

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Marcos João Correia

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ATRAVÉS DE
SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

Florianópolis

2015

Marcos João Correia

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ATRAVÉS DE
SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Física para a obtenção do Grau de Doutor em Física.

Orientador: Wagner Figueiredo

Universidade Federal de Santa Catarina:

Florianópolis

2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Correia, Marcos João

Estudo de nanopartículas magnéticas através de simulações
computacionais / Marcos João Correia ; orientador,
Wagner Figueiredo - Florianópolis, SC, 2015.
149 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Nanopartículas magnéticas. 3. Simulações
de Monte Carlo. 4. Comportamento reentrante. 5. Barreiras
de energia. I. Figueiredo, Wagner. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Marcos João Correia

**ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ATRAVÉS DE
SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Doutor em Física”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Física.

Florianópolis, 09 de abril 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Walther Schwarzacher
University of Bristol

Dr^a. Sueli Hatsumi Masunaga
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Nilton da Silva Branco
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Lucas Nicolao
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marcelo Freitas de Andrade
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos
pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por todo o suporte físico e intelectual. CAPES e CNPq pelas bolsas de estudos concedidas durante os 4 anos de pesquisa. Agradeço aos professores que de forma direta ou indireta participaram da minha formação, em especial ao meu orientador professor Wagner Figueiredo pelos seus ensinamentos, orientação e dedicação ao serviço de lecionar; ao professor Walther Schwarzacher, pela orientação no meu doutorado sanduíche, pelas discussões sobre conceitos físicos e pela participação ativa na qualificação deste doutorado.

Agradeço também aos professores Marcio Santos, Evy Augusto Salcedo Torres e Sabrina Nicolodi de Oliveira Viegas por participarem da banca de qualificação deste trabalho e pelas contribuições para a melhoria do mesmo. Agradeço a Sueli Hatsumi Masunaga e Renato de Figueiredo Jardim pela colaboração, discussão e pelo trabalho experimental que faz parte deste trabalho.

Agradeço ao amigo e companheiro de pesquisa em Bristol Edson Chagas pela amizade, pelos resultados experimentais e pelas ótimas discussões sobre magnetismo. Agradeço aos servidores da UFSC, em especial ao pessoal da limpeza e o Antônio Machado, secretário da Pós-Graduação em Física da UFSC, que sempre esteve a disposição dos alunos.

Agradeço a todos os meus amigos do doutorado, em especial ao doutorando Rafael Serpa que influenciou de forma direta na escolha desta instituição. Um agradecimento em especial a todos os meus amigos que de forma indireta ajudaram-me a concluir este trabalho, principalmente Melina Figueiredo e Tomas Neves Garcia responsáveis em fazer minha estadia em Bristol muito mais fácil e divertida.

Por último, agradeço as pessoas, com maior importância na minha vida; meus pais por todo o apoio que me deram ao longo dos meus estudos; meus irmãos, suas esposas e filhos, pelo amor, carinho e dedicação que sempre tiveram comigo. Um agradecimento muito especial para minha noiva, Muriel de Pauli, pelo amor incondicional, dedicação total e carinho que teve comigo nos últimos seis anos.

RESUMO

Nesta Tese investigamos as propriedades magnéticas de sistemas formados por nanopartículas magnéticas que apresentam um único domínio. Estudamos os possíveis tipos de ordenamento magnético em redes planares, especialmente nas redes quadrada e triangular. Mostramos a relevância das interações dipolares nos tipos de ordenamento obtidos bem como a influência das condições de contorno utilizadas. Consideramos ainda outros tipos de anisotropia, particularmente as anisotropias de campo cristalino com simetrias cúbicas e uniaxiais. Devido às dificuldades analíticas no tratamento dessas interações, utilizamos simulações de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis. Entre os problemas estudados nesta Tese destacamos o comportamento reentrante da temperatura de bloqueio, e fenômenos de relaxação magnética associados à distribuição das barreiras de energia. Também analisamos a rotação dos eixos de anisotropia provocado pela presença de um campo magnético externo durante o processo de congelamento do sistema. Em todos os estudos realizados procuramos comparar nossos resultados com medidas experimentais realizadas recentemente.

Palavras-chave: Nanopartículas Magnéticas. Simulações de Monte Carlo. Comportamento Reentrante. Barreiras de Energia.

ABSTRACT

In this Thesis we investigate the magnetic properties of magnetic nanoparticles systems that present a single domain. We study the possible types of magnetic ordering in planar lattices, specially in the square and triangular lattices. We show the importance of the magnetic dipolar interactions on the types of ordering as well as the effects of the boundary conditions. We also consider other types of anisotropy, particularly the magnetocrystalline anisotropies with cubic and uniaxial symmetries. Due to analytical difficulties to treat these magnetic interactions, we employ Monte Carlo simulations together with the Metropolis algorithm. Among the problems studied in this Thesis we focus the reentrant behavior of the blocking temperature, and magnetic relaxation phenomena related to the energy barrier distribution of nanoparticles. We also consider the rotation of the anisotropy axes due to the presence of an external magnetic field during the freezing process of the system. In all these studies we compared our results based on simulations with recent experimental measurements. .

Keywords: Magnetic Nanoparticles. Monte Carlo Simulations. Reentrant Behavior. Energy Barriers

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Função de Langevin.....	33
Figura 2	Representação esquemática das configurações do estado ferro-, antiferro- e ferrimagnetismo, evidenciando como os momentos magnéticos vizinhos tendem a se alinhar em cada caso. No ferromagnetismo, o momento de dipolo magnético de cada átomo tende a ter a mesma direção e sentido de seus primeiros vizinhos. No antiferromagnetismo, eles tendem a ter a mesma direção mas sentidos contrários, não apresentando magnetização na escala macroscópica. No ferrimagnetismo, os primeiros vizinhos também tendem a ter sentido contrário, mas a diferença de magnitude entre os momentos de dipolo magnético resulta em magnetização não nula na escala macroscópica.....	35
Figura 3	Diagrama esquemático da magnetização em função do campo H obtida ao variar-se continuamente o valor de H representado pelas linhas contínuas. A linha tracejada simboliza a curva de magnetização inicial, obtida quando o valor de H é aumentado a partir de $H = 0$. São apresentadas também a magnetização de saturação M_s , a magnetização remanente M_r e o campo coercivo H_c	37
Figura 4	Variação do campo coercivo H_{ci} versus o diâmetro D da partícula. SP representa a fase superparamagnética, SD monodomínio e MD multidomínio. A formação de vários domínios deixa de ser favorável para partículas com diâmetro inferior a D_s , enquanto que para um diâmetro inferior a D_p o sistema exhibe comportamento superparamagnético Ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011).....	40
Figura 5	a) Barreira de energia com um campo magnético nulo. b) Barreira de energia na presença de um campo magnético no mesmo sentido que o eixo de fácil magnetização.	41
Figura 6	Esquema ilustrativo do método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis.	47
Figura 7	Desenho do cone de abertura angular $\delta\theta$ utilizado para gerar a nova configuração tentativa $\vec{\mu}_{trial}$, a partir da configuração atual $\vec{\mu}$ e \vec{K} é a direção do eixo de fácil magnetização (SERANTES et al., 2012). ...	48
Figura 8	Uma rede quadrada finita de dimensões 4×4 , com uma réplica em cada um dos lados.	50
Figura 9	(a) Rede quadrada finita, 16×16 nanopartículas, (b) rede triangular finita, 16×16 nanopartículas.	62
Figura 10	Efeito de borda provocado pelo uso de condições de contorno	

livres para (a) rede quadrada finita, 16×16 nanopartículas e (b) rede triangular finita, 16×16 nanopartículas.	63
Figura 11 Curvas de histerese para sistemas com diferentes valores do parâmetro α e condições de contorno livres, para (a) rede quadrada finita e (b) rede triangular finita. Comparação entre as curvas de histerese com condições de contorno periódicas (ccp) e condições de contorno livres (ccl) para (c) rede quadrada e (d) rede triangular. Usamos 10 amostras independentes com 400 nanopartículas cada, para calcular a média da magnetização numa temperatura próxima do zero absoluto.	64
Figura 12 (a) Magnetização remanente na direção x para uma rede quadrada; (b) magnetização remanente na direção x para uma rede triangular. Ambas as redes possuem 20×20 nanopartículas com condições de contorno livres. Média da magnetização obtida com 10 amostras diferentes.	65
Figura 13 Magnetização remanente na direção x em função de α para (a) rede quadrada e (b) rede triangular. Ambas as redes possuem 20×20 nanopartículas com condições de contorno periódicas. Média da magnetização obtida com 10 amostras diferentes.	66
Figura 14 O campo coercivo em função da razão α para diferentes sistemas: (a) rede quadrada com condições de contorno livres, (b) rede triangular com condições de contorno livres, (c) rede quadrada com condições de contorno periódicas e (d) rede triangular com condições de contorno periódicas. Em todos os casos foram utilizadas redes com 20×20 nanopartículas, 10 amostras diferentes para calcular os valores médios, e temperatura próxima de zero.	67
Figura 15 Magnetização remanente na direção x em função de α para redes triangulares com diferentes tamanhos. As figuras representam: (a) rede com 4×4 nanopartículas e a média da magnetização foi calculada sobre 100 amostras, (b) rede com 6×6 nanopartículas e média obtida com 100 amostras, (c) rede com 16×16 nanopartículas e média sobre 50 amostras, (d) rede com 24×24 nanopartículas e média sobre 20 amostras, (e) rede com 30×30 nanopartículas e média com 10 amostras, (f) rede com 40×40 nanopartículas e média sobre 5 amostras. Em todos os casos tomamos a anisotropia uniaxial igual a $d = 1$	68
Figura 16 Magnetização remanente em função de α para diferentes tamanhos de rede, (a) em redes triangulares e (b) em redes quadradas.	69
Figura 17 Exemplos da configuração de momentos magnéticos para sistemas com diferentes formas em uma rede triangular.	70
Figura 18 Sistema disposto numa rede triangular com formato de losango com 400 nanopartículas e com condições de contorno livres. Em (a) componentes da magnetização remanente nas direções x e y e (b) campo co-	

ercivo em função de α . Para calcular os valores médios foram utilizadas 100 amostras independentes.	71
Figura 19 Projeções dos vetores dos momentos magnéticos da amostra no plano $x - y$ para diferentes temperaturas. (a) $t = 0,00001$, (b) $t = 0,05$, (c) $t = 0,10$, (d) $t = 0,20$, (e) $t = 0,40$, (f) $t = 0,80$	72
Figura 20 Curvas de histerese para um sistema com 16×16 momentos magnéticos e $\alpha = 0,5$. A magnetização em função do campo é apresentada para quatro diferentes temperaturas.	73
Figura 21 Magnetização ZFC versus temperatura t para um sistema de 16×16 momentos interagentes com $\alpha = 0,1$ e campo magnético externo aplicado $h = 0,05$. Cada ponto corresponde a médias efetuadas sobre 200 amostras.	73
Figura 22 Temperatura de bloqueio t_b versus a magnitude da interação dipolar α . Sistema com 16×16 momentos interagentes, e campo magnético externo aplicado $h = 0,05$. Médias efetuadas sobre 200 amostras.	74
Figura 23 (a) Curvas de magnetização ZFC para sistemas sem interação dipolar para diferentes valores de campo; a linha em vermelho une os pontos de máxima magnetização de cada curva. (b) Temperatura de bloqueio em função do campo magnético aplicado.	81
Figura 24 (a) Curvas de magnetização ZFC para sistemas sem interação dipolar; a linha em vermelho une os pontos onde a magnetização é máxima. (b) Temperatura de bloqueio contra o campo magnético aplicado. Note que $\delta\theta = 0.6T \exp[(1 - H)^{1.5}]$	82
Figura 25 Curvas de magnetização ZFC, para um sistema totalmente diluído, $\alpha = 0$, com 16×16 sítios, campo externo aplicado $h = 0,1$, e valor da anisotropia uniaxial $d = 1$. Para cada curva de magnetização usamos um valor diferente de $\delta\theta$, cujos valores são apresentados na parte inferior da figura. Utilizado um total de 500 amostras para fazer as médias, a barra de erro é menor que o tamanho do ponto utilizado na figura.	83
Figura 26 Curvas da temperatura de bloqueio t_b em função do campo magnético reduzido h para um sistema não interagente. A anisotropia uniaxial segue uma distribuição log-normal com o valor médio dado por $K_0 = 1$ e uma largura σ diferente para cada curva. Os diamantes representam a curva com $\sigma = 0,75$, as estrelas $\sigma = 0,50$, os círculos preenchidos $\sigma = 0,25$, os triângulos $\sigma = 0,20$, os quadrados $\sigma = 0,175$ e os círculos abertos $\sigma = 0,10$. As flechas indicam o valor do campo magnético correspondente ao valor máximo da temperatura de bloqueio. As linhas servem como guias para os olhos.	84
Figura 27 Curvas da temperatura de bloqueio t_b em função do campo magnético reduzido h para um sistema interagente. A anisotropia uniaxial	

segue uma distribuição log-normal com valor médio dado por $K_0 = 1$ e largura $\sigma = 0,5$. Cada curva representa um sistema com um determinado valor da interação dipolar: círculos fechados $\alpha = 0,02$, traços $\alpha = 0,1$, triângulos $\alpha = 0,3$, quadrados $\alpha = 0,4$ e estrelas $\alpha = 0,5$. As flechas indicam o valor do campo magnético correspondente ao valor máximo da temperatura de bloqueio. As linhas servem como guias para os olhos. 85

Figura 28 Os valores normalizados H/H_{re} em função de $T_b(H)/T_b(H_{re})$ para um sistema experimental interagente e que segue uma distribuição log-normal para o volume das nanopartículas. 86

Figura 29 Os valores normalizados de h/h_{re} em função de $t_b(h)/t_b(h_{re})$. A anisotropia uniaxial segue uma distribuição log-normal com o valor médio dado por $K_0 = 1$ e largura $\sigma = 0,5$; o sistema é interagente com seus respectivos valores escritos na figura. 87

Figura 30 A magnetização normalizada em função de $k_B T \ln(t/\tau_0)$, onde t é o tempo computacional medidos em passos de Monte Carlo e $\tau_0 = 1$. Cada uma das cores representa uma determinada temperatura. 91

Figura 31 A distribuição das barreiras de energia para nanopartículas de ferritina dopadas com cobalto. No caso mostrado em (a) os eixos de fácil magnetização foram alinhados através de um campo magnético externo. Em (b) os eixos têm suas direções aleatoriamente distribuídas no espaço. Ambas as figuras foram retiradas da Ref. (ELOI et al., 2014). 100

Figura 32 Curvas *ZFC* para diferentes valores de k_{uc} 101

Figura 33 Temperatura de bloqueio T_b versus a razão entre as contribuições das energias de anisotropia cúbica e uniaxial k_{uc} . A temperatura de bloqueio é medida em unidades de $k_u \bar{V}_i / k_B$. Os eixos de anisotropia uniaxiais estão distribuídos aleatoriamente no espaço. A linha serve para guiar os olhos. 101

Figura 34 Curvas de histerese para a temperatura $T = 0,05$ e $k_{uc} = 2$. Os pontos em forma de x representam o caso no qual os eixos de fácil magnetização estão todos alinhados na direção do campo, enquanto os quadrados representam os eixos uniaxiais aleatoriamente distribuídos no espaço. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos. A linha serve como guia dos olhos. 102

Figura 35 (a) Campo coercivo em função de k_{uc} , (b) magnetização remanente em função de k_{uc} . Para ambas as figuras foi utilizado temperatura $T = 0,05$; os x representam o sistema com os eixos uniaxiais alinhados, e os quadrados representam os sistemas com os eixos uniaxiais aleatoriamente distribuídos. As linhas servem como guia para os olhos. 103

Figura 36 Na escala vertical à esquerda, representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. No lado direito, também na escala

vertical, representado pela linha tracejada temos a função da distribuição das barreiras de energia. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$, onde o valor de $k_B T$ está em unidades reduzidas. As figuras (a) e (b) são para os sistemas que possuem apenas anisotropia uniaxial, $k_u = 1$ e $k_c = 0$. Os sistemas com anisotropia puramente cúbica, com $k_u = 0$ e $k_c = 1$, são mostrados nas Figs. (c) e (d). Os gráficos (a) e (c) são para o sistema alinhado, e os (b) e (d) são para o caso desalinhado. Na Fig. (a) foi inserido o gráfico correspondente à distribuição de volume das partículas. 105

Figura 37 Na escala vertical à esquerda, representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. Na escala do lado direito representada pela linha tracejada temos a função de distribuição da barreira de energia, onde o valor de $k_B T$ está em unidades reduzidas. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$ e consideramos apenas o sistema desalinhado. Em (a) $k_{uc} = 1,75$, (b) $k_{uc} = 2,0$, (c) $k_{uc} = 2,90$ e (d) $k_{uc} = 4,0$ 107

Figura 38 Na escala vertical à esquerda representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. Na escala do lado direito representada pela linha tracejada temos a função de distribuição das barreiras de energia. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$, e são para um sistema alinhado. Na figura (a) $k_{uc} = 2,0$, (b) $k_{uc} = 4,0$ 108

Figura 39 (a) Posição do pico de baixa energia X , medida em unidades de $k_B T * \ln(t/\tau_0)$, em função da razão k_{uc} ; (b) Amplitude do pico de baixa energia Y , medida em unidades de $-d(m/m_0)/d(E_c(t))$ em função da razão k_{uc} . Em ambos os casos consideramos o sistema desalinhado e o valor da anisotropia uniaxial $k_u = 1$ (CORREIA; FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2014). 109

Figura 40 Esquema da estrutura da nanopartícula estudada. A flecha branca representa o momento magnético. Figura retirada do trabalho, Ref. (ELOI et al., 2013). 113

Figura 41 Magnetização normalizada para uma solução de $0,9\mu mol$ de CFM em $50ml$ de TrisHCl. Os círculos fechados representam o sistema congelado sem a presença de um campo, e os círculos abertos o sistema congelado com um campo de $5T$. Em (a) a magnetização normalizada em função da temperatura com um campo aplicado de $0,05T$ e (b) em função do campo aplicado mantendo a temperatura constante $T = 5K$. Ambas as figuras foram retiradas da Ref. (ELOI et al., 2013). 122

Figura 42 Distribuição da quantidade de nanopartículas em função do diâmetro. As barras representam os resultados experimentais enquanto que a curva tracejada mostra um ajuste da distribuição das nanopartículas. 123

- Figura 43 Dois valores diferentes de viscosidades diferentes em função da temperatura reduzida, onde a linha contínua representa a equação para a viscosidade $\eta_1 = 10^{-12} \exp 3/(t - 0.33)$, e a linha tracejada mostra uma outra viscosidade dada por $\eta_2 = 10^{-9} \exp 3/(t - 0.30)$. Em ambos os casos, se $t < T_0$ então $\eta_1 = \eta_2 = 10000$ 124
- Figura 44 Curva ZFC para um sistema com $k_{uc} = 2$. As anisotropias uniaxiais são dadas por uma distribuição log-normal com valor médio $K_u = 1$, e $\sigma = 0,25$. Para cada mudança de temperatura foi esperado $10000MCs$, e a média foi obtida sobre uma amostra com 10000 nanopartículas. A linha serve como guia para os olhos e o erro é menor que o tamanho do ponto. 125
- Figura 45 O valor absoluto de $\cos(\theta)$ em função da temperatura. Em (a) usamos diferentes incrementos de temperatura Δt durante o processo de resfriamento, e esperamos $5000 MCs$ para a termalização. Nas simulações apresentadas em (b) variando o número de passos de Monte Carlo, mantendo $\Delta T = 0,01$. O inset mostra a ampliação de um intervalo da curva. As linhas servem como guias para os olhos. 126
- Figura 46 Valor absoluto de $\cos(\theta)$ em função da temperatura para diferentes campos aplicados. Foram utilizados $5000 MCs$ e $\Delta t = 0,01$ para o congelamento do sistema. Em (a) consideramos $\sigma = 0,25$ e a viscosidade é dado por η_1 . No caso (b) temos $\sigma = 0,075$ e η_1 , em (c) $\sigma = 0,075$ e η_2 e em (d), $\sigma = 0,25$ e η_3 127
- Figura 47 Valores de $|\cos(\theta)|$ para o sistema congelado em função do campo magnético aplicado. As características do sistema estão descritas nas Figs. 46(a), 46(b), 46(c) e 46(d), que são simbolizadas pelos pontos em forma de quadrado, estrela, círculo e triângulo, respectivamente. . . . 128
- Figura 48 Curvas de histerese para a temperatura $t = 0,02$ e $k_{uc} = 2$. Os pontos em forma de x representam o sistema alinhado com o campo magnético externo, e os quadrados o sistema desalinhado, que foi congelado na presença de um campo externo nulo. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos, e as linhas servem como guias para os olhos. 129
- Figura 49 Magnetização normalizada m em função da temperatura para um sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$, e a viscosidade dada por η_1 . Os quadrados abertos representam o sistema congelado a campo nulo, enquanto os quadrados fechados simbolizam o sistema congelado na presença de um campo externo $h = 20$. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos e as linhas servem como guias para os olhos. 130
- Figura 50 Curvas ZFC de um sistema congelado em diferentes campos magnéticos. O sistema possui os seguintes parâmetros $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$

e viscosidade η_1 . Durante o aquecimento do sistema foi aplicado um campo $h = 0,5$. As barras de erros são menores que o tamanho dos pontos e as linhas servem como guias para os olhos.	131
Figura 51 Curvas ZFC experimentais obtidas para sistemas congelados na presença de campos magnéticos distintos. Cada sistema foi resfriado desde uma temperatura de $250K$ até $200K$. Durante o aquecimento do sistema foi aplicado um campo $H = 0,05T$. O momento magnético M foi medido na unidade <i>emu</i> , e a temperatura em K . As barras de erros são menores que o tamanho dos pontos. Comunicação particular, E. Chagas, Universidade de Bristol, 2014.	132
Figura 52 Magnetização normalizada m em função do tempo computacional t_c medido em passos de Monte Carlo para um sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 . Os pontos em vermelho representam as medidas realizadas em $t = 0,450$, enquanto que os pontos em preto são para $t = 0,464$	133
Figura 53 Magnetização normalizada m em função do tempo computacional medido em passos de Monte Carlo na presença de um campo $h = 0,5$. Sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 , congelado na presença de um campo $h = 20$. Para a curva vermelha $t = 0,456$; verde $t = 0,458$; azul $t = 0,460$; rosa $t = 0,462$; amarela $t = 0,464$ e cinza $t = 0,466$. A barra de erro é menor que o tamanho dos pontos. A linha tracejada é o ajuste dos pontos utilizando a Eq. 7.5.	134
Figura 54 Medidas de relaxação magnética num campo $H = 0,05T$ em função do tempo para diferentes temperaturas. O sistema foi congelado na presença de um campo $H = 5T$. Figura retirada da Ref. (ELOI et al., 2013).	135
Figura 55 $ \cos(\theta) $ em função do tempo computacional medidos em passos de Monte Carlo na presença de um campo $H = 0,5$. Sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 , congelado na presença de um campo $h = 20$. Para a curva vermelha $t = 0,456$; verde $t = 0,458$; azul $t = 0,460$; rosa $t = 0,462$; amarela $t = 0,464$ e cinza $t = 0,466$. A barra de erro é menor que o tamanho dos pontos. As linhas tracejadas representam os ajustes utilizando a equação descrita anteriormente.	136
Figura 56 Cálculo de τ_B em função da temperatura reduzida, utilizando três procedimentos diferentes.	137

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS MAGNÉTICOS ..	29
2.1	MATERIAIS MAGNÉTICOS	29
2.1.1	Diamagnetismo	30
2.1.2	Paramagnetismo	30
2.1.3	Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	34
2.2	ANISOTROPIA MAGNÉTICA	37
2.2.1	Anisotropia magnetocristalina	38
2.2.2	Anisotropia de tensão	38
2.2.3	Anisotropia de forma	38
2.3	PARTÍCULAS MAGNÉTICAS	39
2.4	PARTÍCULAS DE MONODOMÍNIO	40
2.5	INTERAÇÃO DIPOLAR	41
3	MÉTODOS E CÁLCULOS	45
3.1	MÉTODO DE MONTE CARLO E O ALGORITMO DE METROPOLIS	45
3.2	MODELO E ENERGIA	49
4	SISTEMA COMPOSTO POR NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS	53
4.1	NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS EM BAIXAS TEMPERATURAS	53
4.2	FORMA E TAMANHO DE SISTEMAS FINITOS	56
4.3	TEMPERATURAS FINITAS	59
5	COMPORTAMENTO REENTRANTE	75
5.1	COMPORTAMENTO REENTRANTE E A TEMPERATURA DE BLOQUEIO	75
5.2	SISTEMA DE NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS NÃO INTERAGENTES	76
5.3	NANOPARTÍCULAS INTERAGENTES DE DIFERENTES TAMANHOS	78
6	BARREIRAS DE ENERGIA	89
6.1	DETERMINAÇÃO DAS BARREIRAS DE ENERGIA	90
6.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	91
6.3	MODELO E RESULTADOS	92
6.3.1	Resultados para a relaxação magnética	95
7	FERROFLUIDO MAGNÉTICO	111
7.1	REVISÃO SOBRE FERROFLUIDO MAGNÉTICO	111

7.2	PROCESSO DE CONGELAMENTO	116
8	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	139
	REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

As observações dos fenômenos magnéticos são muito antigas. A primeira propriedade magnética observada pelo homem certamente foi a capacidade que um material, denominado atualmente de magnetita (Fe_3O_4), tinha de atrair pequenos pedaços de ferro; tal fato ocorreu há mais de dois mil e quinhentos anos. Mais tarde, em uma data desconhecida, observou-se que um pedaço de magnetita com uma forma específica (forma de barra), quando colocado sobre um pequeno material que flutua na água, poderia girar até ficar na direção sul norte. Baseando-se nessas observações foi criada a bússola, a primeira notável aplicação de materiais magnéticos para a humanidade. Os primeiros relatos do magnetismo aplicado na medicina surgiram no século 10, quando o físico e filósofo egípcio Avicenna recomendou para um paciente, que acidentalmente ingeriu ferrugem, uma mistura de um pó magnético com leite. Ele acreditava que a magnetita poderia atrair a ferrugem e acelerar o processo de excreção. Forças magnéticas também foram usadas para remover partículas de ferro que acidentalmente entravam nos olhos.

O primeiro estudo verdadeiramente científico sobre o magnetismo foi realizado pelo inglês William Gilbert (1540-1603), que publicou em 1600 um livro clássico sobre magnetismo denominado *The Magnet*. Gilbert realizou diversas experiências envolvendo bússolas e diferentes materiais com propriedades magnéticas. Particularmente, construiu uma esfera magnetizada para simular o campo magnético terrestre; provavelmente Gilbert foi o primeiro a compreender que a Terra se comportava como um magneto gigante. Em 1820 Hans Christian Oersted (1775-1851) descobriu que existia uma ligação entre o magnetismo e a eletricidade. Essa observação foi comprovada através de um experimento onde a corrente elétrica interferia no funcionamento de uma bússola. A partir daí, o estudo do magnetismo se intensificou e vários trabalhos importantes foram realizados por cientistas como André-Marie Ampère, Carl Friedrich Gauss, Michael Faraday e outros. James Clerk Maxwell, em 1873 publicou seu livro *"A Treatise on Electricity and Magnetism"*, onde sintetizou o conhecimento da época em quatro equações denominadas atualmente como as "Equações de Maxwell". Através dessas equações Maxwell unificou os ramos da eletricidade e do magnetismo. Dessa forma, foi criado um novo campo de estudo chamado eletromagnetismo. O desenvolvimento tecnológico foi possível devido aos avanços no estudo do eletromagnetismo: motores elétricos, transformadores e geradores são exemplos de tecnologias desenvolvidas baseadas nos princípios físicos dessa área do conhecimento. Os avanços tecnológicos trouxeram vários benefícios para a sociedade no final do século 19 (COEY, 2010).

No século 20, o uso de técnicas experimentais modernas e a realização de novos estudos teóricos possibilitaram o desenvolvimento de diversas novas tecnologias. Uma das aplicações que causou grande impacto nessa área foi a possibilidade de armazenamento de dados utilizando princípios do eletromagnetismo. Essa aplicação despertou o interesse dos cientistas que dirigiram seus estudos na descoberta de propriedades magnéticas de sistemas finitos. Com o estudo de sistemas compostos por nanopartículas magnéticas diversos fenômenos foram descobertos, em especial dois fenômenos muito interessantes foram observados: o superparamagnetismo, que é a propriedade que certos materiais possuem de apresentar magnetização apenas na presença de um campo externo, e a magneto-resistência gigante, que é a propriedade do sistema apresentar uma redução significativa de sua resistência elétrica sob a aplicação de um campo magnético externo. Através do domínio das propriedades da magneto-resistência gigante foi possível aperfeiçoar os leitores (cabeças de leitura) dos discos rígidos, permitindo assim a diminuição do *bit* de gravação. Dessa forma, a capacidade de armazenamento dos dispositivos foi aumentada sensivelmente.

A diminuição do tamanho dos ímãs, o desenvolvimento de supercondutores e a fabricação de ímãs magnéticos potentes possibilitaram também o avanço na área da medicina. Atualmente, as nanopartículas magnéticas são amplamente utilizadas como contraste na ressonância magnética com o intuito de diagnosticar diferentes doenças. Além disso, também é possível o controle de pequenos tumores através da técnica conhecida como hipertermia, e o carregamento de drogas (remédio) para lugares específicos do corpo humano. Um fator importante para a utilização na biomedicina é o seu reduzido tamanho, que pode ser comparável ao tamanho de uma célula ($10 - 100\mu m$), de um vírus ($20 - 450nm$), de uma proteína ($5 - 50nm$) ou de um gene ($2 - 100nm$).

