

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

MIQUÉIAS JACINTO CIRINO

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM UMA CADEIA DE ISING COM
INTERAÇÕES DE PRIMEIROS (DILUÍDAS) E SEGUNDOS
VIZINHOS**

MACEIÓ
2022

MIQUÉIAS JACINTO CIRINO

**EFEITO MAGNETOCALÓRICO EM UMA CADEIA DE ISING COM
INTERAÇÕES DE PRIMEIROS (DILUÍDAS) E SEGUNDOS
VIZINHOS**

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

Orientadora: Maria Socorro Seixas Pereira
Universidade Federal de Alagoas

Coorientador: Marcelo Leite Lyra
Universidade Federal de Alagoas

MACEIÓ
2022

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

C578e Cirino, Miquéias Jacinto.
Efeito magnetocalórico em uma cadeia de Ising com interações de primeiros (diluídas) e segundos vizinhos / Miquéias Jacinto Cirino . – 2022.
76 f. : il. color.

Orientadora: Maria Socorro Seixas Pereira.
Coorientador: Marcelo Leite Lyra.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Física: Bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 56-60.
Apêndices: f. 62-76.

1. Efeito magnetocalórico. 2. Termodinâmica. 3. Entropia magnética. 4.
Modelo de Ising. I. Título.

CDU: 536.7



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Ata da Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso do aluno **Miquéias Jacinto Cirino**, matrícula **18112364**, intitulado **Efeito Magnetocalórico em uma Cadeia Diluída de Spins de Ising com Interações de primeiros e segundos vizinhos**.

Às **14:30** horas do dia **vinte e quatro de fevereiro de dois mil e vinte e dois**, foi instalada pela plataforma do Google Meet, a sessão pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso a qual se submeteu o aluno **Miquéias Jacinto Cirino** do Curso de Física Bacharelado. A banca foi composta pelos professores **Profa. Dra. Maria Socorro Seixas Pereira (Orientador do trabalho, IF-UFAL)**, **Prof. Dra. Rosa Carolina Pinto Carvalho** e **Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra (IF-UFAL)**. Os membros desta banca avaliaram o referido trabalho e conferiram-lhe a seguinte menção APROVADO, atribuindo ao mesmo, respectivamente, as notas **9,5 (Nove vírgula cinco)**; **9,5 (Nove vírgula cinco)**; **9,5 (Nove vírgula cinco)**, computando assim média **9,5 (Nove vírgula cinco)** e autorizando os trâmites legais. Por oportuno, tendo em vista a melhoria da qualidade do trabalho, a banca sugere a tomada das seguintes providências:

Revisão ortográfica do texto e melhorar as descrições das equações.

Estando todos de acordo, lavrou-se a presente Ata.

Maceió, 24 de fevereiro de 2022.

1º Examinador:

Maria Socorro Seixas Pereira

2º Examinador:

Rosa Carolina Pinto Carvalho

3º Examinador:

Marcelo Lyra

Visto da Coordenação:

Vinicius Manzon Vieira

Prof. Vinicius Manzon Vieira
Coordenador do Curso de Física Bacharelado
Portaria nº 65/2020 | DOU 07/04/2020
SIAPE: 2580000 | IF - UFAL

À mamãe Rosângela, ao papai Eiel, à mãe Jani (*in memorian*) e à tia Rejane (*in memorian*). Se eu conheci amor na vida, foi através de vocês.

AGRADECIMENTOS

Eu não teria conseguido chegar aqui sem o apoio, confiança e esforço de muita gente. Entretanto, primeiro devo agradecer ao meu pai Eliel e a minha mãe Rosângela, que pavimentaram todo o caminho que eu trilhei. É impossível retribuir em vida todo o esforço que vocês fizeram para me ver chegar aqui, visto que o apoio que vocês forneceram é imensurável. Obrigado por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

À minha vó Jani (*in memorian*), ao vô Sebastião e às minhas tias Rejane (*in memorian*), Iraci, Jaciane, Rose, Neide e Roseane pelo carinho, apoio e fé. Eu não teria tanta resiliência se não fosse pelo exemplo de vocês.

Aos meus irmãos Eliel e Arthur, que fazem parte da força motriz que me mantém seguindo em frente.

Aos meus grandes amigos Yngrid Santos, Ryoji Maruishi e Paulo Portela. Vocês moldaram minha vida, dividindo comigo momentos inesquecíveis: nos melhores, fizeram-me sentir amado; nos piores, deram-me ferramentas com as quais eu pude me reerguer. Obrigado.

Aos meus amigos e amigas que convivi durante a graduação, dos quais eu nunca vou conseguir me desassociar: Lavínia Malta, Matheus Oliveira, Laís Alves, Mariana Monteiro, Pedro Ruyter, Vitor Marcel, Alane Ananias, Yure Matheus, Ana Sofia e Sidna Roberta. Sem vocês, o caminho teria sido muito mais difícil e esta jornada não teria sido nem um pouco prazerosa.

Devo agradecer também a Carolina Costa, Michele Bertoldo, Mayra Albuquerque, Vinícius Cordeiro, Helena Bordini, Graça Regina, Carlinhos e Sendy Melissa, pelos conselhos, pela fé depositada e pelos ótimos momentos compartilhados durante esta trajetória.

Não poderia deixar de mencionar aqueles que fizeram os últimos dois anos numa pandemia se tornarem toleráveis: João Assunção, Arthur Costa, Arthur Baía, Joana Françaço e Ramon Maciel. Obrigado por mostrarem que tentar ainda vale a pena.

Aos professores Elton Malta, Fernanda Selingardi, Tereza de Araujo, Solange Cavalcanti, Frederico Passos e Wagner Ferreira, pelo apoio, pelas conversas, pelas maravilhosas aulas e lições de vida que marcaram positivamente minha graduação.

Aos professores Socorro Pereira e Marcelo Lyra, pela oportunidade e pelo auxílio durante a iniciação científica. Agradeço por terem me guiado até aqui.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro, sem o qual eu não conseguiria concluir esta etapa.

*“Eu queria que tudo isso não tivesse acontecido no meu tempo aqui”, disse Frodo.
“E eu também”, respondeu Gandalf. “Assim como todos aqueles que vivem em tempos como esse. Mas não cabe a eles decidir isso. Tudo o que temos que decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado”.
(TOLKIEN, J. R. R., 1954).*

RESUMO

JACINTO, Miquéias. Efeito Magnetocalórico em uma Cadeia de Ising com Interações de Primeiros (Diluídas) e Segundos Vizinhos. 2022. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2022.

O efeito magnetocalórico (EMC) consiste na capacidade de um material magnético absorver ou liberar calor quando submetido a um campo magnético. O processo termodinâmico pelo qual se dá este fenômeno é chamado de desmagnetização adiabática, que está intrinsecamente ligado com as variações na entropia magnética do material causadas pelas mudanças no campo magnético externo e na temperatura do material. Recentemente, trabalhos experimentais e teóricos propuseram-se a investigar esse efeito em materiais e modelos que apresentam frustração magnética e diluição nos spins, duas características que influenciam a entropia magnética e, conseqüentemente, podem amplificar o efeito magnetocalórico.

Nossa contribuição se dá a partir de um modelo de uma cadeia linear composta por spins do tipo Ising com interações de primeiros (diluídas) e segundos vizinhos apresentando competição entre as interações de troca. Essa diluição, por sua vez, se traduz na presença (ou não) de sítios na cadeia que interagem através dos primeiros vizinhos. A partir dos resultados exatos do modelo, obtidos a partir das menores energias apresentadas pelo hamiltoniano quanto a partir da técnica de matriz transferência para encontrar a grande função de partição canônica, conseguimos apresentar o estado fundamental e as quantidades termodinâmicas. Investigamos, então, a contribuição da diluição na cadeia em dois casos de competição entre as interações de troca. Para cada caso, analisamos a influência da diluição sobre quantidades termodinâmicas como a magnetização e a entropia e também sobre efeito magnetocalórico a partir da variação na entropia magnética.

Palavras-chave: Sistemas Magnéticos de Baixa Dimensionalidade; Efeito Magnetocalórico; Modelo de Ising.

ABSTRACT

JACINTO, Miquéias. Magnetocaloric Effect in a Ising Chain with First (Diluted) and Second Neighbour Interactions. 2022. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2022.

The magnetocaloric effect (MCE) consists in the absorption or release of heat by a magnetic material under an external magnetic field change. The thermodynamical process by which it occurs is labeled as adiabatic demagnetization, intrinsically associated with the isothermal magnetic entropy change and the adiabatic temperature change of the material. Recently, theoretical and experimental research explored this effect in magnetic materials that present magnetic frustration and diluted systems, characteristics that can amplify the magnetocaloric effect.

Our contribution make the scene by an Ising linear chain with first (whose spin sites are randomly diluted) and second neighbour interactions presenting competitive exchange interactions. In this system, we take account the possibility of the presence (or not) of the spin sites which interact via first neighbour interactions through the chain. From the exact results of the model, attained by the lowest energy found in the hamiltonian and transfer matrix technique to obtain the grand canonical partition function, we could present the ground state and compute the thermodynamical quantities. Thus, we investigated the contribution of the dilution on site in the chain in two cases with different exchange interactions competitive scenario, exhibiting for both the influence upon the magnetization, entropy and the magnetocaloric effect through the isothermal entropic change.

Keywords: Low-Dimensional Magnetic Systems; Magnetocaloric Effect; Ising Model.

SUMÁRIO

1 – MAGNETISMO NA MATÉRIA	10
1.1 Momentos Magnéticos e os Fenômenos Magnéticos	11
1.1.1 Paramagnetismo	13
1.1.2 Diamagnetismo	13
1.1.3 Ferromagnetismo	13
1.1.4 Antiferromagnetismo	14
1.2 Frustração Magnética	14
1.3 Sistemas Magnéticos em Baixas Dimensionalidades	15
1.3.1 O Modelo de Ising	16
1.4 O Efeito Magnetocalórico	18
2 – CADEIA DE ISING COM INTERAÇÕES DE PRIMEIROS (DILUÍDAS) E DE SEGUNDOS VIZINHOS	21
2.1 O Modelo Teórico	21
2.2 Estados Fundamentais	22
2.3 Caso Ferro-Antiferro	24
2.3.1 Diagrama de Fases	24
2.3.2 Quantidades Termodinâmicas no Estado Fundamental	26
2.3.2.1 Magnetização	26
2.3.2.2 Entropia	28
2.4 Caso Antiferro-Antiferro	30
2.4.1 Diagrama de Fases	30
2.4.2 Quantidades Termodinâmicas no Estado Fundamental	32
2.4.2.1 Magnetização	33
2.4.2.2 Entropia	33
2.5 Considerações Finais sobre a Entropia em $T = 0$	36
3 – ESTUDO DAS QUANTIDADES TERMODINÂMICAS	38
3.1 A Grande Função de Partição Canônica	38
3.2 A Fração Média de Sítios Diluídos	39
3.3 Conexão com a Termodinâmica	40
3.4 Caso Ferro-Antiferro	42
3.4.1 Magnetização	42
3.4.2 Entropia	44
3.5 Caso Antiferro-Antiferro	45
3.5.1 Magnetização	46

3.5.2	Entropia	47
3.6	Efeito Magnetocalórico	48
3.6.1	Caso Ferro-Antiferro	49
3.6.2	Caso Antiferro-Antiferro	51
4	– CONCLUSÃO	54
	Referências	56
	Apêndices	61
	APÊNDICE A – ENTROPIA NOS ESTADOS FUNDAMENTAIS	62
A.1	Caso 1: Fases F-F, AF-Fr e F-AF	62
A.2	Caso 2: Fases AF-F e AF-AF.	63
A.3	Caso 3: Fase F-Fr	64
A.4	Caso 4: AF-Fr para $H = 0$	65
	APÊNDICE B – ENTROPIA NAS CURVAS DE COEXISTÊNCIA DE FASES	67
B.1	Caso 1: (F-F)-(AF-F)	67
B.2	Caso 2: (F-F)-(F-Fr)	69
B.3	Caso 3: (AF-F)-(AF-Fr) e (AF-AF)-(AF-Fr)	70
B.4	Caso 4: (F-Fr)-(AF-Fr)	71
B.5	Caso 5: (F-AF)-(AF-AF)	73
B.6	Caso 6: (F-AF)-(F-Fr)	74

1 MAGNETISMO NA MATÉRIA

O primeiro contato registrado entre a humanidade e os fenômenos magnéticos se dá através da magnetita, cujos fenômenos foram discutidos por pensadores na Grécia Antiga. É claro, séculos se passaram antes do magnetismo ser descrito através de teorias com respaldo pelo método científico, entretanto, este primeiro contato foi o bastante para nomeá-lo.

A partir das descobertas experimentais e descrições acerca dos fenômenos eletromagnéticos de Michael Faraday, James C. Maxwell formaliza no século XIX o eletromagnetismo clássico no seu livro *Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo* (MAXWELL, 1873), cujas ramificações e resultados são discutido até hoje.

No eletromagnetismo clássico, somos apresentados ao conceito de momento magnético através de espiras e correntes elétricas, associando-o a uma volta amperiana, que dá origem a um dipolo magnético com polos norte e sul. Esta descrição, apesar de cobrir uma gama de sistemas envolvendo magnetismo, uma abordagem puramente pautada na teoria clássica em conjunto com a mecânica estatística não consegue dar conta de explicar, por exemplo, uma magnetização espontânea, como evidenciado pelo teorema de Bohr-Van Leeuwen (LEEUWEN, 1921): se a mecânica clássica e a mecânica estatística forem aplicadas consistentemente, a média termal da magnetização é sempre zero. Além disso, vários fenômenos magnéticos moleculares (paramagnetismo, diamagnetismo e ferromagnetismo) também não são explicados apenas com a teoria clássica.

Os primeiros grandes passos para uma melhor descrição de fenômenos magnéticos surgiram na segunda metade do século XIX, onde contribuições experimentais de Pierre Curie constataram que em alguns materiais a magnetização decresce rapidamente conforme a temperatura aumenta, indo a zero numa temperatura crítica (CURIE, 1895). Em seguida, Pierre Weiss, a partir de um modelo de campo local médio (campo molecular) atuando sobre os momentos magnéticos num sólido, nos forneceu uma importante descrição para o que hoje conhecemos como ferromagnetismo na matéria (WEISS, 1907).

Apesar dos esforços, ainda se fazia necessária uma teoria que conseguisse dar conta dos fenômenos magnéticos que a teoria clássica falhava em descrever, assim como um maior entendimento acerca dos momentos magnéticos. Isto só se torna possível a partir da teoria quântica.

Nas seções a seguir, abordaremos a descrição do momento magnético na teoria quântica, mencionando respostas como o diamagnetismo e o paramagnetismo. Depois, iremos expor fenômenos magnéticos que aparecem através de efeitos cooperativos, como o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo e discutiremos brevemente a frustração magnética. Além disso, vamos discutir sobre os sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade, dando foco ao modelo de Ising unidimensional. Por fim, trataremos sobre o efeito magnetocalórico

e suas aplicações tecnológicas.

Em seguida, no segundo capítulo, apresentaremos o modelo estudado: uma cadeia de spins de Ising com interações de primeiros vizinhos e de segundos vizinhos apresentando diluição. Estudaremos dois casos do modelo que apresentam competição entre as interações de troca, exibindo o diagrama de fases e a entropia para o estado fundamental. No terceiro capítulo, estudaremos algumas quantidades termodinâmicas em temperatura finita e apresentaremos o efeito magnetocalórico do modelo.

1.1 Momentos Magnéticos e os Fenômenos Magnéticos

Na descrição da mecânica quântica, os fenômenos magnéticos em materiais estão associados com o momento angular das partículas elementares (MATTIS, 1981; BLUNDELL, 2001), que têm uma componente de momento angular orbital \mathbf{L} e uma componente de momento angular intrínseca \mathbf{S} e os estados ocupados pelos elétrons no átomo. Para um átomo isolado, esta ocupação segue as regras de Hund (HUND, 1925). O momento magnético é relacionado ao momento angular total \mathbf{J} através da relação

$$\mathbf{m} = -(g\mu_B/\hbar)\mathbf{J}, \quad (1)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m$ é o magneton de Bohr, g é o fator de Landé, que depende dos valores quânticos para J e S (COEY, 2009), e \hbar é a constante de Planck.

Um material magnético apresenta um número da ordem de Avogadro de átomos. Os fenômenos magnéticos apresentados por eles são, em suma, gerados a partir de efeitos cooperativos em resposta às interações entre suas constituintes ou entre as suas constituintes e o campo magnético a ele aplicado. Dito isso, podemos caracterizar estes comportamentos com base em quantidades como a magnetização \mathbf{M} , que indica o momento magnético por unidade de volume do material, e a suscetibilidade magnética, que é a resposta da magnetização a uma mudança no campo magnético aplicado:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (2)$$

que é uma quantidade adimensional e geralmente de pequena magnitude, com a exceção dos ferromagnetos. Ela também se relaciona com a permeabilidade magnética μ no material, dada por $\mu = (1 + \chi)\mu_0$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Vamos falar brevemente sobre as interações que dão origem aos principais fenômenos magnéticos. Primeiro, para entender o acoplamento entre campo magnético externo com uma partícula carregada negativamente, podemos escrever o seguinte hamiltoniano que dá conta de um elétron na presença de um campo magnético:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + g\mu_B\mathbf{B} \cdot \mathbf{J} + \frac{e^2}{8m}[\mathbf{B} \times \mathbf{r}]^2 \quad (3)$$

, com $g\mu_B\mathbf{B}$ sendo o termo que desalinha o momento magnético com o campo magnético e $\frac{e^2}{8m}[\mathbf{B} \times \mathbf{r}]^2$ o termo que faz com que eles se alinhem, que podem ser interpretados como os responsáveis pelas respostas magnéticas de um átomo, respectivamente (SIMON, 2013).

Além disso, há materiais magnéticos, que mesmo sem campo magnético externo, apresentam magnetização não nula, comportamento chamado de magnetização espontânea. Um exemplo de material que apresenta este comportamento é o dos ferromagnetos, onde a maior parte dos spins do material estão alinhados. Este alinhamento tem sua origem nas interações mais significativas para que o alinhamento entre momentos magnéticos ocorra, as interações coulombianas (BLUNDELL, 2001).

Os elétrons, que compõem a estrutura eletrônica dos átomos, são partículas de spin-1/2 e, portanto, respeitam o princípio de exclusão de Pauli. Este princípio, por sua vez, vem da forma antissimétrica que o produto entre a componente orbital da função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ com a componente de spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ assumem. Para o caso em que os spins estão alinhados, $\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$, a componente de spin χ se torna simétrica em relação a troca de partículas, então ϕ_i deve ser antissimétrica. Para este caso, sendo $\phi(\mathbf{r})$ uma função de onda de um elétron,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (4)$$

que assume um valor nulo se fizermos as partículas se aproximarem $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$. Ou seja, dois elétrons não podem assumir o mesmo estado quântico. Caso os spins estejam alinhados, eles tendem a ficar separados e, portanto, reduzem a energia coulombiana do sistema, que é a maneira como o sistema físico tende a se apresentar.

Entretanto, esta simetria (ou não) de troca, dá lugar em alguns sistemas a um estado entre dois elétrons onde é mais favorável energeticamente que os spins estejam sob um alinhamento antiferromagnético, num estado de singleto, dependendo do hamiltoniano \mathcal{H} que o rege. Para dar conta destes sistemas, podemos reescrever o hamiltoniano para dois elétrons através de uma teoria efetiva (BLUNDELL, 2001):

$$\mathcal{H} = -2J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2, \quad (5)$$

onde \mathbf{S}_i é o operador de spin do sítio i e J é, aqui, a constante de interação de troca calculada através da integral

$$J = \int \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\mathcal{H}\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)d^3\mathbf{r}_1d^3\mathbf{r}_2, \quad (6)$$

que, com $J > 0$, favorece o estado de tripleto e, para $J < 0$, temos o estado de singleto sendo favorecido. Essas interações de troca são responsáveis pelos fenômenos de ordem magnética de longo alcance, como ferromagnetismo e o antiferromagnetismo.

Por outro lado, a análise da susceptibilidade magnética dos materiais, quando sujeitos a campos magnéticos, possibilita a classificação do seu comportamento magnético. A seguir, comentaremos sucintamente acerca de alguns fenômenos magnéticos apresentados por materiais magnéticos que serão relevantes para a discussão do trabalho a ser apresentado.

1.1.1 Paramagnetismo

Um material paramagneto é um material em que a magnetização tende a se alinhar com o campo magnético. Este tipo de fenômeno magnético é caracterizado pela susceptibilidade magnética positiva ($\chi > 0$) e de baixas magnitudes. Esses materiais têm átomos com momentos magnéticos não nulos de elétrons não pareados ($J \neq 0$, J momento angular). Sem um campo magnético aplicado, não há magnetização. Para átomos com spins localizados, a dependência da susceptibilidade magnética do paramagnetismo é comumente descrito pela lei de Curie (COEY, 2009; CURIE, 1895), da forma

$$\chi = \frac{C_{Curie}}{T} \quad (7)$$

onde $C_{Curie} = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$ é conhecida como Constante de Curie. A contribuição para os elétrons não localizados, entretanto, se dá através do cálculo da suscetibilidade para um gás de elétrons livres de Fermi (PAULI, 1927), seguindo a expressão

$$\chi_{Pauli} = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2k_2T_F}, \quad (8)$$

onde n é a densidade eletrônica e T_F é a densidade de Fermi. O paramagnetismo de Pauli em metais tem uma susceptibilidade muito mais baixa que a dada pelo paramagnetismo de Curie (SIMON, 2013).

1.1.2 Diamagnetismo

Em contrapartida, um diamagneto é um material em que a magnetização tende a se opor ao campo magnético. Este fenômeno magnético é caracterizado por uma pequena susceptibilidade magnética negativa ($\chi < 0$) e é comumente associado a átomos que não possuem momento magnéticos ($J = 0$, J momento angular) (SIMON, 2013; BLUNDELL, 2001). Assumindo simetria azimutal no átomo, conseguimos chegar na susceptibilidade do magnetismo de Larmor, assumindo uma densidade ρ de elétrons localizados no sistema:

$$\chi = -\frac{\rho e^2 \mu_0}{6m} \langle r^2 \rangle, \quad (9)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é a média quadrática da distância do elétron, da ordem do raio de Bohr. Para elétrons não localizados, temos o diamagnetismo de Landau (LANDAU, 1930) que se combina com o paramagnetismo de Pauli:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3}\chi_{Pauli}. \quad (10)$$

1.1.3 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo possui uma magnetização espontânea ($\mathbf{M} \neq 0$) em regime de campo magnético externo nulo, onde os momentos magnéticos tendem a se alinhar em

uma direção única em cada domínio. Para um ferromagneto, como vimos anteriormente, a constante de troca entre primeiros vizinhos é positiva ($J > 0$, J constante de troca). Pierre Weiss propôs o modelo de campo molecular (WEISS, 1907) para descrever os fenômenos ferromagnéticos, onde, para campo nulo, a magnetização decresce em magnitude rapidamente com a temperatura até uma temperatura crítica T_C (BLUNDELL, 2001; SIMON, 2013), depois da qual a magnetização é zero e o material se comporta como um paramagneto. Esta temperatura é conhecida como temperatura de Curie e, após ela, podemos descrever a suscetibilidade magnética de um ferromagneto para temperaturas maiores que T_C através da lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (11)$$

onde C é uma constante que depende do material.

