diluídos na rede kagomé, nos quais o número de platôs pode ser aumentado conforme a densidade de sítios diluídos. Portanto, sugerimos que os RF podem desempenhar um papel análogo à diluição sob ação de um campo externo no que diz respeito aos platôs de magnetização. Na verdade, supõe-se que uma das possíveis origens de RF em sistemas magnéticos em campos uniformes esteja relacionada à presença de diluição.

Na perspectiva do conteúdo entrópico, uma influência considerável pode ser notada na presença de campos. Um potencial magnetocalórico promissor é observado em baixas temperaturas ( $T/J < 0.8$ ), em campos externos de baixa intensidade, com resultados expressivos observados para  $h/J \leq 2$ , alavancados pela alta entropia de campo zero (residual).

Por outro lado, a presença de RF pode levar a um aumento do conteúdo entrópico em uma faixa de baixas temperaturas, não obstante, com substancial decréscimo nos entornos da região crítica ( $0.8 < T/J < 1.2$ ), com pico dentro da fase PM. Portanto, RFs induzidos por  $h$  podem realçar a variação de entropia isotérmica em temperaturas intermediárias. Esse comportamento é visível nas curvas de  $\Delta S$  em função da temperatura,

com um aumento proporcional à magnitude do RF induzido. É discernível, portanto, que RFs induzidos por um campo externo melhoram notavelmente a variação de entropia isotérmica, particularmente para  $h/J < 4$ , na fase PM. É digno de nota também que, apesar da TCM identificar de maneira equivocada um ordenamento AF em temperaturas baixas, a conclusão principal deste trabalho diz respeito a fenômenos na fase paramagnética.

Embora esta dissertação tenha se debruçado em um modelo de geometria específica, no caso a rede kagomé com interações antiferromagnéticas, os presentes achados sugerem que efeitos análogos à diluição - como campos aleatórios - podem expandir a faixa de temperaturas associadas à maior eficiência do EMC.

Os resultados obtidos nesta dissertação foram submetidos na forma de um artigo ao *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, sob o título 'Magnetocaloric Effect on the Frustrated Kagome Lattice with Disordered Fields'.

## 5.1 Perspectivas

Até onde vai o conhecimento do autor, esta dissertação é um dos únicos trabalhos que explora a interação de frustração geométrica e campos aleatórios bimodais no contexto do EMC. Espera-se, isto posto, que esta dissertação estimule maiores investigações acerca da complexa interação FG-RF, com o uso de outros métodos aproximativos como simulações de Monte Carlo ou TCMCC. Pode-se também verificar como diferentes distribuições de RFs podem alterar as assinaturas termodinâmicas e magnéticas do sistema, e expandir a análise para diferentes geometrias frustradas, preferencialmente as que apresentarem maiores entropias residuais.

Posta-se também como caminho, com o fim de se alinhar às mais recentes pesquisas na física da matéria condensada, maiores investigações deste tipo de desordem na presença de flutuações quânticas, no modelo de Heisenberg, estudando mais profundamente a dinâmica das fases magnéticas e o possível surgimento de estados exóticos e não triviais, como VS.

# Referências

- 1 COEY, J. M. D. Magnetism in future. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226–230, p. 2107–2112, 05 2001. Citado na página 16.
- 2 TISHIN, A.; SPICHKIN, Y.; ZVEREV, V.; EGOLF, P. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body. **International Journal of Refrigeration**, v. 68, p. 177–186, 2016. ISSN 0140-7007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700716300615>>. Citado na página 16.
- 3 CLEMENTE-JUAN, J.; CORONADO, E.; GAITA-ARIÑO, A. Magnetic polyoxometalates: From molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7464–78, 09 2012. Citado na página 16.
- 4 LI, L.; YAN, M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 823, p. 153810, 2020. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820301730>>. Citado na página 16.
- 5 XIONG, D. *et al.* Antiferromagnetic spintronics: An overview and outlook. **Fundamental Research**, v. 2, n. 4, p. 522–534, 2022. ISSN 2667-3258. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667325822001443>>. Citado na página 16.
- 6 DE OLIVEIRA, N.; VON RANKE, P. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect. **Physics Reports**, v. 489, n. 4, p. 89–159, 2010. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157309002907>>. Citado na página 16.
- 7 DAUNT, J. G. The magnetic refrigerator for temperatures below 1°k. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 70, n. 7, p. 641, jul 1957. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/70/7/301>>. Citado na página 17.
- 8 LLOPIS, R.; SÁNCHEZ, D.; SANZ-KOCK, C.; CABELLO, R.; TORRELLA, E. Energy and environmental comparison of two-stage solutions for commercial refrigeration at low temperature: Fluids and systems. **Applied Energy**, v. 138, p. 133–142, 2015. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914011192>>. Citado na página 17.
- 9 GUTFLEISCH, O. *et al.* Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. **Advanced Materials**, v. 23, n. 7, p. 821–842, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201002180>>. Citado na página 17.
- 10 FRANCO, V. *et al.* Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 112–232, 2018. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517301299>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.