Para o desenvolvimento de novas técnicas utilizando nanopartículas magnéticas além do aperfeiçoamento das já existentes, torna-se necessário a realização de estudos sobre o comportamento magnético de novos materiais na presença de um campo magnético externo e de suas propriedades térmicas. As propriedades magnéticas desses sistemas podem ser estudadas através de técnicas experimentais, teóricas, ou ainda, utilizando simulações computacionais, a técnica que utilizamos neste trabalho.

Devido à grande complexidade experimental no estudo de nanopartículas, e dada a grande evolução do poder computacional, surgiu uma grande demanda de pesquisadores trabalhando com simulações computacionais com o intuito de compreender as propriedades magnéticas dos sistemas formados por inúmeras partículas. Entretanto, a maioria desses estudos foram realizados em sistemas formados por partículas com um único domínio mag-

nético (RUSSIER, 2001; FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008; MASUNAGA et al., 2009; KECHRAKOS; TROHIDOU, 1998). Este é um ramo que está em pleno desenvolvimento devido a diferentes fatores tais como: riqueza de fenômenos magnéticos apresentados, desenvolvimento de técnicas experimentais que possibilitam a confecção e a análise desses sistemas e, ainda, o seu grande potencial tecnológico com aplicações em Biociências, refrigeração magnética, catálise, armazenamento de dados e outros (GUNTHER, 1990; SHULL, 1993; ANTON; SABATA; VEKAS, 1990).

As nanopartículas ferromagnéticas estudadas neste trabalho possuem em média tamanhos inferiores a $10nm$ e são formadas por milhares de momentos magnéticos ligados via interação de troca. As nanopartículas são encapsuladas por uma fina camada não magnética que impede a interação de troca entre momentos magnéticos de partículas diferentes. Devido ao seu pequeno tamanho, as nanopartículas apresentam apenas um único domínio magnético e um elevado momento magnético. Portanto, entre as partículas domina a interação de longo alcance, conhecida como interação dipolar. A intensidade da interação dipolar está intimamente relacionada ao valor do momento magnético e da distância entre as partículas, de tal forma que em sistemas muito diluídos podemos desconsiderar a interação dipolar. Em geral, podemos assumir a magnitude da interação dipolar como dependente da diluição do sistema. Em alguns casos, a interação dipolar é responsável pela formação de cadeias de nanopartículas em ferrofluidos altamente concentrados. Em um trabalho recentemente publicado (BRANQUINHO et al., 2013), foi sugerido que a diminuição da eficiência na técnica de hipertermia magnética está relacionada a formação de cadeias de nanopartículas.

Além das estruturas desordenadas de nanopartículas como o ferrofluido, as nanopartículas magnéticas têm sido produzidas e dispostas em estruturas periódicas formando uma rede regular. Em um estudo teórico (LUTTINGER; TISZA, 1946) foi mostrado que um sistema de nanopartículas dispostas numa rede triangular, próximo ao zero absoluto, apresenta um comportamento ferromagnético, enquanto em uma rede quadrada o comportamento é do tipo antiferromagnético. Para alguns sistemas com uma distribuição amorfa das nanopartículas, o campo coercivo apresenta um comportamento anômalo denominado comportamento reentrante (MASUNAGA et al., 2009; LUO et al., 1991; FRIEDMAN; VOSKOBOYNIK; SARACHIK, 1997).

As propriedades magnéticas de um sistema de nanopartículas são usualmente caracterizadas através da dependência da magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado. Curvas de histerese podem ser utilizadas para determinar o campo coercivo e a magnetização remanente. Um dos objetivos deste trabalho é a determinação de curvas do

campo coercivo e magnetização remanente em função da temperatura e da magnitude da interação dipolar. Além disso, com o intuito de obter parâmetros relevantes no estudo de nanopartículas magnéticas, determinamos também, a temperatura de bloqueio, e curvas de magnetização, *Zero Field Cooling* (ZFC). As simulações foram realizadas utilizando o método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis.

Esta Tese está organizada da seguinte forma. No próximo Capítulo, apresentamos as diferentes formas de ordenamento magnético, as anisotropias magnéticas, e particularmente, as propriedades e interações relevantes no estudo de nanopartículas magnéticas.

No Capítulo 3, apresentamos o método de simulação utilizado e o modelo de nanopartículas considerado neste trabalho. No Capítulo 4, concentramos nossa atenção no estudo de partículas idênticas em temperaturas finitas. No Capítulo 5, exploramos o caráter reentrante observado experimentalmente. No Capítulo 6, estudamos a forma da barreira de energia e sua relação com o processo de relaxação, onde a competição entre a anisotropia uniaxial e cúbica é considerada, nesse caso, nossos cálculos são comparados com recentes resultados experimentais. No Capítulo 7, apresentamos alguns cálculos relativos ao comportamento dos ferrofluidos magnéticos durante o processo de congelamento do sistema e, finalmente, no Capítulo 8, apresentamos nossas principais conclusões e algumas perspectivas de trabalhos futuros na área de nanopartículas magnéticas.

2 CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS MAGNÉTICOS

Apresentamos neste Capítulo uma breve introdução acerca das definições e propriedades de alguns sistemas magnéticos. Iniciamos com a apresentação das propriedades dos materiais magnéticos e seus comportamentos dia-, para-, ferro-, ferri- e antiferro-magnético. Em seguida, apresentamos uma discussão acerca das curvas de histerese e quais informações podem ser obtidas a partir de sua análise. Por fim, alguns conceitos importantes para o entendimento do trabalho desenvolvido nessa Tese são discutidos, tais como partículas magnéticas de monodomínio, interação dipolar, anisotropia e efeito Zeeman.

2.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS

Com relação às propriedades magnéticas, os materiais são classificados de acordo com o seu comportamento magnético na presença de um campo externo. Macroscopicamente, a grandeza que representa a resposta do material é o vetor magnetização \vec{M} ; ele é definido como o somatório dos momentos magnéticos das partículas $\vec{\mu}_i$ por unidade de volume V , ou seja,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i^n \vec{\mu}_i. \quad (2.1)$$

Dependendo da origem microscópica das interações internas, os materiais são comumente classificados em uma das seguintes categorias: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos. Materiais diamagnéticos e paramagnéticos apresentam fracas propriedades magnéticas na temperatura ambiente (não exibem curvas de histerese). Para compreender melhor esta classificação, denominamos $M_z = \vec{M} \cdot \vec{z}$, onde \vec{z} é um vetor unitário na direção z . Consideramos agora que o sistema não tenha memória magnética, ou seja, M_z é nulo na ausência de um campo magnético externo. Com o intuito de classificar o material, um campo de magnitude H e direção z é aplicado sobre uma amostra do material. A classificação do sistema vai depender da resposta M_z em relação ao campo aplicado: se $M_z < 0$ o material é denominado diamagnético, por outro lado, se $M_z > 0$ o material é denominado paramagnético. Os materiais podem ser denominados ferromagnéticos ou ferrimagnéticos para os casos em que o valor de M_z for muito maior que nos casos anteriores, ou seja, o sistema apresenta

um forte alinhamento dos momentos magnéticos em função do campo aplicado. Características detalhadas de cada uma das categorias dos materiais serão discutidas nas seções seguintes.

2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por apresentar susceptibilidade negativa da ordem de $10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$ (COEY, 2010). Esse comportamento é observado em materiais constituídos por átomos com nenhum momento magnético líquido. A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo magnético externo. A explicação clássica deste fenômeno é baseada nas leis de Faraday e de Lenz, pela qual uma variação de campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo que se opõe ao aplicado. Este fenômeno pode ocorrer em qualquer átomo, no entanto, como a resposta magnética ao campo aplicado é muito fraca, apenas observamos este fenômeno nos materiais diamagnéticos. Dessa forma, os materiais diamagnéticos são aqueles que não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, possuem átomos ou íons que têm camadas eletrônicas completas, como por exemplo os gases nobres: *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr* e *Xe*. Além disso, sólidos com ligação iônica também apresentam esse comportamento. Nesse caso, os átomos trocam elétrons para ficarem com suas últimas camadas completas, tais como o sais *KBr*, *LiF*, *CaF₂* e *NaCl* (COEY, 2010).

2.1.2 Paramagnetismo

Assim como o diamagnetismo, o paramagnetismo também é um comportamento magnético que ocorre apenas quando um campo magnético é aplicado. Embora a resposta magnética ao campo aplicado também seja fraca, a principal diferença é que o paramagnetismo apresenta susceptibilidade linear positiva. As primeiras medidas sistemáticas da susceptibilidade magnética de vários materiais sobre uma ampla faixa de temperaturas foi feito por Pierre Curie em 1895. Ele mostrou que a magnitude da susceptibilidade χ_m era independente da temperatura para as substâncias diamagnéticas, mas variava inversamente com a temperatura absoluta para os materiais paramagnéticos. Essa relação foi denominada de lei de Curie (CURIE, 1895), e é dada por

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

onde T é a temperatura absoluta e C é chamada constante de Curie, que depende do tipo de material. Mais tarde, foi mostrado que a lei de Curie era um caso especial de uma lei mais geral denominada de lei de Curie-Weiss. O paramagnetismo de Curie-Weiss se diferencia pela adição de uma interação entre os momentos magnéticos dos diferentes átomos ou moléculas quando um campo magnético é aplicado. A equação de Curie-Weiss é descrita pela expressão

$$\chi_m = \frac{C}{(T - \Theta)}, \quad (2.3)$$

onde Θ é uma constante que incorpora a interação entre os momentos magnéticos, podendo tanto ser positiva, negativa ou nula para os materiais que seguem a lei de Curie.

A primeira explicação teórica sobre as medidas de Pierre Curie foi dada em 1905 por Langevin. Ele considerou que uma substância paramagnética era composta por átomos, moléculas ou até mesmo partículas sendo que, o importante neste caso era que cada elemento que formava o sistema apresentava um momento magnético não nulo, denominado por μ . Na ausência de um campo magnético aplicado, estes momentos estariam apontando aleatoriamente para qualquer posição do espaço cancelando-se mutuamente, e assim, a magnetização da amostra seria nula. Ao aplicar um campo magnético sobre a amostra surge uma força, devido ao efeito Zeeman, que tende a alinhar os momentos na direção do campo. Na ausência de outras forças todos os momentos magnéticos serão alinhados com o campo. Por outro lado, a agitação térmica tende a manter os momentos magnéticos apontando em direções aleatórias e, o resultado é o alinhamento parcial dos momentos na direção do campo. Conforme a temperatura da amostra aumenta, o valor da magnetização diminui, resultando numa diminuição do valor da suscetibilidade magnética.

Para uma melhor compreensão apresentamos alguns aspectos quantitativos sobre a teoria de Langevin. Consideramos que um determinado volume de material contenha n átomos, moléculas ou partículas, sendo que cada um dos n elementos tenha um momento magnético representado pelo vetor $\vec{\mu}$ com módulo μ , dentro de um volume V . Aplicando-se um campo de módulo H na direção \vec{z} , a energia potencial devido ao efeito Zeeman E_p é dada por.

$$E_p(\theta) = -\mu H \cos(\theta) . \quad (2.4)$$

A probabilidade $P(\theta)$ do momento $\vec{\mu}$ formar um ângulo θ com a direção z é dada pelo fator de Boltzmann $\exp(-E_p(\theta)/k_B T)$ e pelo fator geométrico $2\pi \sin(\theta)$. Então temos que

$$P(\theta) = \kappa 2\pi \sin(\theta) \exp(\mu H \cos(\theta)/k_B T) , \quad (2.5)$$

onde κ é o fator de normalização e é determinado por $\int_0^\pi P(\theta) d\theta = n$. A média da magnetização na direção z , denominada por M , pode ser escrita como:

$$M = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) P(\theta) d\theta}{\int_0^\pi P(\theta) d\theta} = n \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta \sin(\theta) \exp[a \cos(\theta)] d\theta}{\int_0^\pi \sin(\theta) \exp[a \cos(\theta)] d\theta} , \quad (2.6)$$

onde definimos $a = \mu H/k_B T$. Para calcular a integral fazemos uma substituição de variáveis, sendo $x = \cos(\theta)$ e $dx = -\sin(\theta) d\theta$. Após algumas manipulações algébricas (COEY, 2010), temos como resultado

$$M = n\mu [\coth(a) - 1/a] . \quad (2.7)$$

A grandeza $n\mu$ corresponde ao valor da máxima magnetização, ou seja, todos os momentos magnéticos estão perfeitamente alinhados na direção do campo aplicado, sendo esse estado denominado saturado, $M_0 = n\mu$.

A expressão $[\coth(a) - 1/a]$ é conhecida como função de Langevin e é abreviada por $L(a)$. Reescrevendo-se a equação 2.7 tem-se $M = M_0 L(a)$. A função de Langevin pode ser expressa por uma série:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots . \quad (2.8)$$

O gráfico da Fig. 1, que representa a função de Langevin em função da quantidade a , observamos que a saturação do sistema deve ocorrer para a muito grande, que corresponde a uma temperatura muito baixa ou um campo magnético muito forte, ou ainda a ambos os fatores.

No caso em que a é muito pequeno, que corresponde a uma temperatura muito alta, ou um campo aplicado muito fraco, podemos considerar

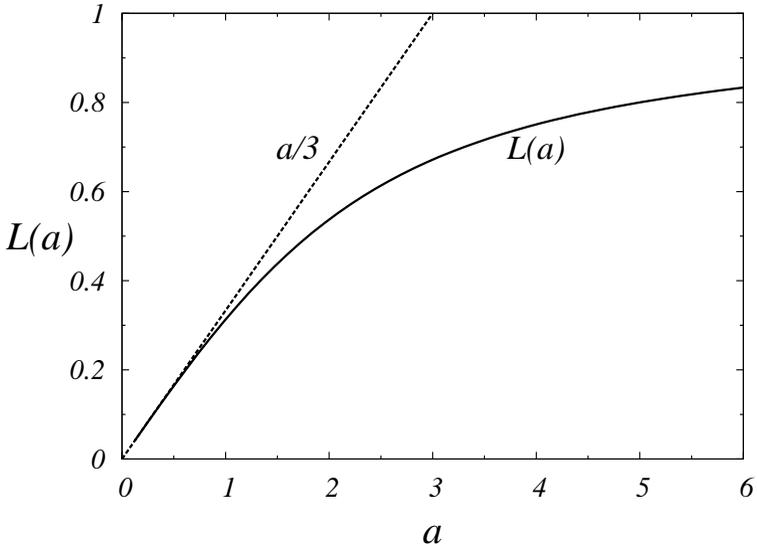


Figura 1 – Função de Langevin.

que $L(a) \approx a/3$. No gráfico da Fig. 1 podemos observar a diferença entre o valor da função $L(a)$ e sua aproximação $a/3$. Para valores de $a < 0,4$ ambas as funções são similares, então, nessa faixa de valores de a a magnetização M varia linearmente com o campo magnético aplicado e pode ser escrita como $M = n\mu^2 H / 3k_B T$. Sabendo-se que a susceptibilidade magnética por volume da amostra é definida por $\chi_v = M/H$, podemos escrever que $\chi_v = n\mu^2 / 3k_B T$. Observa-se que este é o mesmo comportamento descrito pela lei de Curie; no entanto, neste caso escrevemos χ_v e no caso de Curie a susceptibilidade magnética por massa do material é escrita como χ_m . A relação entre as duas susceptibilidades é dada por $\chi_m = \chi_v / \rho$, onde $\rho = nA/N$, ρ é a densidade, A é o peso atômico e N é o número de Avogadro. Dessa forma, escrevendo a relação encontrada por Curie para $\chi_m = C/T$ com base na teoria do paramagnetismo de Langevin (LANGEVIN, 1905), temos que a constante de Curie é dada por

$$C = \frac{N\mu^2}{3Ak_B}. \quad (2.9)$$

A teoria de Langevin aplica-se ao caso do paramagnetismo clássico; ela é um caso limite da teoria do paramagnetismo quântico formulado

por Brillouin (CULLITY; GRAHAM, 2011). Entretanto, o paramagnetismo clássico explica o comportamento de ferromagnetos coloidais, nanopartículas magnéticas em suspensão num líquido (ferrofluidos), ou pequenos grãos ferromagnéticos (usualmente magnetita) dispersos em um material, que são alguns dos sistemas analisados nesta Tese.

O paramagnetismo de Pauli é observado em metais e é devido ao fato que os elétrons de condução têm momentos magnéticos que podem se alinhar com um campo magnético aplicado. Esse tipo de paramagnetismo é caracterizado por uma susceptibilidade cujo valor é aproximadamente independente da temperatura. Metais alcalinos, platina e alumínio são exemplos de paramagnetos em qualquer temperatura.

2.1.3 Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, elétrons obedecem a estatística de Fermi-Dirac, em que somente um elétron pode ocupar um estado quântico discreto. Quando os átomos são colocados juntos, como em um cristal, as funções de onda dos elétrons de átomos adjacentes podem se sobrepor. Verifica-se que dada uma certa direção para o momento magnético de um átomo, a energia de interação com um átomo vizinho é maior numa direção do que na direção oposta. Esta diferença da energia entre os dois estados é chamada *energia de troca* (COEY, 2010). Além disso, quando os momentos magnéticos estão paralelos e temos o estado de menor energia, a interação de troca é denominada *ferromagnética*, mas quando os momentos magnéticos estão antiparalelos e no estado de menor energia é chamado *antiferromagnético*. Em materiais ferromagnéticos, a magnitude dessa energia é grande e faz com que os átomos adjacentes exibam momentos de dipolo magnético essencialmente na mesma direção, mesmo em temperaturas ambientes. Cristais de apenas três metais são ferromagnéticos: Ferro, Níquel e Cobalto. Visto que as funções de onda são bem localizadas, a superposição das funções de onda de átomos adjacentes decresce rapidamente para zero a medida que aumenta a distância entre os átomos. Assim, a energia de troca é usualmente limitada para os vizinhos mais próximos. Algumas vezes, os átomos intermediários de um composto podem atuar como um meio para que os átomos mais distantes possam acoplar-se entre si via interação de troca. Neste caso a interação de troca é chamada de *super troca* e pode ser de natureza ferromagnética ou antiferromagnética. Se o momento de dipolo magnético de cada átomo da rede cristalina tem módulo diferente ao de seu vizinho mais próximo, o material é dito ferrimagnético, e pode apresentar uma magnetização significativa a nível macroscópico. O que frequentemente ocorre é que existem dois tipos

de camadas bem definidas de momentos magnéticos orientados em sentidos contrários, que se alternam na estrutura cristalina do material.

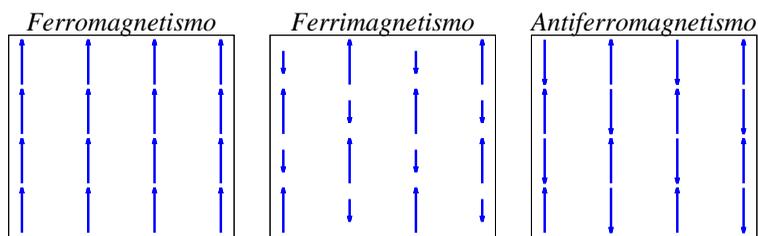


Figura 2 – Representação esquemática das configurações do estado ferro-, antiferro- e ferrimagnetismo, evidenciando como os momentos magnéticos vizinhos tendem a se alinhar em cada caso. No ferromagnetismo, o momento de dipolo magnético de cada átomo tende a ter a mesma direção e sentido de seus primeiros vizinhos. No antiferromagnetismo, eles tendem a ter a mesma direção mas sentidos contrários, não apresentando magnetização na escala macroscópica. No ferrimagnetismo, os primeiros vizinhos também tendem a ter sentido contrário, mas a diferença de magnitude entre os momentos de dipolo magnético resulta em magnetização não nula na escala macroscópica.

A Fig. 2 mostra esquemas simplificados que representam materiais ferro-, antiferro- e ferrimagnéticos, no nível microscópico. Os materiais ferrimagnéticos apresentam comportamento muito semelhante aos ferromagnéticos numa escala macroscópica. Por isso, os materiais ferrimagnéticos conhecidos eram considerados também como sendo ferromagnéticos até que Néel propôs o fenômeno do ferrimagnetismo. É interessante notar que o magneto mais antigo de que se tem notícia, a magnetita (Fe_3O_4), é um material ferrimagnético. Em materiais ferro- ou ferrimagnéticos, o fenômeno da magnetização espontânea desaparece quando o sistema atinge temperaturas acima de uma temperatura chamada *temperatura de Curie*, a qual é uma característica do material. Nesse caso, diz-se que a amostra torna-se desmagnetizada. A maioria dos materiais ferromagnéticos a temperatura ambiente está desmagnetizado, apenas na presença de um campo externo é que sua natureza magnética se revela. Pierre Weiss, em 1907 (WEISS, 1907), propôs que esse comportamento se devia à formação de domínios magnéticos, regiões no interior do material ferromagnético formadas por um grande número de momentos magnéticos, que estão alinhados paralelamente com seus vizinhos através da interação de troca. Dentro da região delimitada de um domínio magnético há uma saturação da magnetização. Dependendo da distribuição dos domínios magnéticos dentro do material, pode ocorrer que um domínio

anule o efeito da magnetização de outro e, portanto, o material apresente uma magnetização líquida próxima de zero.

Uma característica interessante dos materiais ferro- ou ferrimagnéticos é que sua magnetização não depende apenas do valor do campo magnético externo aplicado, mas também, da memória do sistema. Podemos obter a curva de magnetização inicial considerando o caso de uma amostra de um material ferro- ou ferrimagnético que apresenta inicialmente magnetização nula a campo magnético externo nulo, ou seja, está desmagnetizada. Um campo magnético externo é aplicado aumentando continuamente seu módulo a partir de zero. Na Fig. 3 apresentamos a curva de magnetização inicial representada pela linha tracejada. Além disso, é possível observar na figura que para intensos campos magnéticos a magnetização tende a um valor máximo chamado de magnetização de saturação, e é representada por M_s . Se o módulo do campo for reduzido continuamente, até chegar novamente a zero, não conseguiremos desmagnetizar totalmente a amostra, e a curva obtida não passará pela origem, para temperaturas abaixo da temperatura de Curie. Esta magnetização remanente é representada na Fig. 3 por M_r . Se o sentido do campo for invertido e o módulo for aumentado continuamente, o valor do campo que se opõe a magnetização será suficiente para torná-la nula. O módulo desse campo é denominado coercividade, ou campo coercivo, representado por H_c na Fig. 3. Se o módulo do campo for aumentado, o sentido da magnetização da amostra se inverterá e o módulo da magnetização aumentará até atingir novamente a saturação, mas com o sinal negativo $-M_s$. O processo pode ser repetido inversamente a partir da magnetização saturada, obtendo-se a curva refletida em torno da origem. A curva refletida termina no mesmo ponto de onde a primeira começou, fechando assim um ciclo, denominado *ciclo de histerese*, mostrado na Fig. 3.

Acima da temperatura crítica característica de cada material ferromagnético o mesmo apresenta um comportamento paramagnético. Quando a temperatura aumenta, a agitação térmica compete com a tendência ferromagnética de alinhamento dos dipolos. Na temperatura de Curie ocorre uma transição de fase de segunda ordem. Assim, o sistema não pode mais manter uma magnetização espontânea, embora ainda responda paramagneticamente a um campo externo. Abaixo dessa temperatura ocorre a quebra espontânea de simetria e formam-se domínios aleatórios (na ausência de um campo magnético externo). A suscetibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss. Este tipo de comportamento ocorre independentemente do fato do material ser um cristal simples ou um sistema desordenado, ou mesmo, uma partícula maior que um dado tamanho crítico. Contudo, para partículas pequenas (menores que um tamanho crítico) outros efeitos aparecem. Será apresentado na próxima seção que se as partículas forem suficientemente pequenas elas podem

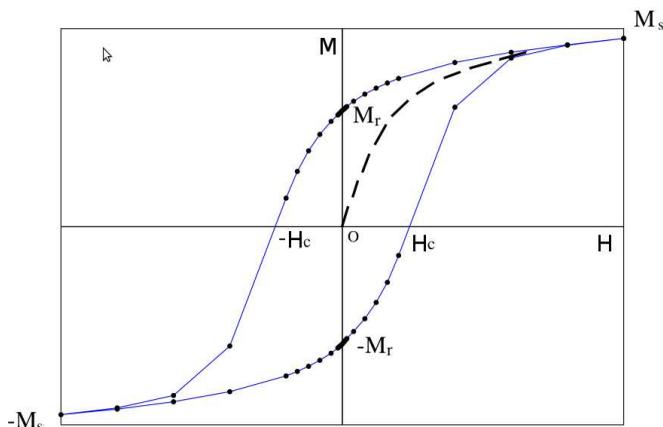


Figura 3 – Diagrama esquemático da magnetização em função do campo H obtida ao variar-se continuamente o valor de H representado pelas linhas contínuas. A linha tracejada simboliza a curva de magnetização inicial, obtida quando o valor de H é aumentado a partir de $H = 0$. São apresentadas também a magnetização de saturação M_s , a magnetização remanente M_r e o campo coercivo H_c .

ter somente dois estados separados por uma barreira de energia. Dessa forma, é possível que para uma temperatura inferior à temperatura de Curie, denominada temperatura de bloqueio, a energia térmica pode tornar-se comparável com a altura da barreira de energia do sistema. Neste caso, as partículas podem espontaneamente reverter seu momento magnético, e assim, o material não apresentará comportamento ferromagnético. Acima da temperatura de bloqueio, o comportamento será paramagnético com partículas que apresentem momentos magnéticos elevados comparando-se ao do spin do elétron. Este tipo de comportamento é denominado superparamagnetismo.

2.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Quando a magnetização apresenta uma direção preferencial de orientação, o sistema apresenta anisotropia magnética. Em geral, os tipos mais importantes de anisotropia exibidos pelos materiais magnéticos são: magnetocristalina, que depende da estrutura cristalina do material; anisotropia devido a tensões, que está relacionada a uma tensão mecânica aplicada ou residual; e anisotropia de forma, determinada pelo formato da partícula.

2.2.1 Anisotropia magnetocristalina

Esse tipo de anisotropia surge naturalmente devido ao efeito de spin-órbita nos materiais, privilegiando certas direções cristalinas em relação à orientação de seus momentos magnéticos. Particularmente, no caso de anisotropia uniaxial, podemos escrever que a contribuição desse tipo de anisotropia para a energia magnética do sistema é dada por (DEBELL; MACISAAC; WHITEHEAD, 2000):

$$H_a = - \sum_i D_i (\vec{e}_i \cdot \vec{\mu}_i)^2, \quad (2.10)$$

onde D_i é a contribuição local da anisotropia, \vec{e}_i e $\vec{\mu}_i$ são a direção do eixo de fácil magnetização e o momento magnético associado à i -ésima partícula do sistema, respectivamente.

2.2.2 Anisotropia de tensão

Também chamada de anisotropia de magnetostrição, está relacionada também com o acoplamento spin-órbita, e a propriedade de materiais ferromagnéticos se deformarem na presença de um campo magnético externo. Trata-se de uma propriedade inerente ao material que não muda com o tempo. Este fenômeno foi descoberto por James Joule em 1842, quando ele observou o aumento do comprimento de uma barra de ferro na presença de um campo magnético externo aplicado na mesma direção do eixo maior da barra. Além disso, os materiais magnetostritivos podem apresentar o efeito inverso, ou seja, um campo magnético pode ser induzido durante o processo de deformação do material.

2.2.3 Anisotropia de forma

Na presença de um campo magnético dipolos orientam-se na direção do campo com intuito de minimizar a energia, e pólos magnéticos aparecem na superfície do material. Devido à densidade superficial de pólos magnéticos surge um campo magnético com sentido contrário ao campo aplicado, reduzindo a magnetização. Este campo é chamado campo desmagnetizante. Em um material com forma esférica a anisotropia de forma terá a mesma magnitude ao longo de qualquer direção; no entanto, se o material

possuir outra forma o campo desmagnetizante será uniforme e dependerá da direção do campo magnético aplicado (CULLITY; GRAHAM, 2011). Nas direções onde o campo desmagnetizante é menor será mais fácil de se induzir uma magnetização. Para uma amostra com formato não esférico, o material torna-se magneticamente anisotrópico.

2.3 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Os materiais granulares magnéticos são compostos de nanopartículas magnéticas, (DORMANN; FIORANI, 2012), normalmente de Cobalto ou Níquel, inseridas numa matriz não magnética, metálica ou isolante. Nos últimos anos, têm sido alvo de intenso estudo motivado pela descoberta do efeito da magnetoresistência gigante em matrizes metálicas (XIAO; JIANG; CHIEN, 1992; BERKOWITZ et al., 1992). Foi observada elevada magnetoresistência em filmes granulares de metais com nanopartículas ferromagnéticas distribuídas aleatoriamente numa matriz isolante. Este efeito foi atribuído à condução dos elétrons ser dominada pelo efeito túnel entre os grãos (GITTELMAN; GOLDSTEIN; BOZOWSKI, 1972).

As medidas de magnetoresistência mostraram que a probabilidade de transferência de um elétron por efeito túnel é dependente do spin. Essa descoberta acarretou um impulso no estudo e desenvolvimento de materiais nanoestruturados. As propriedades dos materiais em geral modificam-se consideravelmente à medida que seu tamanho se aproxima da escala nanoscópica. O comportamento diferenciado está relacionado principalmente com a dimensão próxima ou inferior ao tamanho limite do monodomínio magnético, e a alta proporção de átomos na superfície em comparação ao número de átomos do material. A área da superfície varia tipicamente com $\approx r^2$, enquanto o volume varia com $\approx r^3$. Consequentemente, a razão da superfície para o volume varia com um fator proporcional a r^{-1} , aumentando à medida que o tamanho da amostra for reduzido. Em alguns casos limites, como por exemplo, em um filme fino formado por apenas uma ou duas camadas atômicas, todos os átomos estão na superfície. Filmes magnéticos finos têm sido objeto de estudo por um grande número de cientistas nas duas últimas décadas, motivados geralmente pelas aplicações tecnológicas dessas estruturas e pelo grande desafio científico (ABANOV et al., 1995; WU et al., 2004; VATERLAUS et al., 2000).