1.1.4 Antiferromagnetismo

Por outro lado, para constantes de troca negativas ($J < 0$), temos uma ordem magnética que nos dá uma magnetização total zero, mas a sua estrutura é formada por uma ou mais sub-redes de spins com orientações opostas (COEY, 2009). As primeiras contribuições nos estudos de materiais antiferromagnéticos se deram através de Louis Néel, que discutiu a possibilidade destes materiais teoricamente (NÉEL, 1948). A partir de uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel T_N , o material se comporta como um paramagneto cuja dependência da suscetibilidade com a temperatura se dá por

$$\chi = \frac{C}{T + T_N}. \quad (12)$$

1.2 Frustração Magnética

A definição de um sistema frustrado nos leva a ideia de que em um sistemas de spins não podemos encontrar uma configuração em que os spins satisfaçam completamente as interações entre todos os pares de spins (DIEP, 2004). Ou seja, a energia total não é a soma das energias mínimas de cada interação. Um cenário frustrado aparece quando há uma competição entre interações de diferentes naturezas atuando em um spin por seus vizinhos e/ou quando a geometria da cadeia não permite que todas as interações sejam satisfeitas. Diagramas de fase de modelos que apresentam frustração mostram um comportamento rico, como alta degenerescência no estado fundamental e transições de fase sucessivas. Poucos sistemas frustrados podem ser resolvidos exatamente, limitados em baixas dimensões (1D e 2D). Alguns modelos teóricos são utilizados até hoje para descrever esses sistemas magnéticos, extensões do modelo de Ising (ISING, 1925) e o de Heisenberg (HEISENBERG, 1928). Descrever materiais magnéticos e entender o seu comportamento é crucial para as suas aplicações tecnológicas, que estão altamente ligadas às respostas que o

material tem quando submetido a um campo magnético e em que regime de temperatura esta resposta é proeminente ou não.

Nas próximas seções, iremos comentar o estudo teórico de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade e abordar a aplicação de materiais magnéticos que é o escopo de nosso trabalho, o efeito magnetocalórico.

1.3 Sistemas Magnéticos em Baixas Dimensionalidades

O estudo de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade tem atraído considerável interesse principalmente devido a variedade de possíveis cenários que esses sistemas podem apresentar. Aliado a isso, tais modelos podem fornecer uma visão valiosa sobre diversos aspectos de difícil entendimento de fenômenos críticos (BAXTER, 1982; MATTIS, 1981; WU, 2009). De fato, alguns efeitos de interesse da matéria condensada surgem em sistemas que se apresentam com a dimensionalidade reduzida, através de dímeros, cadeias, escadas e camadas (VASILIEV, 2019). Com o intuito de descrever e investigar as propriedades desses sistemas, podemos recorrer a modelos relativamente simples, mas que consigam capturar propriedades físicas suficiente do sistema de interesse.

O magnetismo em baixas dimensionalidades se origina de esforços teóricos da descrição microscópica de materiais magnéticos, como o modelo unidimensional de Ernst Ising (ISING, 1925) e o modelo de Werner Heisenberg (HEISENBERG, 1928), que buscavam explorar o ferromagnetismo na época.

O tratamento exato de sistemas interagentes de muitos corpos é acompanhado de métodos matemáticos rebuscados e dificuldades computacionais. Muitos sistemas devem ser descritos por modelos que não são exatamente solúveis, mais robustos e, conseqüentemente, exigem técnicas mais rebuscadas de resolução como o método de Monte Carlo e o Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (YEOMANS, 1992). Contudo, para alguns sistemas físicos de grande interesse, como redes decoradas de Ising, modelos de spins n -escadas e complexos heterometálicos, é possível recorrer a modelos exatamente solúveis (BAXTER, 1982; MATTIS, 1993). Esses modelos proporcionam esclarecimento qualitativo sobre fenômenos físicos em sistemas com muitos corpos, permitindo um conhecimento mais amplo sobre os diversos comportamentos apresentados por estes modelos permitindo comparações com dados experimentais e previsões úteis para aplicações tecnológicas.

Outro aspecto interessante de modelos magnéticos de baixa dimensionalidade é que os efeitos de frustração desempenham um papel importante na explicação de propriedades físicas interessantes como platôs na magnetização (OHANYAN, 2003; STRECKA; JASCUR, 2003; CANOVA; STRECKA; JASCUR, 2006), estruturas de picos duplos no calor específico e susceptibilidade (ZHANG et al., 2007; PEREIRA; MOURA; LYRA, 2008), além de um efeito magnetocalórico pronunciado (PEREIRA; MOURA; LYRA, 2008). Tal efeito tem grande importância no funcionamento dos refrigeradores magnéticos. De fato, algumas propriedades dos magnetos frustrados sugerem esses materiais como candidatos a

substâncias magneto ativas no processo de refrigeração magnética em baixas temperaturas, o que justifica os estudos das propriedades magnéticas, em especial do processo de magnetização em sistemas de spins frustrados. Além disso, a frustração ainda é fundamental na explicação da supercondutividade em altas temperaturas em cerâmicas a base de cobre.

Aliado a isso, não podemos esquecer outra propriedade importante a ser investigada em sistema de spins de baixa dimensionalidade que é o emaranhamento quântico (BELL, 1987; AMICO et al., 2008; GÜHNE; TÓTH, 2009). O emaranhamento revela a existência de correlações não-locais em sistemas quânticos que não podem ser quantificadas classicamente. Recentemente, o estudo teórico e experimental do emaranhamento quântico ganhou interesse renovado com o desenvolvimento da ciência da informação quântica.

1.3.1 O Modelo de Ising

Em prol das futuras discussões, precisamos nos aprofundar no modelo de Ising unidimensional. Proposto em 1925 por Ernst Ising, o modelo de Ising não apresenta uma transição de fase em temperatura finita, mas é útil para a investigação de sistemas magnéticos, por possibilitar o estudo das quantidades termodinâmicas de maneira exata. Ele consiste em uma linha de N sítios indicados pelo índice $i = 1, 2, 3, \dots, N$ cuja energia do modelo é dada por

$$E = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - H \sum_{i=1}^N S_i, \quad (13)$$

onde assumimos uma condição de contorno periódica $S_{N+1} = S_1$, que é equivalente a tornar esta linha de N sítios uma curva fechada. Aqui, os spins interagem entre si através de interações de troca de primeiro vizinho com constante de troca J e com o campo magnético externo H . Para retirar as propriedades termodinâmicas do modelo, devemos recorrer à Mecânica Estatística. Neste modelo, os spins S_i apresentam dois valores possíveis: ± 1 , ou seja, "para cima" ou "para baixo". Numa cadeia com N spins, há 2^N possíveis estados para o sistema, que indicaremos por $S = S(S_1, S_2, \dots, S_N)$. Assim, a partir do formalismo canônico da mecânica estatística, a função de partição é dada por

$$Z = \sum_S \exp \left\{ \frac{J}{k_B T} \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \frac{H}{k_B T} \sum_{i=1}^N S_i \right\}, \quad (14)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Assumindo as substituições $K = J/k_B T$ e $L = H/k_B T$, podemos reescrever a função de partição de maneira que se escreva em termos de produtos de um termo que só dependa do i -ésimo sítio e de seu sucessor:

$$Z = \sum_S \prod_{i=1}^N \exp \left\{ K S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} L (S_i + S_{i+1}) \right\}, \quad (15)$$

que nos permite introduzir o método de matriz transferência, que consiste em definir uma matriz \hat{T} com célula dependendo de expressões dependendo de apenas dois spins vizinhos:

$$\langle S_i | \hat{T} | S_{i+1} \rangle = \exp \left\{ K S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} L (S_i + S_{i+1}) \right\}, \quad (16)$$

tornando a função de partição em

$$Z = \sum_S \prod_{S_i} \langle S_i | \hat{T} | S_{i+1} \rangle, \quad (17)$$

onde podemos usar a relação de completude para projeções:

$$\sum_{i=1}^N |S_i\rangle \langle S_i| = 1 \quad (18)$$

e, como a matriz em questão é da forma

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{K+L} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix}, \quad (19)$$

é possível diagonalizá-la em um espaço cuja base é composta por seus autovetores e reescrever a função de partição em termos de seu traço,

$$Z = \text{Tr}[T^N] = \Lambda_+^N + \Lambda_-^N, \quad (20)$$

onde Λ_{\pm} são autovalores de \hat{T} . Aqui, $\Lambda_+ > \Lambda_-$, permitindo que escrevamos a energia livre do sistema em função do campo magnético H e de T no limite termodinâmico:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(H,T) &= -k_B T \ln Z(T,H) \\ &= -k_B T \left[N \ln \Lambda_+ + \ln \left(1 + \left(\frac{\Lambda_-}{\Lambda_+} \right)^N \right) \right] \\ &= -k_B T N \ln \Lambda_+, \end{aligned} \quad (21)$$

onde assumimos $N \gg 1$ (limite termodinâmico) e que pode ser escrita como a energia livre por sítio como uma função de H e T escrita em termo do maior autovalor da matriz de transferência \hat{T} :

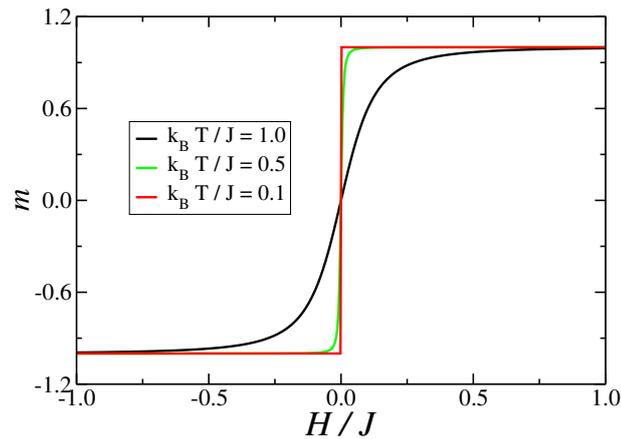
$$\frac{\mathcal{F}(H,T)}{k_B N} = -T \ln \Lambda_+, \quad (22)$$

de onde pode ser retirada toda a análise termodinâmica do modelo. Como \mathcal{F} é analítica, ela e suas derivadas não têm divergências ou descontinuidades para temperatura finita, o que nos leva a concluir que não há uma transição de fase para temperatura finita, como mencionamos anteriormente. Isto pode ser visto claramente se computarmos a magnetização por sítio, derivando a energia livre em relação a L :

$$m = \frac{e^K \sinh(L)}{[e^{2K} \sinh^2(L) + e^{-2K}]^{\frac{1}{2}}}, \quad (23)$$

como podemos ver no gráfico da figura 1, onde estão dispostas as curvas da magnetização por sítio em função do campo magnético aplicado para as temperaturas $k_B T/J = 0.1$, 0.5 e 1.0. Apesar do comportamento abrupto presente nas curvas com temperaturas mais baixas, a magnetização sempre vai a zero conforme o campo magnético assume um valor nulo. Não há magnetização espontânea presente no modelo.

Figura 1 – Gráfico da magnetização por sítio do modelo de Ising unidimensional em função do campo magnético externo aplicado para três temperaturas: $k_B T/J = 0.1$, 0.5 e 1.0.



Fonte: Autor, 2022

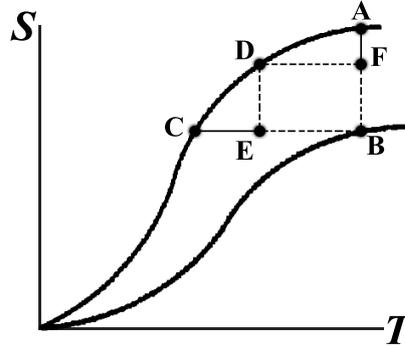
1.4 O Efeito Magnetocalórico

Descoberto por Emil Warburg ([WARBURG, 1881](#)) e explicado teoricamente, em paralelo, por Peter Debye ([DEBYE, 1926](#)) e por William Giauque ([GIAUQUE, 1927](#)), o efeito magnetocalórico se dá pela na temperatura de um material magnético quando exposto a uma variação no campo magnético ([TISHIN; SPICHKIN, 2003](#)). Através do processo de desmagnetização adiabática, é possível utilizar este efeito em processos de refrigeração.

Para entender a ideia do processo de refrigeração, precisamos olhar para o gráfico da entropia em função da temperatura, como o mostrado na figura 2. Suponhamos um sistema magnético cujas curvas da entropia em função da temperatura são esboçadas para dois valores de campo magnético externo: a curva superior possui um campo magnético menor do que o da curva inferior.

Este processo pode ser imaginado da seguinte maneira: começamos do ponto A e mudamos isotermicamente o campo magnético através de $A \rightarrow B$. Há uma variação na entropia magnética associada a essa mudança, dada por ΔS . Atingindo o ponto B da curva de menor entropia, isola-se o sistema adiabaticamente e o campo é reduzido para o valor anterior, percorrendo o segmento $B \rightarrow C$. Sob condições adiabáticas, a mudança no valor do campo magnético altera a entropia magnética, fazendo com que, como a entropia total num sistema isolado adiabaticamente se mantém constante, a temperatura do material

Figura 2 – Ilustração para auxiliar o entendimento do efeito magnetocalórico. A curva superior indica uma entropia para um campo magnético menor que o da curva inferior.



Fonte: Autor, 2022

mude em uma variação ΔT . Um ciclo de Carnot em um diagrama entropia S versus temperatura T pode ser representado pelo ciclo termodinâmico $F \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow D \rightarrow F$. A variação na entropia magnética ΔS_M é a soma das variações. ΔT é um valor finito do efeito magnetocalórico pela mudança finita em ΔH , destacando a relação entre o efeito magnetocalórico e a mudança na entropia.

O efeito magnetocalórico pode ser quantificado através de duas quantidades: variação na entropia no processo isotérmico, que correspondem às linhas verticais em um diagrama $S \times T$:

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (24)$$

e na variação da temperatura no processo adiabático, que pode corresponde às linhas horizontais em um diagrama $S \times T$:

$$\Delta T = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (25)$$

e a variação da temperatura com o campo pode ser calculada também através da seguinte expressão:

$$\frac{dT}{dH} = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H. \quad (26)$$

Explorar teoricamente materiais magnéticos em busca de propriedades que podem ser encontradas e/ou manipuladas experimentalmente com o intuito de acentuar o efeito magnetocalórico é algo extensivamente realizado na literatura. Há trabalhos estudando o efeito em diversos sistemas magnéticos, como: antiferromagnéticos unidimensionais (ZHITOMIRSKY; HONECKER, 2004); frustrados com interações de primeiros e segundos vizinhos (SCHMIDT; THALMEIER; SHANNON, 2007); frustrados do tipo diamante com spins de Ising e spins-1/2 móveis (PEREIRA; MOURA; LYRA, 2009) ou com uma estrutura Ising-XYZ (TORRICO et al., 2016); uma estrutura de cuboctaedro com spins

1/2 do tipo Heisenberg-XXZ (KARŤOVÁ; JOZEF, 2016); constituídos de spins $S = [1/2, 1, 3/2]$ (RIBEIRO, 2010); com interações entre três spins (TOPILKO; KROKHMALSKII; DERZHKO, 2012), entre quatro spins numa cadeia diamante (GÁLISOVÁ, 2014) e até com estas duas presentes na mesma rede (TAVARES; RIBEIRO, 2014); com acoplamento spin-elétron em uma cadeia dupla tetraédrica (GÁLISOVÁ; STREČKA, 2015); com interações entre spins- $(1, 1/2)$ (HEYDARINASAB; ABOUIE, 2020) e spins- $(1/2, S)$ (GÁLISOVÁ, 2016); com diluição em um cenário com anisotropia (SZALOWSKI; BALCERZAK; BOBÁK, 2011), considerando até interações entre planos (SZALOWSKI; BALCERZAK, 2014), ou considerando uma cadeia antiferromagnética triangular (BOROVSKÝ; ZUROVIC, 2016).

Por outro lado, diversos trabalhos experimentais nas últimas duas décadas catalogaram (GSCHNEIDNERJR; PECHARSKY; TSOKOL, 2005) a dependência do efeito magnetocalórico em função da concentração de dopagem em compostos de terra raras, reportando um efeito magnetocalórico gigante (WADA; TANABE, 2001; RUBI et al., 2014), analisando quais concentrações têm o efeito mais pronunciado (WADA et al., 2001) e explorando os limites de algumas estruturas cristalinas em relação à refrigeração magnética (HAMILTON et al., 2014).

Logo, com estes resultados em mente, voltamos-nos às cerâmicas supercondutoras de altas temperaturas críticas, que possuem em sua estrutura linhas, planos e escadas de CuO_2 , que são formados por átomos de cobre seguidos de um de oxigênio. Em relação ao oxigênio, já foi mostrado (EMERY, 1987; EMERY; REITER, 1988) que a dopagem ou a mudança no conteúdo de oxigênio no material fazem com que apareçam sítios de spins nos íons de oxigênio (O^-) em adição aos spins dos íons de cobre (Cu^{2+}), configurando um sistema diluído. A interação de troca entre os spins dos íons de cobre mais próximos favorece um alinhamento antiferromagnético e, entre os spins dos íons de cobre e de oxigênio, favorece um alinhamento ferromagnético. Concluimos que, além de sua geometria, as linhas, escadas e planos de CuO_2 apresentam frustração magnética. Com isso em mente, trabalhos utilizando os modelos de Ising e de Heisenberg já exploraram os efeitos da diluição para ganhar intuição sobre os efeitos da frustração na supercondutividade (BIRGENEAU; KASTNER; AHARONY, 1988), na existência de uma fase antiferromagnética (SANTOS et al., 1989; PADILHA et al., 2013; de Sousa; ARAUJO, 2000), além de existir trabalhos com resultados exatos (CARVALHO et al., 2017; SOUSA et al., 2018; CARVALHO et al., 2019) que consideram a estrutura do tipo escada presente nestes materiais.

2 CADEIA DE ISING COM INTERAÇÕES DE PRIMEIROS (DILUÍDAS) E DE SEGUNDOS VIZINHOS

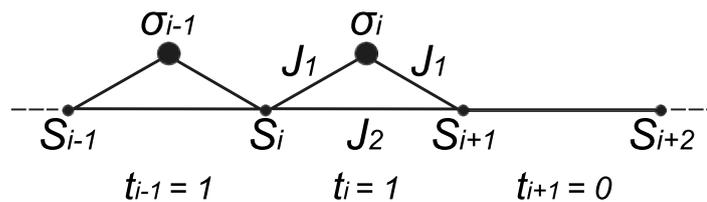
Neste capítulo, apresentaremos a motivação para a exploração do modelo a ser apresentado, pautada na literatura de magnetismo em baixas dimensionalidades e experimentos do efeito magnetocalórico, assim como os objetivos envolvidos com o estudo dele. Em seguida, vamos apresentar o modelo cujo nome é também o título do capítulo. Além disso, vamos explorar suas propriedades termodinâmicas, como a magnetização e a entropia em $T = 0$, com o intuito de entender como ele se comporta no seu estado fundamental e possíveis transições de fase. Tal análise permitirá uma maior compreensão de propriedades termodinâmicas e análise do efeito magnetocalórico em função da temperatura, que são objetos de estudo do capítulo seguinte.

Considerando o que já foi apresentado, tomamos como objetivos: apresentar um modelo teórico para materiais magnéticos unidimensionais que apresente interações de troca de segundos vizinhos, diluição e competição entre as interações de troca; analisar teoricamente a dependência das propriedades termodinâmicas do modelo com a temperatura, o campo magnético e a fração de diluição; investigar a capacidade de refrigeração magnética de sistemas de spins unidimensionais com frustração e diluição.

2.1 O Modelo Teórico

O nosso modelo consiste num sistema magnético formado por uma cadeia linear contendo dois tipos de variáveis de spin do tipo Ising: S_i and σ_i , organizadas de maneira que entre dois sítios S (que chamaremos de nodais) há um sítio σ (spin intersticial), como representado na figura 3. Os sítios S_i e σ_i podem, por exemplo, representar os sítios de cobre e de oxigênio, respectivamente, num sistema onde há linhas de CuO_2 . Aqui consideramos que $S_i, \sigma_i = \pm 1$. Há interações de troca entre primeiros vizinhos (S - σ) mediadas pela constante de troca J_1 enquanto J_2 media as interações de segundos vizinhos (S - S).

Figura 3 – Ilustração esquemática da cadeia linear de spins de Ising com interações de primeiro e segundo vizinhos em relação ao spin nodal S e considerando diluição no spin intersticial σ .



Fonte: Autor, 2022

Para dar conta da diluição, a presença de um spin σ_i na i -ésima célula é dada

através da variável t_i , que toma um valor 1 quando ele está presente e 0 no caso contrário. A existência de um spin intersticial traz consigo uma energia associada a um potencial químico μ que contabiliza a energia necessária para adicioná-lo. Por fim, podemos adicionar um campo magnético externo H . Com estes elementos em mente, podemos escrever o hamiltoniano da i -ésima célula da cadeia:

$$\mathcal{H}_i = -J_1(S_i + S_{i+1})\sigma_i t_i - J_2 S_i S_{i+1} - H \left[\frac{1}{2} (S_i + S_{i+1}) + \sigma_i t_i \right] - \mu t_i \quad (27)$$

e o hamiltoniano de toda a cadeia se dá somando por todas as N células s:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N J_1 (S_i + S_{i+1}) \sigma_i t_i - \sum_{i=1}^N J_2 S_i S_{i+1} - \sum_{i=1}^N H \left[\frac{1}{2} (S_i + S_{i+1}) + \sigma_i t_i \right] - \sum_{i=1}^N \mu t_i. \quad (28)$$

Para as discussões subsequentes neste capítulo, vamos precisar de uma variável mais prática e clara do que a associada ao potencial químico μ que consiga indicar a fração de sítios σ presente na cadeia, pois esta quantidade influencia tanto o comportamento das quantidades termodinâmicas tanto para temperatura nula — que iremos abordar nesta parte do trabalho — quanto para o regime de temperaturas finitas.

Dito isso, a fração de diluição p será apresentada aqui de maneira rudimentar, mas sua relação com o sistema será definida de maneira mais clara no próximo capítulo. Seguiremos o seguinte raciocínio para pensar nesta quantidade: pensando em uma cadeia finita com um número N representando o total células, sendo \bar{N} o número de células que possuem um sítio σ , a fração de sítios σ *diluídos* pela cadeia é dada por

$$p \equiv \bar{N}/N, \quad (29)$$

ou seja, uma fração p da cadeia é composta por células que têm um sítio intersticial.

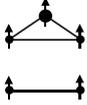
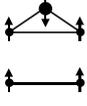
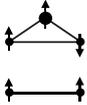
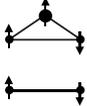
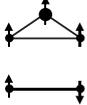
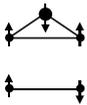
Por fim, para levar em conta a estrutura magnética das linhas de CuO_2 , S_i e σ_i correspondem aos spins do íon de cobre (Cu^{+2}) e do íon de oxigênio (O^-), respectivamente. Conseqüentemente, a interação de troca S - σ é ferromagnética e a S - S é antiferromagnética, fornecendo os vínculos $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$ à nossa abordagem. Entretanto, também investigaremos os casos onde ambas as interações são antiferromagnéticas, isto é, estudaremos também o caso com $J_1 < 0$.

2.2 Estados Fundamentais

A fim de compreendermos o comportamento do modelo em temperatura finita, precisamos analisar o seu comportamento no estado fundamental, numa extrapolação para $T = 0$. Tomaremos uma célula do nosso modelo, formada por três spins (dois S e um σ) e exploraremos todas as configurações possíveis destes.

Com o hamiltoniano (ver equação 27), podemos extrair expressões exatas da energia para cada configuração possível no estado fundamental em função dos parâmetros

Tabela 1 – Tabela contendo os estados fundamentais possíveis para uma célula unitária, uma ilustração para cada configuração de célula possível com e sem σ e a energia dela dependendo dos parâmetros do sistema.

Estado Fundamental	Energia da Célula
 <p>(F-F) Ferromagnética Saturada</p>	$E_{FF} = -2J_1 - J_2 - 2H$ $\tilde{E}_{FF} = -J_2 - H$
 <p>(F-AF) Antiferromagnética não Saturada</p>	$E_{FAF} = 2J_1 - J_2$ $\tilde{E}_{FAF} = -J_2 - H$
 <p>(F-Fr) Ferromagnética Frustrada</p>	$E_{FFr} = J_2 - H$ $\tilde{E}_{FFr} = -J_2 - H$
 <p>(AF-Fr) Antiferromagnética Frustrada</p>	$E_{AFFr} = J_2 - H$ $\tilde{E}_{AFFr} = J_2$
 <p>(AF-F) Ferromagnética Não Saturada</p>	$E_{AFF} = -2J_1 - J_2 - 2H$ $\tilde{E}_{AFF} = J_2$
 <p>(AF-AF) Antiferromagnética Saturada</p>	$E_{AFAF} = 2J_1 - J_2$ $\tilde{E}_{AFAF} = J_2$

Fonte: Autor, 2022

do modelo. Os estados fundamentais e a energia de suas células s estão dispostos na tabela 1.