- 11 ROMERO GÓMEZ, J.; FERREIRO GARCIA, R.; DE MIGUEL CATOIRA, A.; ROMERO GÓMEZ, M. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 74–82, 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211200528X>>. Citado na página 17.
- 12 FRANCO, V.; BLÁZQUEZ, J.; INGALE, B.; CONDE, A. The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models. **Annual Review of Materials Research**, Annual Reviews, v. 42, n. Volume 42, 2012, p. 305–342, 2012. ISSN 1545-4118. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>>. Citado na página 17.
- 13 International Energy Agency. **Space cooling – tracking**. 2025. Accessed: 2025-01-23. Disponível em: <<https://www.iea.org/energy-system/buildings/space-cooling#tracking>>. Citado na página 18.
- 14 COULOMB, D.; DUPONT, J.-L.; MORLET, V. **The impact of the refrigeration sector on climate change - 35**. 177, boulevard Malesherbes, 75017 Paris, France: [s.n.], 2017. Informatory Note on Refrigeration Technologies. Citado na página 18.
- 15 KITANOVSKI, A. *et al.* Magnetocaloric energy conversion. 01 2015. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 27.
- 16 KITANOVSKI, A. Energy applications of magnetocaloric materials. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 10, p. 1903741, 2020. Disponível em: <<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201903741>>. Citado na página 19.
- 17 HAMDY, M.; ASKALANY, A. A.; HARBY, K.; KORA, N. An overview on adsorption cooling systems powered by waste heat from internal combustion engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1223–1234, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115007030>>. Citado na página 19.
- 18 CAI, Y.; WANG, Y.; LIU, D.; ZHAO, F.-Y. Thermoelectric cooling technology applied in the field of electronic devices: Updated review on the parametric investigations and model developments. **Applied Thermal Engineering**, v. 148, p. 238–255, 2019. ISSN 1359-4311. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431118323718>>. Citado na página 19.
- 19 MOYA, X.; KAR-NARAYAN, S.; MATHUR, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. **Nature Materials**, v. 13, n. 5, p. 439–450, 2014. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat3951>>. Citado na página 19.
- 20 CANDAU, N.; VIVES, E.; FERNÁNDEZ, A. I.; MASPOCH, M. L. Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends. **Polymer**, v. 236, p. 124309, 2021. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386121009320>>. Citado na página 20.
- 21 KITANOVSKI, A.; PLAZNIK, U.; TOMC, U.; POREDOŠ, A. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. **International Journal of Refrigeration**, v. 57, p. 288–298, 2015. ISSN 0140-7007. Disponível em:

- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700715001759>>. Citado na página 20.
- 22 ZIMM, C. *et al.* Design and initial performance of a magnetic refrigerator with a rotating permanent magnet. **Proceedings of THERMAG**, v. 2, p. 341–347, 01 2007. Citado na página 20.
- 23 ROWE, A.; TURA, A. Active magnetic regenerator performance enhancement using passive magnetic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 7, p. 1357–1363, 2008. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009754>>. Citado na página 20.
- 24 OKAMURA, T.; YAMADA, K.; HIRANO, N.; NAGAYA, S. Performance of a room-temperature rotary magnetic refrigerator. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, n. 8, p. 1327–1331, 2006. ISSN 0140-7007. Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700706001563>>. Citado na página 20.
- 25 LACROIX, C.; MENDELS, P.; MILA, F. **Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory**. Springer Berlin Heidelberg, 2011. (Springer Series in Solid-State Sciences). ISBN 9783642105890. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=utSV09ZuhOkC>>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 30 e 35.
- 26 CHOWDHURY, D. **Spin Glasses and Other Frustrated Systems**. CO-PUBLISHED WITH PRINCETON UNIVERSITY PRESS., 1986. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/0223>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 39.
- 27 ZIMMER, F. M.; MOURÃO, R.; SCHMIDT, M.; TUMELERO, M. A.; MAGALHÃES, S. G. Enhancement of the magnetocaloric effect in geometrically frustrated cluster spin glass systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 35, n. 31, p. 315801, may 2023. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/acd040>>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 38 e 60.
- 28 FISHMAN, S.; AHARONY, A. Random field effects in disordered anisotropic antiferromagnets. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 18, p. L729, sep 1979. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/12/18/006>>. Citado 5 vezes nas páginas 21, 38, 40, 45 e 58.
- 29 STREČKA, J.; KARIOVÁ, K.; MADARAS, T. Giant magnetocaloric effect, magnetization plateaux and jumps of the regular ising polyhedra. **Physica B: Condensed Matter**, v. 466-467, p. 76–85, 2015. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615300028>>. Citado na página 21.
- 30 SOLDATOV, K.; PERETYATKO, A.; ANDRIUSHCHENKO, P.; NEFEDEV, K.; OKABE, Y. Comparison of diluted antiferromagnetic ising models on frustrated lattices in a magnetic field. **Physics Letters A**, v. 383, n. 12, p. 1229–1234, 2019. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037596011930057X>>. Citado na página 21.