2.4 PARTÍCULAS DE MONODOMÍNIO

As nanopartículas menores que um determinado tamanho crítico podem formar um único domínio, denominado monodomínio. Isso ocorre pois a formação de domínios tem um custo energético relacionado à energia de troca entre os átomos vizinhos e à anisotropia magnetocristalina. A largura das paredes de domínio varia com esses parâmetros energéticos, de modo que, uma forte interação de troca levará a uma largura maior, enquanto uma forte anisotropia magnetocristalina será responsável por paredes mais estreitas. Portanto, o sistema só cria paredes de domínio enquanto isso for energeticamente favorável. Podemos observar na Fig. 4 como o campo coercivo depende do tamanho da partícula.

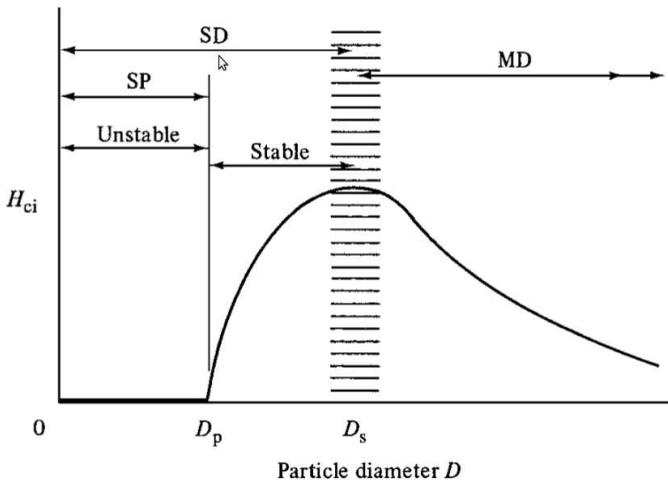


Figura 4 – Variação do campo coercivo H_{ci} versus o diâmetro D da partícula. SP representa a fase superparamagnética, SD monodomínio e MD multidomínio. A formação de vários domínios deixa de ser favorável para partículas com diâmetro inferior a D_s , enquanto que para um diâmetro inferior a D_p o sistema exibe comportamento superparamagnético Ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Para partículas com diâmetro inferior a D_p o comportamento típico observado é de um superparamagneto, visto que a energia térmica é maior que a barreira de energia associada a anisotropia da partícula. Esta barreira de energia associada a anisotropia cresce com o volume V da partícula. Para partículas com diâmetro maior que D_p , o sistema torna-se estável,

aumentando assim o valor do campo coercivo até um valor máximo que corresponde ao diâmetro D_s . Partículas com diâmetro maior que D_s não exibem mais comportamento típico de monodomínio, sendo possível a formação de multidomínios. No caso de multidomínios a magnetização muda conforme o movimento das paredes que separam um domínio do outro, fazendo desta forma o campo coercivo diminuir. Se o tamanho da partícula for muito maior que D_s o campo coercivo pode retornar a zero.

Para um sistema formado por nanopartículas de monodomínio na presença de um campo magnético, a barreira de energia é modificada tornando-se assimétrica. A assimetria na barreira de energia resulta em um sentido preferencial para os momentos magnéticos, como pode ser visto na Fig. 5.

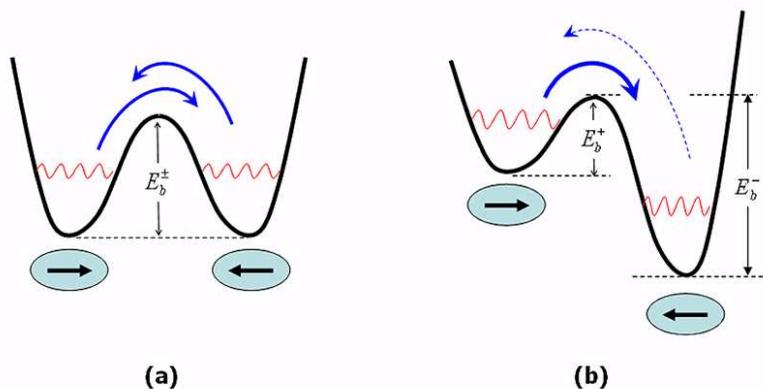


Figura 5 – a) Barreira de energia com um campo magnético nulo. b) Barreira de energia na presença de um campo magnético no mesmo sentido que o eixo de fácil magnetização.

2.5 INTERAÇÃO DIPOLAR

A interação dipolar, de origem puramente eletromagnética, deve-se ao campo magnético criado pelos dipolos magnéticos do material. O campo magnético criado por um dipolo magnético $\vec{\mu}$, a uma distância \vec{r} é dado por (GRIFFITHS; COLLEGE, 1999):

$$\vec{B}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\vec{\mu} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{\mu}], \quad (2.11)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, cujo valor é igual a $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$ e \hat{r} é um vetor unitário na direção da linha que une o dipolo $\vec{\mu}$ ao vetor posição \vec{r} .

A energia do dipolo magnético $\vec{\mu}_j$ na presença de um campo magnético \vec{B} é $E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}$ (GRIFFITHS; COLLEGE, 1999). Portanto, se considerarmos que um material magnético real é composto por momentos (dipolos) magnéticos localizados, todos estes momentos magnéticos interagem entre si e a energia resultante é

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})}{r_{ij}^3}, \quad (2.12)$$

onde $\vec{\mu}_i$ é o momento magnético no sítio i e \vec{r}_{ij} é um vetor que conecta o sítio i ao sítio j . Além disso, o somatório é realizado sobre todos os N momentos magnéticos do material, desconsiderando-se a auto-interação ($i = j$).

Ao contrário do que acontece em sistemas com interação de troca, ou com anisotropia magnetocristalina, prever a configuração do estado fundamental de um sistema com interações dipolares não é uma tarefa trivial. Essa configuração depende de uma forma complicada da posição de cada um dos momentos magnéticos na rede. Mas, em uma rede bidimensional (ou quase-bidimensional), podemos perceber que há uma competição para que os momentos fiquem paralelos ao plano uma vez que os vetores \hat{r}_{ij} não possuem componentes perpendiculares ao plano. Além disso, é fácil notar que o primeiro termo desta interação favorece um acoplamento antiferromagnético enquanto o segundo termo indica um acoplamento ferromagnético. No entanto, não é possível inferir o estado fundamental do sistema como um todo.

O estado fundamental de dipolos magnéticos numa rede de Bravais foi estudado em detalhes por Luttinger e Tisza através da minimização da energia do sistema (LUTTINGER; TISZA, 1946). Por exemplo, numa rede quadrada, o estado fundamental é antiferromagnético, enquanto em uma rede triangular o estado fundamental é ferromagnético. Este resultado foi confirmado por Russier utilizando simulações computacionais para sistemas finitos e condições de contorno periódicas juntamente com as somas de Ewald (RUSSIER, 2001).

A interação dipolar dá origem à anisotropia de forma devido a

dependência da posição de cada um dos spins. Recentemente, verificou-se que a anisotropia de forma produz efeitos muito interessantes em materiais magnéticos nanoestruturados, como o aparecimento de vórtices em discos magnéticos (COWBURN et al., 1999; LEONEL et al., 2007). Essa breve revisão sobre as propriedades e o comportamento dos materiais magnéticos, principalmente das partículas de monodomínio magnético, serve como base para o desenvolvimento do método que utilizaremos nesta Tese para simular sistemas compostos por nanopartículas magnéticas.

3 MÉTODOS E CÁLCULOS

Nesse capítulo apresentamos o método computacional utilizado nessa Tese para investigar a magnetização de sistemas de nanopartículas magnéticas. O método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis é discutido acerca de suas vantagens e limitações. Além disso, apresentamos o hamiltoniano do sistema e as condições de contorno utilizadas na simulação de sistemas interagentes. No estudo de nanopartículas magnéticas interagentes dois pontos importantes devem ser considerados ao se utilizar simulações de Monte Carlo: (1) a interação dipolar é de longo alcance, e (2) os momentos magnéticos podem ter qualquer orientação espacial.

3.1 MÉTODO DE MONTE CARLO E O ALGORITMO DE METROPOLIS

Para descrever a evolução da magnetização em função do tempo em temperatura nula, as equações de movimento de Landau-Lifshitz-Gilbert se mostram eficientes (SUESS et al., 2011). No entanto, para determinar a magnetização em função da temperatura, as simulações de Monte Carlo se tornam mais eficientes, devido ao razoável tempo de computação e aos bons resultados obtidos (CHARAP; LU; HE, 1997; CHANTRELL et al., 2000).

O método de Monte Carlo (MMC) é um método estatístico utilizado em simulações estocásticas com diversas aplicações em áreas como Física, Matemática e Biologia. O MMC é tipicamente utilizado para obter aproximações numéricas de funções complexas. Este método envolve a geração de distribuições de probabilidades e o seu uso para aproximar funções de interesse. Na Física, o MMC é utilizado em conjunto com o algoritmo de Metropolis que tem como objetivo determinar valores esperados de propriedades do sistema simulado através de uma média sobre um conjunto de amostras. O algoritmo é concebido de modo a se obter amostras que seguem a distribuição de Boltzmann.

O algoritmo de Metropolis foi desenvolvido em 1953 por Metropolis e colaboradores (METROPOLIS et al., 1953), e é um dos métodos mais utilizados em física para fazer simulações de Monte Carlo. A finalidade do método é determinar os valores esperados de propriedades do sistema simulado, através de médias sobre amostras, que seguem a distribuição de Boltzmann.

O método é baseado na construção de uma cadeia de Markov, que é basicamente a geração de uma nova configuração a partir de uma configuração anterior usando probabilidades de transição que dependem da diferença

de energia entre estados antigos e novos. A sequência de estados formados gera um caminho no "tempo" que, neste caso, são os passos de Monte Carlo. Como o método é estocástico o caminho é não determinístico.

Para sistemas clássicos, a dependência do comportamento no tempo é descrita pela equação mestra, que descreve a mudança da probabilidade no tempo,

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_{n \neq m} [P_n(t)W_{n \rightarrow m} - P_m(t)W_{m \rightarrow n}], \quad (3.1)$$

onde $P_n(t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado n no tempo t , $W_{n \rightarrow m}$ é a taxa de transição de n para m . No equilíbrio $\partial P_n(t)/\partial t = 0$, o lado direito da eq. 3.1 será nulo se o termo $P_n(t)W_{n \rightarrow m}$ for igual o termo $P_m(t)W_{m \rightarrow n}$. Este resultado é conhecido como princípio do balanço detalhado. O algoritmo de Metropolis pode ser considerado como uma cadeia de Markov obedecendo ao princípio do balanço detalhado,

$$P_n W_{n \rightarrow m} = P_m W_{m \rightarrow n}. \quad (3.2)$$

A probabilidade do n -ésimo estado ocorrer no sistema clássico é dado por

$$P_n = \frac{\exp(-E_n/k_B T)}{Z}, \quad (3.3)$$

onde Z é a função partição, uma importante quantidade que codifica as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico, T é a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann e E_n é a energia do sistema no estado n . Esta probabilidade normalmente não é conhecida por causa do denominador. Entretanto, podemos contornar essa dificuldade gerando uma cadeia de Markov de estados em que cada novo estado é obtido diretamente a partir do estado anterior. Se usarmos o estado n para gerar o estado m , a probabilidade relativa é dada pelas taxas das probabilidades individuais, logo os denominadores se cancelam,

$$\frac{P_n}{P_m} = \frac{\exp(-E_n/k_B T)/Z}{\exp(-E_m/k_B T)/Z} = \exp[-(E_n - E_m)/k_B T]. \quad (3.4)$$

Assim, somente a diferença de energia entre os dois estados, $\Delta E = E_n - E_m$, é necessária para encontrar a probabilidade relativa entre elas.

Qualquer taxa de transição que satisfaça o balanço detalhado é aceitável. A primeira escolha de uma taxa de transição usada na Física Estatística foi proposta por Metropolis e colaboradores (METROPOLIS et al., 1953):

$$W_{n \rightarrow m} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T) \Delta E > 0 \quad (3.5)$$

$$W_{n \rightarrow m} = \tau_0^{-1} \quad \Delta E < 0, \quad (3.6)$$

onde τ_0 é o tempo necessário para se tentar mudar o estado do sistema. A taxa de transição comumente usada é $\tau_0 = 1$, valor utilizado neste trabalho. Um esquema básico para o método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis é apresentado na Fig. 6.

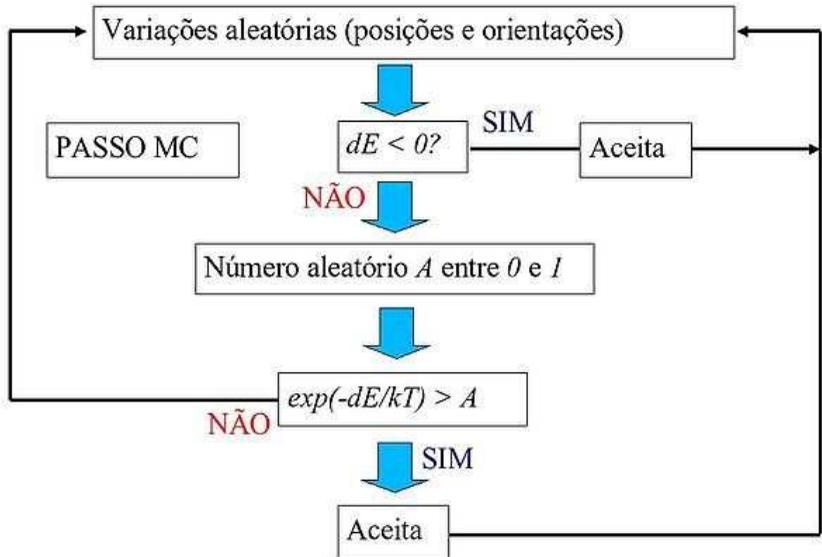


Figura 6 – Esquema ilustrativo do método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis.

Outro ponto importante na simulação é a forma como é gerada a nova configuração do sistema. No caso da simulação de sistemas magnéticos com spins clássicos, utilizamos o esquema de restrição do ângulo sólido (NUNES; BAHIANA; BASTOS, 2004). A nova orientação tentativa do momento magnético da partícula $\vec{\mu}_{trial}$ é aleatoriamente gerada a partir da configuração atual $\vec{\mu}$, mas dentro de um cone de ângulo $\delta\theta$ em torno de $\vec{\mu}$. Na Fig. 7 mostra-se o esquema com o cone de ângulo $\delta\theta$, o momento magnético da configuração atual $\vec{\mu}$, e a nova configuração $\vec{\mu}_{trial}$.

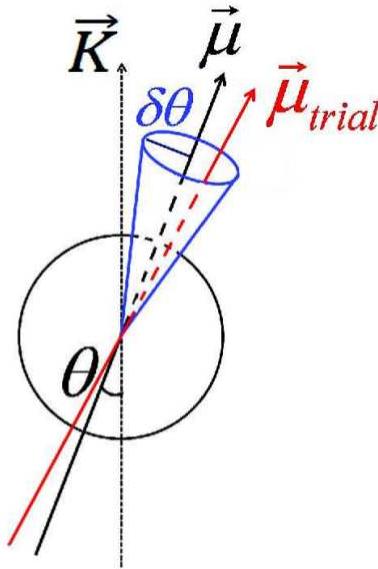


Figura 7 – Desenho do cone de abertura angular $\delta\theta$ utilizado para gerar a nova configuração tentativa $\vec{\mu}_{trial}$, a partir da configuração atual $\vec{\mu}$ e \vec{K} é a direção do eixo de fácil magnetização (SERANTES et al., 2012).

O valor do ângulo $\delta\theta$ regula a velocidade com que o momento magnético varia em torno da direção do estado de quase-equilíbrio. Se escolhermos um valor tal que $\delta\theta$ seja muito pequeno, o sistema irá lentamente atingir a configuração de quase-equilíbrio, fazendo com que seja necessário um grande número de passos de Monte Carlo, elevando assim o custo computacional. Para valores grandes de $\delta\theta$ o sistema atinge rapidamente o estado de quase-equilíbrio, todavia, isso pode acarretar a não observância de alguns fenômenos físicos interessantes (SERANTES et al., 2012).

Na Ref. (NUNES; BAHIANA; BASTOS, 2004) mostra-se como

a magnetização do sistema depende do valor de $\delta\theta$ adotado. Neste trabalho, utilizamos inicialmente o valor de $\delta\theta = 0,2$. Esse mesmo valor é utilizado em alguns trabalhos na literatura onde os testes efetuados deram bons resultados com um razoável tempo de computação (FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008). Simulações com diferentes valores de $\delta\theta$ foram utilizados para realizar o estudo do comportamento reentrante, da distribuição das barreiras de energia, e o processo de congelamento do ferrofluido.

3.2 MODELO E ENERGIA

Neste trabalho são consideradas apenas nanopartículas magnéticas de um único domínio, pertencentes a uma rede bidimensional. Neste tipo de sistema, as interações dipolares têm papel fundamental já que as interações de troca são de curto alcance tendo importância apenas na formação do domínio de cada nanopartícula (KECHRAKOS; TROHIDOU, 1998). Depois que cada domínio é formado, cada partícula se comporta como um único grande spin, tendo elevado valor de momento magnético. O módulo do momento magnético tem valor fixo mas o vetor pode apontar em qualquer direção do espaço tridimensional.

Interações dipolares são de longo alcance, e por isso o tratamento torna-se mais complexo que a interação de troca. Quando as interações dipolares são relevantes para o sistema, o spin (momento magnético da nanopartícula) interage com todos os outros spins da rede e, além disso, se considerarmos condições de contorno periódicas o spin também deve interagir com todos os outros spins das réplicas da rede básica, resultando em um custo computacional extremamente alto (WANG; HOLM, 2001).

O momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_i$ pode ser escrito como $\vec{\mu}_i = \mu \vec{S}_i$, onde \vec{S}_i é um vetor unitário que aponta na direção do momento magnético localizado na posição \vec{r}_i em uma rede bidimensional de arestas de tamanho L e com condições de contorno periódicas. Nesse caso a Hamiltoniana correspondente às interações dipolares é escrita na seguinte forma:

$$H = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi a^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^2} \left\{ \frac{\vec{S}_i \vec{S}_j}{\vec{r}_{ij} + \vec{n}^3} - \frac{3[\vec{S}_i \cdot (\vec{r}_{ij} + \vec{n})][\vec{S}_j \cdot (\vec{r}_{ij} + \vec{n})]}{\vec{r}_{ij} + \vec{n}^5} \right\}, \quad (3.7)$$

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ e $\vec{n} = (n_x L, n_y L)$ com n_x, n_y inteiros, sendo eles responsáveis pela localização da rede réplica; no caso de condições de contorno livres $n_x = n_y = 0$. A Fig. 8 mostra as grandezas \vec{r}_{ij} e \vec{n} .

O modelo foi estudado com diferentes configurações de redes:

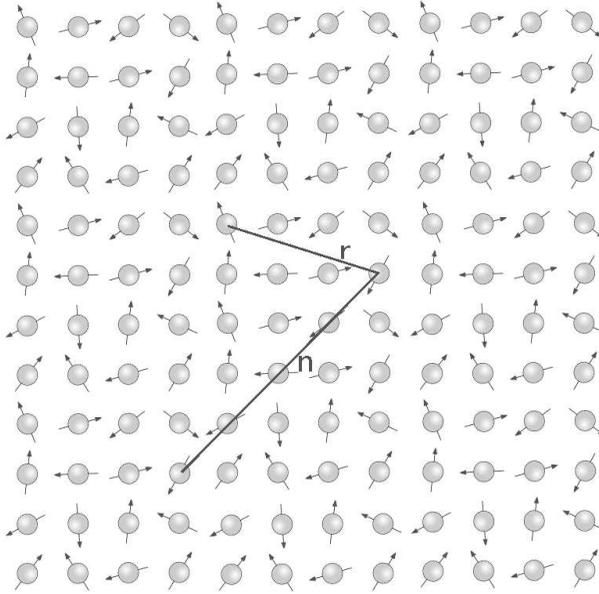


Figura 8 – Uma rede quadrada finita de dimensões 4×4 , com uma réplica em cada um dos lados.

quadrada ou triangular, sendo sempre um sistema bidimensional composto por nanopartículas de monodomínio. Para uma partícula isolada, o momento magnético está na mesma direção do eixo de anisotropia uniaxial. A magnitude da anisotropia de uma partícula é dada por $d = KV$, onde K é a energia associada a anisotropia por unidade de volume, e V é o volume da partícula. A Hamiltoniana correspondente a um sistema de N partículas é dada por

$$H = \frac{1}{2}g \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^2} \left\{ \frac{\vec{S}_i \vec{S}_j}{\vec{r}_{ij} + \vec{n}^3} - \frac{3[\vec{S}_i \cdot (\vec{r}_{ij} + \vec{n})][\vec{S}_j \cdot (\vec{r}_{ij} + \vec{n})]}{\vec{r}_{ij} + \vec{n}^5} \right\} - \sum_{i=1}^N h \hat{k} \cdot \vec{S}_i - \sum_{i=1}^N d (\hat{e}_i \cdot \vec{S}_i)^2, \quad (3.8)$$

sendo que $g = \mu_0 \mu^2 / 4\pi a^3$, $h = \mu H$, e a é a distância entre dois sítios vizinhos. H é a intensidade do campo magnético externo aplicado e \hat{k} é o vetor unitário que aponta na direção do campo magnético externo. Um importante parâmetro para descrever o efeito da interação dipolar nas propriedades

magnéticas do sistema é a razão $\alpha = g/d$. A variação do valor do parâmetro g corresponde a uma mudança na diluição de nanopartículas no sistema, ou seja, quanto maior a diluição menor o papel da interação dipolar.

Utilizando o método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis para minimizar a energia livre do sistema, descrito pela Hamiltoniana 3.8, podemos calcular a magnetização média por partícula, bem como suas componentes nas direções x , y e z . Estas médias são obtidas através do cálculo do valor médio dos momentos magnéticos do sistema para cada passo de MC após a termalização do sistema:

$$M_x = \frac{\mu}{N} \sum_{i=1}^N S_{ix}, \quad (3.9)$$

onde S_{ix} é a componente x do vetor unitário $\vec{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$; de forma semelhante à Eq. 3.9 calculamos M_y e M_z . Assim, a magnetização total M_{tot} é dada por $M_{tot} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$.

O erro padrão para cada medida (FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008) é dado pela expressão

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_s} \frac{(\delta m_i)^2}{n_s(n_s - 1)}}, \quad (3.10)$$

com $\delta m_i = m_i - m$, onde m é o valor médio da magnetização para um conjunto de n_s amostras independentes e m_i é o valor médio da magnetização de cada amostra.

4 SISTEMA COMPOSTO POR NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS

Nesse capítulo apresentamos os resultados de um sistema interagente formado por nanopartículas de monodomínio idênticas. Os resultados são apresentados nas seções seguintes. Na primeira seção mostramos os resultados das simulações onde foi considerada temperatura próxima do zero absoluto; além disso, uma comparação com resultados conhecidos na literatura é apresentada. Na segunda seção fazemos uma análise detalhada sobre a importância do tamanho e da geometria das redes de nanopartículas também considerando temperatura próxima de zero. Na terceira seção apresentamos alguns resultados para sistemas em temperaturas finitas, particularmente, construímos curvas de magnetização ZFC para analisar o comportamento da temperatura de bloqueio em função do acoplamento dipolar.

4.1 NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS EM BAIXAS TEMPERATURAS

Sistemas de nanopartículas magnéticas com o mesmo tamanho foram inicialmente utilizados para a verificação do método apresentado anteriormente. Dois trabalhos encontrados na literatura foram utilizados como comparação: a descrição teórica de Luttinger e Tisza (LUTTINGER; TISZA, 1946), e as simulações de Russier (RUSSIER, 2001). Nesses trabalhos são considerados sistemas cuja única interação entre os dipolos magnéticos é de origem dipolar. Para baixas temperaturas, o sistema organizado numa rede quadrada apresenta comportamento antiferromagnético enquanto que, para a rede triangular o comportamento é ferromagnético. Na Figs. 9 (a) e (b) são representados os sistemas com rede quadrada e triangular, respectivamente. Cada vetor representa a direção e a intensidade do momento magnético local. O sistema simulado possui 256 nanopartículas distribuídas numa rede de 16×16 , com condições de contorno periódicas, temperatura próxima de zero, anisotropia nula, e campo magnético externo nulo. A única interação considerada é a dipolar, e tomamos para g o valor 1.

Na Fig. 9(a) mostramos a configuração dos momentos magnéticos das nanopartículas para uma rede quadrada onde é possível observar o comportamento antiferromagnético. Na Fig. 9(b) temos uma rede triangular onde os momentos magnéticos locais alinham-se ferromagneticamente. As configurações obtidas são as mesmas descritas nas referências citadas anteriormente. Os momentos magnéticos das nanopartículas alinham-se nessas configurações com o intuito de minimizar a energia do sistema.

Na Fig. 10 mostramos o efeito de borda provocado pelo uso de

condições de contorno livres, ou seja, retiramos as réplicas da rede principal. Conforme mencionado anteriormente, a interação dipolar provoca no sistema uma anisotropia de forma. Neste caso, os momentos magnéticos das nanopartículas são forçados a alinharem-se paralelamente com a borda da amostra. Para a rede quadrada mostrada na Fig. 10(a), o comportamento antiferromagnético é ainda observado no centro da rede, enquanto nas extremidades os momentos magnéticos têm direções paralelas às bordas. Nas simulações para a rede triangular apresentada na Fig. 10(b), o efeito de borda forma um vórtice magnético. O vórtice é uma estrutura que tende a minimizar a energia do sistema conforme visto na Ref. (POLITI; PINI; STAMPS, 2006). Neste tipo de sistema o vórtice é formado naturalmente com o intuito de minimizar a energia interna. Como resultado, o comportamento ferromagnético da rede triangular é mantido e os momentos magnéticos localizados na borda são direcionados paralelamente ao perímetro do sistema.

As condições de contorno periódicas tornam o sistema mais ordenado tanto ferro- como antiferromagneticamente. Porém, em sistemas formados por nanopartículas reais, a interação dipolar não é a única força que atua sobre o sistema. Outras contribuições à energia do sistema devem ser consideradas, como a anisotropia uniaxial, campos magnéticos externos e energia térmica.

Curvas de histerese foram utilizadas para compreender o comportamento da magnetização em função da razão entre a interação dipolar e a anisotropia do sistema. Além disso, informações sobre a importância das condições de contorno para a magnetização podem ser obtidas. Diferentes curvas de histerese em temperatura próxima do zero absoluto foram simuladas e são mostradas na Fig. 11. Para estudar a razão energética no comportamento da magnetização 3 diferentes valores de α foram considerados para diferentes redes. As curvas de histerese para a rede quadrada são mostradas na Fig. 11(a), enquanto para a rede triangular na Fig. 11(b). As curvas de histerese mostradas na Fig. 11(c) correspondem a um sistema formado por uma rede quadrada, onde comparamos os efeitos das condições de contorno periódicas e livres, ambas para o valor de $\alpha = 0.5$. Na Fig. 11(d) são apresentadas as curvas de histerese para uma rede triangular com $\alpha = 0.5$. Através da análise das Figs. 11(c) e (d) observamos que a magnetização remanente é maior para os sistemas com condições de contorno periódicas, enquanto que o campo coercivo tem praticamente o mesmo valor para ambas as condições de contorno.

Nas Figs. 11(a) e 11(b) o valor do campo coercivo aumenta conforme aumentamos o valor de α . Entretanto, o valor da magnetização remanente tem um comportamento diferenciado conforme variamos α . Para melhor compreendermos esse comportamento, e para uma análise mais deta-

lhada sobre o comportamento do campo coercivo versus a interação dipolar, curvas de magnetização remanente e campo coercivo foram construídas em função do valor de α .

Na Fig. 12(a) podemos observar o comportamento da magnetização remanente na direção x em função do valor da interação dipolar para a rede quadrada, e na Fig. 12(b) para a rede triangular. Em ambos os casos, utilizamos condições de contorno livres e variamos a razão entre a energia da interação dipolar e a energia associada a anisotropia, α . Todas as simulações foram realizadas em temperatura próxima de zero.

Observamos na Fig. 12 que para valores pequenos de α , o comportamento é semelhante em ambas as redes. Nesse caso, o comportamento é dominado praticamente pela anisotropia uniaxial magnetocristalina. Quando o valor de α cresce, a interação dipolar começa a ter uma contribuição importante na energia do sistema. A partir de $\alpha = 0,3$, a interação dipolar corresponde a 30% da anisotropia uniaxial e o comportamento começa a mudar; surge uma notável diferença entre as curvas da magnetização remanente nas redes quadrada e triangular. A partir de $\alpha = 0,4$, a magnetização remanente cai rapidamente devido ao comportamento antiferromagnético apresentado na rede quadrada. A magnetização remanente na rede triangular, mostrada na Fig. 12(b), cai lentamente, e o erro aumenta consideravelmente. Ambos os fatos devem-se à formação de pequenos vórtices de tamanhos diferenciados para cada uma das 10 amostras utilizadas na média do cálculo da magnetização remanente.

A magnetização remanente versus α para sistemas com condições de contorno periódicas é mostrada na Fig. 13(a) para a rede quadrada, e na Fig. 13(b) para a rede triangular. Na Fig. 13(a) observa-se um comportamento similar ao caso das condições de contorno livres mostrado na Fig. 12(a), devido ao fato que nesses dois casos a magnetização resultante do sistema com interação dipolar na rede quadrada é praticamente nula para valores grandes de α , como pode ser observado nas Figs. 9(a) e 10(a). Para o caso da rede triangular, podemos observar que inicialmente quando o valor de α é inferior a 0,4, o comportamento da magnetização remanente do sistema é similar ao com condições de contorno livres. Contudo, a partir do valor $\alpha = 0,4$ os valores da magnetização remanente de ambos os sistemas se diferenciam. A magnetização na rede triangular mostrada na Fig. 13.(b) cresce continuamente na direção da máxima magnetização do sistema. O motivo para este comportamento é que a magnetização dos sistemas com condições de contorno periódicas e interações puramente dipolares não formam vórtices. Dessa forma, a magnetização remanente é praticamente igual à magnetização de saturação do sistema, ou seja, $M_s = 1$ como observado na Fig. 9(b).