Para facilitar o entendimento, vamos adotar algumas convenções. Quanto às siglas que representam as fases, da forma ($A - B$), A representa a ordem magnética dos sítios S numa célula sem σ , tomando F quando o alinhamento é ferromagnético e AF quando eles estão antiferromagneticamente alinhados. Em contrapartida, B representa a ordem magnética de σ em relação aos sítios S , assumindo F e AF para alinhamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente, e Fr quando não consegue satisfazer simultaneamente as duas interações com os sítios S , isto é, frustrada. As quantidades físicas com um til estarão associadas a quantidades referentes às células sem sítio σ . Assim, se E representa a energia de uma célula com o sítio σ num determinado estado fundamental, então \tilde{E} representa a energia de uma célula neste estado numa célula sem sítio σ .

Na seção seguinte, usaremos os estados fundamentais aqui apresentados para construir um diagrama de fases, que apresentará o estado fundamental do modelo, dependendo das constantes de interação de troca e do campo magnético aplicado. Para cada região do diagrama de fases, também calcularemos as quantidades termodinâmicas em temperatura nula ($T = 0$), como a magnetização e a entropia.

2.3 Caso Ferro-Antiferro

O estado fundamental do sistema depende dos parâmetros do modelo, ou seja, da natureza das interações de troca e da intensidade do campo magnético externo. No nosso modelo, a fase apresentada pelo sistema é altamente dependente de quão intenso é o campo magnético externo aplicado, então é imprescindível que entendamos como se dá esta dependência. Além disso, nós buscamos o entendimento do modelo nos casos em que há competição entre as interações de troca, sendo um deles o caso ferro-antiferro:

$$\begin{aligned} J_1 &\rightarrow |J_1|, \\ J_2 &\rightarrow -|J_2|, \end{aligned} \tag{30}$$

onde as interações S - σ ferromagnéticas ($J_1 > 0$) e as S - S são antiferromagnéticas ($J_2 < 0$). A seguir, vamos construir o diagrama de fases para este caso e calcular a entropia e a magnetização da cadeia sob temperatura nula.

2.3.1 Diagrama de Fases

Para dar continuidade, nos voltamos às energias exibidas na tabela 1, com as quais podemos escrever as energias das células s com sítio σ para este caso:

$$E_{FF} = -2|J_1| + |J_2| - 2H = E_{AFF}, \tag{31}$$

$$E_{FFr} = -|J_2| - H = E_{FFr}, \tag{32}$$

$$E_{FAF} = 2|J_1| + |J_2| = E_{FAF}, \tag{33}$$

onde vemos que as fases que apresentam um alinhamento antiferromagnético dos spins S em relação ao sítio σ (F-AF e AF-AF) têm energia maior que as demais independentemente dos valores de $|J_1|$ e $|J_2|$, então, para este caso, elas não podem se apresentar como estados fundamentais. Vamos encontrar as curvas de coexistência entre as demais fases:

$$\begin{aligned} -2|J_1| + |J_2| - 2H &= -|J_2| - H \\ \Rightarrow -2|J_1| + 2|J_2| &= H \\ \therefore H &= 2|J_2| - 2|J_1|, \end{aligned} \tag{34}$$

que, se reescrevermos de maneira que o campo magnético H e a interação de troca J_2 tenham suas intensidades em relação à interação J_1 , conseguimos reduzir uma dimensão do problema:

$$\frac{H}{|J_1|} = 2 \frac{|J_2|}{|J_1|} - 2, \quad (35)$$

então podemos concluir que um alinhamento ferromagnético entre os três spins da célula é energeticamente favorecido para um regime de campo magnético alto em relação à constante de interação de troca entre os segundos vizinhos, enquanto um alinhamento com frustração é favorecido quando a interação de troca entre os segundos vizinhos é suficientemente grande.

Em relação às células sem sítio σ , podemos fazer o mesmo:

$$\tilde{E}_{FF} = \tilde{E}_{FF} = |J_2| - H = \tilde{E}_{FAF} = \tilde{E}_{FFr}, \quad (36)$$

$$\tilde{E}_{AFFr} = -|J_2| = \tilde{E}_{AFF} = \tilde{E}_{AFAF}, \quad (37)$$

então a curva de existência é dada por

$$\begin{aligned} |J_2| - H &= -|J_2| \\ \therefore H &= 2|J_2| \end{aligned} \quad (38)$$

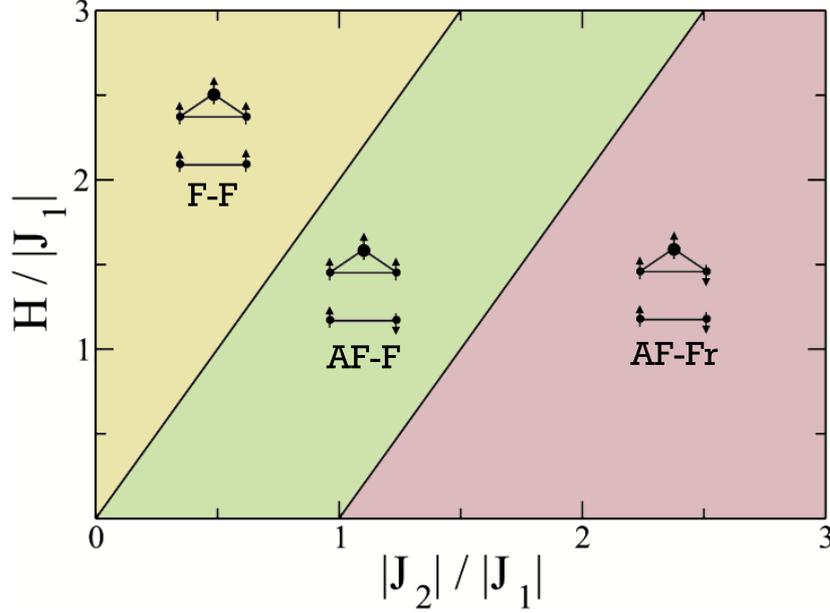
que se torna

$$\frac{H}{|J_1|} = 2 \frac{|J_2|}{|J_1|}, \quad (39)$$

que marca o limite em que a energia de manter um ordenamento ferromagnético entre spins S sem a presença de um spin σ se torna energeticamente desfavorável. Com isso, podemos concluir que os estados fundamentais deste caso são F-F, AF-F e AF-Fr. Portanto, o nosso diagrama de fases toma a forma dada na figura 4.

Em suma, quando os spins nodais têm interação de troca antiferromagnética ($J_2 < 0$) entre si e ferromagnética ($J_2 < 0$) com o spin intersticial, há três fases possíveis para a cadeia. Caso a interação de troca entre os spins nodais seja pouco intensa em relação à com o spin intersticial, todos os spins tendem a alinhar-se com o campo magnético, apresentando uma fase ferromagnética saturada. Em contrapartida, caso a interação de troca entre os spins nodais seja suficientemente intensa, predomina-se uma fase frustrada, onde a competição entre as interações não permite que os spins satisfaçam todas elas. Com isso, os spins nodais tendem a se posicionar antiparalelamente independentemente do valor do campo magnético ou de ter ou não um sítio intersticial. Esta é a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr). Por fim, numa região intermediária, vemos um comportamento dos spins totalmente alinhados com o campo magnético quando há um sítio intersticial para favorecer o alinhamento via interação de troca ferromagnética. Quando este não está presente, os spins nodais tendem a se alinhar ferromagneticamente. Esta fase intermediária é a ferromagnética não saturada (AF-F).

Figura 4 – Diagrama de fases do sistema no plano campo magnético externo H versus a razão entre as constantes de troca $|J_2|/|J_1|$ exibindo as três fases possíveis: $F - F$, $AF - F$ e $AF - Fr$. As curvas de coexistência são $H/|J_1| = 2|J_2|/|J_1|$ e $H/|J_1| = 2|J_2|/|J_1| - 2$, indicando as regiões onde as fases se tornam degeneradas.



Fonte: Autor, 2022

2.3.2 Quantidades Termodinâmicas no Estado Fundamental

Podemos calcular quantidades termodinâmicas como a entropia e a magnetização no estado fundamental. A entropia, como quantidade termodinâmica de interesse para o estudo do efeito magnetocalórico, é altamente influenciada pela fração de diluição p , assim como a magnetização. Vamos apresentar a forma geral de como calculamos estas quantidades, mas os detalhes estão apresentados apenas nos apêndices [A](#) e [B](#)

2.3.2.1 Magnetização

Nosso objetivo agora é calcular a magnetização do sistema nas fases que representam os estados fundamentais possíveis na extrapolação $T = 0$. Para isso, devemos escrever a energia total da cadeia. Sendo N o número de células da cadeia e \tilde{N} o número de células com a presença de sítio intersticial, podemos escrever a energia total da cadeia Φ em uma fase com células de energias E e \tilde{E} :

$$\Phi = \left[pE + (1 - p)\tilde{E} \right] N \quad (40)$$

então podemos computar a magnetização por célula m da cadeia:

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{N} \frac{\partial \Phi}{\partial H} \\ &= -p \frac{\partial E}{\partial H} - (1 - p) \frac{\partial \tilde{E}}{\partial H}. \end{aligned} \quad (41)$$

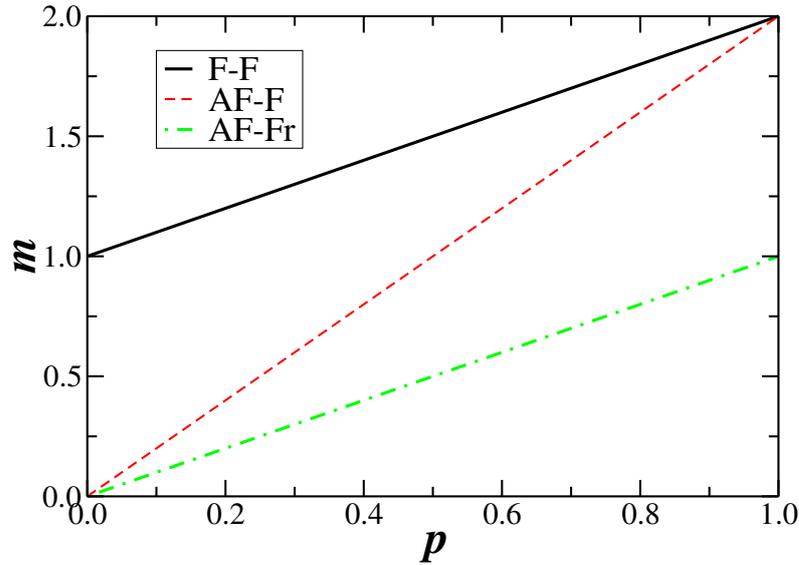
Tabela 2 – Tabela contendo a magnetização da cadeia para cada fase do caso ferro-antiferro na extrapolação $T = 0$ calculada através da equação 41 aplicada às expressões da energia de uma célula unitária exibidas na tabela 1.

Fase	Magnetização por célula
(F-F) Ferromagnética Saturada	$m_{FF} = 1 + p$
(AF-F) Ferromagnética Não Saturada	$m_{AFF} = 2p$
(AF-Fr) Antiferromagnética Frustrada	$m_{AFFr} = p$

Fonte: Autor, 2022

A magnetização indica a orientação média dos momentos magnéticos da cadeia, que tem um comportamento característico para cada uma das fases apresentadas. Os valores calculados para a magnetização por célula de cada fase estão dispostos na tabela 2.

Figura 5 – Gráfico da magnetização por célula da cadeia m nas fases F-F, AF-F e AF-Fr em função da fração de diluição p para o caso ferro-antiferro.



Fonte: Autor, 2022

Para a fase ferromagnética saturada (F-F), com todos spins alinhados, em termos de magnetização por célula, temos a contribuição de +1 para os sítios nodais e p das células com sítios intersticiais. Por outro lado, da fase ferromagnética não saturada (AF-F), a contribuição não nula vem das célula com sítio intersticial, ou seja, ela soma $2p$. Por fim, para a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr), os sítios nodais estão alinhados antiparalelamente, então a contribuição destes é nula, e a contribuição vem diretamente dos sítios intersticiais, equivalente à p .

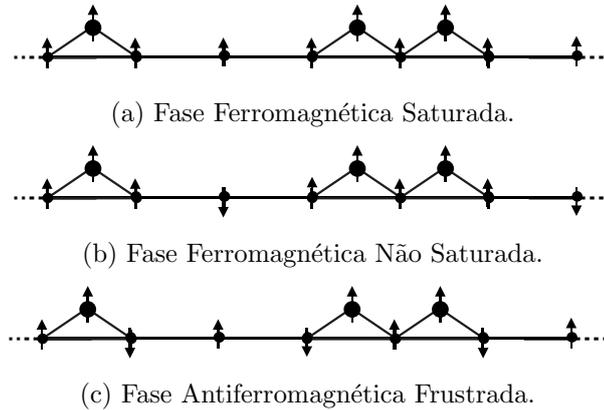
2.3.2.2 Entropia

Como cada estado fundamental possui duas configurações possíveis de célula, a entropia da cadeia está intrinsecamente relacionada ao número de formas que podemos organizá-las, dependendo da quantidade de células presentes na cadeia N e da fração de diluição p . Para calculá-la, utilizaremos a relação entre a entropia S e o número de estados acessíveis ao sistema Ω :

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (42)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Cada uma das regiões do diagrama de fases (ver figura 4) tem a sua maneira de organizar as configurações possíveis para as células pela cadeia, vamos dissecar primeiramente a entropia nas regiões das fases e, posteriormente, nas curvas de coexistência.

Figura 6 – Representação ilustrativa das cadeias das fases F-F, AF-Fr e F-AF para campo magnético não nulo ($H \neq 0$).

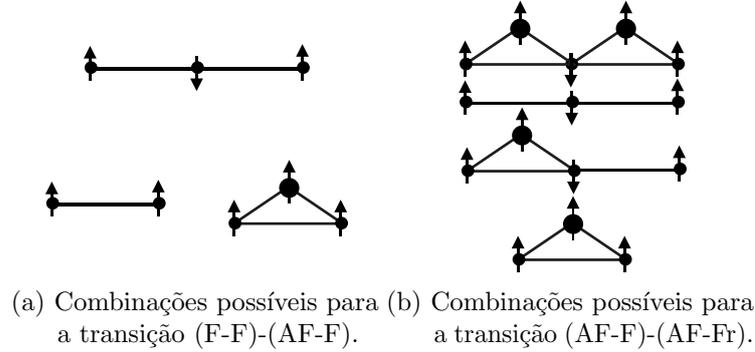


Fonte: Autor, 2022

Na fase ferromagnética saturada (F-F), os spins estão alinhados em todas as configurações possíveis de célula. Com isso, não há nenhuma restrição em como podemos organizar a cadeia. Para a fase ferromagnética não saturada (AF-F), as células sem sítio intersticial devem se apresentar aos pares para conectar-se com o resto da cadeia. Por fim, para a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr), não há restrição alguma em como organizar as células, visto que as duas configurações possíveis para cada célula da cadeia não têm problema de se conectar. Em contrapartida, para campo magnético nulo, há uma degenerescência de energia em relação ao alinhamento do spin intersticial, pois ele se apresentar para cima ou para baixo não afeta a energia da célula, aumentando as formas como a cadeia pode se organizar. Exemplos de um segmento da cadeia estão apresentados na figura 6.

Para as linhas de transição entre as fases, entretanto, há a degenerescência que permite que as células se apresentem em um número mais amplo de configurações, apre-

Figura 7 – Representação ilustrativa das combinações entre as configurações possíveis de células nas transições entre as fases: (a) ferromagnética saturada e ferromagnética não saturada; (b) ferromagnética não saturada e antiferromagnética frustrada.



Fonte: Autor, 2022

sentadas na figura 7. Essas novas formas de parear as células dependem intrinsecamente da quantidade de cada tipo de célula na cadeia.

Tabela 3 – Tabela contendo as expressões para a entropia por célula da cadeia para cada fase do caso ferro-antiferro na extrapolação $T = 0$.

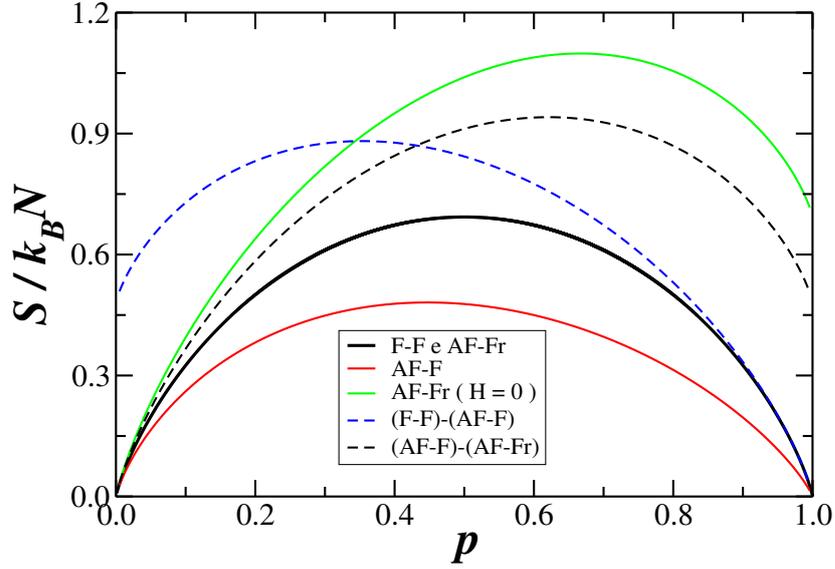
Fase	$S/k_B N$
$(F - F), (AF - F)_{H=0}$ e $(AF - Fr)_{H \neq 0}$	$p [\ln(1 - p) - \ln(p)] - \ln(1 - p)$
$(AF - F)_{H \neq 0}$	$\frac{1}{2} [(1 + p)\ln(1 + p) - (1 - p)\ln(1 - p)] - p\ln(2p)$
$(AF - Fr)_{H=0}$	$p [\ln(1 - p) - \ln(p) + \ln(2)] - \ln(1 - p)$
$(F - F) - (AF - F)$	$\frac{(1 - q)\ln(1 - q) - q\ln(q)}{-p\ln(p) - (1 - p - 2q)\ln(1 - p - 2q)}$
$(AF - F) - (AF - Fr)$	$\frac{-(p - q)\ln[2(p - q)] - (1 - p)\ln(1 - p) - q\ln(q)}{+\frac{1}{2} [(1 - p + q)\ln(1 - p + q) + (1 + p - q)\ln(1 + p - q)]}$

Fonte: Autor, 2022

Após computar as expressões para cada região do diagrama de fases (resultados gerais na tabela 3, cujos raciocínios principais estão apresentados nos apêndices A e B, pudemos construir as curvas do comportamento da entropia em função da fração de cadeias que possuem o sítio σ , dada por p . As curvas da entropias em cada região estão dispostas na figura 8.

Podemos ver que nos casos onde não há restrição sobre as células com ou sem um sítio intersticial, o valor da entropia reflete a simetria sob a mudança na quantidade destas células. Por outro lado, na fase ferromagnética não saturada, a simetria é quebrada devido a forma como os sítios sem σ sempre se apresentam aos pares, reduzindo consideravelmente o número de estados acessíveis para a cadeia. Em contrapartida, a degenerescência quando

Figura 8 – Gráfico da entropia por célula da cadeia $S/k_B N$ em função da fração de diluição p nas fases no estado fundamental e nas curvas de transição do caso ferro-antiferro.



Fonte: Autor, 2022

a fase antiferromagnética frustrada está em campo nulo faz com que a entropia aumente consideravelmente, superando as curvas onde há degenerescência entre as fases para uma cadeia com muitos sítios intersticiais. As mudanças na entropia por fase para cada uma dessas curvas mostram como efeitos da fração de diluição são expressivos.

2.4 Caso Antiferro-Antiferro

Para o caso antiferro-antiferro, vamos repetir os mesmos passos realizados anteriormente, mas assumindo

$$\begin{aligned} J_1 &\rightarrow -|J_1|, \\ J_2 &\rightarrow -|J_2|, \end{aligned} \quad (43)$$

onde as interações $S-\sigma$ e as $S-S$ são ambas de natureza antiferromagnética. Com estas transformações, nós podemos analisar cada caso de maneira mais clara e escrever as curvas de coexistência.

2.4.1 Diagrama de Fases

Para $J_1 < 0$ (antiferro) e $J_2 < 0$ (antiferro), podemos escrever as energias das células s com sítio σ da seguinte forma:

$$E_{FF} = 2|J_1| + |J_2| - 2H = E_{AFF}, \quad (44)$$

$$E_{FFr} = -|J_2| - H = E_{FFr}, \quad (45)$$

$$E_{FAF} = -2|J_1| + |J_2| = E_{AFAF}, \quad (46)$$

onde todas as configurações para células com σ podem se tornar acessíveis em algum regime. As fases com alinhamento antiferromagnético entre S - σ só se tornam acessíveis em um regime em que tanto H quanto $|J_2|$ são muito pequenos e o comportamento frustrado predomina na região intermediária do plano $H/|J_1|$ x $|J_2|/|J_1|$ e onde $|J_2|$ é grande o bastante para competir com o campo magnético. Logo, podemos nos poupar de explicitamente calcular a curva de coexistência entre fases de célula com alinhamento totalmente ferromagnético e fases com alinhamento antiferromagnético.

Vamos encontrar as curvas de coexistência entre as demais fases:

$$\begin{aligned} 2|J_1| + |J_2| - 2H &= -|J_2| - H \\ \Rightarrow H &= 2|J_1| + 2|J_2| \\ \therefore H &= 2|J_1| + 2|J_2|, \end{aligned} \quad (47)$$

que reescrevemos de maneira que o problema se torne bidimensional (em relação aos parâmetros):

$$\frac{H}{|J_1|} = 2 + 2\frac{|J_2|}{|J_1|}, \quad (48)$$

que separa a região em que um alinhamento ferromagnético é predominante da região com interações σ - S frustradas. Por outro lado, a fim de estudar a linha entre a região em que o alinhamento antiferromagnético é favorável e o comportamento frustrado, fazemos

$$\begin{aligned} -2|J_1| + |J_2| &= -|J_2| - H \\ \Rightarrow -H &= 2|J_2| + 2|J_1| \\ \therefore H &= 2|J_1| - 2|J_2|, \end{aligned} \quad (49)$$

que se torna

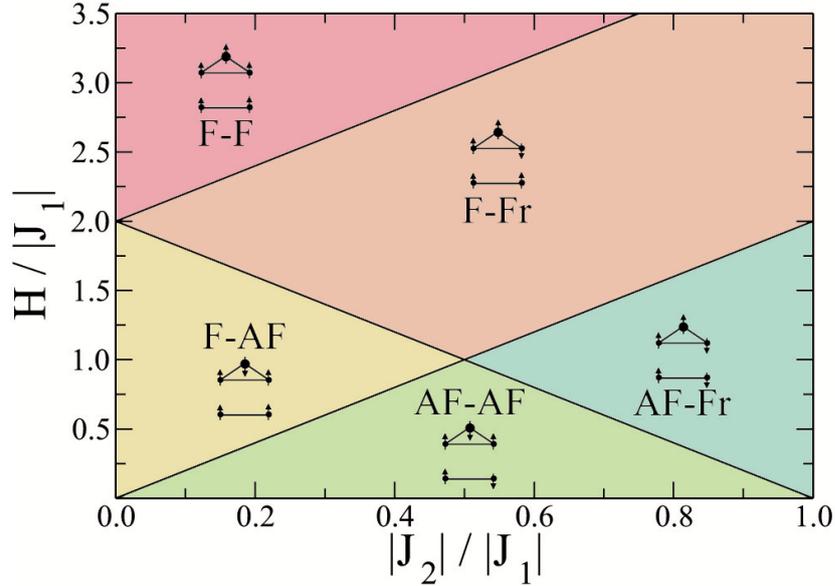
$$\frac{H}{|J_1|} = 2 - 2\frac{|J_2|}{|J_1|}. \quad (50)$$

Em relação às células sem sítio σ , o resultado ainda é dado pela curva dada na equação 39. O diagrama de fases para este caso toma uma forma muito mais rica em fases, exibida na figura 9.