- 31 JURČIŠINOVÁ, E.; JURČIŠIN, M. Influence of dilution on magnetization properties of geometrically frustrated magnetic systems: Effective-field theory cluster approximations on kagome lattice. **Physics Letters A**, v. 383, n. 33, p. 125972, 2019. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960119308394>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 38.
- 32 BOBÁK, A.; LUČIVJANSKÝ, T.; ŽUKOVIČ, M. Magnetism of the diluted ising antiferromagnet in a magnetic field on the kagome lattice: Single-spin cluster approximation. **Acta Physica Polonica A**, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, v. 137, n. 5, p. 628–630, maio 2020. ISSN 0587-4246. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.137.628>>. Citado 5 vezes nas páginas 21, 36, 37, 38 e 58.
- 33 OGUCHI, T. A Theory of Antiferromagnetism, II. **Progress of Theoretical Physics**, v. 13, n. 2, p. 148–159, 02 1955. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.13.148>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 47.
- 34 KANÔ, K.; NAYA, S. Antiferromagnetism. The Kagomé Ising Net. **Progress of Theoretical Physics**, v. 10, n. 2, p. 158–172, 08 1953. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/ptp/10.2.158>>. Citado 4 vezes nas páginas 22, 30, 32 e 34.
- 35 WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnétocalorique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 7, n. 1, p. 103–109, 1917. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphysap:019170070010300>>. Citado na página 24.
- 36 DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. **Annalen der Physik**, v. 386, n. 25, p. 1154–1160, 1926. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19263862517>>. Citado na página 24.
- 37 GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $\text{gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{h}_2\text{o}$ . **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 43, p. 768–768, May 1933. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.43.768>>. Citado na página 24.
- 38 NAIR, H. S.; EL-GENDY, A. A. Chapter 8 - magnetocaloric effect in frustrated magnetic systems: From bulk to nano. In: EL-GENDY, A. A.; BARANDIARÁN, J. M.; HADIMANI, R. L. (Ed.). **Magnetic Nanostructured Materials**. Elsevier, 2018, (Micro and Nano Technologies). p. 245–268. ISBN 978-0-12-813904-2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139042000085>>. Citado na página 24.
- 39 LYUBINA, J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 50, n. 5, p. 053002, jan 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/50/5/053002>>. Citado na página 25.
- 40 MAÑOSA, L.; PLANES, A.; ACET, M. Advanced materials for solid-state refrigeration. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 4925–4936, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01289A>>. Citado na página 26.

- 41 CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics; 2nd ed.** New York, NY: Wiley, 1985. Disponível em: <<https://cds.cern.ch/record/450289>>. Citado na página 28.
- 42 TISHIN, A.; SPICHKIN, Y. The magnetocaloric effect and its applications. **Materials Today**, v. 6, n. 11, p. 51, 2003. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702103011349>>. Citado na página 28.
- 43 SWALIN, R.; RICE, S. Thermodynamics of solids. **Physics Today**, v. 16, p. 72, 01 1963. Citado na página 28.
- 44 VANNIMENUS, J.; TOULOUSE, G. Theory of the frustration effect. ii. ising spins on a square lattice. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 10, n. 18, p. L537, sep 1977. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/10/18/008>>. Citado na página 30.
- 45 VILLAIN, J. Insulating spin glasses. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 33, n. 1, p. 31–42, 1979. ISSN 1431-584X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01325811>>. Citado na página 30.
- 46 DIEP, H. **Magnetic Systems With Competing Interactions.** World Scientific Publishing Company, 1994. ISBN 9789814502191. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7MvsCgAAQBAJ>>. Citado na página 30.
- 47 BINDER, K.; KOB, W. **Glassy Materials and Disordered Solids.** Revised. WORLD SCIENTIFIC, 2011. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/7300>>. Citado 3 vezes nas páginas 30, 40 e 43.
- 48 DOMINICIS, C. D.; GIARDINA, I. **Random Fields and Spin Glasses: A Field Theory Approach.** Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780521847834. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=58iM6EFKx9cC>>. Citado 3 vezes nas páginas 30, 38 e 40.
- 49 JURČIŠINOVÁ, E.; JURČIŠIN, M. Applicability of effective field theory cluster approximations for investigation of geometrically frustrated magnetic systems: Antiferromagnetic model on kagome lattice. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 514, p. 644–657, 2019. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437118312925>>. Citado 3 vezes nas páginas 30, 32 e 58.
- 50 LIEBMANN, R. **Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems.** New York, 1986. (Lecture notes in physics). ISBN 9783540164739. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=JdvvAAAAMAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 32.
- 51 VAKS, V. G.; LARKIN, A. I.; OVCHINNIKOV, Y. N. Ising model with interaction between nonnearest neighbors. **JETP**, v. 22, n. 4, p. 820, 1966. Citado na página 30.
- 52 CHIKYU, T.; SUZUKI, M. A Simple Example of Exactly Solvable Models with Reentrant Phenomena. **Progress of Theoretical Physics**, v. 78, n. 6, p. 1242–1249, 12 1987. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/PTP.78.1242>>. Citado na página 30.