A interação dipolar e as condições de contorno são ambas rele-

vantes na determinação da magnetização remanente do sistema. Os efeitos da interação dipolar e das condições de contorno sobre o campo coercivo foram também analisadas e são apresentadas a seguir. O campo coercivo em função do valor da interação dipolar para quatro situações diferentes é mostrado na Fig. 14. O primeiro representa o sistema de dipolos magnéticos numa rede quadrada e com condições de contorno livres, Fig. 14(a). O segundo caso, apresentado na Fig. 14(b), corresponde a uma rede triangular com condições de contorno livres. Na Fig. 14(c) o sistema considerado é uma rede quadrada com condições de contorno periódicas e, finalmente, no quarto caso temos uma rede triangular com condições de contorno periódicas, mostrado na Fig. 14(d).

Nas Figs. 14(a) e 14(c) observamos que o campo coercivo obtido é similar, independentemente das condições de contorno utilizadas para a rede quadrada. O mesmo ocorre com o campo coercivo numa rede triangular como pode ser observado nas Figs. 14(b) e 14(d). As condições de contorno praticamente não influenciam no valor do campo coercivo em baixas temperaturas.

Em resumo, para pequenos valores de α o comportamento da magnetização remanente e do campo coercivo são similares independentemente das condições de contorno do sistema. Em sistemas reais a interação dipolar raramente atinge valores elevados, como por exemplo, 80% do valor da anisotropia uniaxial. Nesse caso, tanto faz utilizar condições de contorno livres ou periódicas. A diferença é que no último caso o custo computacional nas simulações é muito elevado.

4.2 FORMA E TAMANHO DE SISTEMAS FINITOS

No caso de sistemas finitos, com condições de contorno livres, o tamanho do sistema se torna relevante. Os efeitos de borda sobre as nanopartículas localizadas no perímetro do sistema se tornam mais aparentes quanto menor o tamanho do sistema. Devido à diminuição do tamanho do sistema ocorre um aumento na porcentagem das nanopartículas na borda. Para analisar a importância do tamanho dos sistemas, simulamos redes com diferentes tamanhos, as redes são formadas por nanopartículas distribuídas em formato retangular numa rede triangular. Para cada caso considerado, calculamos a magnetização remanente versus o valor de α para baixas temperaturas. Os resultados são apresentados na Fig. 15.

Na Fig. 15(a), temos um sistema com apenas 16 nanopartículas das quais 12 estão na borda, ou seja, 75% do sistema. A magnetização remanente para valores pequenos de α cresce à medida que o valor de α aumenta.

Contudo, quando $\alpha = 0,3$, a magnetização remanente atinge o máximo. Conforme o valor de α aumenta, M_x diminui até atingir o valor $M_x = 0,2$ quando $\alpha = 2$. Com o aumento da interação dipolar, surge o efeito de borda provocado pela anisotropia de forma. O efeito de borda força os momentos magnéticos das nanopartículas situadas na fronteira do sistema a apontarem na direção paralela à borda. Como resultado, tem-se uma magnetização circular na última camada do sistema, fazendo com que a contribuição da magnetização na borda seja praticamente nula.

A magnetização remanente para um sistema formado por 36 nanopartículas é mostrada na Fig. 15(b). Nesse sistema 55,6% das nanopartículas estão localizadas nas extremidades da rede. A magnetização remanente apresenta um pico para $\alpha = 0,4$, e decresce até aproximadamente 30% da magnetização de saturação do sistema. Na Fig. 15(c) é mostrada a simulação da magnetização remanente para um sistema com 256 nanopartículas das quais 23,4% estão localizadas na borda. Nesse caso, o pico da magnetização remanente acontece para $\alpha = 0,7$, e decresce de forma mais suave até 60% da magnetização de saturação. Através da análise dessas três últimas figuras observa-se que, com o aumento do tamanho da rede o pico da magnetização remanente é deslocado para valores maiores de α . Além disso, é possível observar que o valor da magnetização remanente para $\alpha = 2$ é maior para o sistema com 16×16 nanopartículas.

Considerando agora uma rede com 24×24 onde 16% das nanopartículas estão localizadas na borda, observamos que o pico da magnetização remanente desaparece, caso mostrado na Fig. 15(d). A magnetização remanente cresce conforme aumentamos o valor de α . Para $\alpha = 2$ a magnetização remanente está em torno de 75% da magnetização de saturação do sistema. Nas Figs. 15(e) e 15(f) são mostradas as simulações para redes com 900 e 1600 nanopartículas, respectivamente. Embora os valores da magnetização remanente sejam maiores para $\alpha = 2$, o comportamento é similar ao observado na Fig. 15(d).

A comparação entre a magnetização remanente para as redes triangular e quadrada é apresentada na Fig. 16. A magnetização em uma rede triangular é mostrada na Fig. 16(a) para redes com quatro tamanhos diferentes. Observamos que para pequenos valores da interação dipolar, os sistemas apresentam magnetizações remanentes parecidas. No entanto, o comportamento torna-se diferente com o aumento da magnitude da interação dipolar. O efeito de borda provocado pela interação dipolar é o responsável pela mudança na magnetização remanente conforme variamos o tamanho do sistema. Na Fig. 16(b) vemos os resultados para a magnetização remanente versus α para uma rede quadrada, para quatro tamanhos diferentes. O valor da magnetização remanente aumenta para valores de α inferiores a 0,3. Para valores

maiores que $\alpha = 0,3$ a magnetização diminui devido ao comportamento antiferromagnético apresentado pela rede quadrada na presença de interações dipolares. Além disso, observam-se valores maiores da magnetização remanente para redes maiores, esse comportamento é mais significativo para a rede triangular. Em resumo a dependência da magnetização remanente com o tamanho da rede é observada em ambas as redes e esta dependência torna-se cada vez mais relevante conforme aumentamos o valor de α , especialmente no caso das redes triangulares.

Podemos simular as redes triangular e quadrada em diferentes formatos como losango, triângulo, hexágono e outras. Os momentos magnéticos de alguns sistemas com diferentes formatos em uma rede triangular são apresentados na Fig. 17. A única interação considerada nesse caso é a interação dipolar e o sistema encontra-se em baixas temperaturas. Os sistemas são colocados na presença de um campo externo muito forte na direção x , forçando todos os momentos magnéticos a apontarem nessa mesma direção do campo. Quando o campo é abruptamente desligado os momentos magnéticos locais começam a relaxar apontando em direções que minimizem a energia do sistema. A Fig. 17 mostra os momentos magnéticos no estado estacionário.

Na Fig. 17(a) vemos uma distribuição retangular com o mesmo número de nanopartículas nas direções x e y ; este foi o formato discutido anteriormente no cálculo da magnetização remanente e do campo coercivo. Observamos nesse caso a formação de vórtices, fazendo com que a magnetização seja praticamente nula. O sistema em formato de losango é apresentado na Fig. 17(b), com essa distribuição não observamos a formação de vórtices apesar dos momentos magnéticos da borda apontarem na direção paralela ao perímetro. A magnetização total na direção x vale 0,815 e 0,362 na direção y . Na Fig. 17(c) temos um losango girado de 90° em relação ao caso anterior. Neste formato a magnetização na direção x vale 0,447 e na direção y é $-0,697$.

Em baixas temperaturas, um sistema com momentos magnéticos dispostos numa rede triangular no formato de losango consegue armazenar informação acerca da direção original de sua magnetização. Se considerarmos um sistema na forma da metade de um losango, observamos que os momentos magnéticos apresentam configuração similar ao do losango completo, Fig. 17(d). Na Fig. 17(e) é apresentado um sistema no formato de um triângulo, os momentos magnéticos formam um vórtice na região do baricentro. Finalmente, na Fig. 17(f), observamos um sistema com formato de hexágono, os momentos magnéticos nas bordas superior e inferior apontam preferencialmente na direção x e os momentos magnéticos na parte central apontam no sentido oposto. Os momentos magnéticos apresentam tal configuração com o intuito de preservar o comportamento ferromagnético apresentado em uma

rede triangular. Com os resultados apresentados é possível concluir que o estado estacionário dos momentos magnéticos depende da disposição geométrica dos momentos magnéticos na rede.

Vamos agora considerar um sistema interagente composto por nanopartículas com anisotropia uniaxial, e estudar a importância da disposição dos momentos magnéticos na rede com o valor da interação dipolar. As nanopartículas são dispostas numa rede triangular num formato de losango com condições de contorno livres, conforme apresentado na Fig. 17(b). A magnetização remanente nas direções x e y em função de α é apresentada na Fig. 18(a). A magnetização remanente não apresenta um ponto de máximo, mesmo comportamento observado para a rede em formato de retângulo com condições de contorno periódicas apresentada na Fig. 13(b). Esse comportamento deve-se ao fato que a geometria na forma de losango não favorece a formação de vórtices. A magnetização remanente na direção y aumenta em módulo até atingir um valor máximo. O campo coercivo em função de α é apresentado na Fig. 18(b). O valor máximo do campo coercivo é observado para $\alpha = 0,8$. O comportamento é qualitativamente similar ao da rede triangular em formato retangular com condições de contorno periódicas, apresentado na Fig. 14(d).

Para a rede triangular, o sistema simulado em formato de losango com condições de contorno livres apresenta comportamento similar ao obtido para sistemas em forma de retângulo com condições de contorno periódicas, ou seja, esse caso é o mais próximo da realidade para sistemas com muitas partículas. Dessa forma, é possível simular um sistema próximo ao real com um razoável tempo computacional.

4.3 TEMPERATURAS FINITAS

Nessa subsecção serão apresentadas algumas propriedades do sistema de momentos magnéticos à temperatura finita. Para analisar o comportamento da magnetização do sistema em função da temperatura, foram realizadas simulações que incluem as configurações dos momentos magnéticos e curvas de histerese em diferentes temperaturas. Assim como curvas de magnetização ZFC em função da magnitude da interação dipolar. As curvas de magnetização ZFC servem para determinar a dependência da temperatura de bloqueio com o valor da interação dipolar. Para sistemas em que apenas a interação dipolar é considerada o parâmetro t corresponde à temperatura reduzida $t = k_B T / g$, onde k_B é a constante de Boltzmann, g é a magnitude da interação dipolar e T a temperatura absoluta. Inicialmente, mostramos os efeitos térmicos no comportamento ferromagnético de um sistema numa rede

triangular e cuja única interação é a dipolar de longo alcance. Consideramos um sistema na disposição retangular, com 6×6 momentos magnéticos, e com condições de contorno periódicas. O sistema é colocado na presença de um campo externo muito forte que alinha todos os momentos magnéticos na direção x . Posteriormente, a amostra é colocada em contato com um banho térmico a uma dada temperatura t onde ocorre a relaxação magnética. Após cerca de 10000 passos de Monte Carlo na ausência de campo magnético, a configuração dos momentos magnéticos é analisada. Na Fig. 19 mostramos os vetores momentos magnéticos para diferentes temperaturas após a relaxação do sistema.

A configuração dos momentos magnéticos numa temperatura próxima de zero é mostrada na Fig 19(a). Os momentos magnéticos estão totalmente ordenados na direção x evidenciando o comportamento ferromagnético da amostra. Quando a temperatura é aumentada para 0,05 ainda observamos o comportamento ferromagnético porém, nota-se o aparecimento de uma pequena desordem na organização dos momentos magnéticos, Fig.19(b). Para temperaturas mais altas a desordem cresce, conforme podemos observar nas Figs. 19(c), 19(d) e 19(e). Para $t = 0,80$ (considerada uma temperatura elevada) não é possível observar o comportamento ferromagnético do sistema. Os resultados aqui apresentados fornecem uma ideia geral do comportamento dos momentos magnéticos em diferentes temperaturas. O sistema analisado é extremamente pequeno e não podemos garantir que esses estados representem os estados de equilíbrio.

As curvas de histerese para o sistema de momentos magnéticos em uma rede triangular de 16×16 são apresentadas na Fig. 20. Para este sistema a interação dipolar vale 50% do valor da anisotropia, ou seja, $\alpha = 0,5$. Cada curva de histerese corresponde a uma determinada temperatura. Com o aumento da temperatura observa-se que a área interna da curva de histerese diminui, ou seja, o campo coercivo e a magnetização remanente diminuem.

Utilizamos agora as curvas de magnetização ZFC (Zero Field Cooling) para estudar o comportamento magnético de um sistema formado por momentos magnéticos numa rede triangular. No processo ZFC, inicialmente a amostra é submetida a uma temperatura muito maior que a temperatura de bloqueio; em seguida o sistema é resfriado instantaneamente para uma temperatura próxima de zero. Desta forma, o sistema é colocado em um estado paramagnético com a magnetização flutuando em torno de zero na ausência de um campo magnético. Para cada partícula, o momento magnético pode apontar com a mesma probabilidade nos dois sentidos ao longo do eixo de fácil magnetização. A partir desse estado resfriado, o sistema é lentamente aquecido na presença de um campo magnético até temperaturas bem acima de T_b . Quando o campo é aplicado, os momentos magnéticos desviam-se ligei-

ramente da direção dos seus respectivos eixos de fácil magnetização, devido à contribuição do efeito Zeeman. Para baixas temperaturas os momentos magnéticos não conseguem ultrapassar a barreira de energia do sistema e assim a amostra não atinge o estado de equilíbrio correspondente. Entretanto, com o aumento da temperatura a taxa de relaxação aumenta exponencialmente, de modo que cada vez mais momentos magnéticos conseguem ultrapassar a barreira de energia e tendem a se alinhar com o campo magnético externo, aumentando a magnetização do sistema. O aumento da magnetização ocorre enquanto a temperatura cresce, até o sistema atingir um estado de equilíbrio onde a taxa de transição dos momentos magnéticos através da barreira de energia, em ambos os sentidos, é a mesma. Se a temperatura continuar aumentando, a agitação térmica começa a destruir o alinhamento e a magnetização diminui, seguindo a lei de Curie. A temperatura para a qual o sistema apresenta a máxima magnetização é conhecida como temperatura de bloqueio (T_b). Para temperaturas abaixo de T_b os momentos magnéticos encontram-se bloqueados pela barreira de energia, por outro lado, para temperaturas maiores que T_b a energia térmica é maior que a barreira de energia do sistema e assim os momentos magnéticos podem mudar o sentido.

Na Fig. 21 é mostrada uma curva ZFC para um sistema com 16×16 nanopartículas distribuídas numa rede triangular com acoplamento dipolar dado por $\alpha = 0,1$ e $h = 0,05$. Consideramos neste caso que o campo magnético h e a temperatura t são dados em unidades reduzidas, sendo $h = H\mu/d$ e $t = Tk_B/d$. O valor máximo da magnetização é observado para $t = 0,18$ que corresponde a temperatura de bloqueio do sistema.

De acordo com as Refs. (FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008; SERANTES et al., 2008a), a temperatura de bloqueio depende da intensidade da interação dipolar. Na Fig. 22 mostramos a temperatura de bloqueio t_b em função do parâmetro α , a temperatura de bloqueio sendo dada em unidades reduzidas. Observamos que a temperatura de bloqueio aumenta conforme aumentamos o valor da interação dipolar. Desta forma, verificamos que a temperatura de bloqueio depende do acoplamento dipolar entre os momentos magnéticos.

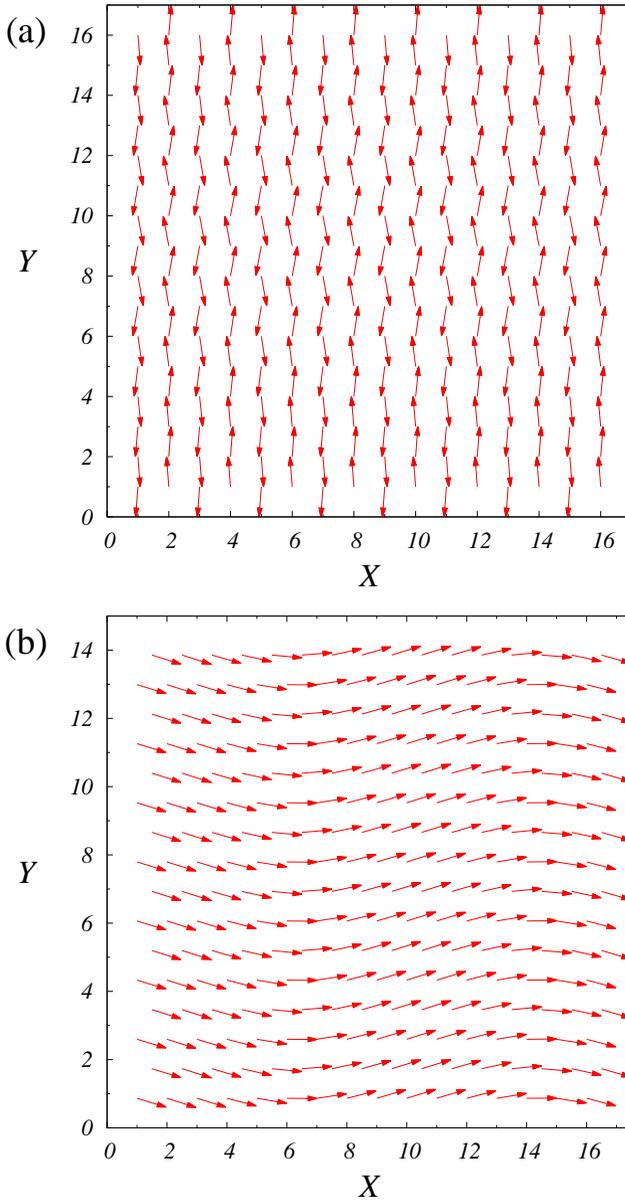


Figura 9 – (a) Rede quadrada finita, 16×16 nanopartículas, (b) rede triangular finita, 16×16 nanopartículas.

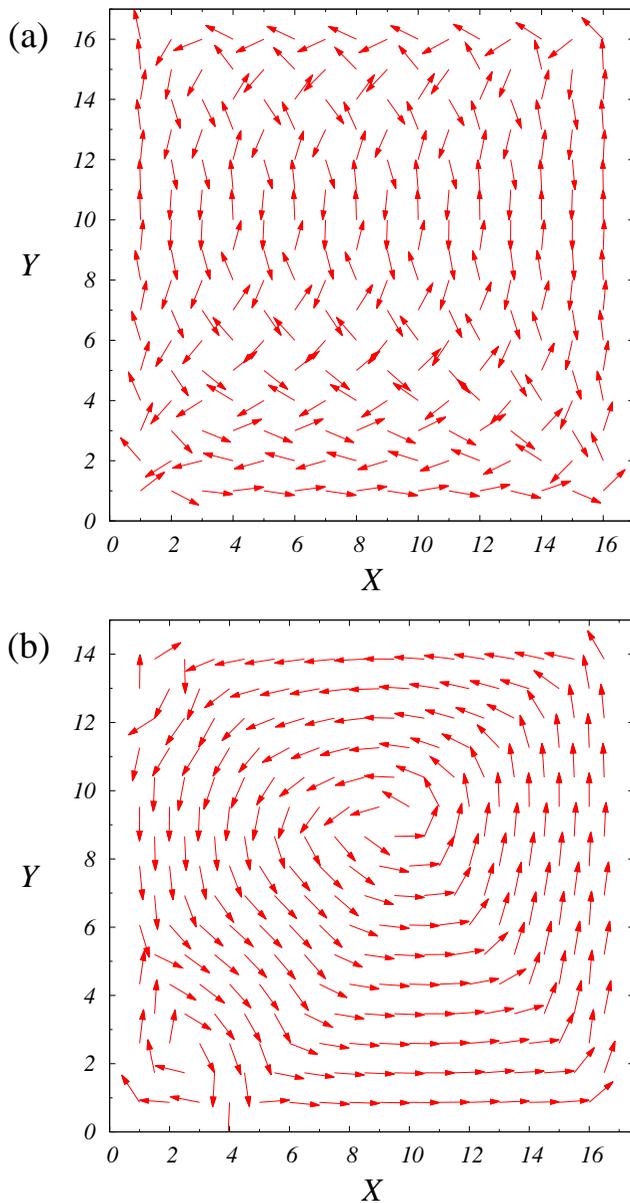


Figura 10 – Efeito de borda provocado pelo uso de condições de contorno livres para (a) rede quadrada finita, 16×16 nanopartículas e (b) rede triangular finita, 16×16 nanopartículas.

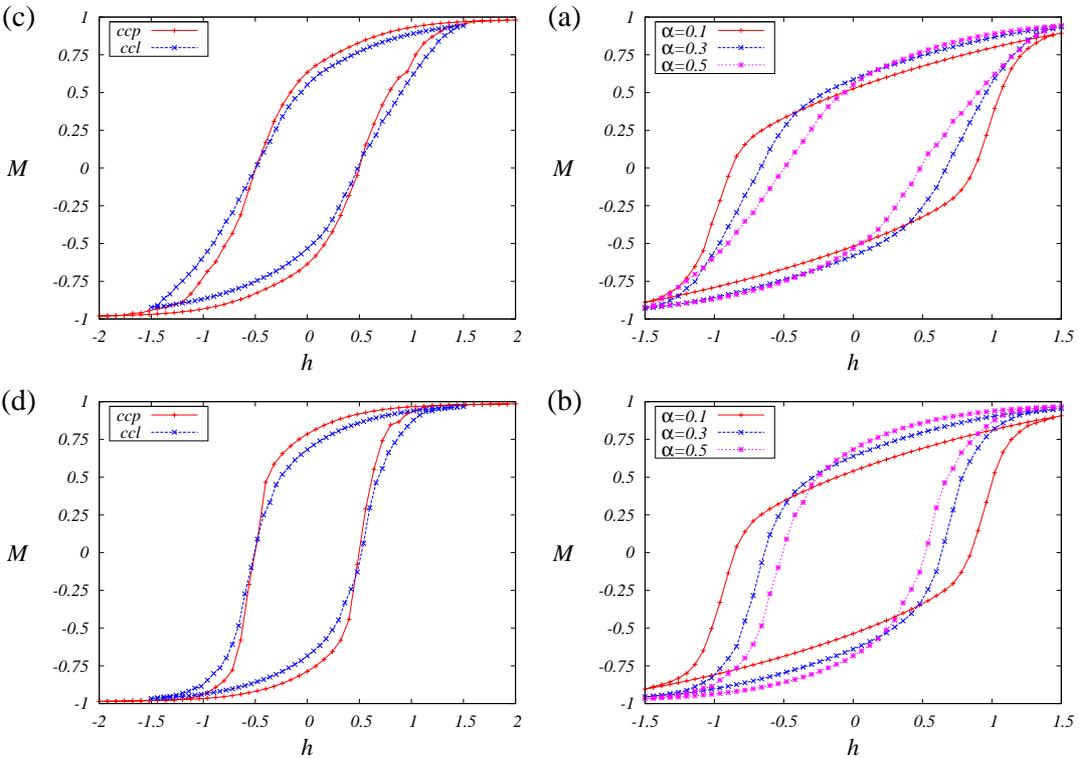


Figura 11 – Curvas de histerese para sistemas com diferentes valores do parâmetro α e condições de contorno livres, para (a) rede quadrada finita e (b) rede triangular finita. Comparação entre as curvas de histerese com condições de contorno periódicas (cep) e condições de contorno livres (ccl) para (c) rede quadrada e (d) rede triangular. Usamos 10 amostras independentes com 400 nanopartículas cada, para calcular a média da magnetização numa temperatura próxima do zero absoluto.

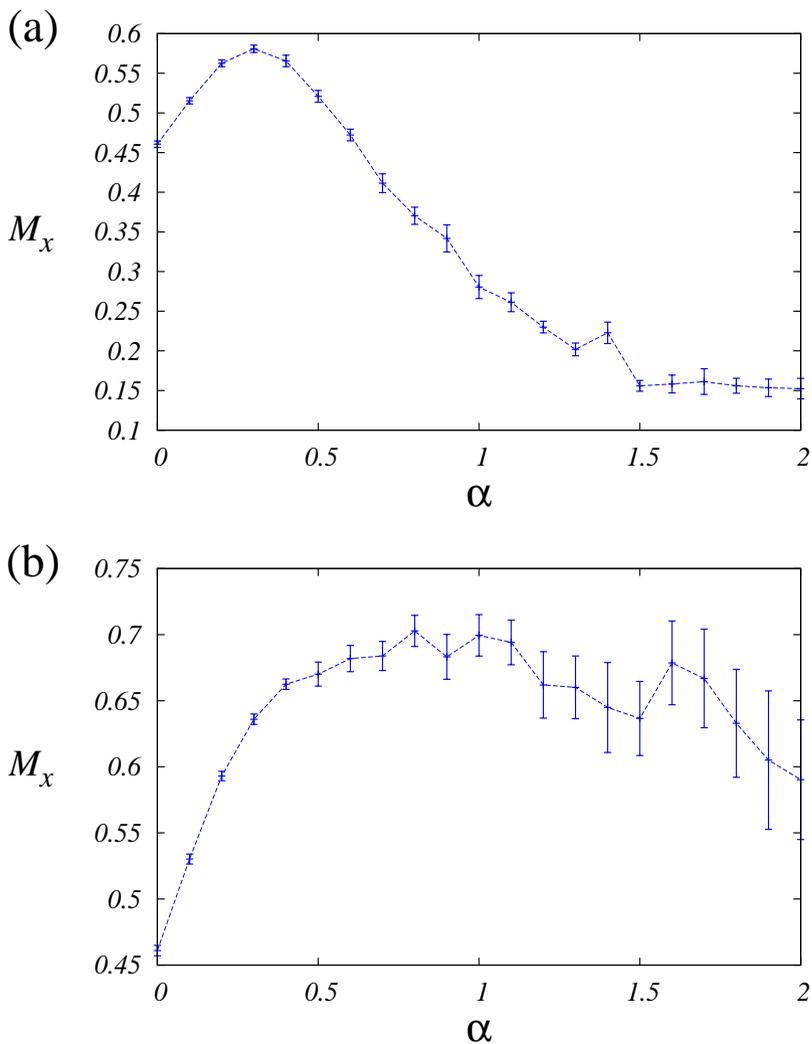


Figura 12 – (a) Magnetização remanente na direção x para uma rede quadrada; (b) magnetização remanente na direção x para uma rede triangular. Ambas as redes possuem 20×20 nanopartículas com condições de contorno livres. Média da magnetização obtida com 10 amostras diferentes.

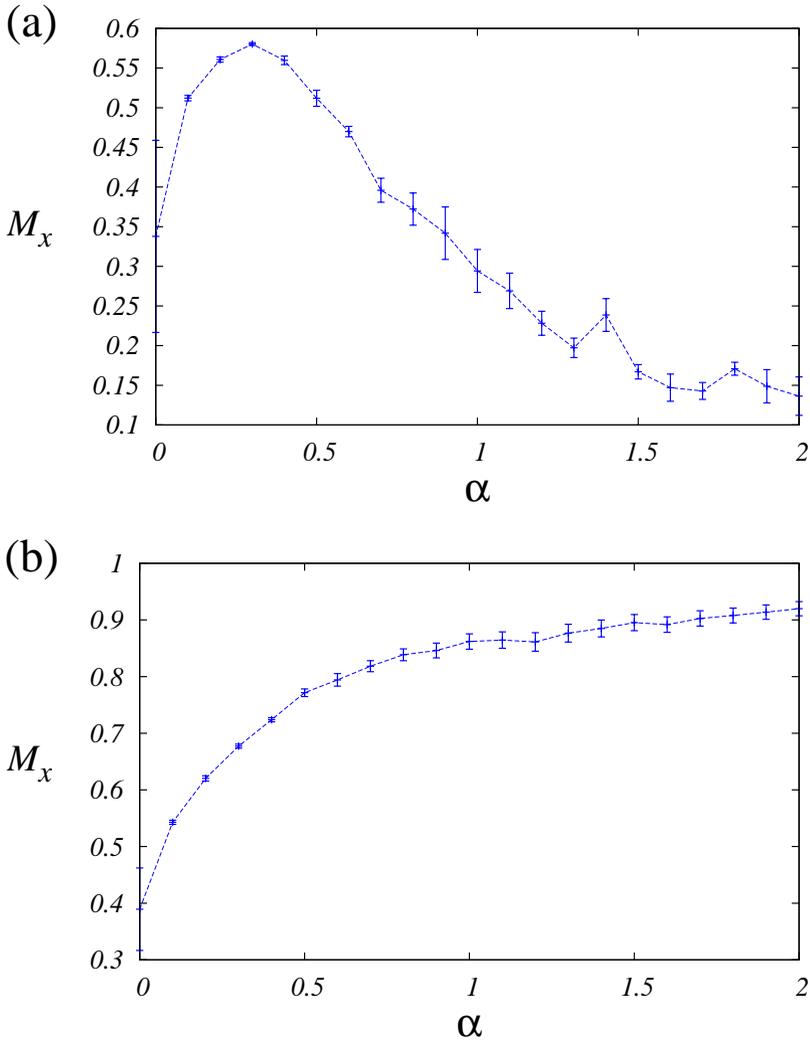


Figura 13 – Magnetização remanente na direção x em função de α para (a) rede quadrada e (b) rede triangular. Ambas as redes possuem 20×20 nanopartículas com condições de contorno periódicas. Média da magnetização obtida com 10 amostras diferentes.