Desta vez, temos em mãos um diagrama de fases muito mais rico devido à maior competição entre as interações dos pares de spins interagentes. Para um regime de campo magnético intenso e interação antiferromagnética pouco intensa, apresenta-se a fase ferromagnética saturada (F-F), onde todos os spins estão alinhados. Com um valor de campo magnético um pouco menos intenso e aumentando a razão em módulo das interações de troca, a competição entre as interações de troca e a influência do campo magnético dão lugar a uma fase ferromagnética frustrada (F-Fr), onde a maior parte dos spins estão alinhados com o campo enquanto os spins nodais se alinham antiferromagneticamente

quando estão sob interação com o spin intersticial. Quando a intensidade da razão entre as interações de troca é ainda maior, o alinhamento antiferromagnético entre os spins nodais é predominante, o que dá origem à fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr).

Figura 9 – Diagrama de fases do sistema no plano campo magnético externo H versus a razão entre as constantes de troca $|J_2|/|J_1|$ exibindo as cinco fases possíveis: $F - F$, $F - AF$, $F - Fr$, $AF - AF$ e $AF - Fr$. As curvas de coexistência são $H/|J_1| = 2|J_2|/|J_1|$, $H/|J_1| = 2 \pm 2|J_2|/|J_1|$, indicando as regiões onde as fases se tornam degeneradas.



Fonte: Autor, 2022

Por outro lado, quando as interações de troca não são tão intensas, mas o campo magnético também não, temos duas fases: quando a interação de troca consegue subjugar a influência do campo magnético, a cadeia se torna do tipo antiferromagnética saturada (AF-AF), onde ou os spins nodais estão alinhados antiferromagneticamente entre si (sem σ) ou em relação ao spin intersticial (com σ), e a antiferromagnética não saturada (F-AF), que difere da anterior porque, sem o sítio intersticial, o alinhamento dos sítios nodais se torna ferromagnético. Para campos magnéticos suficientemente mais altos, se torna mais energeticamente favorável que os spins nodais se alinhem ao campo quando não interagem com o spin intersticial.

2.4.2 Quantidades Termodinâmicas no Estado Fundamental

As expressões a serem apresentadas aqui foram computadas da mesma maneira que as da seção anterior. Para evitar repetição, não repetiremos os passos lógicos aqui e aconselhamos, em caso de dúvida, uma visita à seção anterior ou aos apêndices A e B.

2.4.2.1 Magnetização

Vamos comentar brevemente sobre a magnetização em cada fase. O caso antiferro-antiferro apresenta duas fases cuja magnetização não depende do número de sítios intersticiais presentes na cadeia: a fase antiferromagnética saturada, em que a soma dos momentos magnéticos de cada uma das células é nula independentemente da presença ou não de sítios σ e a fase ferromagnética frustrada, onde os spins nodais somam zero devido ao alinhamento antiferromagnético sob presença de um sítio intersticial, fazendo com que a magnetização seja por toda a cadeia, como mostrado nas curvas da figura 10.

Tabela 4 – Tabela contendo a magnetização da cadeia para cada fase do caso antiferro-antiferro na extrapolação $T = 0$ calculada através da equação 41 aplicada às expressões da energia de uma célula unitária exibidas na tabela 1.

Fase	Magnetização por célula
(F-F) Ferromagnética Saturada	$m_{FF} = 1 + p$
(F-AF) Antiferromagnética não Saturada	$m_{FAF} = 1 - p$
(F-Fr) Ferromagnética Frustrada	$m_{FFr} = 1$
(AF-Fr) Antiferromagnética Frustrada	$m_{AFFr} = p$
(AF-AF) Antiferromagnética Saturada	$m_{AFAF} = 0$

Fonte: Autor, 2022

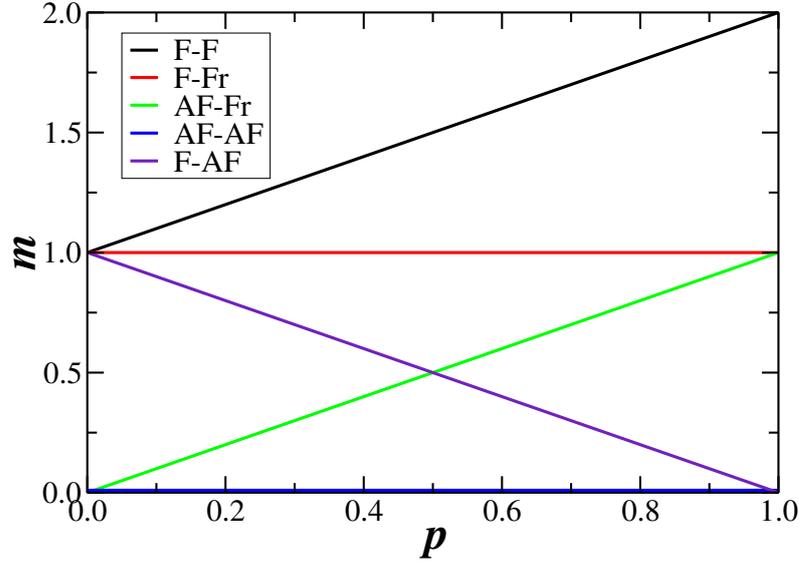
Quando o alinhamento dos sítios nodais é antiparalelo em relação ao sítio intersticial, isto é, na fase antiferromagnética não saturada, a contribuição à magnetização de uma célula com sítio σ é nula, ou seja, conforme aumentamos a quantidade de células deste tipo, a magnetização é reduzida, comportamento que não era visto no caso anterior.

2.4.2.2 Entropia

Como ressaltamos anteriormente, cada estado fundamental possui duas configurações possíveis de célula, a entropia da cadeia está intrinsecamente relacionada ao número de formas que podemos organizá-las. Exemplos de um segmento da cadeia estão apresentados na figura 11.

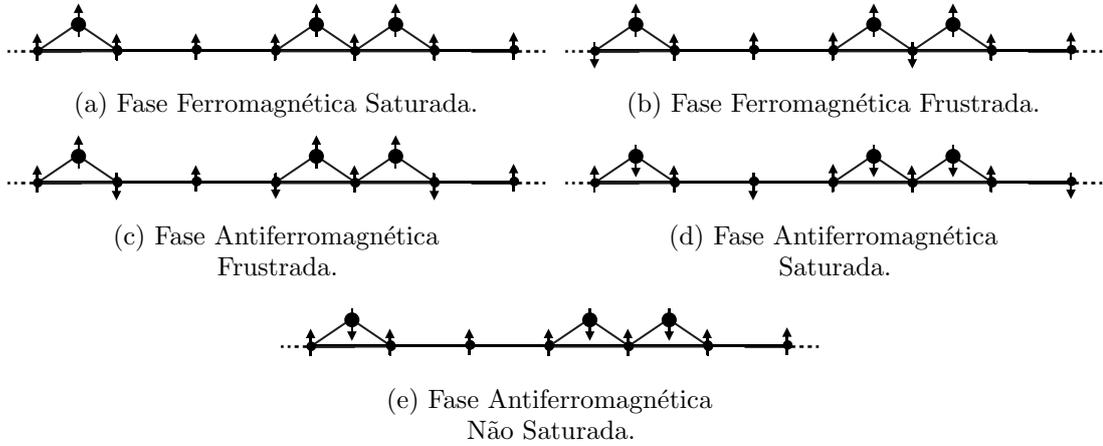
Na fase ferromagnética saturada (F-F), os spins estão alinhados em todas as configurações possíveis de célula, semelhante à fase antiferromagnética não saturada (F-AF), onde apenas o spin intersticial se opõe à orientação do campo. Com isso, não há nenhuma restrição em como podemos organizar as células da cadeia nestas duas fases. Para a fase ferromagnética frustrada (F-Fr), células com sítio intersticial devem se apresentar aos pares para conectar-se com o resto da cadeia. Por outro lado, a fase antiferromagnética

Figura 10 – Gráfico da magnetização por célula da cadeia m nas fases F-F, F-AF, F-Fr, AF-Fr e AF-AF em função da fração de diluição p para o caso antiferro-antiferro.



Fonte: Autor, 2022

Figura 11 – Representação ilustrativa das cadeias das fases F-F, F-Fr, AF-Fr, AF-AF e F-AF para campo magnético não nulo ($H \neq 0$).

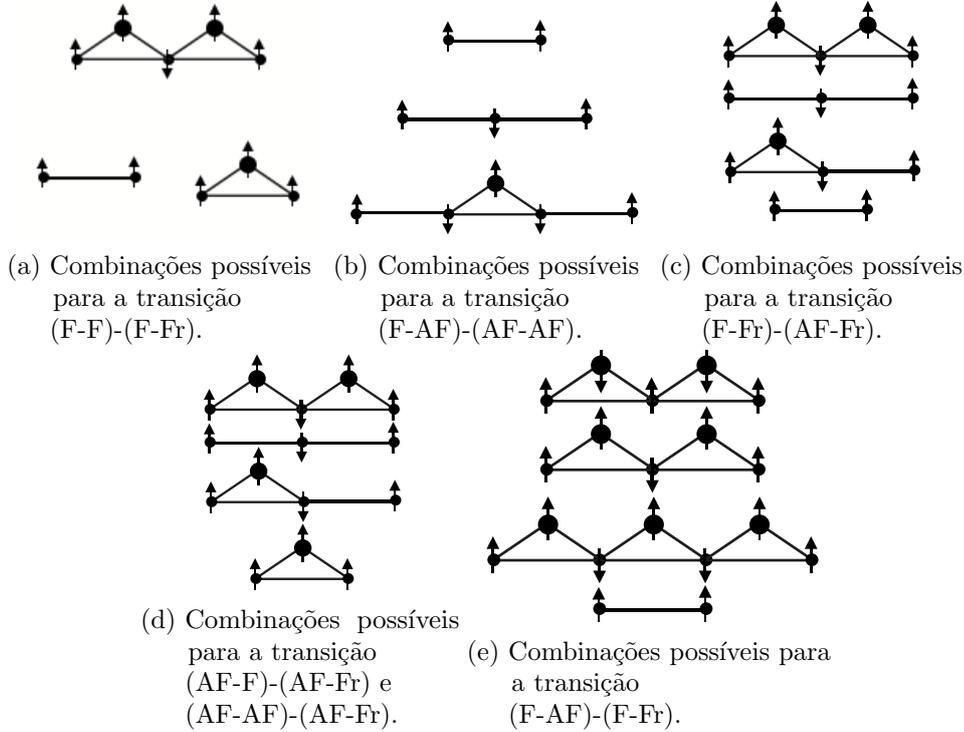


Fonte: Autor, 2022

saturada (AF-AF) exige que as cadeias sem o sítio intersticial se apresentem em pares. Por fim, para a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr), não há restrição alguma em como organizar as células, visto que as duas configurações possíveis para cada célula da cadeia não têm problema de se conectar. Em contrapartida, para campo magnético nulo, há uma degenerescência de energia em relação ao alinhamento do spin intersticial, pois ele se apresentar para cima ou para baixo não afeta a energia da célula, aumentando as formas como a cadeia pode se organizar. Tendo isso em mente, podemos computar as expressões para a entropia nestas fases (ver apêndice A).

Nas curvas de transição, mais configurações entre células se tornam possíveis, como

Figura 12 – Representação ilustrativa das combinações entre as configurações possíveis de células nas transições entre as fases: (a) ferromagnética saturada e ferromagnética frustrada; (b) antiferromagnética não saturada e antiferromagnética saturada; (c) ferromagnética frustrada e antiferromagnética frustrada; (d) ferromagnética não saturada e antiferromagnética frustrada ou antiferromagnética saturada e antiferromagnética frustrada; (e) antiferromagnética não saturada e ferromagnética frustrada.



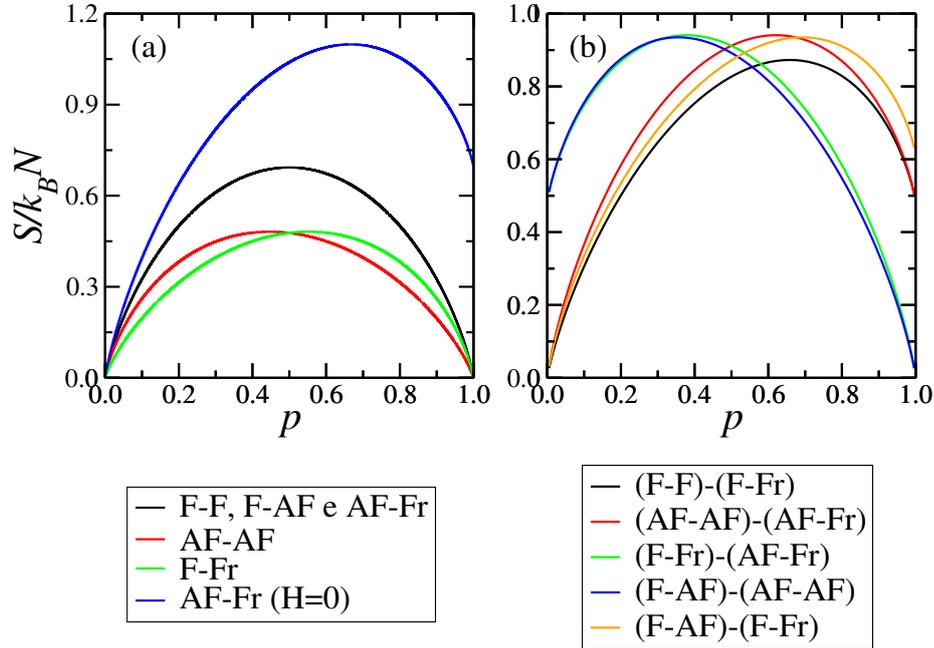
Fonte: Autor, 2022

ilustrado na figura 7. Para formar a cadeia, algumas células são restringidas a aparecerem apenas em duplas e até trios. Consequentemente, o número de maneiras que podemos montar a cadeia é afetado de maneiras diferentes pela diluição no sistema. Todas expressões calculadas estão presentes na tabela 5 e o gráfico das curvas na figura 13.

Assim como na seção anterior, podemos ver que onde não há restrição sobre as células com ou sem um sítio intersticial, como nas fases F-F, F-AF e AF-Fr, o comportamento da entropia traduz a simetria sob a troca na quantidade destas células. Por outro lado, na fase ferromagnética frustrada (F-Fr), a simetria é quebrada devido a forma como os sítios com σ sempre se apresentam aos pares, reduzindo consideravelmente o número de estados acessíveis para a cadeia, que é oposto ao caso da antiferromagnética saturada (AF-AF), fazendo com que a curva penda para um lado. Enfim, na degenerescência quando a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr) está em campo nulo faz com que a entropia seja maior em relação a qualquer outra região do diagrama de fases para uma grande região de valores para p .

Para as transições, a presença de trios e múltiplas duplas faz com que curvas que se comportam de maneira semelhante para $p \Rightarrow 0$ e $p \Rightarrow 1$ divirjam para p intermediário,

Figura 13 – Gráfico da entropia por célula da cadeia $S/k_B N$ em função da fração de diluição p do caso antiferro-antiferro (a) nas fases no estado fundamental e (b) nas curvas de transição.



Fonte: Autor, 2022

reiterando a influência de p para cada caso. As mudanças na entropia por fase para cada uma dessas curvas mostram como efeitos da fração de diluição são expressivos.

2.5 Considerações Finais sobre a Entropia em $T = 0$

Devido à relação entre a variação da entropia com o efeito magnetocalórico, o comportamento da entropia em função da diluição p se torna a parte crucial do nosso estudo. O nosso modelo apresenta, nos casos em que há frustração magnética, múltiplas fases que dependem intrinsecamente do valor do campo magnético aplicado (ver figuras 4 e 9). Dito isso, temos transições entre estas fases *induzidas pelo campo magnético*, algo facilmente controlado em laboratório. Além disso, temos uma fração de diluição que, apesar de não afetar o nosso diagrama de fases, afeta a estrutura da cadeia e, conseqüentemente, a entropia.

Em particular, a junção destas duas características do modelo faz com que uma degenerescência apareça em $H = 0$ na fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr), com uma entropia que não vai a zero nem quando $p = 1$, diferente das demais fases. Esta característica se torna interessante e frutífera porque há uma grande variação na entropia para uma baixa magnitude do campo magnético aplicado, que é um requisito para a possibilidade de utilizar o efeito magnetocalórico para refrigeração no dia a dia.

O entendimento em torno da entropia de cada regime do modelo e de como é que a cadeia pode se organizar no limite em que a temperatura é nula é imprescindível

Tabela 5 – Tabela contendo as expressões para a entropia por célula da cadeia para cada fase do caso antiferro-antiferro na extrapolação $T = 0$. Aqui, q e r dependem do valor da fração de diluição p e estão relacionadas à fração da cadeia que se apresenta em duplas ou em trios.

Fase	$S/k_B N$
$(F - F), (F - AF)$ e $(AF - Fr)_{H \neq 0}$	$p [\ln(1 - p) - \ln(p)] - \ln(1 - p)$
$(AF - AF)$	$\frac{1}{2} [(1 + p)\ln(1 + p) - (1 - p)\ln(1 - p)] - p\ln(2p)$
$F - Fr$	$\ln[(2 - p)^{2-p}] - p\ln[p] - \ln[2(1 - p)]^{1-p}$
$(AF - Fr)_{H=0}$	$p [\ln(1 - p) - \ln(p) + \ln(2)] - \ln(1 - p)$
$(F - F) - (F - Fr)$	$(1 - q)\ln(1 - q) - q\ln q - (1 - p)\ln(1 - p) - (p - 2q)\ln(p - 2q)$
$(AF - F) - (AF - Fr)$	$(1 + p - q)\ln[1 + p - q]^{1/2} - (p - q)\ln[2(p - q)] - q\ln q - (1 - p)\ln(1 - p) - (1 - p + q)\ln[1 - p + q]^{1/2}$
$(F - Fr) - (AF - Fr)$	$(2 - p - q)\ln[2 - p - q]^{1/2} - (p + q)\ln[2(p + q)]^{1/2} - q\ln q - p\ln p - (1 - p - q)\ln[2(1 - p - q)]$
$(F - AF) - (AF - AF)$	$(1 - r - 2q)\ln(1 - r - 2q) - r\ln r - q\ln q$ $(p - q)\ln(p - q) - [1 - p - 2(r + q)]\ln[1 - p - 2(r + q)]$
$(F - AF) - (F - Fr)$	$(1 - r - 2q)\ln(1 - r - 2q) - r\ln r - q\ln q$ $(1 - p)\ln(1 - p) - (p - 2r - 3q)\ln(p - 2r - 3q)$

Fonte: Autor, 2022

para o entendimento do próximo capítulo, que tratará das quantidades de interesse em temperatura finita através de uma análise termodinâmica do modelo.

3 ESTUDO DAS QUANTIDADES TERMODINÂMICAS

Neste capítulo, queremos conectar o nosso modelo com a termodinâmica através do formalismo da mecânica estatística. Para isso, vamos escrever a grande função de partição canônica, que atende às nossas necessidades devido à variação no número de constituintes do nosso sistema. Posteriormente, vamos escolher uma região do diagrama de fases de cada caso para comparar o comportamento das quantidades termodinâmicas para diferentes temperaturas com os resultados calculados analiticamente no capítulo anterior. Este capítulo também pavimenta o caminho para o estudo do efeito magnetocalórico na cadeia, pois nos permite, com os resultados a serem calculados, calcular as quantidades de interesse, a variação na entropia e as taxas de desmagnetização adiabática.

3.1 A Grande Função de Partição Canônica

A fim de extrair as quantidades termodinâmicas que serão discutidas nas próximas seções, nós precisamos escrever a função de partição grande canônica do modelo, isto é,

$$\Xi = \sum_{\{S\}} \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{t\}} \exp\{-\beta\mathcal{H}\}, \quad (51)$$

onde introduzimos $\beta = (k_B T)^{-1}$, sendo k_B a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta T . Aqui, a soma $\sum_{\{X\}}$ é tomada em todas as configurações da quantidade X pela cadeia. Nosso objetivo é utilizar a técnica de matriz transferência para escrevê-la. Introduzindo $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$, onde o hamiltoniano por célula é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i = & -J_1(S_i + S_{i+1})\sigma_i t_i - J_2 S_i S_{i+1} \\ & - H \left[\frac{1}{2}(S_i + S_{i+1}) + \sigma_i t_i \right] - \mu t_i, \end{aligned} \quad (52)$$

e tomamos as substituições $K_i = \beta J_i$, $i = 1, 2$, e $L = \beta H$, que tornam a equação 51 em:

$$\begin{aligned} \Xi = & \sum_{\{S\}} \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{t\}} \prod_{i=1}^N \exp\{K_1(S_i + S_{i+1})\sigma_i t_i \\ & + K_2 S_i S_{i+1} + L \left[\frac{1}{2}(S_i + S_{i+1}) + \sigma_i t_i \right] + \beta \mu t_i\}, \end{aligned} \quad (53)$$

a partir da qual realizamos facilmente as somas sobre a variável $t_i = \{0, 1\}$,

$$\begin{aligned} \Xi = & \sum_S \sum_{\sigma} \prod_{i=1}^N \{1 + \exp[K_1(S_i + S_{i+1})\sigma_i + L\sigma_i + \beta\mu]\} \\ & \times \exp\left\{K_2 S_i S_{i+1} + \frac{1}{2}L(S_i + S_{i+1})\right\}, \end{aligned} \quad (54)$$

e sobre a variável de spin intersticial $\sigma = \pm 1$, reduzindo a expressão à uma soma de estados apenas sobre os spins nodais, que podemos usar para definir uma matriz T :

$$\Xi = \sum_{\{S\}} \prod_i \langle S_i | T | S_{i+1} \rangle, \quad (55)$$

onde os elementos matriciais são dados por:

$$\begin{aligned} \langle S_i | T | S_{i+1} \rangle &= \{1 + 2v \cosh [K_1 (S_i + S_{i+1}) + L]\} \\ &\times \exp \left[K_2 S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} L (S_i + S_{i+1}) \right], \end{aligned} \quad (56)$$

com $v = \exp \{\beta \mu\}$ sendo a fugacidade. A partir desta, podemos aplicar a identidade de completudeza $I = \sum_i |S_i\rangle \langle S_{i+1}|$ para relacionar a função de partição grande canônica com o traço da N -ésima potência da *matriz transferência* T (BAXTER, 1982; MATTIS, 1993), onde N é o número de células na cadeia:

$$\begin{aligned} \Xi &= \text{Tr} T^N \\ &= \Lambda_+^N + \Lambda_-^N, \end{aligned} \quad (57)$$

contendo Λ_+ e Λ_- , autovalores de T , com $\Lambda_+ > \Lambda_-$. No limite termodinâmico ($N \gg 1$), a função de partição grande canônica se torna $\Xi = \Lambda_+^N$. Os autovalores da matriz transferência são dados por:

$$\Lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left[(a + c) \pm \sqrt{(a - c)^2 + 4b^2} \right], \quad (58)$$

onde $a = \langle +1 | T | +1 \rangle$, $b = \langle +1 | T | -1 \rangle$ e $c = \langle -1 | T | -1 \rangle$. Com a função de partição escrita, podemos retirar todas as quantidades termodinâmicas do modelo para uma temperatura finita. Entretanto, nosso modelo é dependente dos parâmetros (J_1, J_2, H, μ) , mas nosso propósito é estudar também a dependência em p . Com isso, antes de prosseguir para a análise termodinâmica, ainda se faz necessário trabalhar em cima deste problema.

3.2 A Fração Média de Sítios Diluídos

Devido ao nosso propósito com o modelo, é necessário que a quantidade que contém a informação sobre o número de sítios σ presente na cadeia esteja bem definida, principalmente para as análises subsequentes. Entretanto, como mencionado na seção anterior, o nosso modelo depende inteiramente das quantidades (J_1, J_2, H, μ) , mas nosso interesse é que o conjunto de quantidades seja (J_1, J_2, H, p) . Para isso, devemos criar um vínculo com p que nossas quantidades vão respeitar para quaisquer valores de entrada escolhidos.