- 53 DEBAUCHE, M.; DIEP, H. T. Successive reentrances and phase transitions in exactly solved dilute centered square ising lattices. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 8214–8218, Oct 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.8214>>. Citado na página 30.
- 54 DIEP, H. T.; DEBAUCHE, M.; GIACOMINI, H. Exact solution of an anisotropic centered honeycomb ising lattice: Reentrance and partial disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 8759–8762, Apr 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.8759>>. Citado na página 30.
- 55 AZARIA, P.; DIEP, H. T.; GIACOMINI, H. Coexistence of order and disorder and reentrance in an exactly solvable model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 59, p. 1629–1632, Oct 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.1629>>. Citado na página 30.
- 56 DEBAUCHE, M.; DIEP, H. T.; AZARIA, P.; GIACOMINI, H. Exact phase diagram of a generalized kagomé ising lattice: Reentrance and disorder lines. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 44, p. 2369–2372, Aug 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.2369>>. Citado na página 30.
- 57 MEKATA, M. Kagome: The story of the basketweave lattice. **Physics Today**, v. 56, n. 2, p. 12–13, 02 2003. ISSN 0031-9228. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1564329>>. Citado na página 31.
- 58 KANÔ, K.; NAYA, S. Antiferromagnetism. The Kagomé Ising Net. **Progress of Theoretical Physics**, v. 10, n. 2, p. 158–172, 08 1953. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/ptp/10.2.158>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 56.
- 59 WANNIER, G. H. Antiferromagnetism. the triangular ising net. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 79, p. 357–364, Jul 1950. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.357>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 34.
- 60 JURČIŠINOVÁ, E.; JURČIŠIN, M. Entropy properties of antiferromagnetic model on kagome lattice: Effective-field theory approach. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 535, p. 122430, 2019. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437119313986>>. Citado 3 vezes nas páginas 32, 34 e 38.
- 61 INAMI, T.; NISHIYAMA, M.; MAEGAWA, S.; OKA, Y. Magnetic structure of the kagomé lattice antiferromagnet potassium jarosite  $\text{kfe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 61, p. 12181–12186, May 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.12181>>. Citado na página 32.
- 62 KARUNADASA, H.; HUANG, Q.; UELAND, B. G.; SCHIFFER, P.; CAVA, R. J.  $\text{Ba}_2\text{lnsbo}_6$  and  $\text{sr}_2\text{lnsbo}_6$  ( $\text{ln} = \text{dy, ho, gd}$ ) double perovskites: Lanthanides in the geometrically frustrating fcc lattice. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 14, p. 8097–8102, 2003. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0832394100>>. Citado na página 32.
- 63 YEN, F. *et al.* Magnetic phase diagrams of the kagomé staircase compound  $\text{co}_3\text{v}_2\text{o}_8$ . **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 5, p. 1487–1489, 2008. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452607011970>>. Citado na página 32.