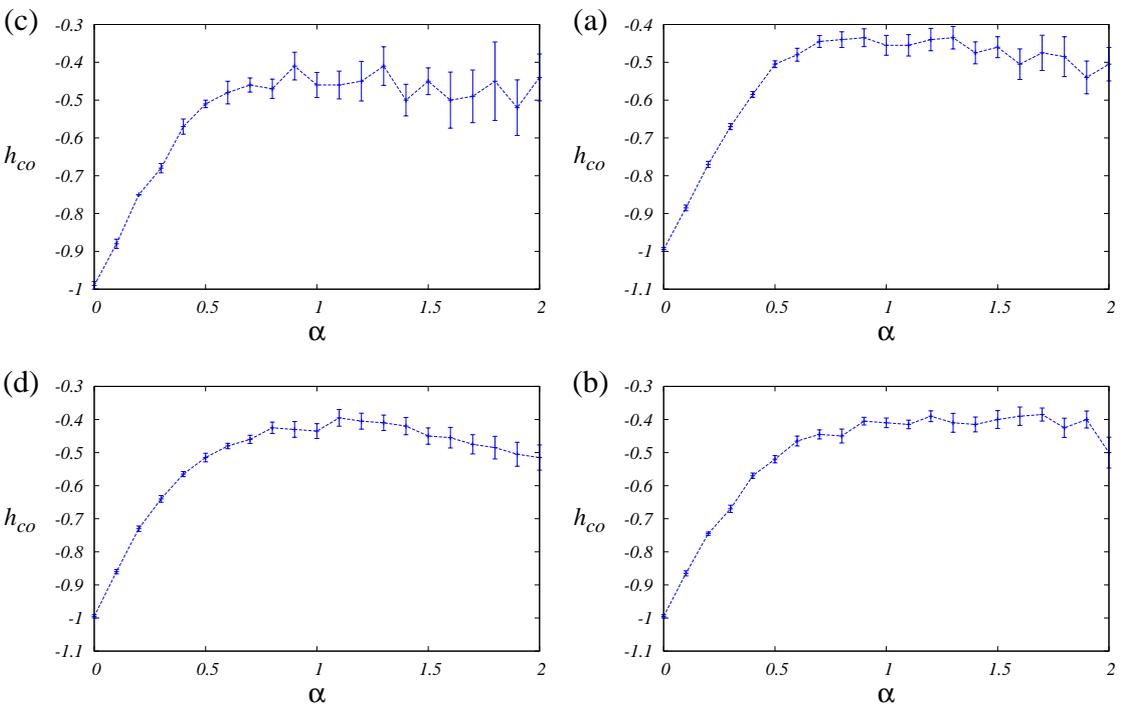


Figura 14 – O campo coercivo em função da razão α para diferentes sistemas: (a) rede quadrada com condições de contorno livres, (b) rede triangular com condições de contorno livres, (c) rede quadrada com condições de contorno periódicas e (d) rede triangular com condições de contorno periódicas. Em todos os casos foram utilizadas redes com 20×20 nanopartículas, 10 amostras diferentes para calcular os valores médios, e temperatura próxima de zero.

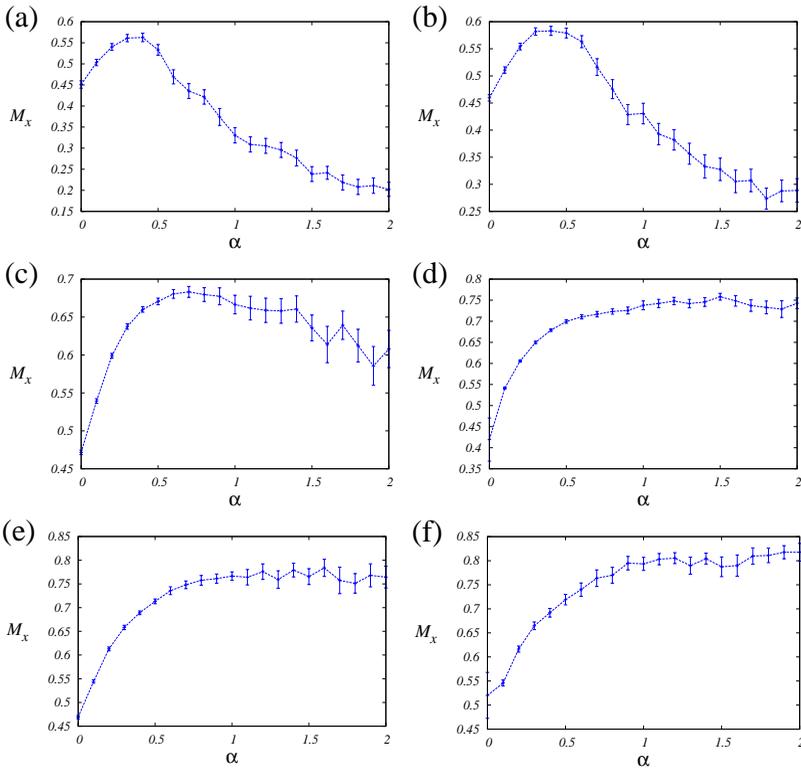


Figura 15 – Magnetização remanente na direção x em função de α para redes triangulares com diferentes tamanhos. As figuras representam: (a) rede com 4×4 nanopartículas e a média da magnetização foi calculada sobre 100 amostras, (b) rede com 6×6 nanopartículas e média obtida com 100 amostras, (c) rede com 16×16 nanopartículas e média sobre 50 amostras, (d) rede com 24×24 nanopartículas e média sobre 20 amostras, (e) rede com 30×30 nanopartículas e média com 10 amostras, (f) rede com 40×40 nanopartículas e média sobre 5 amostras. Em todos os casos tomamos a anisotropia uniaxial igual a $d = 1$.

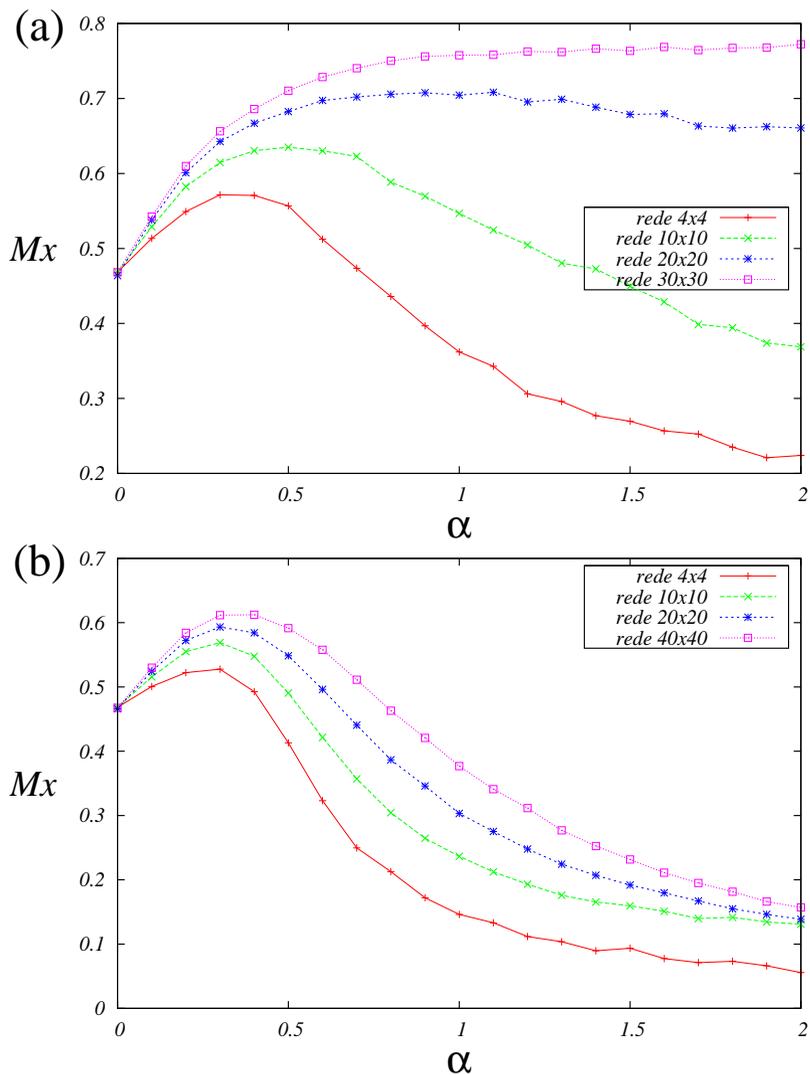


Figura 16 – Magnetização remanente em função de α para diferentes tamanhos de rede, (a) em redes triangulares e (b) em redes quadradas.

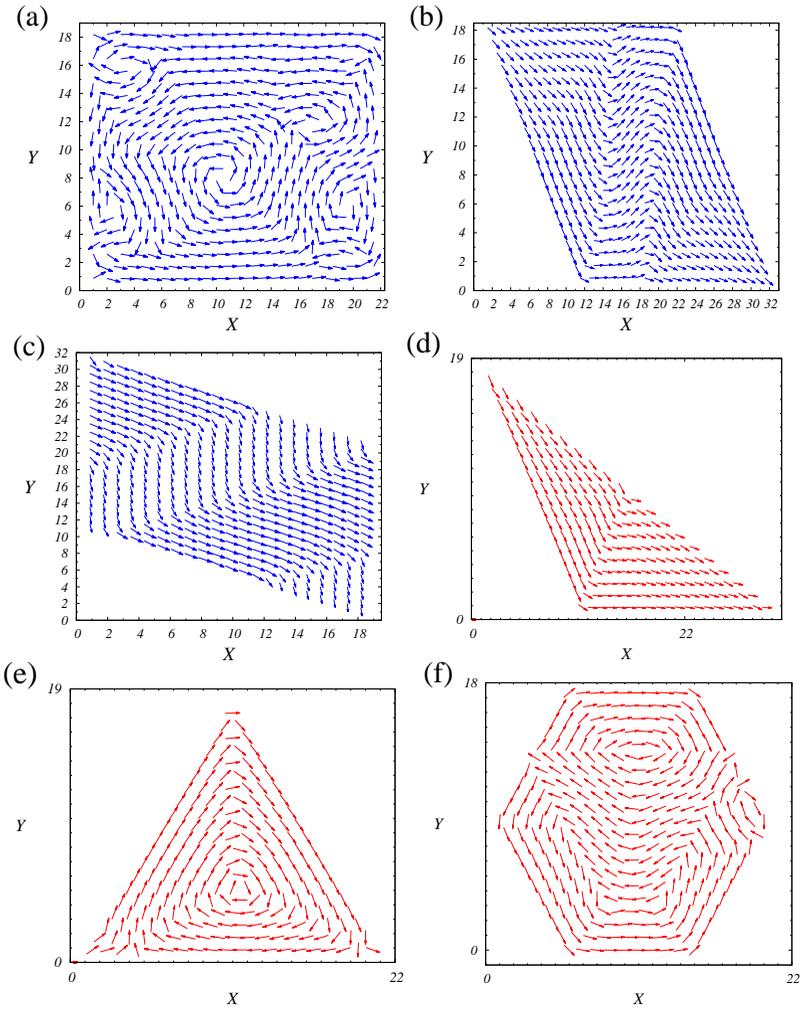


Figura 17 – Exemplos da configuração de momentos magnéticos para sistemas com diferentes formas em uma rede triangular.

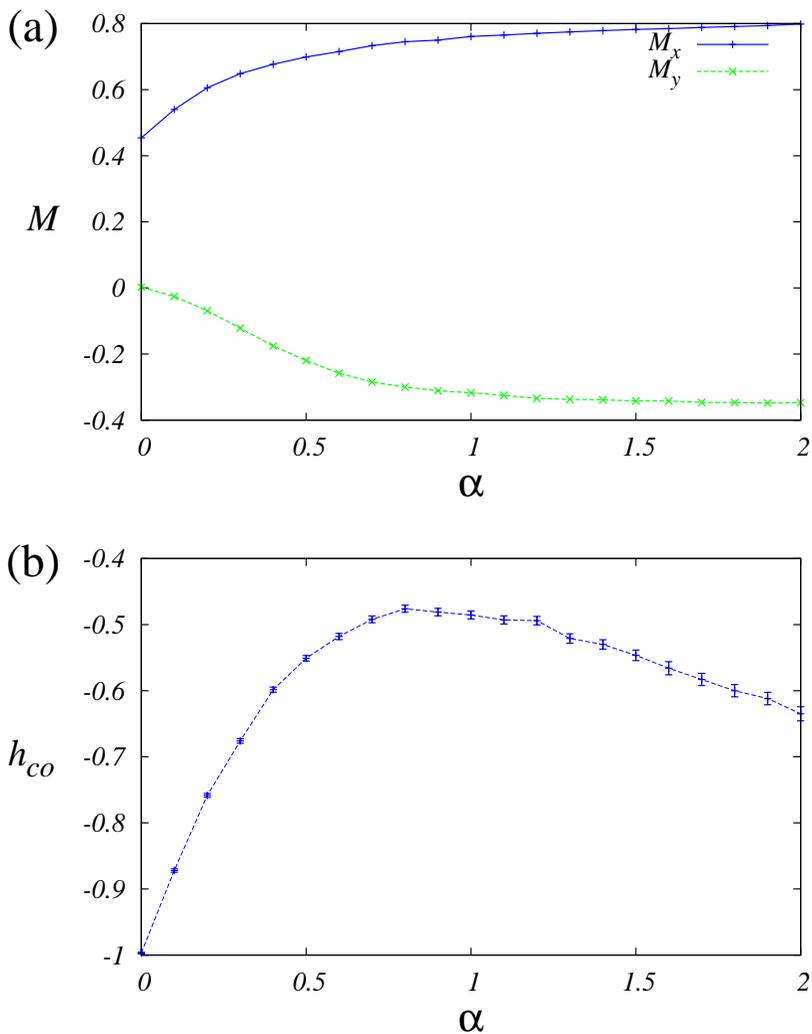


Figura 18 – Sistema disposto numa rede triangular com formato de losango com 400 nanopartículas e com condições de contorno livres. Em (a) componentes da magnetização remanente nas direções x e y e (b) campo coercivo em função de α . Para calcular os valores médios foram utilizadas 100 amostras independentes.

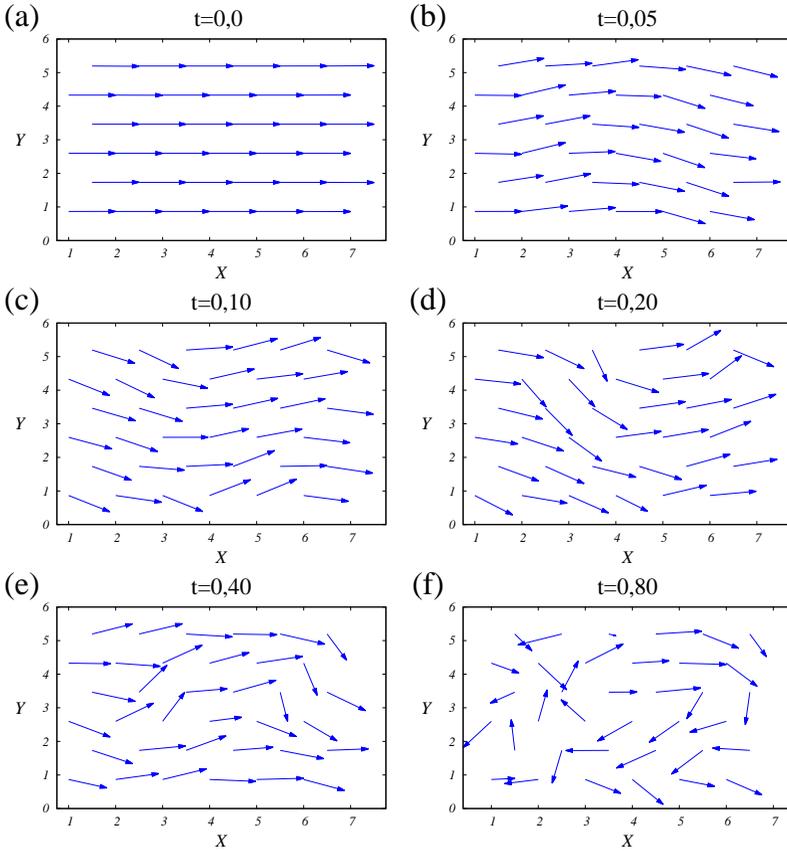


Figura 19 – Projeções dos vetores dos momentos magnéticos da amostra no plano $x-y$ para diferentes temperaturas. (a) $t = 0,00001$, (b) $t = 0,05$, (c) $t = 0,10$, (d) $t = 0,20$, (e) $t = 0,40$, (f) $t = 0,80$.

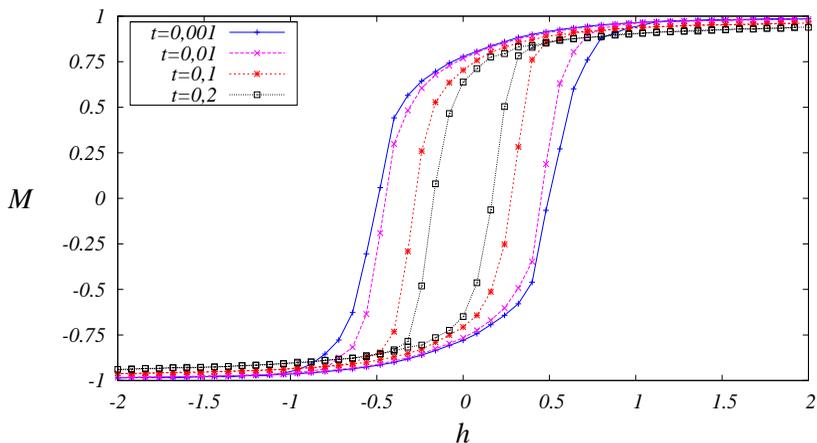


Figura 20 – Curvas de histerese para um sistema com 16×16 momentos magnéticos e $\alpha = 0,5$. A magnetização em função do campo é apresentada para quatro diferentes temperaturas.

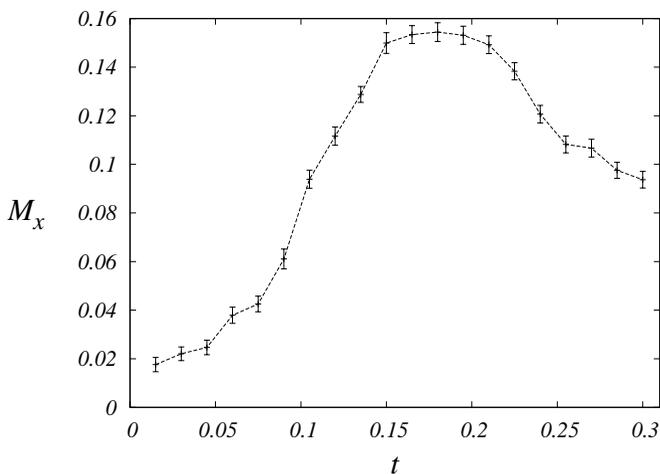


Figura 21 – Magnetização ZFC versus temperatura t para um sistema de 16×16 momentos interagentes com $\alpha = 0,1$ e campo magnético externo aplicado $h = 0,05$. Cada ponto corresponde a médias efetuadas sobre 200 amostras.

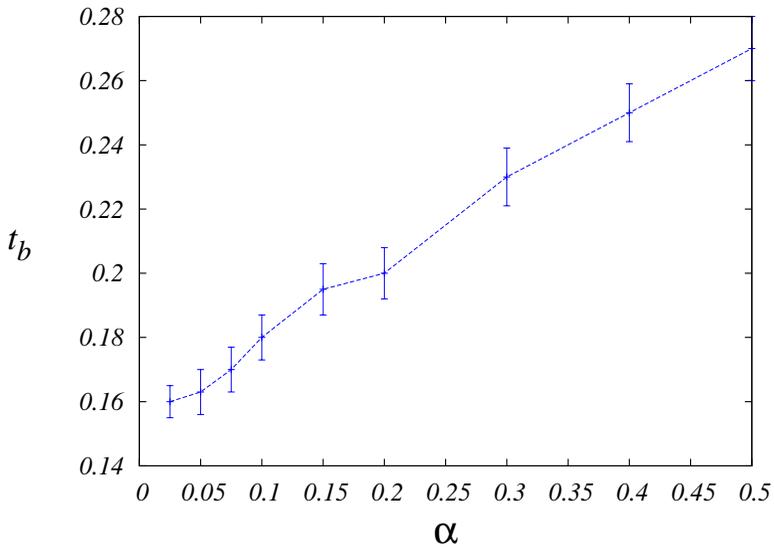


Figura 22 – Temperatura de bloqueio t_b versus a magnitude da interação dipolar α . Sistema com 16×16 momentos interagentes, e campo magnético externo aplicado $h = 0,05$. Médias efetuadas sobre 200 amostras.

5 COMPORTAMENTO REENTRANTE

Neste Capítulo serão apresentados os estudos sobre o comportamento reentrante e sua relação com as propriedades magnéticas das nanopartículas. O comportamento reentrante é caracterizado pelo comportamento anômalo da temperatura de bloqueio T_b em função da intensidade do campo externo aplicado H . A temperatura de bloqueio é a temperatura correspondente ao valor máximo da magnetização na curva ZFC, denominada T_{max} . Na primeira seção será apresentado o comportamento reentrante e uma breve revisão bibliográfica. Na segunda seção, analisaremos o comportamento reentrante para sistemas não interagentes com nanopartículas idênticas, bem como a influência de variáveis utilizadas na simulação sobre o valor da temperatura de bloqueio, e como isso afeta o comportamento reentrante. Na última seção serão consideradas nanopartículas com tamanhos que seguem uma distribuição log-normal. Para sistemas não interagentes variamos os valores da largura da distribuição log-normal e no caso de sistemas interagentes variamos o valor da razão entre a energia devido ao acoplamento dipolar e a energia associada a anisotropia uniaxial. Também, comparamos os resultados obtidos para o sistema interagente com resultados experimentais.

5.1 COMPORTAMENTO REENTRANTE E A TEMPERATURA DE BLOQUEIO

Uma expressão relacionando a temperatura de bloqueio T_b e o campo magnético H , é dada por (SUZUKI; FULLEM; SUZUKI, 2010):

$$T_b = \frac{KV(1 - H/H_K)^{\alpha_0}}{k_B \ln(t_m/\tau_0)}, \quad (5.1)$$

onde $H_K = 2K/M_s$ é o campo de anisotropia, K é a densidade de energia associada a anisotropia uniaxial, V é o volume da nanopartícula, t_m é o tempo de medida, τ_0 é uma constante de tempo da ordem de $10^{-12}s$ até $10^{-9}s$ e α_0 é uma constante, que para sistemas distribuídos aleatoriamente vale $3/2$. De acordo com a Eq. 5.1 a temperatura de bloqueio diminui com o aumento do campo externo H . No entanto, para alguns sistemas observamos que para pequenos valores de campo acontece exatamente o contrário. Quando usamos valores do campo externo H próximos de zero para construir as curvas ZFC, a temperatura de bloqueio aumenta com o aumento do campo externo, mas a partir de certo valor de H observamos a diminuição do valor de T_b . Este com-

portamento foi experimentalmente observado em diversos sistemas de nanopartículas magnéticas diluídas conforme pode ser verificado nas Refs. (LUO et al., 1991; FRIEDMAN; VOSKOBOYNIK; SARACHIK, 1997; SAPPEY et al., 1997; TEJADA et al., 1997). O comportamento anômalo da relação $T_b \times H$ é explicado na Ref. (LUO et al., 1991) como resultado de um aparente aumento da barreira de energia devido à reorientação das nanopartículas magnéticas sob a ação do campo magnético aplicado. Por outro lado, nos trabalhos (FRIEDMAN; VOSKOBOYNIK; SARACHIK, 1997; SAPPEY et al., 1997) sugere-se que o aumento da barreira de energia deve-se ao efeito de tunelamento ressonante entre pares de momentos magnéticos. Ainda em outro trabalho (SUZUKI; FULLEM; SUZUKI, 2010), é mostrado que diferentes tamanhos de nanopartículas causam uma dependência não linear entre o campo e a magnetização.

Em trabalhos utilizando simulações de Monte Carlo para a obtenção de curvas ZFC para diferentes campos aplicados, o comportamento reentrante não é observado nem mesmo para sistemas com diferentes acoplamentos dipolares Refs. (SERANTES et al., 2008a, 2008b). Todavia, no trabalho (SERANTES et al., 2008a) é discutida a possibilidade do aparecimento de um comportamento reentrante em sistemas pouco diluídos, ou seja, com maior intensidade da interação dipolar. Baseado em resultados experimentais recentes (MASUNAGA et al., 2009), verificou-se que o comportamento reentrante deixa de existir para uma concentração de nanopartículas acima de 20%.

5.2 SISTEMA DE NANOPARTÍCULAS IDÊNTICAS NÃO INTERAGENTES

Os resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo demonstrou uma dependência do algoritmo adotado. Por exemplo, na Ref. (NUNES; BAHIANA; BASTOS, 2004) os autores mostram como o pico da curva ZFC depende do valor da abertura angular $\delta\theta$. O parâmetro $\delta\theta$ é a abertura angular escolhida para o sorteio da nova direção da magnetização no método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis.

Consideramos inicialmente um sistema muito diluído, ou seja, que a interação dipolar entre as nanopartículas idênticas seja desprezível, e com o valor de $\delta\theta = 0,2$. Na Fig. 23(a) são mostradas as curvas de magnetização ZFC para os seguintes valores do campo magnético externo h : 0,05; 0,20; 0,40; 0,60 e 0,90. O campo magnético h e a temperatura t são medidos em unidades reduzidas, ou seja $h = H\mu/d$ e $t = Tk_B/d$. Para evidenciar a dependência da temperatura de bloqueio com o campo magnético aplicado

na construção das curvas ZFC, uma linha vermelha foi traçada conectando os pontos correspondentes ao máximo da magnetização de cada curva. A relação entre a temperatura de bloqueio e o campo aplicado pode ser observada em detalhes na Fig. 23(b).

Na Fig. 23(a) observamos um aumento da magnetização máxima conforme aumentamos o campo magnético externo aplicado, e na Fig. 23.(b), notamos que para campos magnéticos externos em torno de 0,1 a temperatura de bloqueio é aproximadamente 0,15. Para campos magnéticos menores que 0,03 o sistema parece apresentar um comportamento reentrante, todavia, a precisão dos dados não permite afirmar se realmente este é um comportamento reentrante, ou deve-se aos erros cometidos durante a simulação ou na maneira de se determinar a temperatura de bloqueio. Para campos tão pequenos quanto $h = 0,03$, ou ainda menores do que esse, o número de amostras necessário para construir as curvas de magnetização ZFC gira em torno de 10000, o que leva a tempos computacionais elevados. Outro problema que surge é que para campos tão pequenos, a diferença de energia entre os dois mínimos de energia torna-se muito pequena, não havendo uma direção preferencial para a transição entre esses dois estados.

Nas Figs. 24(a) e 24(b) observamos as mesmas características vistas nas Figs. 23(a) e 23(b), mas o valor de $\delta\theta$ não é mais constante, e sim dependente do valor do campo externo aplicado e da temperatura, então escolhemos $\delta\theta = 0,6 T \exp[(1 - H)^{1.5}]$. Esta dependência de $\delta\theta$ em T e H sugere que o tempo de relaxação seja similar ao tempo de relaxação τ dado pela lei de Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp[\Delta E(H)/k_B T]$.

O comportamento reentrante fica evidenciado na Fig. 24(b), onde a temperatura de bloqueio é máxima para o campo externo aplicado $h = 0,2$. Fica então evidente a dependência do comportamento reentrante do método utilizado para calculá-lo. Para melhor evidenciar esse fato, apresentamos na Fig. 25, curvas de magnetização ZFC para um sistema muito diluído, $\alpha = 0$, e valor da anisotropia uniaxial $d = 1$, calculados sobre uma rede 16×16 momentos magnéticos na presença de um campo magnético externo $h = 0,1$. Para cada curva de magnetização usamos um valor diferente de $\delta\theta$.

Observamos que a temperatura de bloqueio diminui e o valor máximo da magnetização aumenta, à medida que $\delta\theta$ aumenta. Essa forte dependência das propriedades da magnetização, mais especificamente, a sua temperatura de bloqueio, com o valor do parâmetro $\delta\theta$, mostra a necessidade de uma avaliação mais cuidadosa na escolha dos parâmetros envolvidos na simulação. Alguns trabalhos sugerem que $\delta\theta$ deva variar linearmente com a temperatura T (SERANTES et al., 2012), outros trabalhos (SERANTES et al., 2008a, 2008b) sugerem que $\delta\theta = (CT)^{1/2}$ onde C é uma constante de proporcionalidade, seu valor sendo dependente das características da partícula.

5.3 NANOPARTÍCULAS INTERAGENTES DE DIFERENTES TAMANHOS

Nesta seção passaremos a estudar o efeito da intensidade das interações dipolares sobre o comportamento reentrante. Conforme a referência (AZEGGAGH; KACHKACHI, 2007), sistemas experimentais de ferrofluidos ou nanopartículas de γFe_2O_3 podem apresentar diferentes temperaturas de bloqueio em função do campo aplicado, dependendo da diluição do sistema. Consideramos primeiramente o caso em que o sistema é altamente diluído, ou seja, o sistema, apresenta fraca interação dipolar. Conforme a intensidade do campo aplicado aumenta a temperatura de bloqueio aumenta até um máximo, e a partir desse valor começa a diminuir, apresentando assim comportamento reentrante. Entretanto, para sistemas altamente concentrados, com forte interação dipolar, o valor da temperatura de bloqueio diminui conforme aumentamos o valor do campo magnético aplicado. A maioria dos sistemas experimentais de nanopartículas magnéticas é formado por partículas que apresentam diferentes tamanhos seguindo uma distribuição log-normal. A distribuição de tamanho das nanopartículas influencia o comportamento reentrante (AZEGGAGH; KACHKACHI, 2007). Para compreender o comportamento reentrante neste tipo de sistema utilizamos simulações de Monte Carlo para um sistema interagente de nanopartículas magnéticas. Por simplicidade computacional, consideramos uma rede triangular de 50×50 totalizando 2500 partículas. Para um sistema formado por partículas interagentes a Hamiltoniana é dada por:

$$H = \frac{1}{2}g \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left\{ \frac{\vec{S}_i \vec{S}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3[\vec{S}_i \cdot (\vec{r}_{ij})][\vec{S}_j \cdot (\vec{r}_{ij})]}{r_{ij}^5} \right\} - \sum_{i=1}^N \mu \vec{H} \cdot \vec{S}_i - \sum_{i=1}^N K_{ui} (\vec{e}_i \cdot \vec{S}_i)^2, \quad (5.2)$$

onde o parâmetro $g = \mu_0 \mu^2 / 4\pi a^3$, sendo que a é a distância entre dois sítios vizinhos da rede, H é a intensidade do campo magnético externo aplicado, $K_{ui} = k_u V_i$ é o termo de energia associada à anisotropia uniaxial e o vetor \vec{e}_i é o vetor unitário que aponta na direção do eixo de fácil anisotropia. A letra i nos termos acima descritos identifica a partícula, neste caso, cada partícula pode apresentar um volume V_i diferente que é escolhido dentro de uma distribuição log-normal dada por:

$$f(K_{ui}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi K_{ui} \sigma}} \exp \left\{ -[\ln(K_{ui}/K_0)]^2 / 2\sigma^2 \right\}, \quad (5.3)$$

o parâmetro σ é a largura da distribuição e K_0 é o valor médio da

energia associada à anisotropia uniaxial.