Logo, vamos recorrer ao formalismo da mecânica estatística de Boltzmann (REIF, 1985) para escrever a fração média de sítios diluídos σ presente na cadeia, que denotamos por p ; esta quantidade é uma quantidade extensiva relacionada com o potencial químico μ ,

então podemos retirar a quantidade média de sítios intersticiais através de:

$$\begin{aligned}
 p = \langle t \rangle &= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln \Xi \\
 &= \frac{1}{\Lambda_+} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \Lambda_+ \\
 &= \frac{v}{\Lambda_+} \frac{\partial}{\partial v} \Lambda_+,
 \end{aligned} \tag{59}$$

onde colocamos as expressões em termos da fugacidade para tornar o vínculo mais prático: ou seja, podemos retirar o v correspondente ao valor de p de interesse se resolvermos a equação

$$p = \frac{v}{\Lambda_+} \frac{\partial \Lambda_+}{\partial v}, \tag{60}$$

para v através de métodos numéricos. Para todas as análises subsequentes, utilizamos o método de Newton-Raphson. Agora, podemos estudar as propriedades termodinâmicas trazidas pela diluição em σ mais facilmente, assim como observar os efeitos da estrutura da cadeia discutida no capítulo anterior para temperatura finita.

3.3 Conexão com a Termodinâmica

Queremos retirar as propriedades termodinâmicas do modelo. Sendo $U = U(S, V, N)$ a energia interna do sistema, cuja dependência está na entropia S , no volume V e no número de partículas N . Querendo substituir a dependência na entropia S pela dependência em T , usamos a transformação de Legendre. No nosso sistema, a dependência inclui o campo magnético: $U = U(S, N, H)$. Logo, na forma diferencial,

$$dU = TdS + \mu dN - MdH, \tag{61}$$

e procuramos uma quantidade \mathcal{F} que dependa de T em vez de S . Assim,

$$\begin{aligned}
 d\mathcal{F} &= dU - TdS - SdT \\
 &= TdS + \mu dN - MdH - TdS - SdT \\
 &= \mu dN - MdH - SdT,
 \end{aligned} \tag{62}$$

onde \mathcal{F} é chamada de energia livre de Helmholtz, μ é o potencial químico e M é a magnetização. Podemos concluir que

$$F = U - TS \tag{63}$$

e podemos retirar as quantidades termodinâmicas através das derivadas deste potencial termodinâmico. A magnetização M é calculada a partir da derivada no campo magnético externo H :

$$M = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_{N, T}, \tag{64}$$

e a entropia é calculada através de

$$S = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{N,H}, \quad (65)$$

que são as quantidades de maior interesse no estudo do nosso modelo.

A grande função de partição se relaciona com estas quantidades da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \Xi(H,T,p) &= \exp \{ -\beta [\mathcal{F} - \mu \bar{N}] \} \\ \Rightarrow \beta [\mathcal{F} - \mu \bar{N}] &= -\ln \Xi \\ \Rightarrow \mathcal{F} - \mu \bar{N} &= -k_B T \ln \Xi \\ \Rightarrow \mathcal{F} &= \mu \bar{N} - k_B T \ln \Xi, \end{aligned}$$

onde \bar{N} é o número médio de sítios σ presentes. Para colocar as quantidades em termos mais práticos para nossos objetivos, usamos as relações

$$\begin{aligned} v &= e^{\beta \mu} \\ \Rightarrow \mu &= k_B T \ln v \end{aligned} \quad (66)$$

e podemos expressar, pela definição de p ,

$$\bar{N} = pN, \quad (67)$$

o que nos permite escrever a energia livre de Helmholtz como

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} = pT \ln v - T \ln \Lambda_+, \quad (68)$$

que é a principal expressão para que as quantidades termodinâmicas sejam extraídas. As quantidades termodinâmicas podem ser facilmente calculadas analiticamente em termos de primeiras e segundas derivadas da equação 68. Para o nosso modelo, as quantidades de interesse são: a entropia e a magnetização, cujo cálculo se dá pelas equações 65, 2 e 4, respectivamente; além disso, podemos computar também variação da entropia, dada pela equação

$$\begin{aligned} \Delta S_M^{(T)} &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \\ &= S(H_2, T) - S(H_1, T). \end{aligned} \quad (69)$$

Nas próximas duas seções, vamos discutir separadamente o comportamento da magnetização e da entropia para os dois casos apresentados no capítulo anterior (interações de troca ferro-antiferro e antiferro-antiferro). Vamos entender a dependência destas quantidades com a temperatura e com o campo magnético, dando foco no comportamento destas quantidades na transição para variados valores de diluição p , comparado os resultados com temperatura finita aos resultados do modelo em $T = 0$.

3.4 Caso Ferro-Antiferro

No caso ferro-antiferro, temos o seguinte regime para as interações de troca: $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$, resultando num sistema com três fases predominantes, dependendo do valor do campo magnético externo aplicado através de $H/|J_1|$ e da razão $|J_2|/|J_1|$, como apresentado na figura 4. Vimos que as fases apresentadas são (ver tabela 1): (a) ferromagnética saturada (F-F); (b) ferromagnética não saturada (AF-F); (c) antiferromagnética frustrada (AF-Fr), esta apresentando degenerescência em $H = 0$. Para prosseguir a nossa análise, vamos selecionar os valores de diluição $p = 0.2, 0.4, 0.8$ assim como valores de interação de troca que satisfaçam $|J_2|/|J_1| = 1.5$, que passa por todas as transições apresentadas no diagrama de fases do sistema.

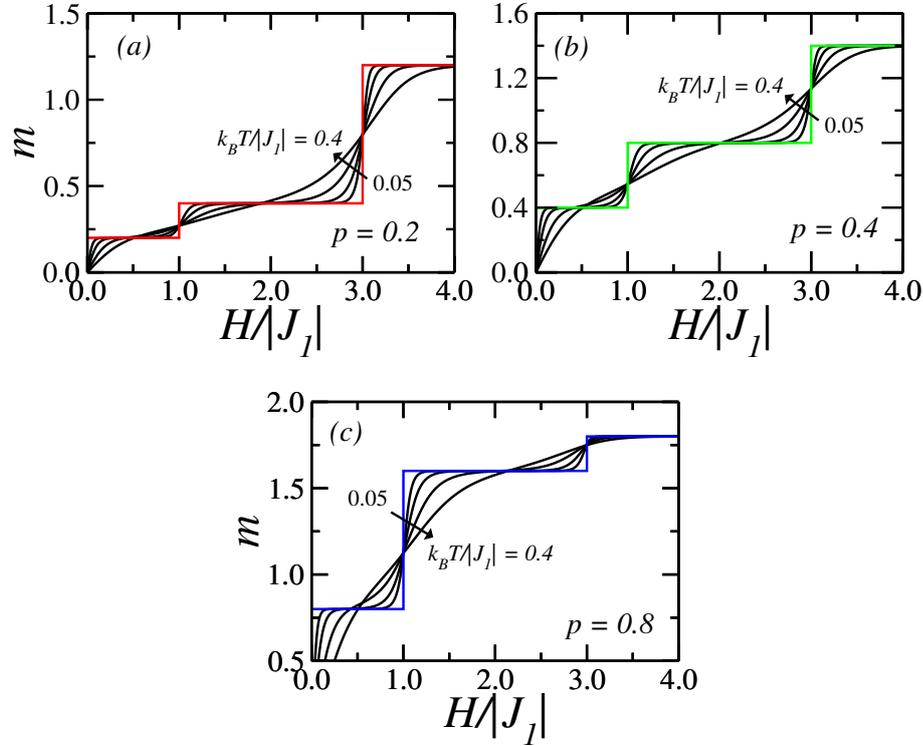
3.4.1 Magnetização

Percorrendo a região escolhida no diagrama de fases (figura 4), $|J_2|/|J_1| = 1.5$, podemos ver na figura 14 a presença de duas transições induzidas pelo campo magnético, denotadas pelos dois pontos destacados onde as curvas se cruzam. As curvas coloridas são os valores calculados no estado fundamental seguindo as expressões apresentadas no capítulo anterior, em $T = 0$. Para temperatura finita, este comportamento descontínuo da magnetização é substituído por curvas suaves, visto que as flutuações térmicas atenuam os efeitos que definem estas fases. Além disso, como esperado, nosso modelo não apresenta transição de fase para temperatura finita, então não há magnetização espontânea em $H = 0$ e todas as curvas convergem para zero para campo nulo.

Observe que para um dado valor de fração de diluição p , a partir de $H = 0$, quando o campo é aplicado, os spins nodais de células com sítios intersticiais tendem a se alinhar com o campo. Contudo, o estado $AF - Fr$ permanece estável até um valor crítico do campo, acima do qual há uma transição para o estado $AF - F$. Tal estado persiste até que valores maiores de campo externo induzam o alinhamento dos sítios nodais em células que não têm sítios diluídos. Os valores de campo crítico podem ser encontrados através das equações 35 e 39. Para estes parâmetros, assumem-se os valores $H_c/|J_1| = 1.0$ e 3.0 , respectivamente. Para temperatura finita, este comportamento descontínuo da magnetização é substituído por curvas suaves, devido às flutuações térmicas. Além disso, não há magnetização espontânea em $H = 0$ e todas as curvas convergem para zero para campo nulo.

Para $H/|J_1| < 1.0$, estamos na fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr), onde os spins nodais estão sob um alinhamento antiferromagnético em todas as células que compõem a fase, fazendo com que a magnetização dependa exclusivamente dos spins intersticiais presentes na cadeia, visto que as contribuições dos nodais se cancelam. Nesta fase, os valores da magnetização para as frações de diluição escolhidas, $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , são $m = 0.2, 0.4, 0.8$, de onde vemos o aumento da magnetização acompanhando o aumento de p

Figura 14 – Curvas isotérmicas da magnetização m por célula extraídas do cálculo exato em $k_B T = 0.0$ (ver equação 41) e por derivada exata da energia livre em $k_B T/|J_1| = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ com constantes de troca satisfazendo $|J_2|/|J_1| = 0.5$ e frações de diluição iguais a (a) $p = 0.2$, (b) $p = 0.4$ e (c) $p = 0.8$.



Fonte: Autor, 2022

de 1 para 1.

Para $3.0 > H/|J_1| > 1.0$, temos um regime ferromagnético não saturado (AF-F). Nesta fase, os spins nodais têm a interação de troca ferromagnética com o spin intersticial forte o suficiente para fazê-los se alinhar, adicionando mais uma contribuição ao valor da magnetização. Sem a presença do campo magnético, eles continuam alinhados antiferromagneticamente, não contribuindo com o valor da magnetização. Nesta fase, os valores da magnetização para as frações de diluição escolhidas, $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , são $m = 0.4, 0.8, 1.4$, de onde vemos o aumento da magnetização no dobro da fração de diluição p , devido aos spins agora alinhados.

Por fim, para $H/|J_1| > 3.0$, temos a fase ferromagnética saturada (F-F), a estrutura é simples e todos os spins estão alinhados com o campo magnético em todas as células. A presença do spin σ apenas adiciona à magnetização dos spins nodais: para as frações de diluição escolhidas, $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , os valores da magnetização são $m = 1.2, 1.4, 1.8$.

Os valores de campo crítico podem ser encontrados através das equações 35 e 39. Para estes parâmetros, assumem-se os valores $H_c/|J_1| = 1.0$ e 3.0 . Podemos também encontrar o valor da magnetização nos campos críticos.

Portanto, conseguimos ver como a fração de diluição p tem grande influência

na magnetização da cadeia. Além disso, conseguimos notar que os estados fundamentais têm influência no comportamento da magnetização, esta sendo atenuada pelos efeitos do aumento da temperatura. De imediato, podemos notar a diferença na intensidade dos picos conforme p varia, cujo papel é crucial no efeito magnetocalórico, a ser discutido no próximo capítulo.

3.4.2 Entropia

Com o intuito de melhor compreender o comportamento termodinâmico do modelo, vamos analisar a dependência da entropia com o campo externo para diferentes valores de temperatura e três valores da fração de diluição (ver figura 15). Aqui, como na análise da magnetização, consideramos $|J_2|/|J_1| = 1.5$. As linhas coloridas destacam os valores da entropia em cada uma das fases fundamentais.

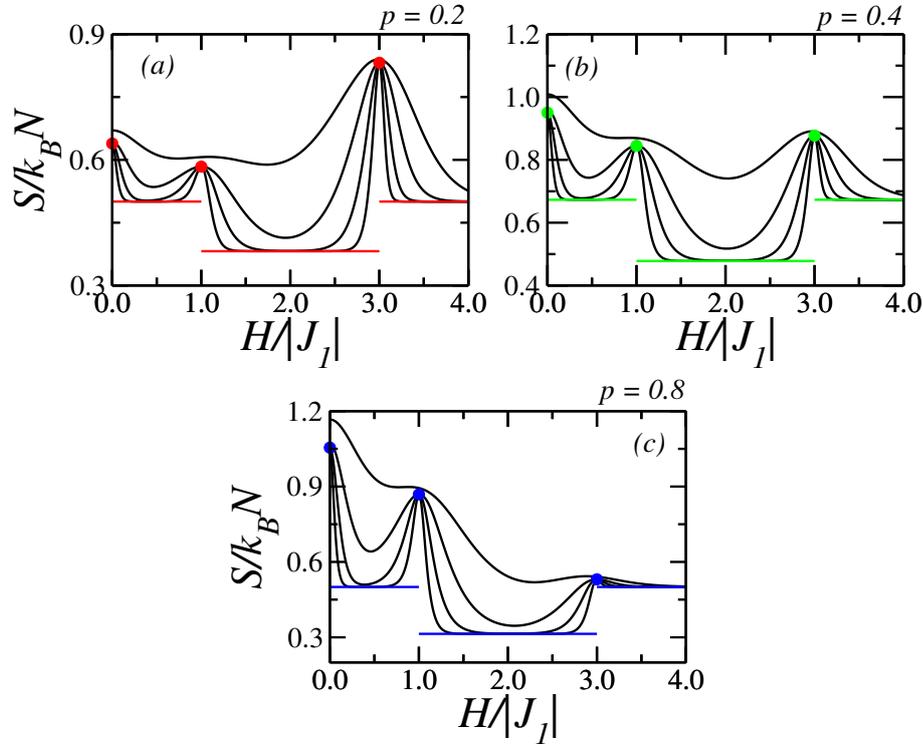
Em linhas gerais o que podemos observar é que há uma maior variação da entropia nas vizinhanças dos campos críticos. Por outro lado, como já era esperado, as flutuações térmicas tendem a suavizar esses picos à medida que a temperatura aumenta. Além disso, nota uma nítida influência na amplitude da entropia nas transições com a variação da fração de diluição, reflexo do processo de reorganização dos spins nas transições de fase. De fato, note que para $p = 0.2$, a amplitude da entropia no primeiro pico (transição AF-Fr \rightarrow AF-F) é maior do que no segundo pico (transição AF-F \rightarrow F-F). Tal situação vai se invertendo gradualmente à medida que a fração de diluição aumenta.

Para campos muito próximos de $H/|J_1| = 0$, a fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr) nos fornece uma considerável variação no valor da entropia, devido à degenerescência no spin intersticial na ausência de campo magnético externo aplicado. Este valor, como esperado, aumenta conforme aumentamos o número de sítios σ na cadeia.

Em intervalos onde a intensidade do campo magnético satisfaz $0 < H/|J_1| < 1.0$ e $H/|J_1| > 3.0$, estamos nas fases antiferromagnética frustrada (AF-Fr) e ferromagnética saturada (F-F), respectivamente; ambas se organizam da mesma forma, podendo combinar as células (com ou sem diluição) sem restrições. Apesar desta semelhança, o comportamento da entropia para temperatura finita destas fases difere consideravelmente devido ao comportamento da cadeia nos campos críticos. Para temperatura nula, o valor da entropia é de $S/k_B N = 0.500, 0.673$ e 0.500 para as frações de diluição $p = 0.2, 0.4, 0.8$, respectivamente.

Para campos magnéticos intermediários, $1.0 < H/|J_1| < 3.0$, estamos na fase antiferromagnética não saturada (AF-F), que exige que células sem sítio σ apresentem-se aos pares. Esta restrição reduz o número de estados possíveis para a cadeia, estando sempre abaixo do valor da entropia das demais fases para o mesmo valor de diluição. Além disso, seus maiores valores quando a cadeia está preenchida com células possuindo o spin σ em menos do que a metade, visto que diminuir a quantidade de células sem σ significa também reduzir a quantidade de combinações possíveis a partir de certo ponto. Para $p = 0.2, 0.4,$

Figura 15 – Curvas isotérmicas da entropia por célula $S/k_B N$ extraídas do cálculo exato em $k_B T = 0$ e por derivada exata da energia livre em $k_B T/|J_1| = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ (de baixo para cima) com constantes de troca $|J_2|/|J_1| = 1.5$ e frações de diluição iguais a (a) $p = 0.2$, (b) $p = 0.4$ e (c) $p = 0.8$.



Fonte: Autor, 2022

0.8, seus valores são $S/k_B N = 0.382, 0.478$ e 0.3139 , respectivamente.

Vale salientar que todos os valores de entropia, em $k_B T = 0$, em cada uma das fases e também nas linhas de transição são calculados de forma analítica.

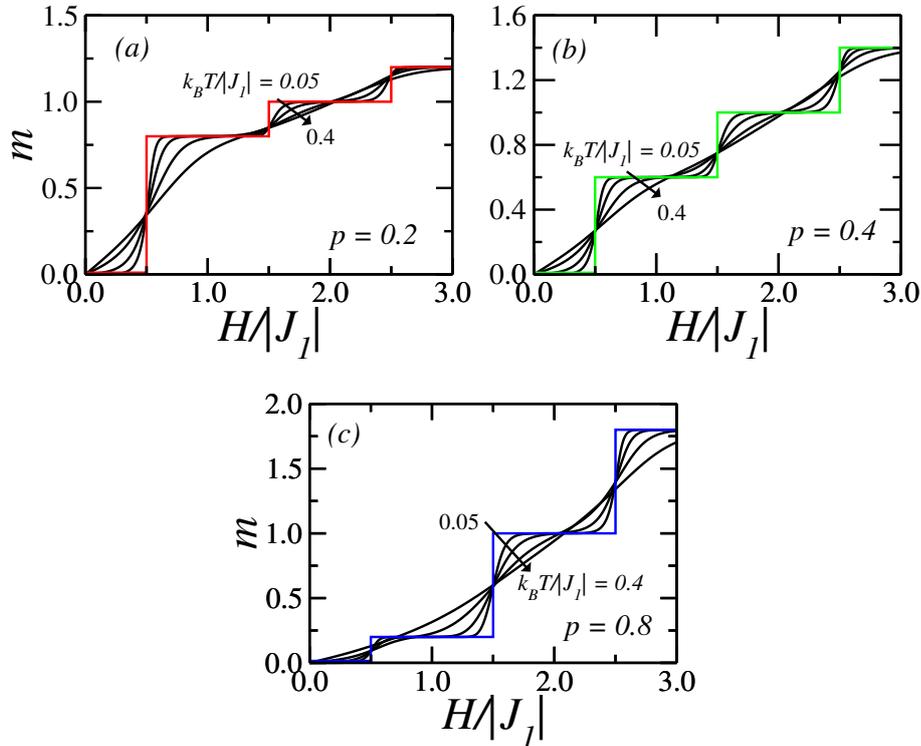
3.5 Caso Antiferro-Antiferro

No caso antiferro-antiferro, temos o seguinte regime para as interações de troca: $J_1 < 0$ e $J_2 < 0$, resultando num sistema com cinco fases predominantes, um cenário mais rico do que o caso anterior, dependendo do valor do campo magnético externo aplicado através de $H/|J_1|$ e da razão $|J_2|/|J_1|$, como apresentado na figura 9. Vimos que as fases apresentadas são (ver tabela 1): (a) ferromagnética saturada (F-F); (b) antiferromagnética não saturada (F-AF); (c) ferromagnética frustrada; (d) antiferromagnética saturada (AF-AF); e a antiferromagnética frustrada (AF-Fr), esta apresentando degenerescência em $H = 0$. Para prosseguir a nossa análise, vamos selecionar os valores de diluição $p = 0.2, 0.4, 0.8$, assim como valores de interação de troca que satisfaçam $|J_2|/|J_1| = 0.25$, que passa por quatro das fases apresentadas no diagrama de fases do sistema.

3.5.1 Magnetização

Para a análise do processo de magnetização, vamos percorrer o diagrama de fases (figura 9) para $|J_2|/|J_1| = 0.25$, onde se observa a presença de três transições induzidas pelo campo magnético. A figura 16 mostra a dependência da magnetização com o campo magnético para diferentes valores de temperatura e os mesmos valores de fração de diluição analisados no caso anterior. Os pontos coloridos destacam os campos críticos e as linhas coloridas denotam os valores da magnetização em cada fase magnética. Os valores de campo crítico podem ser encontrados através das equações 35, 48 e 50. Para os parâmetros utilizados, assumem-se os valores $Hc/|J_1| = 0.5, 1.5$ e 2.5 .

Figura 16 – Curvas isotérmicas da magnetização por célula extraídas do cálculo exato em $k_B T = 0.0$ (ver equação 41) e por derivada exata da energia livre em $k_B T/|J_1| = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ (de baixo para cima) com constantes de troca satisfazendo $|J_2|/|J_1| = 0.25$ e frações de diluição iguais a (a) $p = 0.2$, (b) $p = 0.4$ e (c) $p = 0.8$.



Fonte: Autor, 2022

Para $H/|J_1| < 0.5$, estamos na fase antiferromagnética saturada (AF-AF), onde os spins nodais estão sob um alinhamento antiferromagnético com o spin intersticial quando este está presente e antiparalelos quando não. Como todas células têm uma soma de spin igual a 0, a magnetização é nula independentemente do valor de p , como podemos ver nos três gráficos. Um comportamento independente de p ocorre também para a região $2.5 < H/|J_1| < 3.0$, que está na fase ferromagnética frustrada (F-Fr), onde as células com sítio σ têm spins nodais alinhados ferromagneticamente enquanto as células sem têm os sítios

nodais alinhados antiferromagneticamente, mas com o spin intersticial alinhado ao campo. Com isso, todas células desta fase somam spin igual a 1.

Das duas fases cuja dependência em p da magnetização é relevante, a primeira se dá na região $0.5 < H/|J_1| < 1.5$. A fase nesta região é a antiferromagnética não saturada (F-AF), onde as células sem σ têm spins nodais alinhados ferromagneticamente enquanto as células sem σ têm alinhamento que faz com que o spin total da célula some 0. Com isso, a magnetização depende estritamente da fração de sítios σ na cadeia, diminuindo caso aumentemos p . Para $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , neste caso, os valores da magnetização por célula é $m = 0.8, 0.6, 0.2$.

Por outro lado, a segunda se dá na região $H/|J_1| > 2.5$, que corresponde à fase ferromagnética saturada (F-F), cuja estrutura é simples: todas células possuem todos os spins que as constituem alinhados com o campo magnético. A presença do spin σ apenas adiciona à magnetização dos spins nodais: para as frações de diluição escolhidas, $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , os valores da magnetização são $m = 1.2, 1.4, 1.8$.

Como no caso anterior, devido aos efeitos das flutuações térmicas, os platôs na magnetização vão gradativamente desaparecendo à medida que a temperatura cresce.