- 64 FREEDMAN, D. E. *et al.* Site specific x-ray anomalous dispersion of the geometrically frustrated kagomé magnet, herbertsmithite,  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 45, p. 16185–16190, 2010. PMID: 20964423. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja1070398>>. Citado na página 32.
- 65 KUNDU, S.; DEY, T.; MAHAJAN, A. V.; BÜTTGEN, N.  $\text{Li}_2\text{V}_3\text{O}_8$ : a new geometrically frustrated cluster spin-glass. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 11, p. 115601, dec 2019. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ab58dc>>. Citado na página 32.
- 66 YOSHIMORI, A. A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 14, n. 6, p. 807–821, 1959. Citado na página 33.
- 67 VILLAIN, J. La structure des substances magnetiques. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 11, n. 3, p. 303–309, 1959. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369759902318>>. Citado na página 33.
- 68 KAPLAN, T. A. Classical spin-configuration stability in the presence of competing exchange forces. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 116, p. 888–889, Nov 1959. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.888>>. Citado na página 33.
- 69 SALINAS, S. **Introdução a Física Estatística Vol. 09**. EDUSP, 1997. ISBN 9788531403866. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=cAlP3sc0K44C>>. Citado 4 vezes nas páginas 33, 37, 43 e 45.
- 70 SCHMIDT, M.; ZIMMER, F.; MAGALHAES, S. Spin glass induced by infinitesimal disorder in geometrically frustrated kagome lattice. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 438, p. 416–423, 2015. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437115006196>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 56.
- 71 DIAS, P. *et al.* Residual entropy, bicriticality, and tricriticality in the frustrated ising model on the honeycomb lattice. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 604, p. 172282, 2024. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885324005730>>. Citado na página 34.
- 72 ISHIZUKA, H.; MOTOME, Y.; FURUKAWA, N.; SUZUKI, S. Quantum monte carlo study of the transverse-field ising model on a frustrated checkerboard lattice. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 320, n. 1, p. 012054, sep 2011. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/320/1/012054>>. Citado na página 34.
- 73 VILLAIN, J.; BIDAUX, R.; CARTON, J.-P.; CONTE, R. Order as an effect of disorder. **J. Phys. France**, v. 41, n. 11, p. 1263–1272, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphys:0198000410110126300>>. Citado na página 34.
- 74 HONECKER, A.; SCHULENBURG, J.; RICHTER, J. Magnetization plateaus in frustrated antiferromagnetic quantum spin models. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, p. S749, 03 2004. Citado na página 34.

- 75 HALDANE, F. Continuum dynamics of the 1-d heisenberg antiferromagnet: Identification with the  $o(3)$  nonlinear sigma model. **Physics Letters A**, v. 93, n. 9, p. 464–468, 1983. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037596018390631X>>. Citado na página 35.
- 76 CHUBUKOV, A. V.; GOLOSOV, D. I. Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 1, p. 69, jan 1991. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/3/1/005>>. Citado na página 35.
- 77 SMIRNOV, A. I. *et al.* Triangular lattice antiferromagnet  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  in high magnetic fields. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 134412, Apr 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.134412>>. Citado na página 35.
- 78 WHANGBO, M.-H.; KOO, H.-J.; KREMER, R. K.; VASILIEV, A. N. Magnetization plateaus by the field-induced partitioning of spin lattices. **Condensed Matter**, v. 9, n. 4, 2024. ISSN 2410-3896. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2410-3896/9/4/45>>. Citado na página 36.
- 79 ŽUKOVIČ, M.; BOROVSĀÝ, M.; BOBÁK, A. Phase diagram of a diluted triangular lattice ising antiferromagnet in a field. **Physics Letters A**, v. 374, n. 41, p. 4260–4264, 2010. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960110010364>>. Citado na página 36.
- 80 REGEČIOVÁ, L.; FARKAŠOVSKÝ, P. Formation of magnetization plateaus in the 3d ising model with the long-range rky interaction: application to rare-earth tetraborides. **The European Physical Journal B**, v. 93, n. 6, p. 110, 2020. ISSN 1434-6036. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10123-5>>. Citado na página 36.
- 81 ZHITOMIRSKY, M. E. Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 67, p. 104421, Mar 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104421>>. Citado na página 37.
- 82 ŽUKOVIČ, M.; SEMJAN, M. Magnetization process and magnetocaloric effect in geometrically frustrated ising antiferromagnet and spin ice models on a ‘star of david’ nanocluster. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 311–318, 2018. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531730968X>>. Citado na página 37.
- 83 NORDBLAD, P. Disordered magnetic systems. In: BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. (Ed.). **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 452–457. ISBN 978-0-12-369401-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694019005271>>. Citado na página 38.
- 84 VOJTA, T. Disorder in quantum many-body systems. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, Annual Reviews, v. 10, n. Volume 10, 2019, p. 233–252, 2019. ISSN 1947-5462. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013433>>. Citado na página 38.