Alguns parâmetros adimensionais são definidos para descrever o efeito da interação dipolar nas propriedades magnéticas do sistema. O primeiro é a razão entre a energia da interação dipolar e a energia associada a anisotropia $\alpha = g/K_0$, o segundo, o campo magnético reduzido $h = \mu H/K_0$. Além disso, as medidas de temperatura são efetuadas em unidades reduzidas dadas por $t = k_B T/K_0$, e o valor do cone de abertura é $\delta\Theta = 0,6\sqrt{t/K_{ui}}$. A relação do cone de abertura com a temperatura é similar ao apresentado nas Refs. (SERANTES et al., 2008a, 2008b).

A temperatura de bloqueio é determinada a partir das curvas ZFC em função da temperatura. Para cada valor de temperatura esperamos 10^4 MCs para o sistema atingir o estado de equilíbrio. Após este tempo transitente, a cada 100 MCs é calculada a magnetização do sistema na direção do campo, sendo que esse processo é repetido 10^3 vezes. O conjunto de medidas é usado para calcular o valor médio da magnetização do sistema para uma temperatura específica. Então, a temperatura sofre um acréscimo de $\Delta T = 0,005$ e o processo é repetido novamente para esta nova temperatura. Para cada curva ZFC nós usamos 40 diferentes valores de temperatura. A curva ZFC é ajustada com uma função para encontrar o momento magnético máximo, determinando assim a temperatura de bloqueio.

Na Fig. 26 apresentamos a temperatura de bloqueio em função do campo aplicado para um sistema de partículas não interagentes com tamanhos que seguem uma distribuição log-normal com valores de largura diferentes. O valor da interação dipolar é dada por $\alpha = 0$ e a anisotropia uniaxial média é $K_0 = 1$. Cada curva ZFC utilizada para obter a temperatura de bloqueio foi construída com uma largura da log-normal, e σ diferente. As flechas indicam a posição do campo magnético reentrante. Observa-se que o campo magnético reentrante diminui conforme diminuimos o valor de σ e desaparece para $\sigma < 0,2$. Para sistemas formados por nanopartículas com essas características, o comportamento reentrante não é observado.

Na Fig. 27 vemos o comportamento da temperatura de bloqueio em função do campo magnético reduzido para um sistema interagente com uma distribuição de anisotropia uniaxial log-normal dada por $K_0 = 1$ e $\sigma = 0,5$. Cada uma das curvas apresentadas representa um valor diferente da interação dipolar. O valor do campo magnético reentrante diminui conforme aumentamos o valor da interação dipolar e desaparece para algum valor compreendido entre $0,3 < \alpha < 0,4$. O aumento da interação dipolar corresponde ao aumento da concentração das nanopartículas magnéticas no sistema.

Estudos experimentais realizados na Universidade de São Paulo (USP) mostraram que o comportamento reentrante depende da concentração das nanopartículas magnéticas (MASUNAGA et al., 2009). Na Fig. 28 apre-

sentamos a razão entre o campo magnético e o campo reentrante H_{re} em função da razão entre a temperatura de bloqueio e a temperatura de bloqueio do campo reentrante $T_b(H_{re})$. Cada curva representa um sistema com uma determinada concentração de nanopartículas com volumes que seguem uma distribuição log-normal. O comportamento reentrante diminui conforme aumenta-se a concentração de nanopartículas, desaparecendo para algum valor entre 12,8% e 20%.

Os resultados experimentais foram comparados com as simulações e são apresentados na Fig. 29. O comportamento reentrante é similar tanto para os resultados experimentais quanto das simulações, e depende da intensidade da interação dipolar. Quanto mais fraca é a força da interação dipolar mais acentuado é o comportamento reentrante. Quando consideramos interações dipolares fortes o comportamento reentrante desaparece. A interação dipolar gera no sistema um campo dipolar na mesma direção do campo magnético e com intensidade diretamente proporcional ao valor da interação. Deste modo, quando o campo magnético é aplicado sobre o sistema com a finalidade de se obter a temperatura de bloqueio, o sistema apresenta-se sob ação predominantemente do campo magnético. Dependendo do valor da interação dipolar o campo efetivo pode ser suficientemente forte para suprimir o efeito do comportamento reentrante.

A partir dos resultados apresentados podemos concluir que o comportamento reentrante depende da combinação de dois fatores: o primeiro deles é a distribuição do tamanho das nanopartículas, e o segundo é a magnitude da interação dipolar. Se a distribuição de tamanho das nanopartículas for muito estreita o comportamento reentrante desaparece. Além disso, para sistemas com interação fraca é possível observar o comportamento reentrante, enquanto que em sistemas onde a interação dipolar é forte esse comportamento é suprimido.

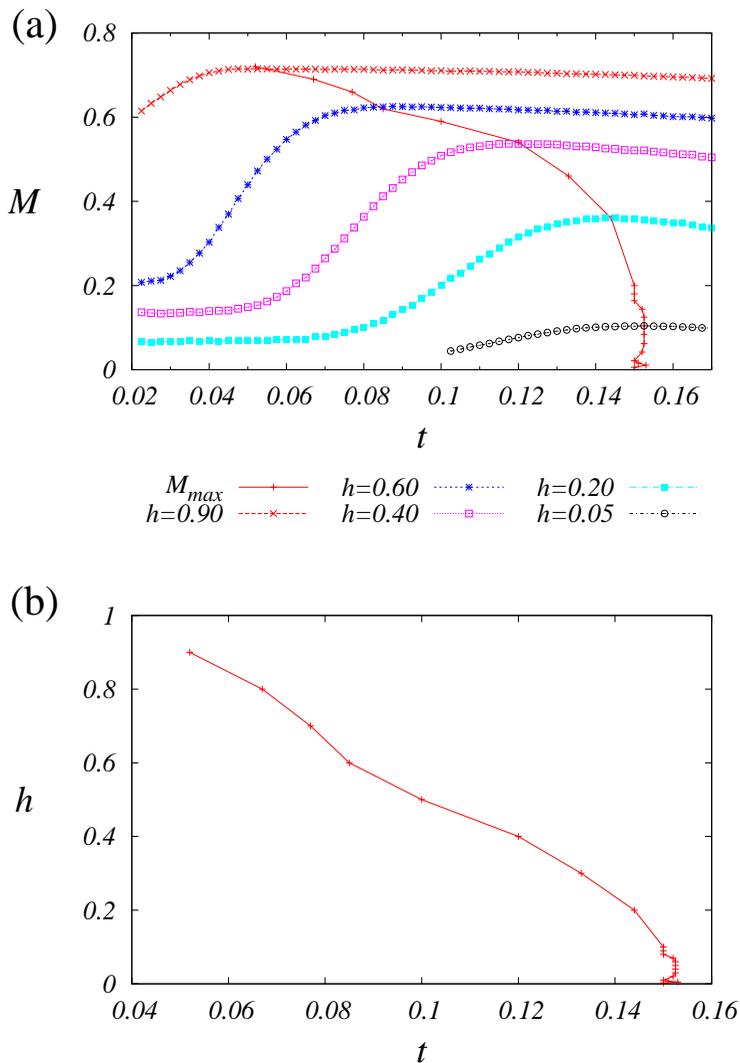


Figura 23 – (a) Curvas de magnetização ZFC para sistemas sem interação dipolar para diferentes valores de campo; a linha em vermelho une os pontos de máxima magnetização de cada curva. (b) Temperatura de bloqueio em função do campo magnético aplicado.

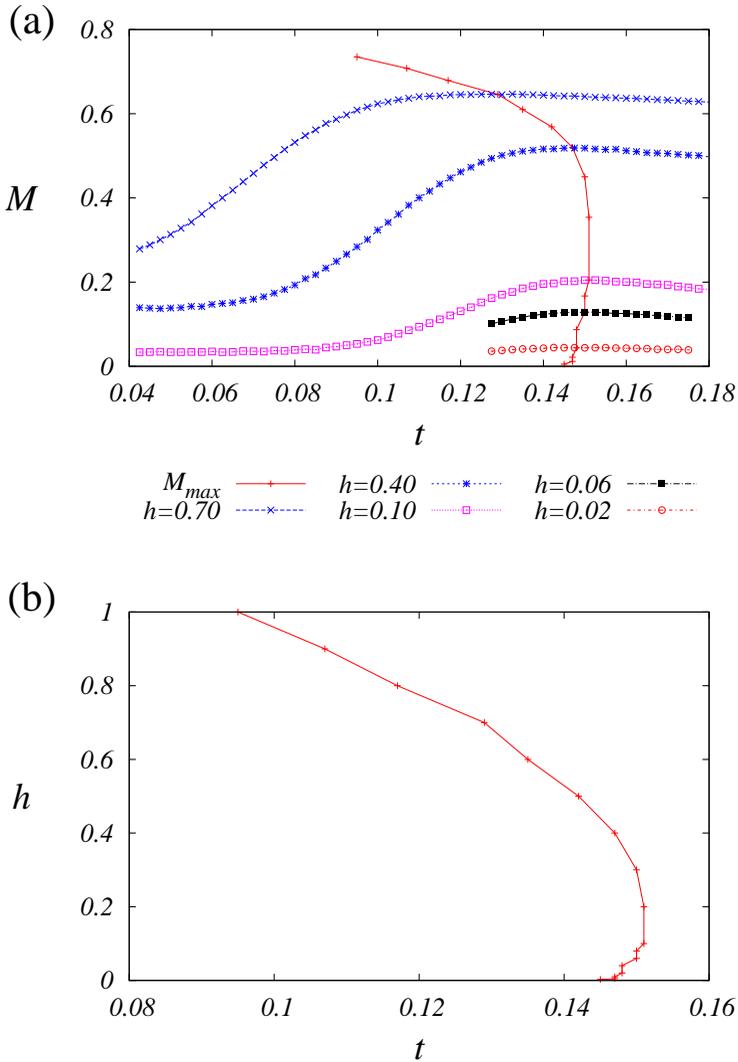


Figura 24 – (a) Curvas de magnetização ZFC para sistemas sem interação dipolar; a linha em vermelho une os pontos onde a magnetização é máxima. (b) Temperatura de bloqueio contra o campo magnético aplicado. Note que $\delta\theta = 0.6T \exp[(1-H)^{1.5}]$.

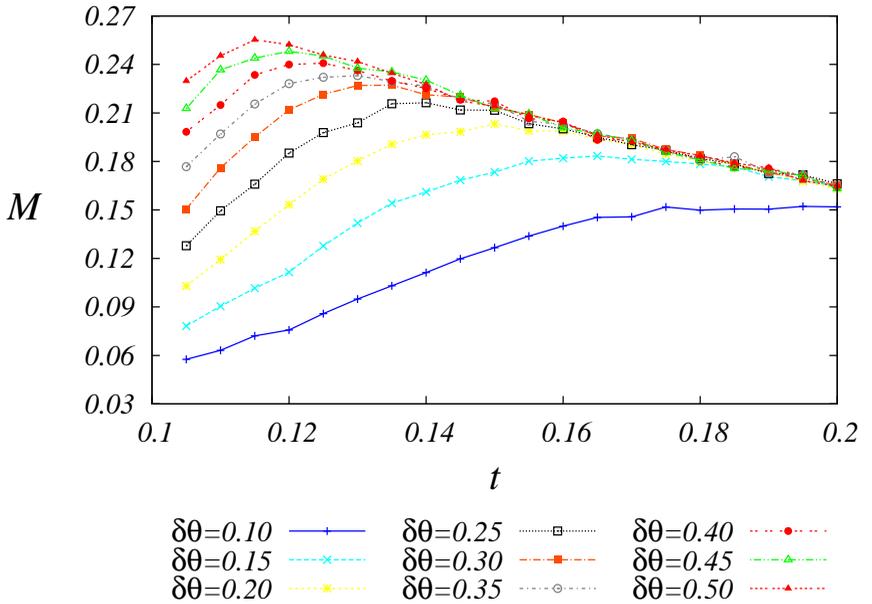


Figura 25 – Curvas de magnetização ZFC, para um sistema totalmente diluído, $\alpha = 0$, com 16×16 sítios, campo externo aplicado $h = 0.1$, e valor da anisotropia uniaxial $d = 1$. Para cada curva de magnetização usamos um valor diferente de $\delta\theta$, cujos valores são apresentados na parte inferior da figura. Utilizado um total de 500 amostras para fazer as médias, a barra de erro é menor que o tamanho do ponto utilizado na figura.

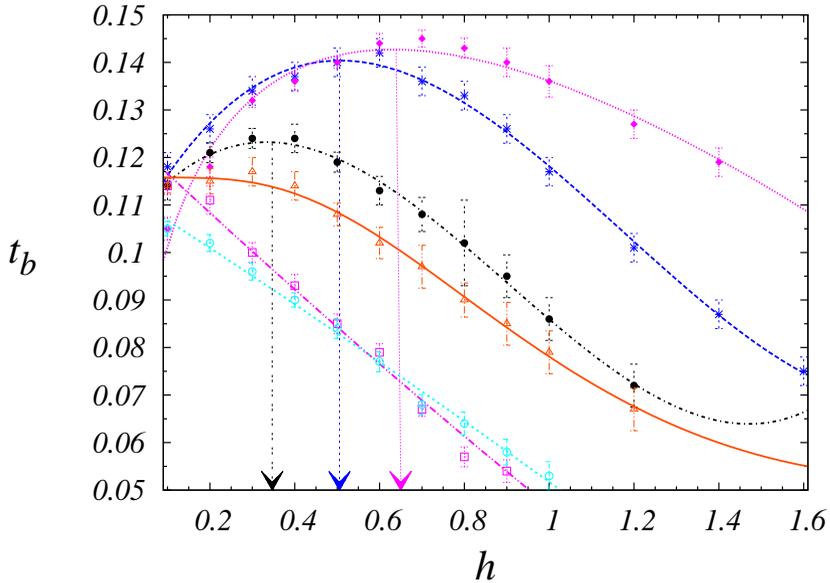


Figura 26 – Curvas da temperatura de bloqueio t_b em função do campo magnético reduzido h para um sistema não interagente. A anisotropia uniaxial segue uma distribuição log-normal com o valor médio dado por $K_0 = 1$ e uma largura σ diferente para cada curva. Os diamantes representam a curva com $\sigma = 0,75$, as estrelas $\sigma = 0,50$, os círculos preenchidos $\sigma = 0,25$, os triângulos $\sigma = 0,20$, os quadrados $\sigma = 0,175$ e os círculos abertos $\sigma = 0,10$. As flechas indicam o valor do campo magnético correspondente ao valor máximo da temperatura de bloqueio. As linhas servem como guias para os olhos.

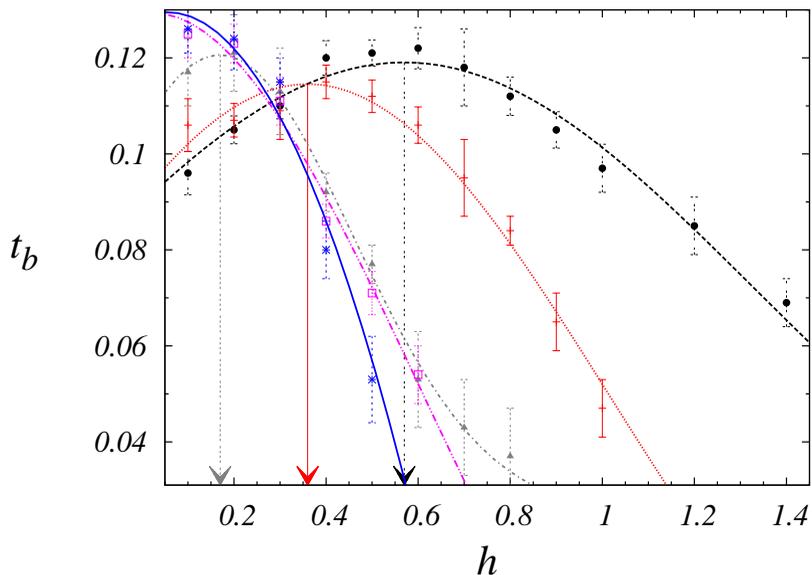


Figura 27 – Curvas da temperatura de bloqueio t_b em função do campo magnético reduzido h para um sistema interagente. A anisotropia uniaxial segue uma distribuição log-normal com valor médio dado por $K_0 = 1$ e largura $\sigma = 0,5$. Cada curva representa um sistema com um determinado valor da interação dipolar: círculos fechados $\alpha = 0,02$, traços $\alpha = 0,1$, triângulos $\alpha = 0,3$, quadrados $\alpha = 0,4$ e estrelas $\alpha = 0,5$. As flechas indicam o valor do campo magnético correspondente ao valor máximo da temperatura de bloqueio. As linhas servem como guias para os olhos.

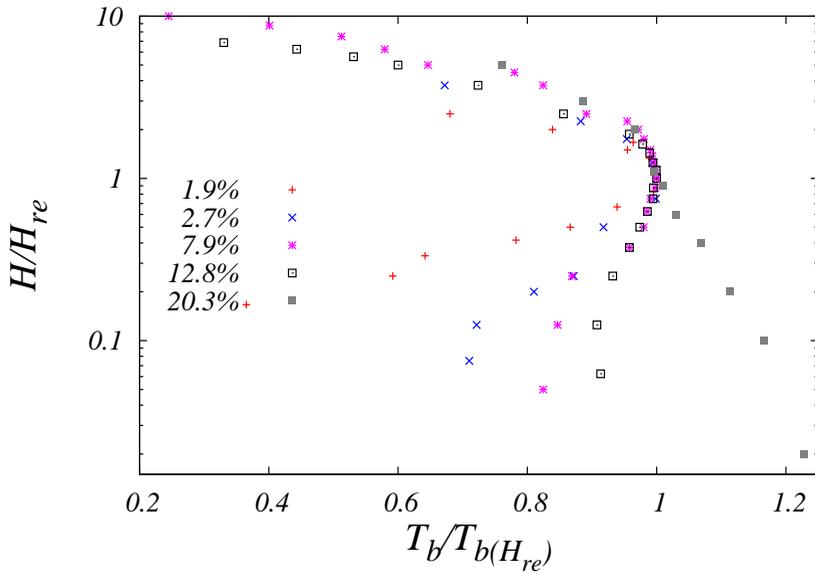


Figura 28 – Os valores normalizados H/H_{re} em função de $T_b(H)/T_b(H_{re})$ para um sistema experimental interagente e que segue uma distribuição log-normal para o volume das nanopartículas.

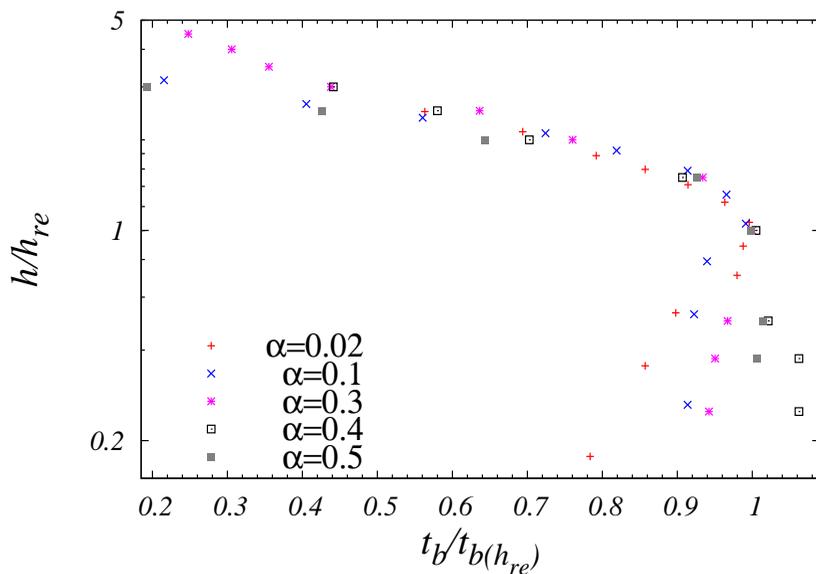


Figura 29 – Os valores normalizados de h/h_{re} em função de $t_b(h)/t_b(h_{re})$. A anisotropia uniaxial segue uma distribuição log-normal com o valor médio dado por $K_0 = 1$ e largura $\sigma = 0,5$; o sistema é interagente com seus respectivos valores escritos na figura.

6 BARREIRAS DE ENERGIA

Nesse Capítulo serão apresentados os estudos através do método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis para determinar a distribuição das barreiras de energia. O sistema é composto por nanopartículas magnéticas que apresentam tanto anisotropia uniaxial quanto cúbica. Os eixos de fácil magnetização podem estar aleatoriamente orientados, ou alinhados na direção do campo externo aplicado antes do processo de congelamento do sistema. Para se obter a distribuição das barreiras de energia usamos as medidas de relaxação magnética, técnica esta desenvolvida por Labarta e Iglesias (LABARTA et al., 1993; IGLESIAS, 2002) que é amplamente utilizada para sistemas nanomagnéticos.

Resultados experimentais recentemente obtidos (ELOI et al., 2014), mostram que o comportamento da distribuição das barreiras de energia de um sistema formado por nanopartículas de magnetita dopadas com cobalto, apresenta diferenças significativas entre o sistema alinhado e o sistema com eixos aleatoriamente distribuídos. Para o sistema alinhado a distribuição das barreiras de energia apresenta um pico bem definido. Entretanto, para o caso desalinhado, o sistema apresenta uma queda para baixas energias, que podemos interpretar como sendo um pico incompleto, e um pico bem definido na região de maior energia.

Através de simulações de Monte Carlo foi mostrado que o sistema desalinhado apenas apresenta o comportamento descrito acima, somente quando existe uma competição entre as anisotropias uniaxial e cúbica. Quando o sistema apresenta apenas um tipo de anisotropia, o comportamento da distribuição das barreiras de energia é qualitativamente similar nos dois casos, alinhado e desalinhado.

Primeiramente descreveremos a técnica utilizada para obter a distribuição das barreiras de energia analisando os dados da relaxação magnética. Os resultados experimentais apresentados na Ref. (ELOI et al., 2014) serão mostrados e comparados com os resultados obtidos através das simulações computacionais. As simulações são utilizadas para se obter algumas grandezas de interesse: temperatura de bloqueio, campo coercivo, magnetização remanente e barreiras de energia em função da razão k_{uc} , onde k_{uc} é a razão entre o valor da anisotropia cúbica k_c e da anisotropia uniaxial k_u .

6.1 DETERMINAÇÃO DAS BARREIRAS DE ENERGIA

Considere um sistema formado por nanopartículas magnéticas de monodomínios com diversos tamanhos que seguem uma determinada distribuição. Nesse caso, o sistema apresenta diversas alturas de barreiras de energia E , e podemos descrever essa coleção de barreiras de energia por uma função de distribuição $f(E)$. Consideramos que $f(E)$ seja uma função normalizada, $\int_0^\infty f(E) dE = 1$. Os momentos magnéticos que estão apenas sob a ação das flutuações térmicas, ou seja, sem ações de campos externos, obedecem a lei da relaxação em função do tempo t , $m(t) = m_0 \int_0^\infty e^{-t/\tau(E)} f(E) dE$ (IGLESIAS, 2002). Devido às flutuações térmicas, as partículas têm a direção dos seus momentos magnéticos mudadas, superando a barreira de energia. $\tau(E)$ é o tempo de relaxação descrito como sendo o tempo médio que a partícula demora para inverter seu momento de dipolo magnético, ou seja, superar a barreira de energia. De acordo com a teoria de Néel $\tau(E) = \tau_0 e^{E/k_B T}$, sendo $1/\tau_0$ a frequência de tentativas da partícula em superar a sua barreira de energia, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Pode se mostrar (IGLESIAS; LABARTA, 2004) que

$m(t) \approx m_0 \int_{E_c(t)}^\infty f(E) dE$, logo a magnetização relaxa no tempo de acordo com uma lei de escala dada por $E_c(t) = k_B T \ln(t/\tau_0)$. A existência dessa lei de escala implica que as medidas de magnetização em função da temperatura num dado tempo são equivalentes às medidas da magnetização com uma função de $\ln(t)$ numa temperatura fixa. Esta correspondência entre tempo e temperatura é válida para processos que obedecem à lei de Arrhenius. A partir da expressão para a magnetização podemos determinar a distribuição das barreiras de energia através da expressão $f(E) = -d(m/m_0)/d(E_c(t))$.

Na figura 30 mostramos a magnetização em função de $k_B T \ln(t/\tau_0)$. Cada uma das cores representa a relaxação magnética para uma determinada temperatura. Podemos observar que a relaxação magnética obedece a lei de escala dada por $E_c(t) = k_B T \ln(t/\tau_0)$.

Exemplos de sistemas que obedecem uma lei de escala desse tipo são supercondutores em que as barreiras responsáveis pelo relaxamento estão associadas ao bloqueio individual ou coletivo dos vórtices por impurezas, defeitos ou limites individuais. Nesse sistema a heterogeneidade dos defeitos dá origem a uma distribuição de potenciais de energia representados por $f(E)$. Outros exemplos são sistemas magnéticos contínuos, filmes finos ou ligas metálicas, onde as mudanças de magnetização são devidas ao movimento de paredes de domínio.

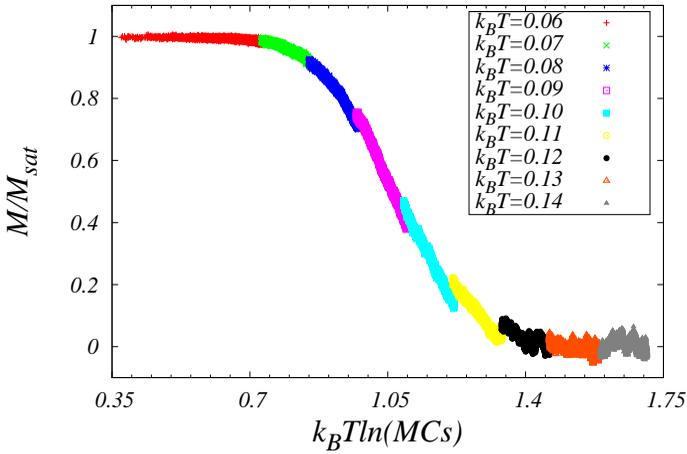


Figura 30 – A magnetização normalizada em função de $k_B T \ln(t/\tau_0)$, onde t é o tempo computacional medidos em passos de Monte Carlo e $\tau_0 = 1$. Cada uma das cores representa uma determinada temperatura.

6.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais apresentados nesta seção foram obtidos na Ref. (ELOI et al., 2014). O sistema analisado é formado por nanopartículas altamente diluídas num solvente, sendo que as nanopartículas magnéticas são compostas de ferritina dopadas com cobalto. O sistema foi preparado de duas maneiras diferentes, os eixos de fácil magnetização podendo estar alinhados na direção do campo externo ou aleatoriamente distribuídos no espaço.

Na Fig. 31(a) mostra-se o comportamento da distribuição das barreiras de energia, quando o eixo de fácil magnetização foi alinhado através de um campo de $5T$ aplicado numa temperatura superior à temperatura de congelamento do sistema. Observamos na curva de distribuição das barreiras de energia a formação de um pico em temperaturas intermediárias.

Na Fig. 31(b) é apresentada a distribuição das barreiras de energia para um sistema que tem seus eixos de fácil magnetização aleatoriamente distribuídos. Na região de baixas temperaturas observamos que a curva apresenta uma elevação superior ao pico que está localizado na região de temperaturas intermediárias, fato não observado no caso da Fig. 31(a).

Os autores desse trabalho (ELOI et al., 2014), sugerem que o apa-

recimento desse aumento na distribuição das barreiras de energia para baixas temperaturas, pode ser explicado devido à competição entre as anisotropias cúbica e a uniaxial apresentada pelas nanopartículas dopadas com cobalto.

6.3 MODELO E RESULTADOS

Descreveremos os procedimentos adotados para simular um sistema de N nanopartículas, de monodomínios magnético não interagentes, que apresentam anisotropias cúbica e uniaxial. Os procedimentos e resultados apresentados foram publicados na Ref. (CORREIA; FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2014). Para simular o sistema descrito adotamos um modelo de energia efetiva conforme utilizado nas Refs. (GARANIN; KACHKACHI, 2003; DÉJARDIN; KACHKACHI; KALMYKOV, 2008), dado por:

$$E = - \sum_{i=1}^N K_{ui} (\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{1i})^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 K_{ci} (\vec{S}_i \cdot \vec{e}_{ji})^4 - \sum_{i=1}^N \vec{H} \cdot \vec{\mu}_i, \quad (6.1)$$

onde $K_{ui} = k_u V_i$, e $K_{ci} = k_c V_i$ representam as contribuições da energia associada a anisotropia uniaxial e cúbica, respectivamente, V_i é o volume da partícula. Neste estudo, as constantes de densidade da energia anisotrópica k_u e k_c são consideradas positivas e o volume V_i da i -ésima partícula é selecionado a partir de uma distribuição log-normal dada pela seguinte função de densidade de probabilidade:

$$f_X(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (6.2)$$

onde μ é a média e σ é o desvio padrão. O momento magnético da i -ésima partícula é escrito como $\vec{\mu}_i = \mu_i \vec{S}_i$, no qual \vec{S}_i é um vetor unitário, $|\vec{S}_i| = 1$ e $\mu_i = m_s V_i$, onde m_s é a magnetização da partícula. As direções de fácil magnetização da anisotropia cúbica da partícula i são paralelos aos vetores unitários \vec{e}_{ji} ($j = 1, 2, 3$). No caso da anisotropia uniaxial o eixo está na mesma direção que um dos três eixos da anisotropia cúbica, ou seja, \vec{e}_{1i} . Quando consideramos que o sistema está alinhado com o campo externo significa que todos os eixos de fácil magnetização da anisotropia uniaxial estão numa mesma direção.