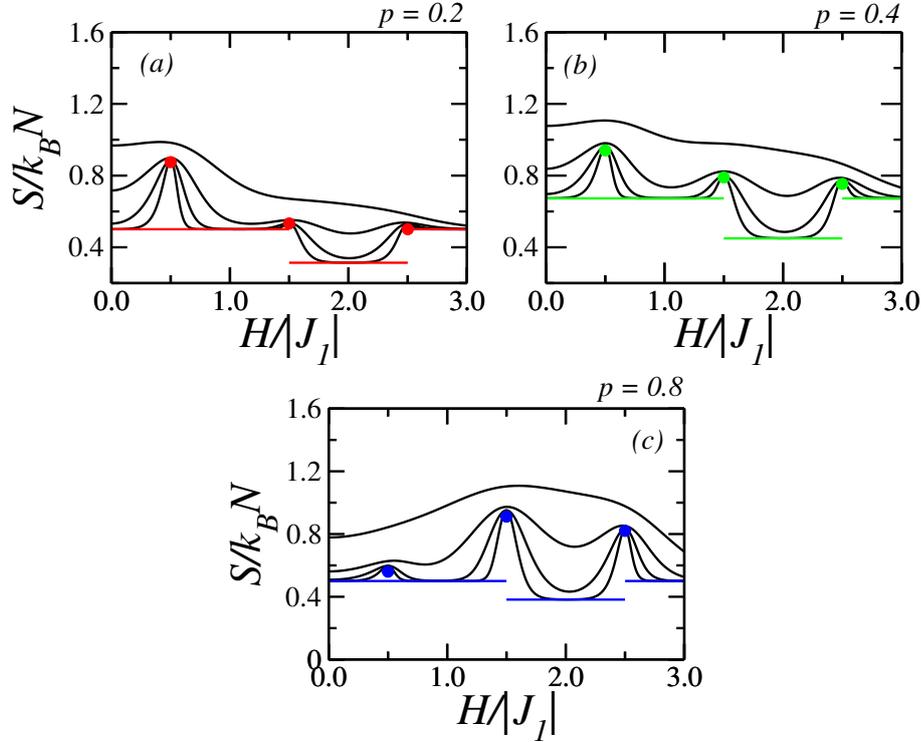
3.5.2 Entropia

Na figura 17 temos uma análise da dependência da entropia com o campo externo para os mesmos parâmetros de fração de diluição e diferentes valores de temperatura. Aqui, novamente, consideramos o regime de constantes de troca $|J_2|/|J_1| = 0.25$. Podemos observar três picos principais relacionados com as transições de fase em campos críticos. Nesta escolha de parâmetros, não temos degenerescência para $H/|J_1| = 0$, diferindo do que foi escolhido no caso anterior. Vamos discutir brevemente o valor da entropia e a relação de seu comportamento com cada fase.

Nos regimes para campo magnético $0.0 < H/|J_1| < 0.5$, $0.5 < H/|J_1| < 1.5$ e $H/|J_1| > 2.5$, temos as fases antiferromagnética saturada (AF-AF), antiferromagnética (F-AF) e ferromagnética saturada (F-F), respectivamente. Todas estas não têm quaisquer restrições em relação a como podemos organizar a cadeia com suas células, então sua entropia para temperaturas baixas é bem similar, assumindo valores iguais para temperatura nula: $S/k_B N = 0.382, 0.478$ e 0.3139 para as frações de diluição $p = 0.2, 0.4$ e 0.8 , respectivamente. Novamente, elas diferem em temperaturas finitas justamente pelo comportamento em torno dos campos críticos.

Em particular, a região $H/|J_1| > 2.5$, que corresponde à fase ferromagnética frustrada (F-Fr), temos a seguinte restrição nas células com sítio intersticial: elas devem se apresentar em pares. Assim, a presença do spin σ diminui consideravelmente o número de estados acessíveis à cadeia, fazendo com que a entropia desta fase seja consideravelmente menor em relação às demais, relação que pode ser vista inclusive em temperatura finita suficientemente baixa.

Figura 17 – Curvas isotérmicas da entropia por célula extraídas do cálculo exato em $k_B T = 0.0$ e por derivada exata da energia livre em $k_B T/|J_1| = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ com constantes de troca satisfazendo $|J_2|/|J_1| = 0.25$ e frações de diluição iguais a (a) $p = 0.2$, (b) $p = 0.4$ e (c) $p = 0.8$.



Fonte: Autor, 2022

Conhecendo como se apresenta a entropia e a magnetização em cada conjunto de parâmetros, vemos que há diferenças consideráveis em seus comportamentos mesmo em temperatura finita, onde os efeitos da descontinuidade da transição de fase presente em temperatura nula são atenuados. Dito isso, podemos prosseguir para o estudo da variação da entropia e o efeito magnetocalórico associado ao nosso modelo.

3.6 Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico tem o seu alicerce na variação da entropia magnética com o campo magnético. No capítulo anterior, investigamos os efeitos da competição entre interações de troca em dois casos, verificando que a cadeia estudada pode se apresentar em diversas fases, cujas transições podem ser induzidas pelo campo magnético com seus efeitos perdurando mesmo em temperatura finita. Ou seja, a variação da entropia magnética do sistema indica a presença do efeito magnetocalórico, que está relacionada com a capacidade de refrigeração magnética de sistemas de spins unidimensionais que nos propusemos a discutir.

Nas próximas seções, vamos investigar a variação da entropia nos casos já estudados, priorizando as faixas de de constante de troca e frações de diluições utilizadas nas seções

anteriores. Além disso, vamos discutir brevemente o contraste que o efeito da diluição nos dá em relação aos limites $p \rightarrow 0$ e $p \rightarrow 1$.

3.6.1 Caso Ferro-Antiferro

No caso ferro-antiferro, onde assumimos $|J_2|/|J_1| = 1.5$, variando o campo magnético a partir do campo nulo, passamos pelas fases antiferromagnética frustrada $(AF-Fr)_{H=0}$ com degenerescência no spin intersticial, fase antiferromagnética frustrada $(AF-Fr)_{H \neq 0}$, fase ferromagnética não saturada (AF-F) e a fase ferromagnética saturada (F-F). Em função dos valores do campo magnético, esperamos encontrar expressivas variações na entropia em torno dos campos críticos onde há mudança na estrutura magnética da cadeia: $H/|J_1| = 0.0, 1.0$ e 3.0 .

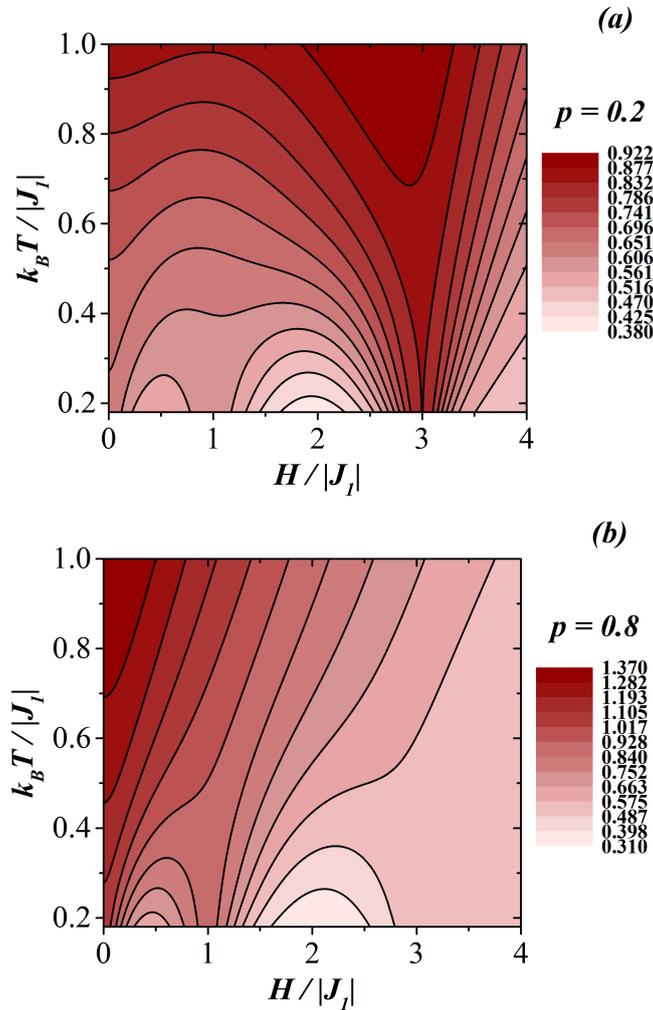
Podemos observar o comportamento da entropia magnética com clareza ao nos concentrarmos no plano da temperatura da cadeia $k_B T/|J_1|$ versus do campo magnético $H/|J_1|$, que apresentam as curvas de desmagnetização adiabática, ao longo das quais a entropia da cadeia é constante. Na figura 18, exibimos as curvas de isoentropia para $p = 0.2$ e $p = 0.8$. Aqui, quanto mais intensa a cor, maior a amplitude da entropia na região. O quadro na direita dos gráficos representa as cores e os intervalos de valores para a entropia que aquelas cores representam. Nas regiões onde as curvas se aglutinam, há maior densidade de curvas e intensidades de cor e, portanto, maior variação de entropia e acentuado efeito magnetocalórico.

Observe que para ambos os valores de p , a maior variação na temperatura adiabática ocorre nas vizinhanças dos campo críticos, como já era previsto. Ou seja, a maior taxa de resfriamento é obtida no limite superior do campo crítico ao passo que se diminuirmos o campo a partir do valor crítico teremos o maior aquecimento. Esse duplo comportamento nas proximidades do campo crítico pode favorecer o uso de materiais com esse comportamento como substâncias magnético ativas.

Para uma fração $p = 0.2$ da cadeia preenchida por células com sítios σ (ver figura 18 (a)), há maior variação em torno do campo crítico $H/|J_1| = 3.0$, que marca a transição entre as fases ferromagnética não saturada (AF-F) e a fase ferromagnética saturada (F-F). Aqui, as curvas que atingem $k_B T = 0$ são as englobadas pelos valores da entropia no estado fundamental, cujo limite superior é justamente a entropia na transição $S/k_B N \approx 0.832$. Além disso, podemos ver que há uma pequena variação na entropia sob campo nulo, devido à degenerescência da fase antiferromagnética frustrada.

Vimos anteriormente (ver figura 8) que o valor da fração de diluição pode aumentar a entropia para campo nulo da cadeia. Os efeitos da diluição são melhor observados se compararmos o gráfico de fração $p = 0.2$ com o de fração $p = 0.8$ (ver figura 18 (b)). Para esta fração de sítios intersticiais na cadeia, vemos, entretanto, que a região de campo nulo $H/|J_1| = 0.0$ concentra bastante as curvas de desmagnetização adiabática, em contraste com a fração anterior, refletindo os efeitos do aumento na entropia causado

Figura 18 – Curvas de desmagnetização adiabática no plano da temperatura $k_B T/|J_1|$ versus o campo magnético externo aplicado $H/|J_1|$ para interações de troca $|J_2|/|J_1| = 1.50$ e fração de diluição (a) $p = 0.2$ e (b) $p = 0.8$.



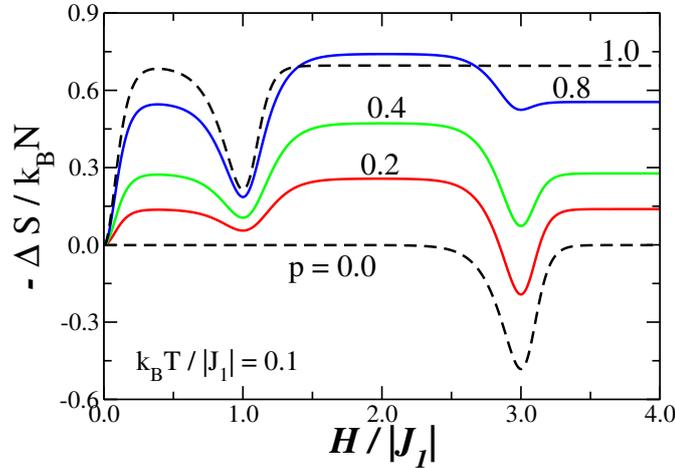
Fonte: Autor, 2022

pela degenerescência, mostrando que a diluição em conjunto com a frustração podem beneficiar o efeito magnetocalórico no modelo em regiões de campo magnético baixo, o que é vantajoso para aplicações devido aos custos para atingir campos magnéticos de alta intensidade.

Motivados por este comportamento em campos magnéticos baixos, podemos monitorar a variação da entropia $\Delta S = S(H) - S(H = 0)$ em função da fração de diluição p em uma temperatura constante $k_B T/|J_1| = 0.1$, como no gráfico mostrado na figura 19. Para campos relativamente baixos, já temos um expressivo aumento na variação da entropia para valores não nulos de p . Por outro lado, para valores pequenos $p = 0$, na vizinhança do segundo ponto crítico $H/|J_1| = 3.0$, é possível observar a presença de um efeito magnetocalórico inverso, que desaparece para valores maiores de p .

Para o limite $p \rightarrow 0.0$, a cadeia representa um antiferromagneto, enquanto para

Figura 19 – Variação na entropia magnética da cadeia no caso de interações de troca $|J_2|/|J_1| = 1.5$ partindo da fase antiferromagnética frustrada em $H/|J_1| = 0$ até um campo magnético $H/|J_1|$ com temperatura $k_B T/|J_1| = 0.1$ para diversos valores de fração de diluição $p = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0\}$.



Fonte: Autor, 2022

o limite $p \rightarrow 1.0$ a cadeia é uma cadeia triangular com competição entre as interações de troca. Ambos casos estão na figura como linhas tracejadas. Como limites do sistema, nos campos magnéticos $H/|J_1| = 1.0$ e $H/|J_1| = 3.0$, os valores da variação da entropia atuam como um limite superior e inferior para a variação da entropia de cadeias com frações de diluição intermediárias. A grande diferença acontece na fase ferromagnética não saturada (F-F), que mencionamos anteriormente que a entropia é menor que as demais. Esta característica trazida pela fração de diluição faz com que, para algumas frações de diluição, a variação na entropia supere os casos limites para determinadas variações de campo magnético.

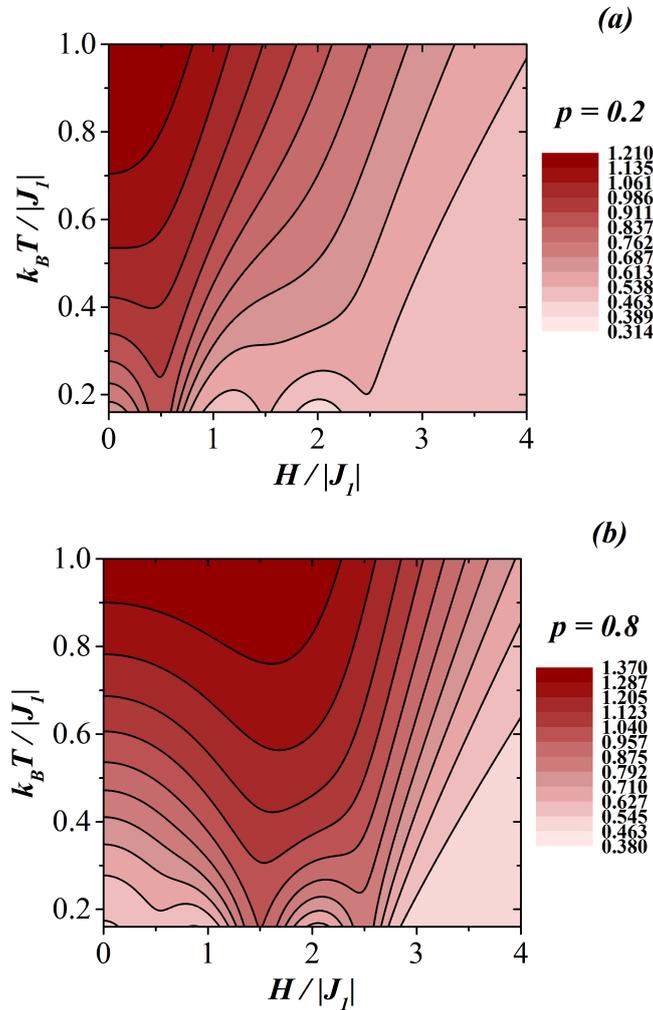
É claro, estes efeitos só podem ser observados em temperaturas que estejam na ordem de $|J_1|/k_B$, que dita a escala de nossa análise. Para valores em ordens muito maiores, os efeitos das diferentes fases são mitigados pelas flutuações térmicas.

3.6.2 Caso Antiferro-Antiferro

No caso antiferro-antiferro, assumindo um valor de interação de troca $|J_2|/|J_1| = 0.25$, variando o campo magnético a partir do campo nulo, passamos pelas: fase antiferromagnética saturada (AF-AF), fase antiferromagnética não saturada (F-AF), fase ferromagnética frustrada (F-Fr) e a fase ferromagnética saturada (F-F). Em função dos valores do campo magnético, esperamos encontrar as maiores variações na entropia em torno dos campos críticos onde há mudança na estrutura magnética da cadeia: $H/|J_1| = 0.5, 1.5$ e 2.5 .

Ao nos voltarmos ao plano da temperatura da cadeia $k_B T/|J_1|$ versus do campo magnético $H/|J_1|$, vemos novamente a aglutinação de curvas das curvas em torno dos

Figura 20 – Curvas de desmagnetização adiabática no plano da temperatura $k_B T/|J_1|$ versus o campo magnético externo aplicado $H/|J_1|$ para interações de troca $|J_2|/|J_1| = 0.25$ e fração de diluição (a) $p = 0.2$ e (b) $p = 0.8$.



Fonte: Autor, 2022

campos críticos (ver 20). Note a diferença agora de não termos uma mudança na estrutura magnética da cadeia de campo magnético nulo para um finito: não há múltiplas curvas atingindo $k_B T = 0$ para campos pouco intensos, visto que a fase antiferromagnética saturada não apresenta nenhuma mudança drástica na configuração magnética de $H = 0$ para campos finitos.

Para uma fração $p = 0.2$ da cadeia preenchida por células com sítios σ (ver figura 20 (a)), há maior variação em torno do campo crítico $H/|J_1| = 0.5$, que marca a transição entre as fases antiferromagnética saturada (AF-F) e a fase ferromagnética frustrada (F-F).

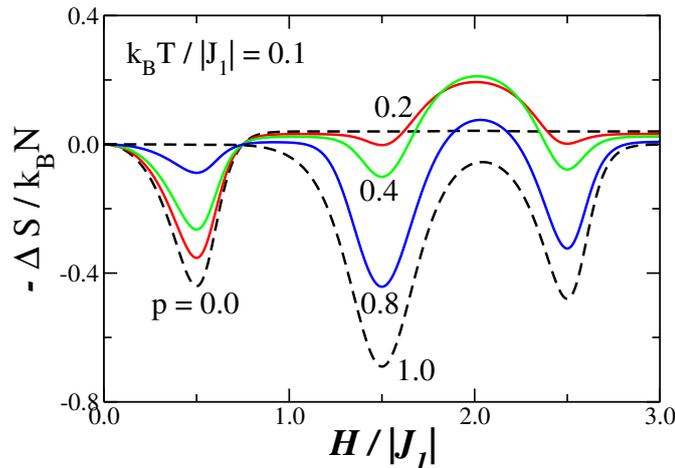
Para notarmos os efeitos da diluição, comparamos o gráfico de fração $p = 0.2$ com o de fração $p = 0.8$ (ver figura 20 (b)). Para esta fração de sítios intersticiais na cadeia, vemos, entretanto, que a região de campo nulo $H/|J_1| = 1.5$ agora que retém as maiores variações na entropia. Entretanto, regiões de campo alto não são tão interessantes para o

efeito magnetocalórico utilizado para refrigeração magnética devido ao custo de manter campos magnéticos intensos.

Para avaliar o efeito magnetocalórico em termos das frações de diluição, podemos monitorar a variação da entropia $\Delta S = S(H) - S(H = 0)$ em função da fração de diluição p da cadeia numa variação de campos magnético com valor inicial de $H = 0$, como no gráfico mostrado na figura 21. Para o limite $p \rightarrow 0.0$, a cadeia representa um antiferromagneto, enquanto para o limite $p \rightarrow 1.0$ a cadeia é uma cadeia triangular com competição entre todas as interações de troca entre todos spins. Ambos casos estão na figura como linhas tracejadas. Como limites do sistema, nos campos magnéticos $H/|J_1| = 0.5$, $H/|J_1| = 1.5$ e $H/|J_1| = 2.5$, os valores da variação da entropia atuam como um limite superior e inferior para a variação da entropia de cadeias com frações de diluição intermediárias.

Para quase todos os campos magnéticos externos aplicados, a variação da entropia em relação a de campo nulo nos fornece um efeito magnetocalórico inverso.

Figura 21 – Variação na entropia magnética da cadeia no caso de interações de troca $|J_2|/|J_1| = 0.25$ partindo da fase antiferromagnética frustrada em $H/|J_1| = 0$ até um campo magnético $H/|J_1|$ com temperatura $k_B T/|J_1| = 0.1$ para diversos valores de fração de diluição $p = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0\}$.



Fonte: Autor, 2022

A grande diferença acontece na fase ferromagnética não saturada (AF-F), que mencionamos anteriormente que a entropia é menor que as demais (ver figura 13), cuja região de campos nos fornece um efeito magnetocalórico. Esta característica trazida pela fração de diluição faz com que, para algumas frações de diluição, a variação na entropia supere os casos limites para determinadas variações de campo magnético. É claro, esta constatação leva em conta uma variação partindo de um campo nulo. Para efeitos práticos, as regiões de campo crítico e de campos pouco intensos são a maneira ideal de alcançar um efeito magnetocalórico eficiente. Vale ressaltar que estes efeitos só podem ser observados em temperaturas que estejam na ordem de $|J_1|/k_B$, que ditou a escala de nossa análise.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos uma cadeia magnética com spins do tipo Ising com interações de primeiros e segundos vizinhos, incluindo diluição nos primeiros. A cadeia pode ser representada como uma cadeia triangular onde dois vértices do triângulo são ditos spins nodais e o spin intersticial se posiciona no vértice intermediário. Esse spin intersticial traz consigo a possibilidade de aparecer ou não na cadeia, que faz com que tenhamos um sistema diluído. Este modelo foi motivado pelo comportamento apresentado em planos de CuO_2 , constituintes de cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica.

Buscamos investigar as quantidades termodinâmicas do modelo em cenários onde há competição entre as interações de troca entre os spins. Em particular, também nos propusemos a estudar o efeito magnetocalórico. Os casos analisados foram: (a) o caso ferro-antiferro, onde os spins nodais têm interação de troca de natureza antiferromagnética entre si e de natureza ferromagnética com o spin intersticial, quando presente; (b) o caso antiferro-antiferro, onde todas as interações de troca são de natureza antiferromagnética. Antes de explorar o modelo para cada caso, retiramos diretamente do hamiltoniano os estados fundamentais possíveis.

Para o caso ferro-antiferro, o diagrama de fases apresenta três fases: ferromagnético saturada (F-F), ferromagnética não saturada (AF-F) e antiferromagnética frustrada (AF-Fr). Por outro lado, o do caso antiferro-antiferro apresenta um diagrama de fases mais rico, com as fases: ferromagnética saturada (F-F), ferromagnética frustrada (F-Fr), antiferromagnética frustrada (AF-Fr), antiferromagnética não saturada (F-AF) e antiferromagnética saturada (AF-AF). Quantidades como a entropia e a magnetização podem ser calculadas exatamente para todas as regiões do diagrama de fases no estado fundamental ($T = 0$). A estrutura magnética da cadeia e, conseqüentemente, as quantidades termodinâmicas têm grande dependência com a fração de diluição, que indica a fração de sítios intersticiais espalhados pela cadeia.

Para conectarmos com a termodinâmica em temperatura finita ($T \neq 0$), escrevemos a grande função de partição canônica do modelo através da técnica de matriz transferência e conseguimos uma expressão para a energia livre de Helmholtz, a partir da qual fizemos nossa análise. Conseguimos verificar a influência dos estados fundamentais mesmo em temperatura finita, onde não há transição devido à natureza unidimensional e de interações de curto alcance do nosso modelo, comparando com os resultados retirados do estado fundamental de cada caso. Constatamos a expressiva influência da fração de diluição tanto na entropia quanto na magnetização.

Por fim, discutimos o efeito magnetocalórico da cadeia nos atentando às regiões de campo magnético de baixa intensidade, onde há maior interesse em aplicações para refrigeração magnética. Conseguimos ver para fase antiferromagnética frustrada (AF-Fr) a

presença do efeito magnetocalórico através de curvas de desmagnetização adiabática e de variação da entropia magnética para campos magnéticos baixos devido à degenerescência presente no spin intersticial. Também avaliamos o efeito magnetocalórico em torno dos campos magnéticos críticos, onde há a transição entre as fases e grande variação na entropia magnética. Constatamos que os efeitos da diluição influenciam consideravelmente a magnitude da variação da entropia magnética em todos os casos.