- 85 GIAMARCHI, T.; DOUSSAL, P. L. Elastic theory of flux lattices in the presence of weak disorder. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 52, p. 1242–1270, Jul 1995. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.1242>>. Citado na página 38.
- 86 BOLTZMANN, L. **Vorlesungen über Gastheorie**. Leipzig: J.A. Barth, 1896–98. 2 volumes diagram 23 cm. Disponível em: <<https://worldcat.org/title/1712811>>. Citado na página 39.
- 87 AKRAM, W. *et al.* Evolution of the inverse magnetocaloric effect for random-field to spin-glass crossover in SmCaCoMnO<sub>6</sub>–SmMnO<sub>3</sub> nanocomposite. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 107, p. 224403, Jun 2023. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.107.224403>>. Citado na página 41.
- 88 SEMJAN, M.; ŽUKOVIČ, M. Magnetocaloric properties of an ising antiferromagnet on a kagome lattice. **Acta Physica Polonica A**, v. 137, p. 622–624, 05 2020. Citado na página 41.
- 89 WHITE, R. M. **Quantum Theory of Magnetism**: Magnetic properties of materials. 3. ed. [S.l.]: Springer Berlin, Heidelberg, 2007. XII, 362 p. (Springer Series in Solid-State Sciences). Published: 08 December 2006. ISBN 978-3-540-65116-1. Citado na página 41.
- 90 ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. **Zeitschrift für Physik**, v. 31, n. 1, p. 253–258, Feb 1925. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02980577>>. Citado na página 41.
- 91 ONSAGER, L. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 65, p. 117–149, Feb 1944. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.65.117>>. Citado na página 42.
- 92 HUSIMI, K.; SYÔZI, I. The Statistics of Honeycomb and Triangular Lattice. I. **Progress of Theoretical Physics**, v. 5, n. 2, p. 177–186, 03 1950. ISSN 0033-068X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/ptp/5.2.177>>. Citado na página 42.
- 93 NEWELL, G. F. Crystal statistics of a two-dimensional triangular ising lattice. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 79, p. 876–882, Sep 1950. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.876>>. Citado na página 42.
- 94 BAIERLEIN, R. **Thermal Physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- 95 INC., Q. C. **Ising Models**. 2025. <<https://quantumcomputinginc.com/learn/lessons/ising-models>>. Acesso em: 31 mar. 2025. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 45.
- 96 NATTERMANN, T. Theory of the random field ising model. In: \_\_\_\_\_. **Spin Glasses and Random Fields**. World Scientific, 1997. p. 277–298. Disponível em: <[https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812819437\\_0009](https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812819437_0009)>. Citado 3 vezes nas páginas 43, 45 e 76.
- 97 HADJIAGAPIOU, I. A.; VELONAKIS, I. N. The random field ising model in an asymmetric and anisotropic linearly field-dependent bimodal probability distribution. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 578, p. 126112, 2021.

- ISSN 0378-4371. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037843712100385X>>. Citado na página 44.
- 98 BELANGER, D. P.; KING, A. R.; JACCARINO, V. Random-field effects on critical behavior of diluted ising antiferromagnets. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 48, p. 1050–1053, Apr 1982. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1050>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.
- 99 FERNANDEZ, J. F. Random fields generated by dilution in zero external field. **Europhysics Letters**, v. 5, n. 2, p. 129, jan 1988. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/5/2/007>>. Citado na página 45.
- 100 WEISS, PIERRE. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>>. Citado na página 46.
- 101 SCHMIDT, M. **Efeitos de frustração geométrica em antiferromagnetos desordenados com clusters**. Tese (Doutorado) — Univesidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 11 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/handle/1/16501>>. Citado na página 46.
- 102 PELISSETTO, A.; VICARI, E. Critical phenomena and renormalization-group theory. **Physics Reports**, v. 368, n. 6, p. 549–727, 2002. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157302002193>>. Citado na página 47.
- 103 JIN, S.; SEN, A.; GUO, W.; SANDVIK, A. W. Phase transitions in the frustrated ising model on the square lattice. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 144406, Apr 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.144406>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 51.
- 104 SCHMIDT, M.; ZIMMER, F. M.; MAGALHAES, S. G. Spin liquid and infinitesimal-disorder-driven cluster spin glass in the kagome lattice. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 16, p. 165801, mar 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa6060>>. Citado na página 56.
- 105 WOLF, M.; SCHOTTE, K. D. Ising model with competing next-nearest-neighbour interactions on the kagome lattice. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 21, n. 9, p. 2195, may 1988. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/21/9/032>>. Citado na página 56.
- 106 SOLDATOV, K.; PERETYATKO, A.; ANDRIUSHCHENKO, P.; NEFEDEV, K.; OKABE, Y. Comparison of diluted antiferromagnetic ising models on frustrated lattices in a magnetic field. **Physics Letters A**, v. 383, n. 12, p. 1229–1234, 2019. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037596011930057X>>. Citado na página 58.
- 107 YAO, X. Degenerate ferrimagnetic ground state of frustrated kagome lattice. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 8, p. 959–962, 2010. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885309011378>>. Citado na página 58.

108 JURČIŠINOVÁ, E.; JURČIŠIN, M.; BOBÁK, A. The anti-ferromagnetic ising model on the simplest pure husimi lattice: An exact solution. **Physics Letters A**, v. 377, n. 39, p. 2712–2717, 2013. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960113007408>>. Citado na página 58.