Antes de apresentarmos e discutirmos as curvas de relaxação magnética e as distribuições das barreiras de energia obtidas para este sistema,

mostraremos alguns resultados obtidos para a temperatura de bloqueio em função do parâmetro $k_{uc} = k_c/k_u$ e as curvas de histerese. A temperatura é medida em unidades reduzidas e definida como sendo $t = k_B T / k_u \bar{V}_i$, onde \bar{V}_i é o valor médio do volume dado pela log-normal, k_B é a constante Boltzmann, e o campo magnético deduzido é definido por $h = H m_s / k_u \bar{V}_i$.

Para determinar a temperatura de bloqueio do sistema foram utilizadas simulações computacionais através do método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis (FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008). Um passo de Monte Carlo, *MCs*, corresponde a uma das inúmeras tentativas de mudar a direção do momento magnético da nanopartícula (LANDAU; BINDER, 2014). Devido às flutuações térmicas e à direção aleatória dos eixos de anisotropia, foi estudado um sistema com $N = 10^4$ nanopartículas independentes, e a partir dele foi calculada a sua magnetização. A temperatura de bloqueio é determinada como a temperatura correspondente ao máximo da magnetização observada numa curva *ZFC* conforme mostrado nos capítulos anteriores. A configuração inicial dos dipolos magnéticos, dada pela direção do vetor unitário \vec{S}_i , é paralela ao vetor \vec{e}_{1i} , que corresponde à direção do eixo da anisotropia uniaxial aleatoriamente distribuído no espaço; desta maneira a magnetização inicial do sistema é praticamente nula. O sistema é preparado numa temperatura muito baixa e um campo magnético pequeno, dado por $H m_s / k_u = 0,1$, é aplicado ao longo de uma direção fixa no espaço. Após isso, a temperatura é aumentada em pequenos incrementos. Alguns dos momentos magnéticos tornam-se desbloqueados e tendem a apontar na direção e sentido do campo magnético aplicado, aumentando assim a magnetização do sistema. Ao continuarmos aumentando a temperatura, a magnetização continua aumentando até atingir um valor máximo, que ocorre na chamada temperatura de bloqueio T_b . A partir de T_b a magnetização do sistema diminui, e as nanopartículas exibem um comportamento superparamagnético. Para cada incremento no valor da temperatura utilizamos 10^4 passos de Monte Carlo, com o intuito de se encontrar um estado estacionário. O tempo de espera é chamado de tempo transiente do sistema. Após esse tempo transiente a magnetização na direção do campo aplicado é calculada como sendo o valor médio sobre uma amostragem de 10^3 valores. Para cada valor considerado esperamos 100 *MCs*, sendo que este intervalo é maior que o tempo de correlação na simulação. A temperatura sofre 50 incrementos de $\Delta T = 0,005$ para cada uma das curvas *ZFC*. Na Fig. 32 podemos observar cinco curvas *ZFC*, os pontos vermelhos representam o sistema com $k_{uc} = 0$, ou seja, apenas anisotropia uniaxial. As curvas *ZFC* para $k_{uc} = 1$, $k_{uc} = 2$, $k_{uc} = 3$ e $k_{uc} = 4$ são simbolizadas pelos pontos nas cores verde, azul, lilás e azul claro, respectivamente. Observa-se que há um decréscimo no valor da magnetização máxima conforme aumentamos a razão k_{uc} .

Na Fig.33 mostramos a temperatura de bloqueio T_b em função da razão $k_{uc} = k_c/k_u$. Podemos observar que a temperatura de bloqueio aumenta conforme k_{uc} aumenta. Um incremento no valor de k_{uc} significa um aumento da anisotropia cúbica do sistema. A variação da temperatura de bloqueio está diretamente ligada com a mudança na altura da barreira de energia, dessa forma, a barreira de energia eficaz torna-se maior com o aumento da magnitude da anisotropia cúbica do sistema. As barras de erro são calculadas a partir do somatório de três contribuições independentes. A primeira devido às flutuações térmicas da magnetização do sistema extraída para cada amostra durante as simulações dos passos de Monte Carlo. A segunda, dada pela flutuação da magnetização das N amostras utilizadas para se calcular a magnetização média do sistema. E a terceira, que é a maior contribuição, devida à localização da temperatura correspondente à magnetização máxima nas curvas ZFC . O último erro depende diretamente do intervalo de temperatura ΔT utilizado.

Dois diferentes sistemas foram considerados: no primeiro deles os eixos uniaxiais das partículas estão alinhados com o campo externo e no segundo, os eixos estão com as suas direções aleatoriamente distribuídas no espaço. Quando consideramos o primeiro caso, a contribuição do efeito Zeeman é dada pelo $\sum_{i=1}^N \vec{H} \cdot \vec{\mu}_i$, o qual pode ser escrito em termos de $\vec{H} = H \vec{e}_{1i}$, e os vetores unitários \vec{e}_{1i} são todos paralelos ao campo magnético. No caso dos eixos aleatoriamente distribuídos, inicialmente aplicamos um campo magnético intenso para que todos os momentos magnéticos alinhem-se com a direção deste campo. Para simular as curvas de histerese em ambos os casos, o campo magnético começa a ser reduzido com variações de $\Delta H = 0,2$, com o campo magnético dado em unidades de k_u/m_s . Para cada mudança no campo magnético são simulados $5 \times 10^3 MCs$, assim o sistema atinge um estado estacionário. Após este tempo transiente, armazenamos 10^3 momentos magnéticos na direção do campo, separados entre si por $100 MCs$. E, finalmente, a média da magnetização é feita sobre as N amostras do sistema.

As curvas de histerese para o modelo descrito são apresentadas na Fig. 34. As simulações foram realizadas na temperatura $t = 0,05$, bem abaixo da temperatura de bloqueio do sistema, e a razão $k_{uc} = 2$. A curva de histerese para o sistema alinhado é representada por pontos na forma de x, enquanto o sistema desalinhado é representado pelos quadrados. As barras de erro são menores que o tamanho dos símbolos. O sistema alinhado apresenta campo coercivo maior que o sistema não alinhado. O mesmo comportamento é verificado para outras temperaturas abaixo da temperatura de bloqueio, para outros valores da razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial. Esses resultados estão em concordância com as observações experimentais (ELOI et al., 2014).

Para uma melhor compreensão construímos as curvas do campo coercivo e da magnetização remanente em função da razão k_{uc} . A Fig. 35(a) representa o campo coercivo do sistema alinhado (com os símbolos em forma de cruz) e do não alinhado (representado pelos quadrados) em função da razão entre a anisotropia cúbica e uniaxial k_{uc} , para a temperatura $t = 0,05$. Para os sistemas, alinhado e não alinhado, o campo coercivo aumenta conforme incrementa-se o valor da razão k_{uc} . Entretanto, o sistema alinhado apresenta um crescimento maior. Na Fig. 35(b) apresentamos a magnetização remanente para o sistema alinhado (símbolos em forma de cruz) e para o não alinhado (representados pelos quadrados) em função de k_{uc} , para a temperatura $t = 0,05$. A magnetização remanente para o sistema alinhado está próxima do valor de saturação. No caso do sistema não alinhado a magnetização remanente aumenta com k_{uc} . No entanto, para pequenos valores de k_{uc} ela permanece abaixo de 0,5, que é o valor esperado para o sistema que apresenta apenas anisotropia uniaxial em baixas temperaturas. O aumento da anisotropia cúbica faz a magnetização remanente ultrapassar o valor de 0,5, entretanto, permanecendo sempre abaixo do valor 0,83, o qual corresponde ao valor esperado da magnetização para o caso puramente com anisotropia cúbica em baixas temperaturas. Neste trabalho consideramos apenas o caso em que um dos três eixos de fácil magnetização da anisotropia cúbica está sempre paralelo ao eixo da anisotropia uniaxial, fazendo com que as duas anisotropias passem a competir de maneira construtiva; isso explica o aumento da temperatura de bloqueio e do campo coercivo em função do valor de k_{uc} . No artigo de Russier e colaboradores (RUSSIER et al., 2013) os eixos cúbicos estão distribuídos aleatoriamente, e os eixos uniaxiais também têm suas direções aleatoriamente distribuídas. Nesse caso, eles não estão correlacionados, ou ainda, os eixos cúbicos podem ser definidos ao longo das direções cristalográficas das nanopartículas, isto é, fixados no sistema de referência local definido pelos eixos cúbicos das nanopartículas.

6.3.1 Resultados para a relaxação magnética

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos sobre a relaxação magnética e as curvas de distribuição das barreiras de energia para os sistemas com os eixos alinhados e não alinhados com o campo externo. A simulação do sistema é iniciada no tempo $t = 0$, no qual todas as amostras têm magnetização $m = m_s$, depois da aplicação de um campo magnético de saturação. O campo é então desligado, e devido aos efeitos das flutuações térmicas, os momentos magnéticos começam a relaxar. As medidas de magnetização em função do tempo para um determinado valor da temperatura são

então realizadas.

Para o processo de relaxação consideramos 2×10^5 MCs para cada valor de temperatura. A simulação começa na temperatura inicial $t = 0,05$, e repetida para uma nova temperatura, com incremento de $\Delta t = 0,01$, até se atingir a temperatura final $t = 0,305$. Quando os eixos de anisotropia estão distribuídos de maneira aleatória no espaço, ao se desligar o campo magnético ocorre uma relaxação ultra rápida (FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2008). Neste tipo de relaxação a direção dos momentos magnéticos muda de paralelo ao campo para uma das direções paralelas aos eixos de fácil magnetização. Contudo, quando o sistema tem seus eixos alinhados com o campo magnético não é observada a relaxação ultra rápida e a magnetização é m_0 .

Para a construção dos gráficos da relaxação magnética e da distribuição das barreiras de energia, seguimos os passos a seguir. Primeiramente armazenamos a magnetização em função do tempo para cada valor diferente de temperatura, e então determinamos a magnetização em função da variável de escala $E_c(t, T)$. Nas Figs. 36(a) e 36(b) apresentamos os resultados da relaxação magnética m e da distribuição das barreiras de energia $f(E)$ em função da variável $E_c(t, T)$ para os casos alinhado e não alinhado, respectivamente. Em ambos os casos os sistemas apresentam apenas anisotropia uniaxial, ou seja, $k_u = 1$ e $k_c = 0$. Dentro da Fig. 36(a) foi inserido um pequeno gráfico que mostra a distribuição de volume das nanopartículas, a qual é determinada a partir de uma distribuição log-normal com tamanho médio igual a 1 e largura $\sigma = 0,5$. A distribuição das barreiras de energia é muito similar à distribuição do volume das nanopartículas. A distribuição das barreiras de energia, a qual é mostrada na escala vertical à direita do gráfico, apresenta um único pico largo. Isto é observado em ambos os casos, com os eixos alinhados e não alinhados com o campo. Se aumentarmos o valor da anisotropia o pico permanece na mesma posição porque a temperatura é medida em unidades de $k_u \bar{V}_i / k_B$.

Os sistemas com apenas anisotropia cúbica, no qual $k_u = 0$ e $k_c = 1$, são apresentados nas Figs. 36(c) e 36(d) para os casos alinhado e não alinhado, respectivamente. Da mesma forma que no caso anterior, determinamos a magnetização m e a distribuição das barreiras de energia em função da variável $E_c(t, T)$. A temperatura neste caso é medida em unidades de $k_c \bar{V}_i / k_B$. Podemos observar que o pico da distribuição das barreiras de energia para o caso que apresenta anisotropia puramente cúbica, aparece localizado numa posição correspondente a baixas energias. Podemos perceber que o pico é mais estreito, mais alto e está localizado numa posição $E_c(t, T)$ de menor valor quando comparado ao caso puramente uniaxial, apresentado anteriormente. Contudo, o pico de $f(E_c)$ no caso puramente cúbico está loca-

lizado aproximadamente numa posição que corresponde a um terço da localização do pico do caso puramente uniaxial; este fato está de acordo com os resultados apresentados por Russier e colaboradores (RUSSIER et al., 2013). Em ambos os casos, para os eixos alinhados e não alinhados observamos um comportamento similar para as barreiras de distribuição de energia, fato esse que não ocorre quando consideramos o caso no qual o sistema apresenta uma competição entre as contribuições uniaxial e cúbica.

Na Fig. 37(b) vemos a magnetização $m = M/M_0$ e a distribuição das barreiras de energia em função da variável $E_c(t, T)$ para um sistema que apresenta ambas as anisotropias: cúbica com $k_c = 2$ e uniaxial com $k_u = 1$, assim a razão é $k_{uc} = 2$. Para esse sistema os eixos de fácil magnetização não estão alinhados. Podemos observar a existência de dois picos, um alto e estreito na mesma faixa que surgiu o do caso puramente cúbico, e outro pico menor e mais largo em uma posição próxima ao pico do caso puramente uniaxial. O pico que está localizado em uma região de baixa energia se assemelha à cauda de baixa energia que é vista no resultado experimental mostrado na Fig. 31(b). Assim, podemos interpretar que a cauda observada experimentalmente corresponde ao primeiro pico observado no sistema simulado. No caso da Fig. 36(a) que corresponde ao caso puramente uniaxial e alinhado, ocorre a formação de apenas um pico. Este resultado também está de acordo com o resultado experimental da Fig. 31(a) que mostra que a cauda de baixa energia desaparece para o sistema preparado com os eixos de anisotropia pré alinhados para qualquer valor da razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial.

Para compreender como o valor de k_{uc} modifica a distribuição das barreiras de energia para sistemas com os eixos aleatoriamente distribuídos no espaço, apresentamos as Figs. 37(a), 37(b), 37(c), 37(d) que correspondem aos valores $k_{uc} = 1,75$, $k_{uc} = 2,00$, $k_{uc} = 2,90$ e $k_{uc} = 4,0$, respectivamente. Nas Figs. 37(a) e 37(b), observamos a presença de dois picos. Contudo, para o sistema com $k_{uc} = 2,90$ o pico mais alto e mais estreito está deslocado mais para a direita do que no caso anterior, onde k_{uc} tem valor menor. Para valores da razão maiores do que 3 não observamos mais a formação dos dois picos, apenas um pico é formado e está localizado em $E_c(t, T) = 0,6$.

Numa análise mais detalhada da Figura 37(a), podemos observar a existência de dois picos, um alto e estreito na mesma faixa que surgiu no caso puramente cúbico, e outro pico menor e mais largo numa posição muito próxima onde estava localizado o pico do caso puramente uniaxial. O primeiro pico, como está numa região de baixa energia se assemelha à cauda de baixa energia que é vista no resultado experimental mostrado na Fig. 31. O segundo pico observado experimentalmente corresponde ao observado no resultado simulado, permitindo assim uma comparação qualitativa entre os resultados experimentais e os resultados simulados .

A relaxação magnética e a distribuição das barreiras de energia em função de $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$ para um sistema alinhado é mostrado na Fig. 38. O sistema com $k_{uc} = 2$ é mostrado na Fig. 38(a). Observamos a formação de um pico muito similar ao apresentado na Fig. 36(a) que corresponde ao caso puramente uniaxial e alinhado. Este resultado está de acordo com o resultado experimental apresentado na Fig. 31(a), no qual a cauda de baixa energia desaparece para o sistema preparado com os eixos de anisotropia pré alinhados em um campo externo aplicado. Isto é observado em todos os sistemas alinhados para qualquer valor da razão k_{uc} . Na Fig. 38(b) apresentamos os resultados do sistema alinhado para $k_{uc} = 4$. Podemos observar a formação de apenas um pico localizado em $E_c(t, T) = 1,3$. Ao compararmos com o resultado do sistema desalinhado com o mesmo valor de k_{uc} , observamos que o pico do caso alinhado está localizado numa região de maior energia. No sistema desalinhado o pico das barreiras de energia é uma associação de dois picos. No sistema alinhado a competição, entre as anisotropias cúbica e uniaxial, trabalha de forma construtiva para aumentar o valor da anisotropia efetiva deslocando o pico para a direita, região que corresponde a maiores energias.

Quando as nanopartículas estão com os eixos de anisotropia aleatoriamente distribuídos, elas apresentam uma grande proporção de barreiras de energia na região de baixas energias, mostrando seu efeito no início das medidas da relaxação magnética. Ao se aumentar o valor da anisotropia cúbica diminui essa proporção fazendo desaparecer o pico de baixa energia. Entretanto, para o caso alinhado as barreiras de baixa energia diminuem drasticamente, sendo responsável pelo desaparecimento do primeiro pico.

A relaxação térmica obtida experimentalmente para o sistema composto por nanopartículas de magnetoferritin dopado com cobalto publicado por Okuda e colaboradores (OKUDA et al., 2012) exibe dois picos na barreira de energia efetiva. Este fato pode ser explicado devido à competição entre as anisotropias uniaxiais e cúbicas, quando os eixos estão aleatoriamente distribuídos. Nesse trabalho (OKUDA et al., 2012) não foram revelados os valores da anisotropia cúbica e uniaxial, entretanto cálculos micromagnéticos mostraram que ambas as anisotropias devem existir para ajustar os dados de histerese do sistema formado por magnetoferritin dopado com 2,5% de *Co*. Nesse caso, a relação entre a contribuição da anisotropia cúbica deve ser duas vezes maior que da anisotropia uniaxial. O resultado obtido através das simulações computacionais usando o método de Monte Carlo mostrado na figura 37(b) com $k_{uc} = 2$, está de acordo com os resultados experimentais de Okuda e colaboradores, pois em ambos os casos são considerados os sistemas aleatoriamente distribuídos.

Vamos analisar o comportamento das barreiras de energia com

relação à razão k_{uc} . A Fig. 39(a) mostra a evolução da posição do primeiro pico das barreiras de energia em função de k_{uc} . Observamos que, conforme aumentamos o valor dessa razão o pico desloca-se para a direita, região de maiores energias. A Fig. 39(b) apresenta a altura do pico em função de k_{uc} ; quanto menor o valor da razão k_{uc} maior a altura do pico. Em torno do valor $k_{uc} = 3$ o pico da região de baixas energias associado com a anisotropia cúbica se incorpora ao pico de alta energia característico da anisotropia uniaxial formando apenas um pico, que pode ser visto na Fig. 37(d).

Nesse Capítulo apresentamos os resultados obtidos através de simulações de Monte Carlo da relaxação térmica de um sistema formado por nanopartículas magnéticas que apresentam anisotropias cúbica e uniaxial. Podemos concluir que, quando o sistema apresenta apenas um tipo de anisotropia, a distribuição das barreiras de energia tem apenas um pico. No caso da anisotropia uniaxial este pico é largo e numa região de maiores energias, e no caso cúbica este pico é estreito, alto e está localizado numa região de baixas energias. Essa afirmação é válida tanto para sistemas com os eixos de fácil magnetização alinhados e não alinhados com a direção de um campo magnético externo. Para o sistema que apresenta uma competição entre essas anisotropias, ele exhibe apenas um pico se os eixos estão alinhados com um campo externo. Entretanto, se os eixos estiverem aleatoriamente distribuídos dois picos aparecem, cada pico devido a um tipo de anisotropia. Se aumentarmos o valor da anisotropia cúbica o pico estreito se movimentará para a direita (região de maiores energias) até associar-se com o pico mais baixo, fato esse que ocorre para valores de $k_{uc} = 3$. Esses resultados ilustram a importância das simulações computacionais para descrever resultados experimentais para sistemas de nanopartículas magnéticas quando cálculos analíticos tornam-se difíceis de serem realizados.

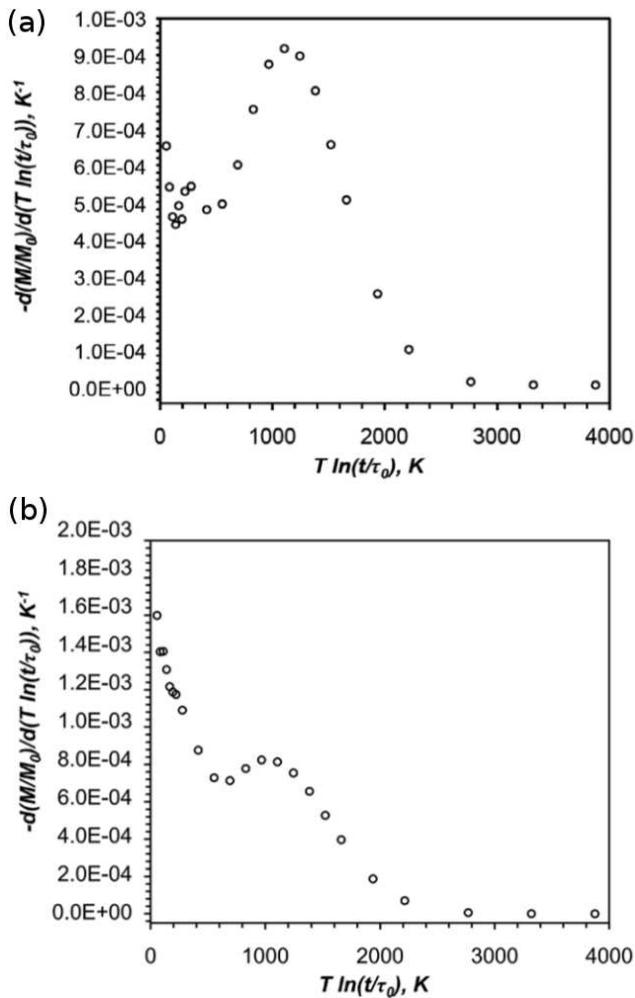


Figura 31 – A distribuição das barreiras de energia para nanopartículas de ferritina dopadas com cobalto. No caso mostrado em (a) os eixos de fácil magnetização foram alinhados através de um campo magnético externo. Em (b) os eixos têm suas direções aleatoriamente distribuídas no espaço. Ambas as figuras foram retiradas da Ref. (ELOI et al., 2014).

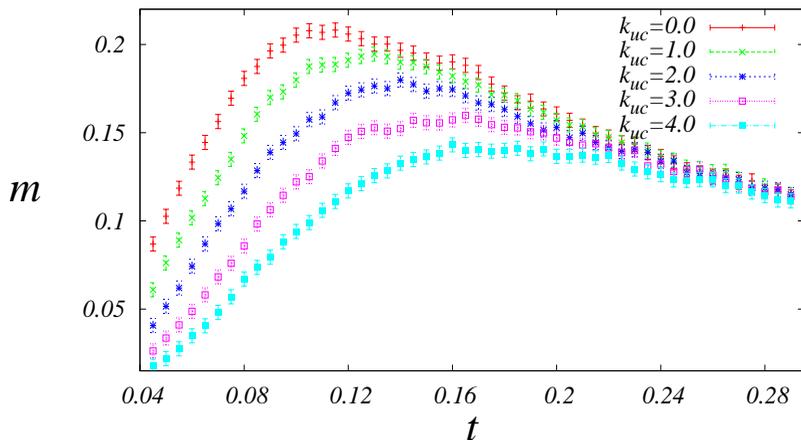


Figura 32 – Curvas ZFC para diferentes valores de k_{uc} .

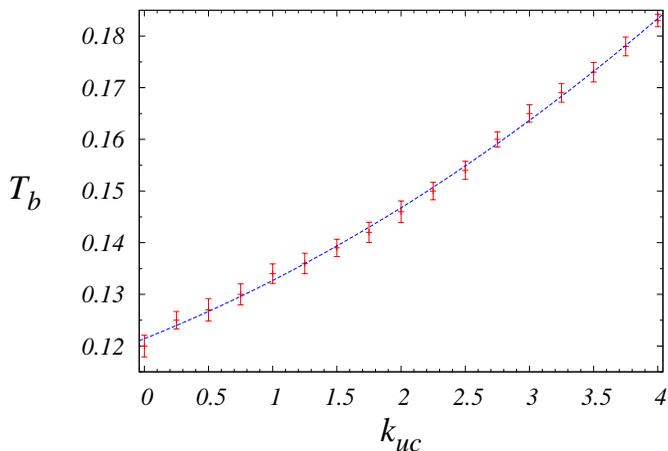


Figura 33 – Temperatura de bloqueio T_b versus a razão entre as contribuições das energias de anisotropia cúbica e uniaxial k_{uc} . A temperatura de bloqueio é medida em unidades de $k_u \bar{V}_i / k_B$. Os eixos de anisotropia uniaxiais estão distribuídos aleatoriamente no espaço. A linha serve para guiar os olhos.

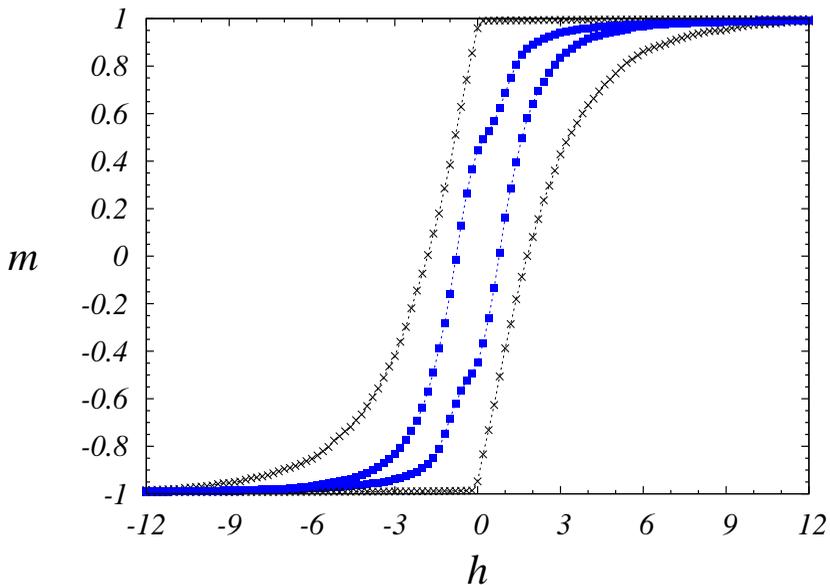


Figura 34 – Curvas de histerese para a temperatura $T = 0,05$ e $k_{uc} = 2$. Os pontos em forma de x representam o caso no qual os eixos de fácil magnetização estão todos alinhados na direção do campo, enquanto os quadrados representam os eixos uniaxiais aleatoriamente distribuídos no espaço. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos. A linha serve como guia dos olhos.

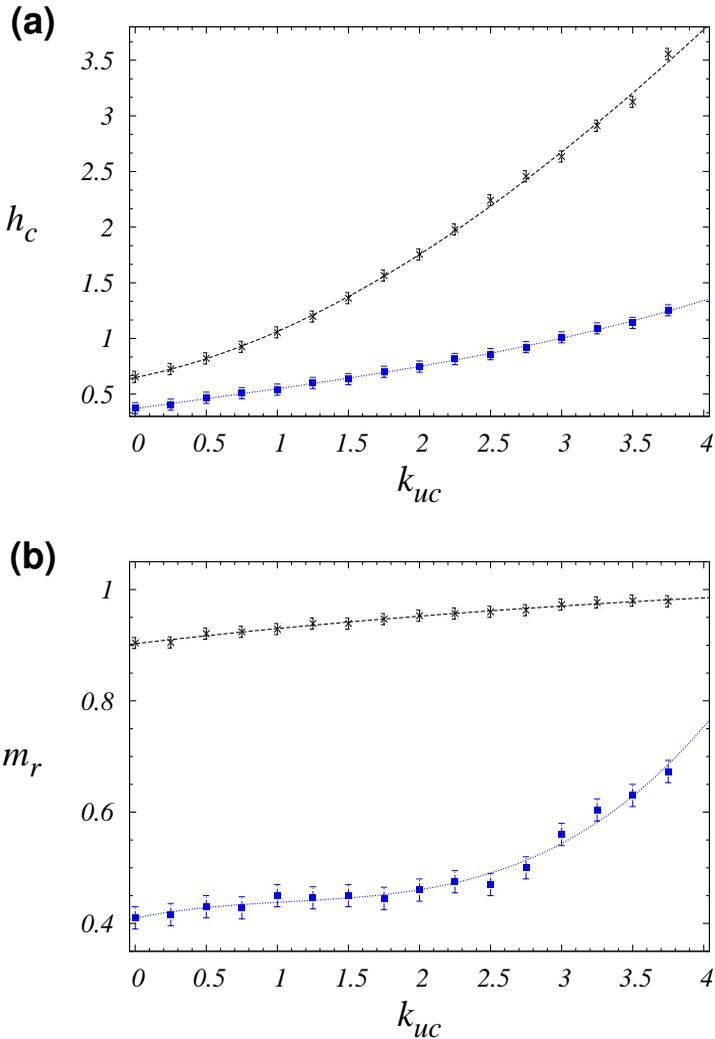
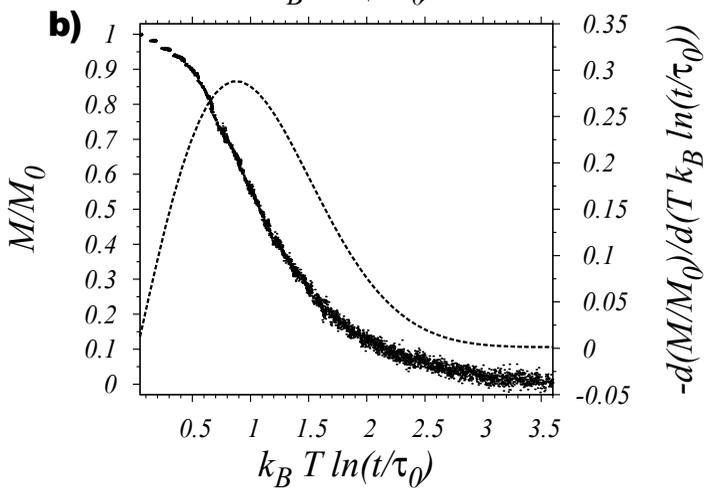
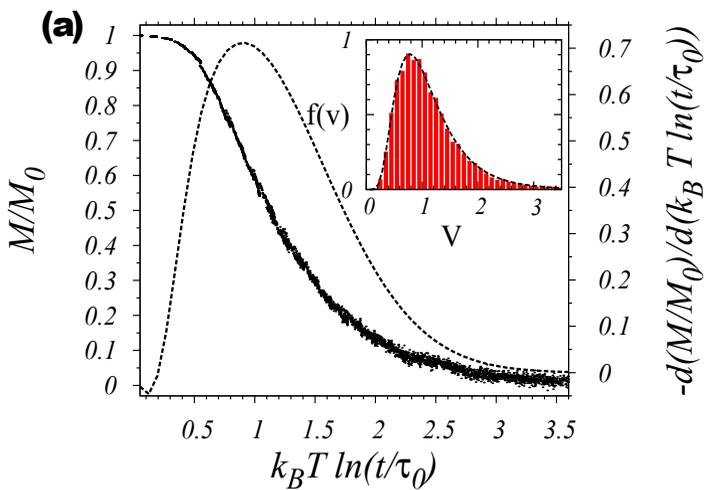


Figura 35 – (a) Campo coercivo em função de k_{uc} , (b) magnetização remanente em função de k_{uc} . Para ambas as figuras foi utilizado temperatura $T = 0,05$; os x representam o sistema com os eixos uniaxiais alinhados, e os quadrados representam os sistemas com os eixos uniaxiais aleatoriamente distribuídos. As linhas servem como guia para os olhos.