Em um modelo relativamente simples munido de uma solução exata, conseguimos estudar as quantidades termodinâmicas e o efeito magnetocalórico em um cenário de competição entre as interações de troca e diluição no sítio intersticial. Exibindo o efeito magnetocalórico, procuramos entender melhor o papel da diluição em sistemas magnéticos deste tipo. Entretanto, descrições mais precisas exigiriam o uso de modelos mais robustos e soluções que envolvem métodos numéricos, como técnicas de grupo de renormalização de matriz densidade.

Referências

- AMICO, L. et al. Entanglement in many-body systems. **Rev. Mod. Phys.**, v. 80, 2008. Citado na página 16.
- BAXTER, R. J. **Exactly solved models in statistical mechanics**. 1. ed. London: Academic Press, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 39.
- BELL, J. S. **Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1987. Citado na página 16.
- BIRGENEAU, R.; KASTNER, M.; AHARONY, A. Z. Magnetic frustration model for superconductivity in planar CuO₂ systems. **Physik B - Condensed Matter**, v. 71, p. 54–62, 1988. Citado na página 20.
- BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. New York: Oxford University Press Inc., 2001. Citado 4 vezes nas páginas 11, 12, 13 e 14.
- BOROVSKÝ, M.; ZUROVIC, M. Enhanced magnetocaloric effect due to selective dilution in a triangular Ising antiferromagnet. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, v. 131, 2016. Citado na página 20.
- BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D.; BURDEN, A. M. **Numerical Analysis**. 1. ed. Boston: Cengage Learning, 2015. Citado na página 71.
- CANOVA, L.; STRECKA, J.; JASCUR, M. Geometric frustration in the class of exactly solvable Ising–Heisenberg diamond chains. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 18, p. 4967–4984, 2006. Citado na página 15.
- CARVALHO, R. et al. Magnetic field influence on kinetically-induced frustration in a hybrid spin-electron ladder. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 526, p. 121116, 2019. ISSN 0378-4371. Citado na página 20.
- CARVALHO, R. C. P. et al. Ground-state phase diagram, fermionic entanglement and kinetically-induced frustration in a hybrid ladder with localized spins and mobile electrons. **J. Phys. Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 36, aug 2017. Citado na página 20.
- COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 11, 13 e 14.
- CURIE, P. Propriétés magnétiques des corps à diverses températures. **Ann. Chim. Phys.**, v. 5, p. 289–405, 1895. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 13.
- de Sousa, J. R.; ARAUJO, I. G. Quenched decorated Ising model in three dimensions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 219, n. 3, p. 355–359, 2000. Citado na página 20.
- DEBYE, P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. **Annalen der Physik** Volume, v. 386 (25), p. 1154–1160, 1926. Citado na página 18.
- DIEP, H. T. **Frustrated Spin Systems**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004. Citado na página 14.

EMERY, V. J. Theory of high- t_c superconductivity in oxides. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 58, p. 2794–2797, 1987. Citado na página 20.

EMERY, V. J.; REITER, G. Mechanism for high-temperature superconductivity. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 38, p. 4547–4556, 1988. Citado na página 20.

GÁLISOVÁ, L. Reentrant phenomenon and inverse magnetocaloric effect in a generalized spin-(1/2, s) fisher's super-exchange antiferromagnet. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 28, n. 47, p. 476005, 2016. Citado na página 20.

GIAUQUE, W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49 (8), p. 1864–1870, 1927. Citado na página 18.

GSCHNEIDNERJR, K. A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 68, n. 6, p. 1479–1539, 2005. Citado na página 20.

GÁLISOVÁ, L. Magnetocaloric effect in the spin-1/2 ising-heisenberg diamond chain with the four-spin interaction. **Condensed Matter Physics**, v. 17, n. 1, 2014. Citado na página 20.

GÁLISOVÁ, L.; STREČKA, J. Magnetic grüneisen parameter and magnetocaloric properties of a coupled spin–electron double-tetrahedral chain. **Physics Letters A**, v. 379, n. 39, p. 2474–2478, 2015. Citado na página 20.

GÜHNE, O.; TÓTH, G. Entanglement detection. **Phys. Rep.**, v. 474, 2009. Citado na página 16.

HAMILTON, A. C. et al. Enhancement of the magnetocaloric effect driven by changes in the crystal structure of al-doped GGG, $\text{gd}_3\text{ga}_5\text{-xAl}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$). **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, n. 11, p. 116001, 2014. Citado na página 20.

HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. **Zeitschrift Für Physik**, v. 49(9-10), p. 619–636, 1928. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

HEYDARINASAB, F.; ABOUIE, . Mixed-spin system with supersolid phases: magnetocaloric effect and thermal properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 16, p. 165804, 2020. Citado na página 20.

HUND, F. Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente scandium bis nickel. **Zeitschrift für Physik**, v. 33, p. 345–371, 1925. Citado na página 11.

ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. **Zeitschrift Für Physik**, v. 31(1), p. 253–258, 1925. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

KARŤOVÁ, K.; JOZEF, S. Enhanced magnetocaloric effect due to selective dilution in a triangular ising antiferromagnet. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 187, n. 5/6, p. 727–733, 2016. Citado na página 20.

LANDAU, L. D. Diamagnetismus der metalle. **Zeitschrift für Physik**, v. 69, p. 629–637, 1930. Citado na página 13.

- LEEUWEN, H.-J. van. Problèmes de la théorie électronique du magnétisme. **J. Phys. Radium**, v. 2(12), p. 361–377, 1921. Citado na página 10.
- MATTIS, D. C. **The Theory of Magnetism I**. Verlag: Springer, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 15.
- MATTIS, D. C. **The Many Body Problem - An Encyclopedia of Exactly Solved Models in One Dimension**. 1. ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 39.
- MAXWELL, J. C. **A treatise on electricity and magnetism**. Singapore: Oxford: Clarendon Press, 1873. Citado na página 10.
- NÉEL, M. L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. **Annales de Physique**, v. 12, p. 137–198, 1948. Citado na página 14.
- OHANYAN, N. A. V. Magnetization plateaus in the ferromagnetic-ferromagnetic-antiferromagnetic ising chain. **Phys. Lett. A**, v. 307, p. 76–84, 2003. Citado na página 15.
- PADILHA, I. T. et al. Thermodynamics properties of copper-oxide superconductors described by an ising frustrated model. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 392, n. 20, p. 4897–4904, 2013. Citado na página 20.
- PAULI, W. Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons. **Zeitschrift für Physik**, v. 43, p. 601–623, 1927. Citado na página 13.
- PEREIRA, M. S. S.; MOURA, F. A. B. F. de; LYRA, M. L. Magnetization plateau in diamond chains with delocalized interstitial spins. **Phys. Rev. B**, v. 77, 2008. Citado na página 15.
- PEREIRA, M. S. S.; MOURA, F. A. B. F. de; LYRA, M. L. Magnetocaloric effect in kinetically frustrated diamond chains. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 054427, 2009. Citado na página 19.
- REIF, F. **Fundamentals of and statistical thermal physics**. 1. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co, 1985. Citado na página 39.
- RIBEIRO, G. A. P. The magnetocaloric effect in integrable spin-schains. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, IOP Publishing, v. 2010, n. 12, p. P12016, 2010. Citado na página 20.
- RUBI, K. et al. Giant magnetocaloric effect in magnetoelectric eu1-xbaxtio3. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 3, p. 032407, 2014. Citado na página 20.
- SANTOS, R. J. Vasconcelos dos et al. Exact results for randomly decorated magnetic frustrated models of planar cuo₂ systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 40, p. 4527–4531, 1989. Citado na página 20.
- SCHMIDT, B.; THALMEIER, P.; SHANNON, N. Magnetocaloric effect in the frustrated square lattice J_1-J_2 model. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 125113, 2007. Citado na página 19.
- SIMON, S. H. **The Oxford Solid State Basics**. New York: Oxford University Press, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 11, 13 e 14.

SOUSA, H. S. et al. Phase diagram and re-entrant fermionic entanglement in a hybrid ising-hubbard ladder. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 97, p. 052115, 2018. Citado na página 20.

STRECKA, J.; JASCUR, M. Existence of a magnetization plateau in a class of exactly solvable ising–heisenberg chains. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 15, p. 4519–4534, 2003. Citado na página 15.

SZAŁOWSKI, K.; BALCERZAK, T. Normal and inverse magnetocaloric effect in magnetic multilayers with antiferromagnetic interlayer coupling. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, n. 38, p. 386003, 2014. Citado na página 20.

SZAŁOWSKI, K.; BALCERZAK, T.; BOBÁK, T. Thermodynamic properties of a diluted heisenberg ferromagnet with interaction anisotropy—magnetocaloric point of view. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 15, p. 2095–2102, 2011. Citado na página 20.

TAVARES, T. S.; RIBEIRO, G. A. P. Magnetocaloric effect in the spin-1/2 chain with competing interactions. **Journal of Statistical Mechanics**, IOP Publishing, v. 2014, n. 11, p. P11026, 2014. Citado na página 20.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and Its Applications**. 1. ed. Bodmin: IOP Publishing Ltd., 2003. Citado na página 18.

TOPILKO, M.; KROKHMALSKII, T.; DERZHKO, O. e. a. Magnetocaloric effect in spin-1/2 xx chains with three-spin interactions. **Eur. Phys. J. B**, v. 85, n. 278, 2012. Citado na página 20.

TORRICO, J. et al. Zero temperature non-plateau magnetization and magnetocaloric effect in an ising-xyz diamond chain structure. **Physics Letters A**, v. 380, n. 43, p. 3655–3660, 2016. Citado na página 19.

VASILIEV, A. N. **Low-dimensional magnetism**. New York: CRC Press, 2019. Citado na página 15.

WADA, H.; TANABE, Y. Giant magnetocaloric effect of MnSi . **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 20, p. 3302–3304, 2001. Citado na página 20.

WADA, H. et al. Magnetocaloric effects of laves phase $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 316, n. 1, p. 245–249, 2001. Citado na página 20.

WARBURG, E. Magnetische untersuchungen. **Annalen der Physik**, v. 249 (5), p. 141–164, 1881. Citado na página 18.

WEISS, P. L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 6(1), p. 661–690, 1907. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 14.

WU, F. Y. **Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics**. Singapore: World Scientific, 2009. Citado na página 15.

YEOMANS, J. M. **Statistical Mechanics of Phase Transition**. New York: Oxford University Press, 1992. Citado na página 15.

ZHANG, S. X. et al. Niobium doped TiO_2 : Intrinsic transparent metallic anatase versus highly resistive rutile phase. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 013701, 2007. Citado na página 15.

ZHITOMIRSKY, M. E.; HONECKER, A. Magnetocaloric effect in one-dimensional antiferromagnets. **Journal of Statistical Mechanics**, v. 2004, p. P07012, 2004. Citado na página 19.

Apêndices

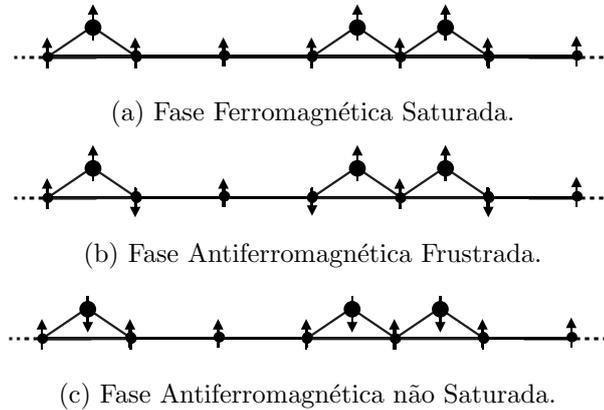
APÊNDICE A – ENTROPIA NOS ESTADOS FUNDAMENTAIS

A.1 Caso 1: Fases F-F, AF-Fr e F-AF

Para o primeiro caso, não há nenhuma restrição em como combinar as N células presentes na cadeia (ver figura 22). Dada uma fração de diluição p , há pN células com sítio σ na cadeia e $(1-p)N$ células sem sítio σ . O total de células é N , então o número de estados acessíveis para este caso é

$$\Omega(p, N) = \frac{N!}{[(1-p)N]! (pN)!}. \quad (70)$$

Figura 22 – Representação ilustrativa das cadeias das fases F-F, AF-Fr e F-AF para campo magnético não nulo ($H \neq 0$), apresentando nenhuma restrição.



Fonte: Autor, 2022

Com o auxílio da equação 42 e do resultado 70, podemos escrever a entropia da cadeia:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ \Rightarrow \frac{S_1}{k_B} &= \ln \left\{ \frac{N!}{[(1-p)N]! (pN)!} \right\} \\ &= \ln N! - \ln [(1-p)N]! - \ln (pN)! \end{aligned}$$

e, para alcançar o limite termodinâmico ($N \gg 1$), usaremos a fórmula de Stirling

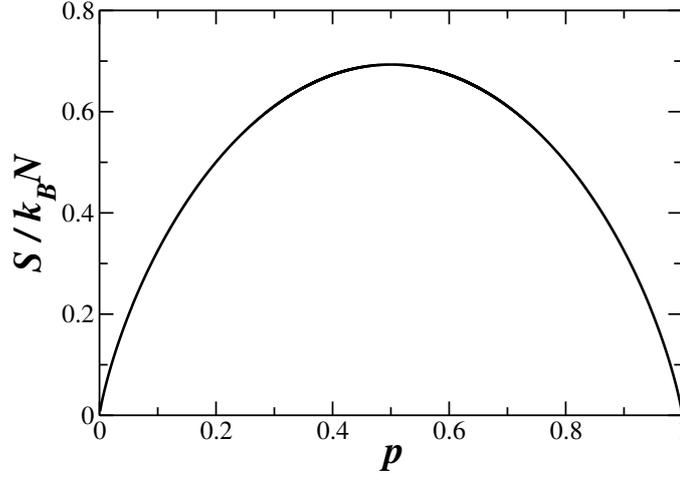
$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (71)$$

que nos fornece, após algumas manipulações algébricas, a seguinte expressão para a entropia da cadeia nestas fases:

$$\frac{S}{k_B N} = -\ln [p^p (1-p)^{1-p}], \quad (72)$$

cujo valor máximo ocorre para a fração de diluição $p = 1/2$. Na figura 23, exibimos o comportamento da entropia no caso 1 em função da fração de diluição. A entropia é máxima quando o número de células com σ é equivalente ao número de células sem.

Figura 23 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas fases F-F, AF-Fr, F-AF e AF-F ($H = 0$) com dependência na fração de diluição p .



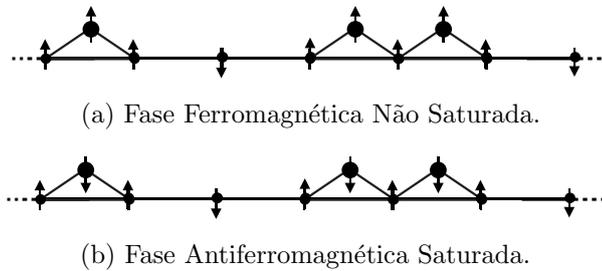
Fonte: Autor, 2022

A.2 Caso 2: Fases AF-F e AF-AF.

Para o segundo caso, devemos combinar as N células presentes na cadeia (ver figura 24) atentando ao fato de que as células sem sítio σ devem aparecer aos pares. Assim, dada uma fração de diluição p , há pN células com sítio σ na cadeia e $(1-p)N$ células sem sítio σ , estas, por sua vez, sempre se apresentam aos pares. O número de pares é $(1-p)N/2$; então, o número efetivo de células nesta cadeia é de $(1-p)N/2 + pN = (1+p)N/2$, nos dando o número de estados acessíveis:

$$\Omega(p, N) = \frac{[(1+p) \frac{N}{2}]!}{(pN)! [(1-p) \frac{N}{2}]!}. \quad (73)$$

Figura 24 – Representação ilustrativa das cadeias das fases AF-F e AF-AF, que apresentam células sem sítio σ aos pares.



Fonte: Autor, 2022

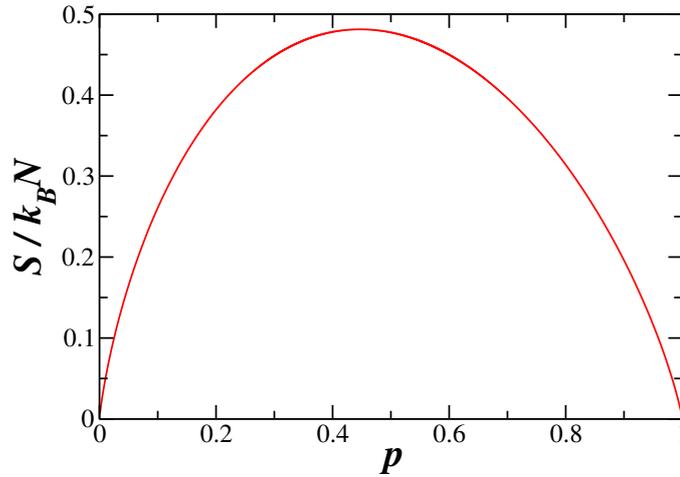
Com o auxílio da equação 42 e do resultado 73, e, após algumas manipulações algébricas, podemos escrever, fazendo uso da equação 71, a entropia da cadeia no limite

termodinâmico:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left\{ \frac{1}{(2p)^p} \left[\frac{(1+p)^{1+p}}{(1-p)^{1-p}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (74)$$

cujo valor máximo ocorre para a fração de diluição $p = 1/\sqrt{5}$. Na figura 25, exibimos o comportamento da entropia no caso 2 em função da fração de diluição. A entropia máxima se apresenta na região onde há mais células sem σ .

Figura 25 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas fases AF-F ($H \neq 0$) e AF-AF com dependência na fração de diluição p .



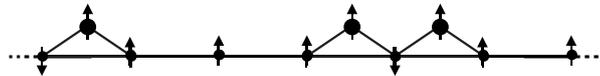
Fonte: Autor, 2022

A.3 Caso 3: Fase F-Fr

Para o terceiro caso, devemos combinar as N células presentes na cadeia (ver figura 26) atentando ao fato de que as células com sítio σ devem aparecer aos pares. Assim, dada uma fração de diluição p , há pN células com sítio σ na cadeia e $(1-p)N$ células sem sítio σ . O número de pares é $pN/2$, então o número efetivo de células nesta cadeia é de $(1-p)N + pN/2 = (2-p)N/2$, nos dando o número de estados acessíveis:

$$\Omega(p, N) = \frac{[(2-p) \frac{N}{2}]!}{(p \frac{N}{2})! [(1-p) N]!}. \quad (75)$$

Figura 26 – Representação ilustrativa da cadeia da fase F-Fr, que apresenta células com sítio σ aos pares. Fase Ferromagnética Frustrada.



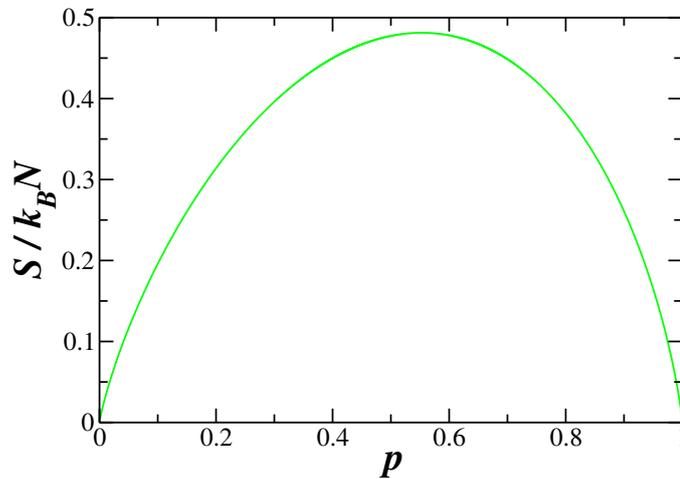
Fonte: Autor, 2022

Com o auxílio da equação 42 e do resultado 73, e, após algumas manipulações algébricas, podemos escrever, fazendo uso da equação 71, a entropia da cadeia no limite termodinâmico se dá por:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left\{ \frac{1}{[2(1-p)]^{1-p}} \left[\frac{(2-p)^{2-p}}{p^p} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (76)$$

cujo valor máximo ocorre para a fração de diluição $p = 1 - 1/\sqrt{5}$. Na figura 27, exibimos o comportamento da entropia no caso 3 em função da fração de diluição. A entropia máxima se apresenta na região onde há mais células com σ .

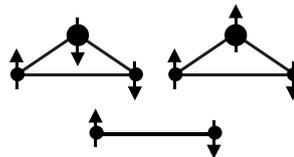
Figura 27 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas fase AF-Fr com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022

A.4 Caso 4: AF-Fr para $H = 0$

Figura 28 – Representação ilustrativa das células da cadeia da fase F-Fr, apresentando degenerescência nas células com sítio σ .



Fonte: Autor, 2022

Na fase AF-Fr sem o campo magnético externo ($H = 0$), o spin σ pode estar para cima ou para baixo sem alterar a energia da célula, isto é, há uma degenerescência de estados que devemos levar em conta (ver figura 28). Para casos como este, o número de

estados para um único spin σ é 2 e o número de spins σ presentes na cadeia é pN . Logo, o número possível de estados para cada célula com sigma é de 2^{pN} . Por tanto, o número de estados acessíveis de uma fase qualquer é multiplicado por este fator:

$$\Omega_{H=0} = 2^{pN} \Omega_{H \neq 0} \quad (77)$$

e, conseqüentemente, o valor da entropia seria alterado adicionando um termo $p \ln 2$:

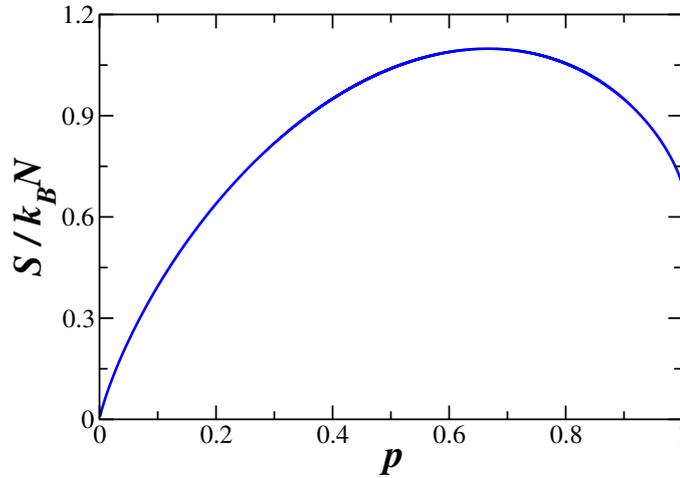
$$\frac{S_{H=0}}{k_B N} = \frac{S_{H \neq 0}}{k_B N} + p \ln 2. \quad (78)$$

No caso da fase AF-Fr, a entropia toma a seguinte forma:

$$\frac{S_{H=0}}{k_B N} = \ln \left[\frac{2^p}{p^p (1-p)^{1-p}} \right], \quad (79)$$

cujo máximo ocorre para a fração de diluição $p = 2/3$. Além disso, o valor da entropia não se anula para $p \rightarrow 0$. A dependência da entropia em função da fração de diluição está exposta na figura 29.