109 BUTKOV, E. **Mathematical Physics**. Addison-Wesley Publishing Company, 1968. (A-W series in advanced physics). ISBN 9780201007275. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?id=aGwNlA\\_i3pkC](https://books.google.com.br/books?id=aGwNlA_i3pkC)>. Citado na página 76.

# APÊNDICE A – PROPRIEDADE DE CORRELAÇÃO DO CAMPO ALEATÓRIO

Pode-se deduzir algumas propriedades interessantes da distribuição bimodal dos campos aleatórios, adotada no âmbito deste trabalho, utilizando a propriedade de filtragem da função delta [109].

**Demonstração:** Considerando  $\overline{(\dots)}$  a média sobre os campos aleatórios, tem-se da média  $\overline{h_i}$ :

$$\overline{h_i} = \int h_i P(h_i) dh_i. \quad (\text{A.1})$$

Utilizando a distribuição bimodal  $P(h_i)$ ,

$$\overline{h_i} = \int h_i \cdot \frac{1}{2} [\delta(h_i - h_0) + \delta(h_i + h_0)] dh_i. \quad (\text{A.2})$$

Avaliando a integral para cada termo da distribuição:

$$\overline{h_i} = \frac{1}{2} \left[ \int h_i \cdot \delta(h_i - h_0) dh_i + \int h_i \cdot \delta(h_i + h_0) dh_i \right]. \quad (\text{A.3})$$

A integral de uma função multiplicada pela função delta de Dirac  $\delta(h_i - h_0)$  é simplesmente a função avaliada no ponto onde delta é não-nula, que neste caso é  $h_0$ . Portanto:

$$\int h_i \cdot \delta(h_i - h_0) dh_i = h_0, \quad (\text{A.4})$$

e

$$\int h_i \cdot \delta(h_i + h_0) dh_i = -h_0. \quad (\text{A.5})$$

Substituindo esses resultados na expressão A.3, obtém-se:

$$\overline{h_i} = \frac{1}{2} [h_0 + (-h_0)] = \frac{1}{2} \cdot 0 = 0. \quad (\text{A.6})$$

Isso confirma que a média  $\overline{h_i}$  é de fato 0, como esperado de resultados da literatura [96]. Pode-se também obter a expressão de correlação  $\overline{h_i h_j}$  para campos aleatórios em diferentes sítios:

$$\overline{h_i h_j} = \int h_i h_j P(h_i, h_j) dh_i dh_j. \quad (\text{A.7})$$

Neste caso, assumimos que a distribuição  $P(h_i, h_j)$  é o produto das distribuições de  $h_i$  e  $h_j$  e que  $h_i$  e  $h_j$  são independentes e identicamente distribuídos com a mesma distribuição bimodal.

$$\overline{h_i h_j} = \int h_i h_j \cdot P(h_i) \cdot P(h_j) dh_i dh_j. \quad (\text{A.8})$$

$$\overline{h_i h_j} = \int h_i h_j \cdot \left[ \frac{1}{2} (\delta(h_i - h_0) + \delta(h_i + h_0)) \right] \left[ \frac{1}{2} (\delta(h_j - h_0) + \delta(h_j + h_0)) \right] dh_i dh_j. \quad (\text{A.9})$$

$$\overline{h_i h_j} = \frac{1}{4} \int h_i h_j [\delta(h_i - h_0)\delta(h_j - h_0) + \delta(h_i - h_0)\delta(h_j + h_0) + \delta(h_i + h_0)\delta(h_j - h_0) + \delta(h_i + h_0)\delta(h_j + h_0)] dh_i dh_j. \quad (\text{A.10})$$

Calculando os termos separadamente, tem-se:

$$\overline{h_i h_j} = \frac{1}{4} (h_0^2 - h_0^2 - h_0^2 + h_0^2) = \frac{1}{4} \cdot 0 = 0. \quad (\text{A.11})$$

Essa média cruzada pode assumir diferentes valores quando  $i = j$  ou  $i \neq j$ . Assumindo que  $i = j$ , temos:

$$\overline{h_i^2} = \frac{1}{2} (h_0^2 + h_0^2) = h_0^2. \quad (\text{A.12})$$

Portanto, para o caso  $i = j$ :

$$\overline{h_i h_j} = h_0^2. \quad (\text{A.13})$$

A propriedade A.13 indica que não há correlação espacial de longo alcance entre campos aleatórios atuando na mesma rede.

# APÊNDICE B – DO ALGORITMO

Os cálculos numéricos necessários para a obtenção dos resultados presentes neste trabalho foram obtidos via algoritmos em linguagem Fortran 95, desenvolvidos pelo autor e por seu orientador. O algoritmo foi o primeiro passo no desenvolvimento do projeto de pesquisa, iniciado em março de 2023, e passou por diversos aperfeiçoamentos até poder incorporar todas as nuances do estudo do EMC em uma rede geometricamente frustrada com desordem.