Figura 29 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas fase AF-Fr no regime de campo magnético nulo ($H = 0$) com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022

APÊNDICE B – ENTROPIA NAS CURVAS DE COEXISTÊNCIA DE FASES

Nas curvas de coexistência, as células do estado fundamental de cada fase possuem a mesma energia, então o número de estados em que podemos organizar as células deve ser contado de maneira diferente, pois há a adição de um ou mais tipos de células à cadeia. Assim como na seção anterior, iremos separar o problema em casos pautados nas maneiras como a cadeia se organiza em cada curva de coexistência de fases. Os tipos de células que podem aparecer na cadeia em cada curva de existência podem ser melhor observados através das figuras 4 e 9. Os casos são:

- caso 1: três tipos de células, sendo duas delas sem sítio σ , uma se apresentando aos pares. Neste caso, estão as curvas de coexistência entre as fases (F-F)-(AF-F);
- caso 2: três tipos de células, sendo duas delas com sítio σ , uma se apresentando aos pares. Neste caso, estão as curvas de coexistência entre as fases (F-F)-(F-Fr);
- caso 3: três tipos de células, sendo duas delas com sítios σ , uma sem sítio σ e uma com sítio σ se apresentando aos pares. Neste caso, estão as curvas de coexistência entre as fases (AF-F)-(AF-Fr) e (AF-AF)-(AF-Fr);
- caso 4: quatro tipos de células, sendo duas delas com sítios σ , duas delas sem sítio σ , uma célula sem sítio σ e uma célula com sítio σ podendo se apresentar em pares. Neste caso, está a curva de coexistência entre as fases (F-Fr)-(AF-Fr);
- caso 5: três tipos de células, sendo uma delas com sítios σ , duas delas sem sítio σ ; elas se apresentando das seguintes maneiras: duas células sem sítio σ aos pares ou duas célula sem sítio σ com uma com sítio σ se apresentando em trios. Neste caso, está a curva de coexistência entre as fases (F-AF)-(AF-AF);
- caso 6: três tipos de células, sendo duas delas com sítios σ , uma delas sem sítio σ , uma célula com sítio σ aos pares ou duas célula com sítio σ se apresentando em trios. Neste caso, está a curva de coexistência entre as fases (F-AF)-(F-Fr);

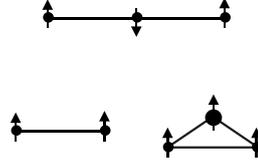
B.1 Caso 1: (F-F)-(AF-F)

Vamos começar contando o número de estados acessíveis ao sistema (ver figura 30). Numa cadeia com N células, há pN com sítio σ e $(1-p)N$ sem. Há dois tipos de células sem o sítio. Vamos introduzir a fração q tal que qN seja o número de células sem sítio σ com alinhamento antiferromagnético, então o número de pares é $qN/2$ e o número de células sem sítio σ com alinhamento ferromagnético é $(1-p-q)N$. O número efetivo de células na cadeia é $pN + (1-p-q)N + qN/2 = (2-q)N/2$.

O número de estados acessíveis é

$$\Omega(p,q,N) = \frac{[(2-q)\frac{N}{2}]!}{(q)!(pN)![(1-p-2q)N]!}, \quad (80)$$

Figura 30 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 1.



Fonte: Autor, 2022

que, se fizermos $q \rightarrow 2q$, q representando agora a fração de pares na cadeia, podemos reescrevê-lo da seguinte maneira:

$$\Omega(p, q, N) = \frac{[(2 - q) \frac{N}{2}]!}{(q \frac{N}{2})! (p \frac{N}{2})! [(1 - p - 2q) N]!}, \quad (81)$$

que nos permite usar a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71) para retirarmos a entropia na curva de existência neste caso:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{(1 - q)^{1 - q}}{p^p q^q (1 - p - 2q)^{1 - p - 2q}} \right]. \quad (82)$$

Diferente das demais expressões, temos a dependência na fração de diluição p que apresenta a informação sobre um dos focos do nosso modelo e q , que foi introduzida posteriormente para dar conta das múltiplas células que a cadeia apresenta na transição. Necessitamos de um vínculo que ponha q em função de p . Para isso, usaremos o princípio de entropia máxima: o sistema se apresenta na distribuição de probabilidade em que a entropia é máxima, ou seja, devemos respeitar a condição que maximiza a função da entropia dada na equação 31 em relação à q . A condição é que

$$\frac{\partial S}{\partial q} = 0, \quad (83)$$

que, com um cálculo extremamente direto, nos leva à relação entre p e q para este caso:

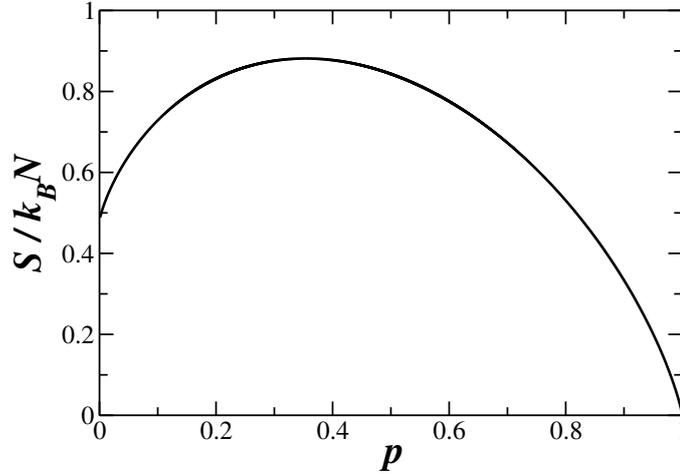
$$q = \frac{(5 - 4p) - \sqrt{5 - 4p^2}}{10}, \quad (84)$$

que é a condição que satisfaz a desigualdade $1 > p + 2q$, que vem naturalmente das definições de p e q . Além disso, podemos nos perguntar qual é o valor que maximiza a entropia em relação a p . Fazendo a mesma condição apresentada em 83, só que para p , obtemos a relação

$$p + q = \frac{1}{2}, \quad (85)$$

que nos permite encontrar o valor de p para o qual a entropia é máxima, $p = \sqrt{2}/4$. Na figura 31, vemos o gráfico da entropia S em função de p neste caso das curvas de transição.

Figura 31 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (F-F)-(AF-F) com dependência na fração de diluição p .

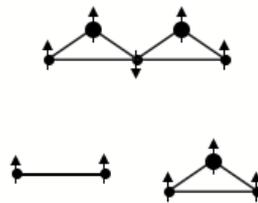


Fonte: Autor, 2022

B.2 Caso 2: (F-F)-(F-Fr)

Vamos começar contando o número de estados acessíveis ao sistema (ver figura 32). Numa cadeia com N células, há pN com sítio σ e $(1-p)N$ sem. Há dois tipos de células sem o sítio. Vamos introduzir a fração q tal que $2qN$ seja o número de células com σ em pares, então o número de pares é qN e o número de células sem sítio σ que não se apresentam em pares são $(p-2q)N$. O número efetivo de células na cadeia é $(1-p)N + qN + (p-2q)N = (1-q)N$.

Figura 32 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 2.



Fonte: Autor, 2022

O número de estados acessíveis é

$$\Omega(p,q,N) = \frac{[(1-q)N]!}{[(1-p)N]! (qN)! [(p-2q)N]!}, \quad (86)$$

que nos permite usar a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71) para retirarmos a entropia na curva de existência neste caso:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{(1-q)^{1-q}}{q^q (1-p)^{1-p} (p-2q)^{p-2q}} \right]. \quad (87)$$

Para relacionar q à p , utilizamos a condição dada na equação 83, obtendo

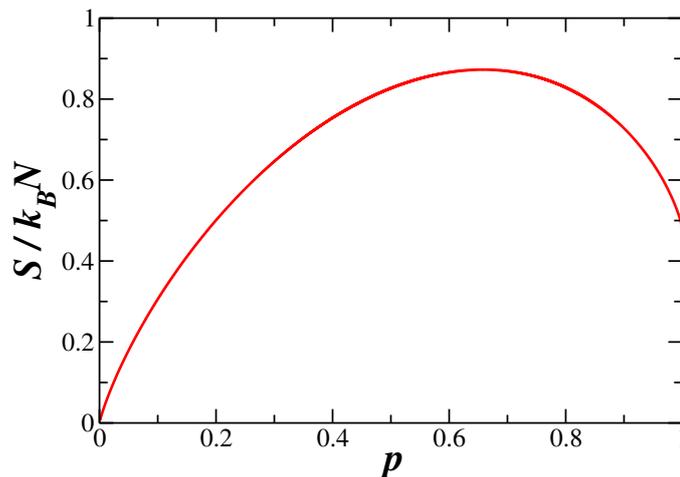
$$q = \frac{(4p + 1) - \sqrt{4(2 - p)p + 1}}{10}, \quad (88)$$

que é a condição que satisfaz a desigualdade $p - 2q > 0$, que vem naturalmente das definições de p e q . Por fim, podemos nos concentrar em qual é o valor que maximiza a entropia em relação a p . Fazendo a mesma condição apresentada em 83, só que para p , obtemos a relação

$$p - q = \frac{1}{2}, \quad (89)$$

que nos permite encontrar o valor de p para o qual a entropia é máxima, $p = 1 - \sqrt{2}/4$. Na figura 33, vemos o gráfico da entropia S em função de p neste caso das curvas de transição.

Figura 33 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (F-F)-(F-Fr) com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022

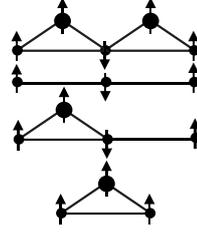
B.3 Caso 3: (AF-F)-(AF-Fr) e (AF-AF)-(AF-Fr)

Neste caso, há três tipos diferentes de pares que podem ser formados (ver figura 34). Com isso, temos que não apenas contar as Ω_C maneiras como as células solitárias se organizam com os pares, mas também as Ω_P maneiras que podemos montar os pares. Logo, o nosso número de estados acessíveis vai ser o produto entre estas quantidades:

$$\Omega = \Omega_C \Omega_P. \quad (90)$$

O número de células com sítio σ é pN e $(1 - p)N$ é o número de células sem. Logo, o número de pares sem sítio σ é $(1 - p)N/2$ e introduzimos q tal que qN é o número de células com σ em pares. Logo, dentre as células com, o número de pares é $qN/2$ e o número

Figura 34 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 3.



Fonte: Autor, 2022

de células sozinhas é $(p - q)N$. O número efetivo de células na cadeia é $(1 + p - q)N/2$ e o número de células em pares é $(1 - p + q)N$. Portanto, o número de estados acessíveis é:

$$\Omega(p, q, N) = \frac{[(1 + p - q) \frac{N}{2}]!}{[(p - q) N]! [(1 + q - p) \frac{N}{2}]!} \cdot \frac{[(1 - p + q) N]!}{[(1 - p) N]! (qN)!}, \quad (91)$$

que nos permite usar a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71) para retirarmos a entropia na curva de existência neste caso:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{[2(p - q)]^{-(p - q)}}{(1 - p)^{1 - p} q^q} \sqrt{\frac{(1 + p - q)^{1 + p - q}}{(1 - p + q)^{1 - p + q}}} \right]. \quad (92)$$

Para relacionar q à p , utilizamos a condição dada na equação 83, obtendo a equação transcendental:

$$\frac{2(p - q)}{q} = \sqrt{\frac{1 + p - q}{1 - p + q}}, \quad (93)$$

que é a condição que satisfaz a desigualdade $p > q$. Por fim, podemos nos concentrar em descobrir qual é o valor que maximiza a entropia em relação a p . Fazendo a mesma condição apresentada em 83, só que para p , obtemos a relação

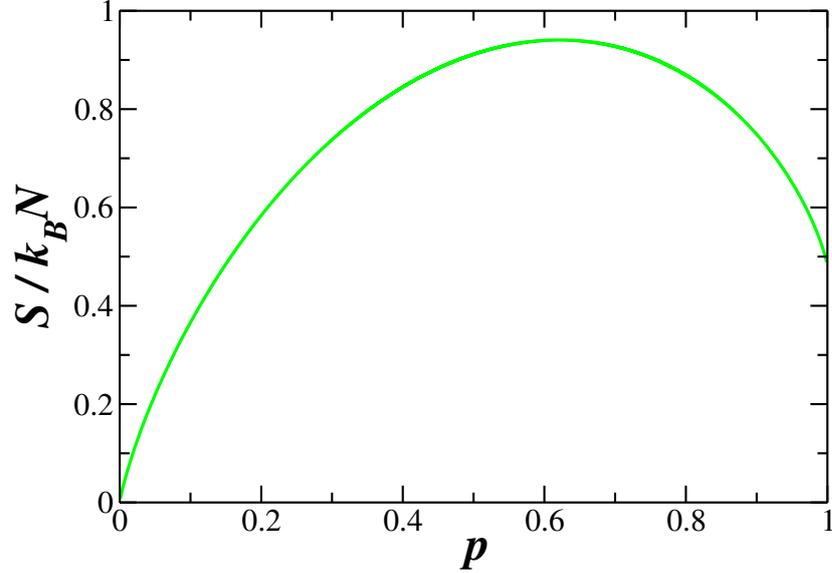
$$\frac{2(p - q)}{1 - p} = \sqrt{\frac{1 + p - q}{1 - p + q}}, \quad (94)$$

que nos permite encontrar o valor de p para o qual a entropia é máxima, $p = (1 + \sqrt{17}/17)/2$. Na figura 35, vemos o gráfico da entropia S em função de p neste caso das curvas de transição. Como a equação 93 é transcendental, este gráfico foi construído após calcularmos a solução numérica em um programa com o Método de Newton-Raphson (BURDEN; FAIRES; BURDEN, 2015) utilizando a linguagem FORTRAN.

B.4 Caso 4: (F-Fr)-(AF-Fr)

De maneira similar ao caso anterior, vamos nos atentar à forma como podemos organizar as células solitárias com os pares e em todas maneiras de formar pares (ver figura 36). O número de células com sítio σ é pN e $(1 - p)N$ é o número de células sem. Logo, o

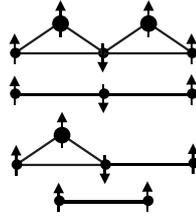
Figura 35 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (AF-F)-(AF-Fr) e (AF-AF)-(AF-Fr) com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022

número de pares com sítio σ é $pN/2$ e introduzimos q tal que qN é o número de células sem σ em pares. Logo, dentre as células com, o número de pares é $qN/2$ e o número de células sozinhas é $(1 - p - q)N$. O número efetivo de células na cadeia é $(2 - p - q)N/2$ e o número de células em pares é $(p + q)N$.

Figura 36 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 4.



Fonte: Autor, 2022

Portanto, o número de estados acessíveis é:

$$\Omega(p, q, N) = \frac{[(2 - p - q) \frac{N}{2}]!}{[(p + q) \frac{N}{2}]! [(1 - p - q) N]!} \cdot \frac{[(p + q) N]!}{(pN)! (qN)!}, \quad (95)$$

que nos permite usar a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71) para retirarmos a entropia na curva de existência neste caso:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{\sqrt{(2 - p - q)^{2 - p - q} (p + q)^{p + q}}}{[2(1 - p - q)]^{1 - p - q} q^q p^p} \right]. \quad (96)$$

Para relacionar q à p , utilizamos a condição dada na equação 83, obtendo a equação transcendental:

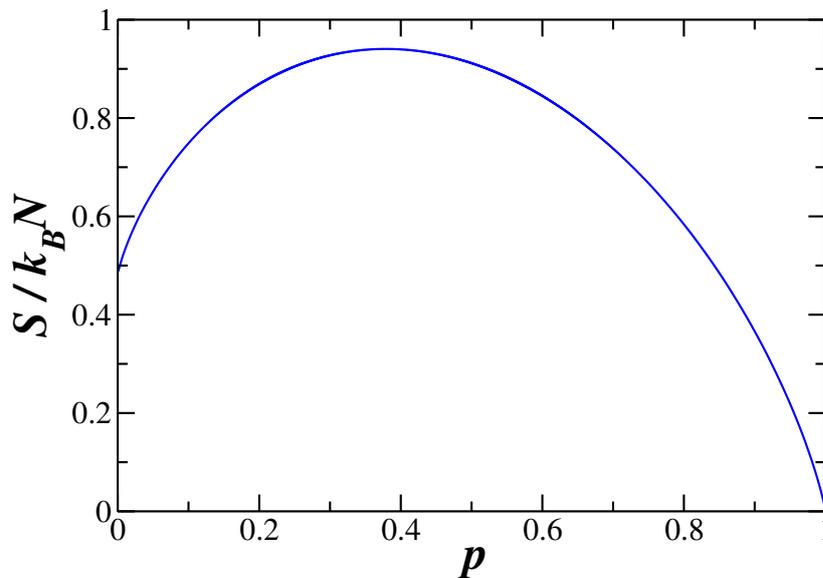
$$\frac{2(1-p-q)}{q} = \sqrt{\frac{2-p-q}{p+q}}, \quad (97)$$

que é a condição que satisfaz a desigualdade $p > q$. Por fim, podemos nos concentrar em descobrir qual é o valor que maximiza a entropia em relação a p . Fazendo a mesma condição apresentada em 83, só que para p , obtemos a relação

$$\frac{2(1-p-q)}{p} = \sqrt{\frac{2-p-q}{p+q}}, \quad (98)$$

que nos permite encontrar o valor de p para o qual a entropia é máxima, $p = (1 - \sqrt{17}/17)/2$. Na figura 37, vemos o gráfico da entropia S em função de p neste caso das curvas de transição. Como a equação 97 é transcendental, este gráfico foi construído após calcularmos a solução numérica em um programa com o Método de Newton–Raphson utilizando a linguagem FORTRAN.

Figura 37 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (F-Fr)-(AF-Fr) com dependência na fração de diluição p .

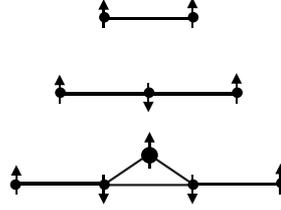


Fonte: Autor, 2022

B.5 Caso 5: (F-AF)-(AF-AF)

Agora, devido à presença de trios, devemos adicionar uma variável associada a presença de trios, além da que a gente já estava adicionando para contabilizar os pares (ver figura 38). Desta forma, contemos: há pN células com sítio σ na cadeia, sendo qN o número destas aparecendo aos trios, sobrando $(p-q)N$ sozinhas; temos $2rN$ das células sem sítio σ aparecendo aos pares e $2qN$ aparecendo aos trios, sobrando apenas $(1-p-2r-2q)N$ sozinhas. Na cadeia, há efetivamente $(1-r-2q)N$ células.

Figura 38 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 5.



Fonte: Autor, 2022

Deste modo, o número de estados acessíveis é

$$\Omega(p,q,r,N) = \frac{[(1-r-2q)N]!}{(qN)!(rN)![(p-qN)]![(1-p-2r-2q)N]!}, \quad (99)$$

que, ao utilizarmos a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71), podemos escrever a entropia nesta curva de coexistência:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{(1-r-2q)^{1-r-2q}}{r^r q^q (p-q)^{p-q} (1-p-2r-2q)^{1-p-2r-2q}} \right]. \quad (100)$$

O problema neste caso é tridimensional, então iremos ter dois vínculos: um para relacionar r a p e outro para q à p ; em ambos, utilizamos a condição dada na equação 83, obtendo as equações transcendentais:

$$(1-r-2q)^2 q = (p-q)(1-p-2r-2q)^2, \quad (101)$$

a partir da condição aplicada à q e a

$$r = \frac{q(1-2q)}{p}, \quad (102)$$

obtida a partir da condição aplicada à q combinada com a encontrada para r , ambas satisfazendo as desigualdades $p-q > 0$ e $1-p-2q-2r > 0$. Resolvemos facilmente essas equações através de métodos numéricos para cada valor de p possível. O gráfico da entropia está disposto na figura 39.

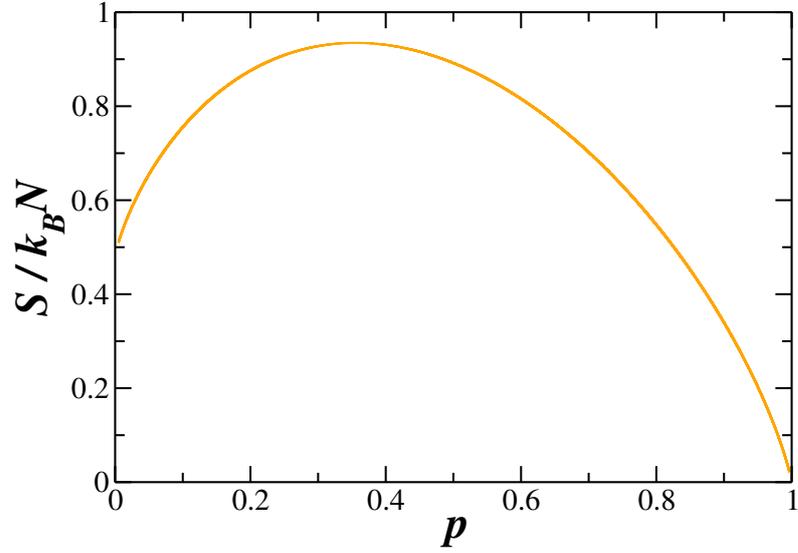
B.6 Caso 6: (F-AF)-(F-Fr)

Agora, devido à presença de trios, devemos adicionar uma variável associada a presença de trios, além da que a gente já estava adicionando para contabilizar os pares (ver figura 40). Desta forma, há pN células com sítio σ na cadeia, sendo $3qN$ o número destas aparecendo aos trios, $2rN$ aparecendo aos pares e $(p-2r-3q)N$ aparecendo sozinhas. Na cadeia, há efetivamente $(1-r-2q)N$ células.

Deste modo, o número de estados acessíveis é

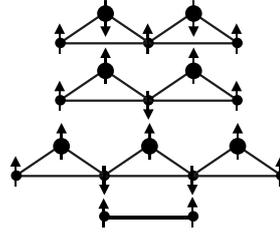
$$\Omega(p,q,r,N) = \frac{[(1-r-2q)N]!}{(qN)!(rN)![(p-2r-3q)N]!}, \quad (103)$$

Figura 39 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (AF-AF)-(AF-F) com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022

Figura 40 – Representação ilustrativa das organizações possíveis entre as células da cadeia no caso 6.



Fonte: Autor, 2022

que, ao utilizarmos a relação de Boltzmann e a aproximação de Stirling (ver equações 42 e 71), podemos escrever a entropia nesta curva de coexistência:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left[\frac{(1 - r - 2q)^{1-r-2q}}{q^q r^r (1-p)^{1-p} (p-2r-3q)^{p-2r-3q}} \right]. \quad (104)$$

O problema neste caso é tridimensional, então iremos ter dois vínculos: um para relacionar r à p e outro para q à p ; em ambos, utilizamos a condição dada na equação 83, obtendo as equações transcendentais:

$$(p - 2r - 3q)^3 = q(1 - r - 2q)^2, \quad (105)$$

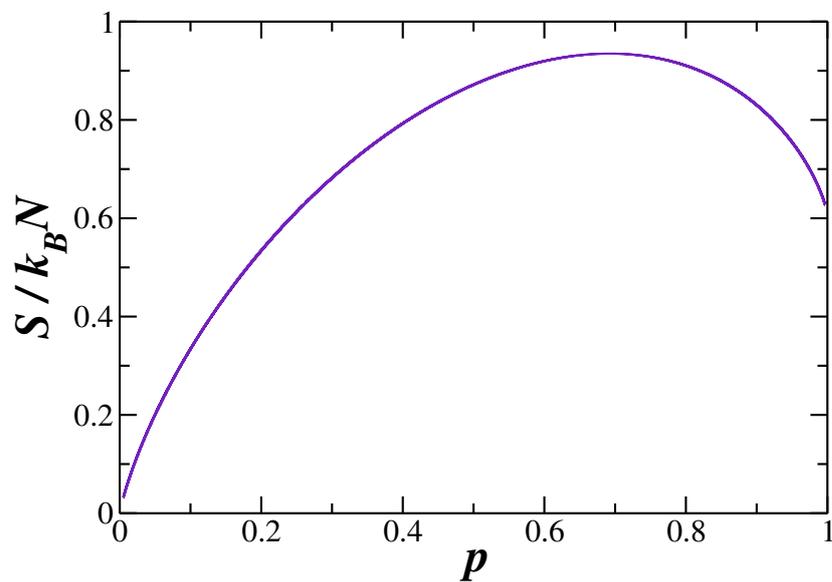
a partir da condição aplicada à q e a

$$r = \frac{1}{4} \left[p - 2q - \sqrt{(2q - p)^2 - 8(1 - 2q)q} \right], \quad (106)$$

obtida a partir da condição aplicada à q combinada com a encontrada para r , ambas satisfazendo a desigualdade $p > 2r + 3q$. Resolvemos facilmente essas equações através de

métodos numéricos para cada valor de p possível. O gráfico da entropia está disposto na figura 41.

Figura 41 – Gráfico da entropia por célula $S/k_B N$ nas curvas de transição entre as fases (F-AF)-(F-Fr) com dependência na fração de diluição p .



Fonte: Autor, 2022