O problema numérico consiste no cálculo autoconsistente da Eq. 3.5, que apresenta um sistema de seis equações autoconsistentes para  $m_0, m_1 \cdots m_5$ , tendo como parâmetros de entrada os *ansatz* das magnetizações dos sítios  $m_i$ , a intensidade do campo magnético externo  $h$  e do campo aleatório  $\delta h$ , além da temperatura inicial  $T$ , realizando varreduras em  $T$  ou em  $h$  a depender da resposta requerida.

## B.1 Métodos de Convergência

### B.1.1 Fase Iterativa

A autoconsistência foi resolvida utilizando um método iterativo para os parâmetros autoconsistentes de magnetização, com uma mistura de soluções para evitar problemas de convergência em baixas temperaturas. Essa mistura consiste na realização de uma média ponderada a um fator  $\alpha$  da solução da iteração atual  $m_i^{\text{nov}}o$  com a anterior,  $m_i^{\text{antigo}}$ :

$$m_i^{\text{nov}}o = \alpha m_i^{\text{antigo}} + (1 - \alpha) m_i^{\text{nov}}o, \quad 0 < \alpha < 1. \quad (\text{B.1})$$

### B.1.2 Método de Newton-Raphson

O método de Newton-Raphson foi utilizado após a diferença entre as magnetizações locais de duas iterações consecutivas atingir a tolerância desejada pelo método iterativo ou após as cem primeiras iterações deste, com o objetivo de verificar e obter as soluções de convergência para a solução do sistema de equações de forma mais rápida.

## B.2 Dados de saída

Os dados de saída incluem a energia livre  $f$ , a energia interna  $u$ , a entropia  $s$ , a variação de entropia isotérmica  $\Delta S_{iso}$  e as magnetizações locais  $m_i$ , informações que permitiram a avaliação do potencial da rede escolhida como um material magnetocalórico de alta eficiência, além de seu regime de temperatura/campo de preferência.

## B.3 Custo computacional

Tratando-se de um problema desordenado e, portanto, sendo necessário realizar médias configuracionais térmicas e sobre os parâmetros de desordem, a viabilidade computacional da pesquisa foi um tema recorrente no desenvolvimento do presente trabalho. A maioria dos cálculos numéricos foi performada em um notebook pessoal de especificações modestas, com processador Intel Core-i5 de sétima geração e 8gb RAM, e alguns outros em máquinas mais antigas fornecidas pela UFMS. Para gráficos como o mapa de calor presente na Fig. 4.3, por exemplo, foram necessárias de 40 a 50h. Curvas de entropia e variação de entropia isotérmica na presença de campos aleatórios, que por sua vez eram calculadas simultaneamente para  $h = 0$  e para  $h$  arbitrário, levaram por volta de 1h para cada configuração.

## B.4 Parâmetros e Validação do Algoritmo

- Resolução térmica:  $\Delta T/J = 0.01$ ;  $\Delta h/J = 0.01$ ;
- Tolerância:  $\max_i |m_i^{(n)} - m_i^{(n-1)}| < 10^{-6}$ ;
- Consistência termodinâmica:

$$\frac{\partial S}{\partial T} > 0, \quad (\text{B.2})$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(T, h) = \ln(2). \quad (\text{B.3})$$

- A Tabela 4 denota o erro relativo  $\epsilon_{rel}$ , no cálculo das magnetizações  $m_i$ , associado a diferentes parâmetros de mistura de solução  $\alpha$ .

**Tabela 4** – Estabilidade numérica para diferentes misturas  $\alpha$ 

$\Delta\alpha$	$\Delta m$	$\epsilon_{\text{rel}}$
0.1	$2 \times 10^{-4}$	0.02%
0.2	$8 \times 10^{-4}$	0.08%
0.3	$1.8 \times 10^{-3}$	0.18%

## B.5 Considerações Finais

A beleza das técnicas selecionadas para o estudo da rede kagomé antiferromagnética com desordem reside na combinação do métodos iterativo e de Newton-Raphson, que permitiram resolver sistemas não-lineares com precisão  $\mathcal{O}(10^{-6})$  utilizando hardware modesto (por exemplo, notebook com Intel Core i5 7th Gen e 8 GB RAM). Essa abordagem viabilizou análises qualitativas não triviais mesmo em uma máquina pessoal, com tempos de execução palpáveis, demonstrando que estudos significativos de redes frustradas e desordenadas podem ser realizados sem infraestrutura computacional especializada. Além disso, a metodologia adotada alinha-se a práticas modernas em física computacional, evidenciando a eficiência de algoritmos híbridos como alternativas viáveis para pesquisadores da área que não tenham acesso a grandes capacidades de processamento.