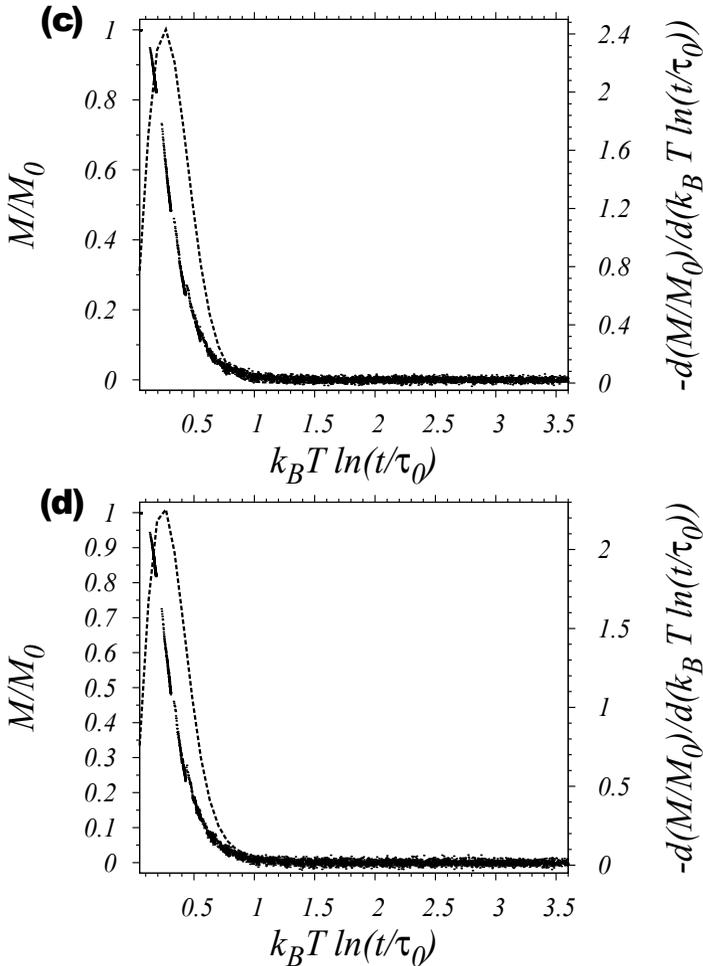
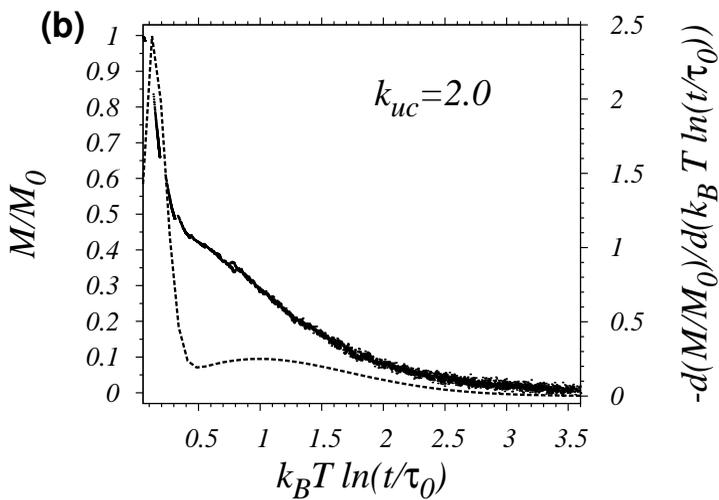
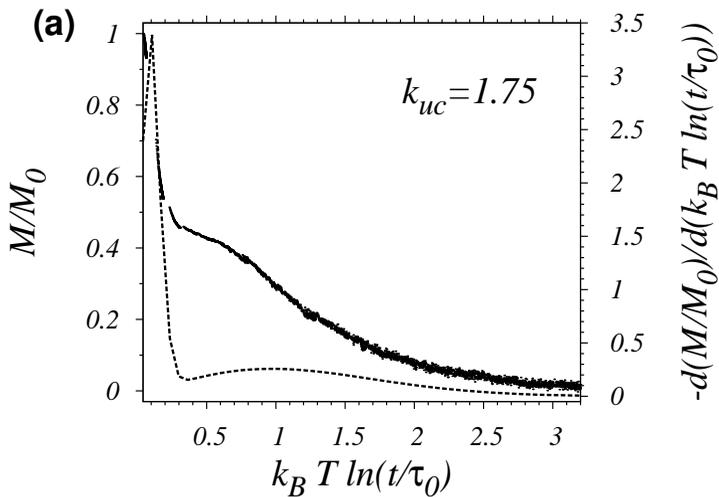


Figura 36 – Na escala vertical à esquerda, representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. No lado direito, também na escala vertical, representado pela linha tracejada temos a função da distribuição das barreiras de energia. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$, onde o valor de $k_B T$ está em unidades reduzidas. As figuras (a) e (b) são para os sistemas que possuem apenas anisotropia uniaxial, $k_u = 1$ e $k_c = 0$. Os sistemas com anisotropia puramente cúbica, com $k_u = 0$ e $k_c = 1$, são mostrados nas Figs. (c) e (d). Os gráficos (a) e (c) são para o sistema alinhado, e os (b) e (d) são para o caso desalinhado. Na Fig. (a) foi inserido o gráfico correspondente à distribuição de volume das partículas.



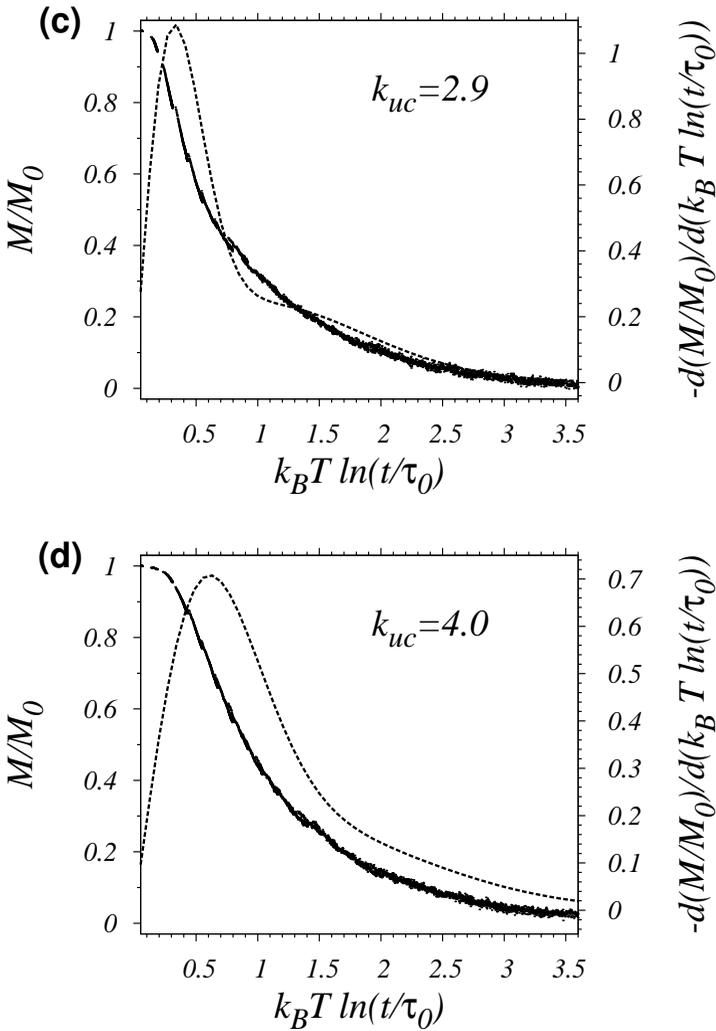


Figura 37 – Na escala vertical à esquerda, representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. Na escala do lado direito representada pela linha tracejada temos a função de distribuição da barreira de energia, onde o valor de $k_B T$ está em unidades reduzidas. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$ e consideramos apenas o sistema desalinhado. Em (a) $k_{uc} = 1,75$, (b) $k_{uc} = 2,0$, (c) $k_{uc} = 2,90$ e (d) $k_{uc} = 4,0$.

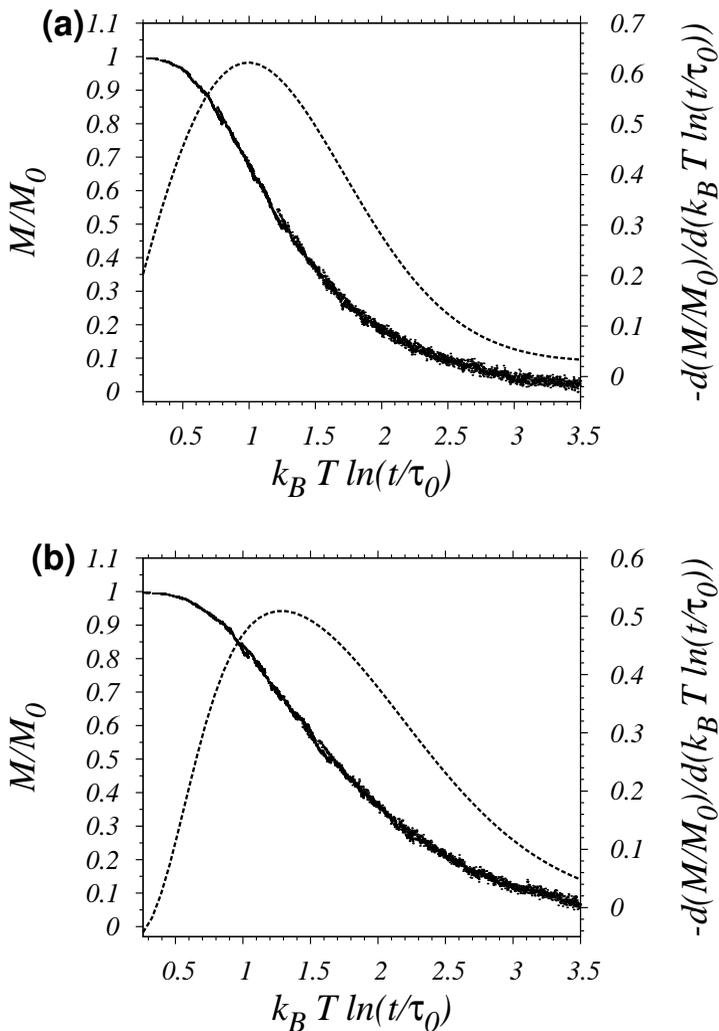


Figura 38 – Na escala vertical à esquerda representado pela linha contínua, temos a relaxação magnética. Na escala do lado direito representada pela linha tracejada temos a função de distribuição das barreiras de energia. Os dois casos estão em função da variável $E_c(t, T) = k_B T * \ln(t/\tau_0)$, e são para um sistema alinhado. Na figura (a) $k_{uc} = 2, 0$, (b) $k_{uc} = 4, 0$.

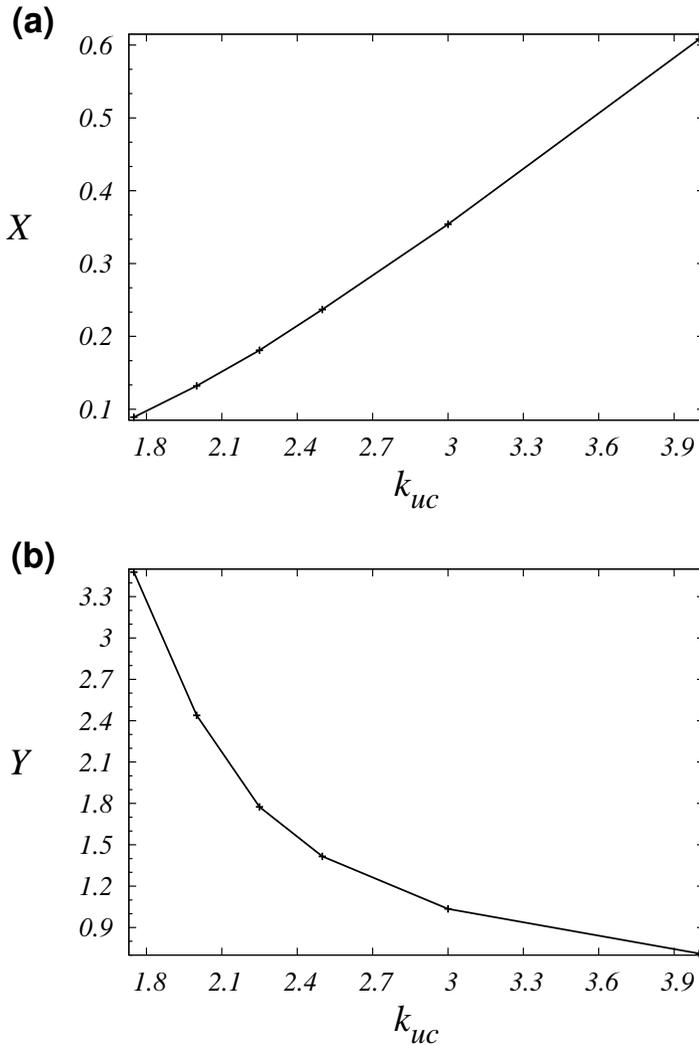


Figura 39 – (a) Posição do pico de baixa energia X , medida em unidades de $k_B T * \ln(t/\tau_0)$, em função da razão k_{uc} ; (b) Amplitude do pico de baixa energia Y , medida em unidades de $-d(m/m_0)/d(E_c(t))$ em função da razão k_{uc} . Em ambos os casos consideramos o sistema desalinhado e o valor da anisotropia uniaxial $k_u = 1$ (CORREIA; FIGUEIREDO; SCHWARZACHER, 2014).

7 FERROFLUIDO MAGNÉTICO

Nesse Capítulo será apresentado o método desenvolvido para simular os sistemas nanomagnéticos durante o processo de alinhamento dos eixos de fácil magnetização. A situação aqui é diferente da apresentada no Capítulo anterior onde as nanopartículas tinham os eixos de fácil magnetização previamente alinhados com o campo magnético externo ou com as direções dos eixos aleatoriamente distribuídas no espaço. Na primeira seção serão discutidos os processos de relaxação magnética e os resultados experimentais que servem como base para a calibração dos parâmetros da simulação. Na segunda seção são apresentados os resultados da rotação dos eixos de fácil magnetização em função da temperatura para diferentes parâmetros da simulação. Com os parâmetros da simulação definidos, são apresentados os resultados para as curvas de histerese, ZFC, relaxação magnética e valores da relaxação de Brown. Finalmente, os resultados das simulações são comparados com medidas experimentais provando a eficiência do método proposto.

7.1 REVISÃO SOBRE FERROFLUIDO MAGNÉTICO

Ferrofluido ou fluido magnético consiste de nanopartículas de monodomínio magnético dispersas em um solvente líquido. Para prevenir aglomerações de nanopartículas, um sistema altamente diluído foi estudado, assim garantimos que a distância entre as nanopartículas é tão grande que podemos desprezar a interação dipolar. A relaxação magnética neste tipo de sistema pode ocorrer por dois mecanismos: o primeiro é a relaxação de Néel, discutida anteriormente no Capítulo 2, e o segundo é através da rotação Browniana (JR, 1963), onde o tempo de relaxação de Brown τ_B é dado por:

$$\tau_B = 4\pi \frac{\eta r^3}{k_B T}, \quad (7.1)$$

sendo r o raio hidrodinâmico da partícula e η a viscosidade da substância envolvente sentida pela partícula. O valor do tempo da relaxação efetiva τ_{ef} depende em geral dos dois mecanismos, o de Néel e o de Brown, e pode ser calculado como:

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (7.2)$$

Assim, se $\tau_N \gg \tau_B$ o mecanismo de Brown domina a relaxação e temos que $\tau_{ef} = \tau_B$, caso contrário, se $\tau_B \gg \tau_N$, a relaxação de Néel é dominante e $\tau_{ef} = \tau_N$. Fisicamente, o último caso ocorre quando a solução está totalmente congelada não permitindo que a partícula magnética gire fisicamente na amostra, apenas seu momento magnético pode girar.

Para os líquidos próximo da temperatura de transição do vidro T_g , a viscosidade η pode ser descrita pela equação empírica de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{DT_0}{T - T_0}, \quad (7.3)$$

onde T_0 corresponde à temperatura para a qual o valor de η é muito elevado, η_0 é uma viscosidade de referência, e D é uma constante relacionada à estrutura do sistema (DAGDUG, 2000). Com base na teoria apresentada sobre os tempos de relaxação de Brown e de Néel, e considerando a viscosidade dos líquidos, desenvolvemos um método computacional capaz de simular sistemas coloidais. Inicialmente, os sistemas estão em uma temperatura menor que T_g , ou seja, completamente congelados. Em seguida, passam pela temperatura de transição T_g e se tornam completamente descongelados numa temperatura maior que T_g . Esse comportamento foi observado nas experiências apresentadas na Ref. (ELOI et al., 2013), onde um método para monitorar o comportamento de biomoléculas na temperatura de transição, através de medidas magnéticas foi descrito. O sistema estudado é constituído por uma substância coloidal composta de água e nanopartículas com núcleo magnético de mono-domínio composto por magnetita (*Co-doped magnetite-ferritin-CMF*) e encapsuladas por uma membrana protéica. As propriedades magnéticas de nanopartículas de magnetoferritin podem ser estudadas através da técnicas de magnetometria SQUID (ROBINSON, 2005). Na figura 40 podemos observar um esquema da estrutura da nanopartícula.

Os experimentos realizados utilizam uma solução com $0,9 \mu\text{mol}$ de nanopartículas de CMF. Esta concentração é considerada baixa pois, em média, a distância entre as nanopartículas antes do congelamento é de 100nm . A baixa concentração minimiza o efeito da interação dipolar e a formação de cadeias entre as nanopartículas. A solução foi misturada com Tris-HCl que é um crio protetor, sendo o seu papel envolver a partícula de CMF criando uma camada entre ela e o solvente. Nesse caso, como o ponto de congelamento do crio protetor é mais baixo que a temperatura de congelamento do solvente, o sistema macroscópico formado pelo solvente pode estar congelado mas o crio protetor ainda não. Dessa forma, as partículas envoltas pelo crio protetor

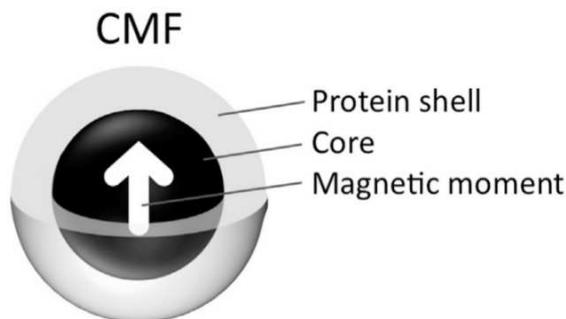


Figura 40 – Esquema da estrutura da nanopartícula estudada. A flecha branca representa o momento magnético. Figura retirada do trabalho, Ref. (ELOI et al., 2013)

podem girar devido aos efeitos da viscosidade do crio protetor, do campo magnético aplicado e da energia térmica do sistema.

A Fig. 41 apresenta o comportamento da magnetização normalizada para a substância com partículas de CMF. Na Fig. 41(a), a magnetização normalizada foi medida em função da temperatura mantendo o campo aplicado constante a $0,05T$, enquanto que na Fig. 41(b) a temperatura foi fixada em $5K$, e o campo foi variado obtendo-se as curvas de histerese. Em ambas as figuras o sistema foi preparado antes da medida seguindo dois diferentes protocolos. No primeiro protocolo o sistema é congelado a partir da temperatura de $250K$ até $5K$ sem a presença de um campo magnético, o resultados desse processo é mostrado nas figuras usando círculos fechados. No segundo caso, o sistema é congelado de $250K$ até $5K$ na presença de um campo magnético forte de $5T$, círculos abertos. Em ambas as figuras observa-se que o comportamento magnético depende de como o sistema foi preparado antes da medida. O sistema preparado sem a presença do campo tem valor da magnetização normalizada menor, pois nesse caso não existe um pré alinhamento dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado. Entretanto, para o sistema congelado na presença de um campo forte observamos uma magnetização normalizada maior já que os momentos magnéticos estão pré alinhados na direção do campo. Os resultados desse trabalho foram utilizados como base para a calibração dos parâmetros utilizados nas simulações.

Para estudar esse sistema através de simulações utilizamos o método de Monte Carlo em conjunto com algoritmo de Metropolis. Como visto no Capítulo 3, o método consiste em calcular a energia da nova configuração

do sistema para uma pequena variação na direção do momento magnético, e comparar com a energia da configuração antiga, para aceitar ou não a nova configuração. Além deste processo tradicional, incluímos um novo processo relativo à energia do sistema devido a variação da rotação da nanopartícula no meio viscoso. Para isso, consideramos que a energia de rotação da esfera no meio viscoso E depende do efeito da anisotropia e da viscosidade η . A energia de uma esfera girando é dada por $E_{rot} = \omega.L/2$, onde ω é a velocidade angular da esfera e L o momento angular. Para uma esfera em um meio viscoso $L = 8\pi r^3 \eta \omega$. A energia da esfera, portanto, é dada por,

$$E = 4\pi r^3 \eta \omega^2 + E_a, \quad (7.4)$$

onde o termo E_a corresponde à energia devido à anisotropia magnética das nanopartículas.

Além de fazer a variação na direção do momento magnético e aplicar o método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis, uma variação na direção do eixo de fácil magnetização também é realizada. Esse procedimento é necessário para considerar a rotação física da nanopartícula no meio viscoso. O método calcula e analisa a variação da energia relacionada a rotação de uma nanopartícula magnética num meio viscoso ΔE . No caso em que a variação da energia ΔE é menor que zero o movimento é aceito; para ΔE positivo geramos um número aleatório A entre zero e um. Se $A < \exp(-\Delta E/k_B T)$ a nova configuração do sistema é aceita, caso contrário, não ocorre variação na rotação da nanopartícula, mantendo-se a configuração anterior.

Resultados experimentais obtidos no laboratório de pesquisas de nanoestruturas da Universidade de Bristol, Inglaterra, foram utilizados para determinar as grandezas físicas envolvidas na simulação. Uma dessas grandezas é o desvio médio do tamanho das nanopartículas σ . A Fig. 42 mostra a distribuição da quantidade de nanopartículas de CFM em função do seu tamanho. As barras mostram o resultado experimental, enquanto que a linha tracejada apresenta o ajuste dos dados utilizando uma curva log-normal. O valor do desvio médio da distribuição log-normal é $\sigma = 0,26$ com um erro de mais ou menos $0,02$. Portanto, nas simulações consideraremos um desvio padrão igual a $0,25$, que é compatível com os resultados experimentais.

As nanopartículas utilizadas no experimento são compostas de magnetita-ferritina dopadas com cobalto; essa composição pode apresentar competição entre as anisotropias cúbica e uniaxial. A magnetização remanente de uma curva de histerese feita em baixas temperaturas para um sistema que tem seus eixos de anisotropia aleatoriamente distribuídos depende do tipo de anisotropia envolvida no sistema. A partir da Fig. 41(a) podemos

determinar a temperatura de bloqueio como sendo $70K$ para o sistema. Analisando ainda as curvas de histerese apresentadas na Fig. 41(b) observamos que a magnetização remanente é $M_r \approx 0,65M/M_{sat}$ para o sistema congelado sem a presença do campo. Como esta curva de histerese foi obtida numa temperatura de $5K$, muito inferior à temperatura de bloqueio, podemos comparar o valor da magnetização remanente experimental com o valor da magnetização remanente conhecida para temperaturas próximas do zero absoluto. Com essa análise podemos afirmar que o sistema apresenta evidências de uma competição entre as anisotropias. Essa afirmação pode ser inferida visto que a magnetização remanente experimental é maior que $M_r = 0,5$, valor relativo ao com anisotropia puramente uniaxial, e menor que $M_r = 0,86$, do caso com anisotropia puramente cúbica; isso é uma evidência que o sistema apresenta uma competição entre as anisotropias cúbica e uniaxial.

Na Fig. 44 apresentamos uma curva ZFC obtida através da simulação do sistema que apresenta competição entre as anisotropias cúbica e uniaxial. A razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial é dada por $k_{uc} = k_c/k_u = 2$, e os eixos de fácil magnetização estão aleatoriamente distribuídos no espaço. A Fig. 44 mostra que a temperatura de bloqueio em unidades reduzidas para o sistema simulado está em torno de $0,16$. Comparando-se com os resultados experimentais apresentado na Fig. 41, temos que $T_b \approx 70K$ para o sistema desalinhado. O sistema alinhado mostra uma queda da magnetização normalizada em torno de $210K$. Os autores (ELOI et al., 2013) relacionam a queda na magnetização com o movimento de rotação das nanopartículas, ou seja, ao movimento Browniano. Próximo de $210K$, que é aproximadamente 3 vezes o valor de T_b , as partículas giram porque o valor da viscosidade tem a mesma ordem de grandeza que as demais energias envolvidas no sistema. Portanto, para descrever a viscosidade na simulação utilizamos a equação 7.3 que descreve o valor da viscosidade em função da temperatura. A Fig. 43 mostra duas curvas dadas pela equação da viscosidade. A linha contínua representa η_1 que tem os parâmetros $DT_0 = 3$, $T_0 = 0,33$ e $\eta_0 = 10^{-12}$. Podemos observar que para a janela de temperaturas mostrada, o valor da viscosidade cai rapidamente. Nessa mesma figura mostramos a curva para um sistema com viscosidade η_2 . Para ambos os casos quando o valor da temperatura é menor que T_0 , η assume um valor muito alto, por simplicidade computacional escolhemos o valor de $\eta = 10000$. A viscosidade afeta o sistema quando o valor de $\eta < 10$ e isso acontece numa temperatura próxima ao valor de $3t_b$.

7.2 PROCESSO DE CONGELAMENTO

Agora que definimos os parâmetro da simulação vamos observar como o sistema se comporta no processo de congelamento para diferentes grandezas envolvidas. Primeiramente vamos avaliar como os intervalos de temperatura afetam o processo de congelamento em torno da temperatura T_g do sistema. Na Fig. 45 temos o valor absoluto de $\cos(\theta)$ em função da temperatura durante o processo de congelamento, sendo θ o ângulo entre o eixo de fácil magnetização da anisotropia uniaxial em relação a direção do campo magnético aplicado. Em ambos os casos o sistema é aquecido em altas temperaturas ($t > T_g$) e colocado para resfriar até uma temperatura menor que T_g na presença de um campo magnético $h = 20$.

Na Fig. 45(a) utilizamos diferentes valores do incremento de temperatura (Δt) para realizar o resfriamento do sistema. Em cada mudança de temperatura usamos 5000MCs para a termalização do sistema. Observamos que para valores de Δt maiores que 0,03 os eixos de fácil magnetização não apresentam alinhamento máximo na direção do campo, ou seja, $|\cos(\theta)|$ não assume seu valor máximo. Para valores de $\Delta t < 0,02$ o alinhamento é máximo, independentemente do valor de Δt . Para avaliar a importância dos passos de Monte Carlo durante o processo de congelamento analisamos o comportamento do sistema em função da quantidade de MCs utilizados na simulação. Na Fig. 45(b) são mostradas curvas de $\cos(\theta)$ em função da temperatura para simulações com diferentes números de MCs durante a termalização do sistema. O sistema apresenta comportamento similar para todos os resultados calculados com diferentes MCs. Entretanto, para MCs = 1000 o valor de $|\cos(\theta)|$ é menor que os demais valores, conforme pode ser observado no inset da figura. Assim, concluímos que o sistema não estava totalmente termalizado. Para as demais curvas com MCs > 2000 observamos praticamente o mesmo valor de $|\cos(\theta)|$, a variação é menor que o desvio padrão dos valores obtidos na simulação. Com base nessa avaliação podemos utilizar $\Delta t = 0,01$ e 5000MCs para analisar o processo de congelamento do sistema. A escolha desses parâmetros visa garantir que os resultados da simulação não dependem dos parâmetros escolhidos.

Um fator importante que afeta o alinhamento das nanopartículas durante o processo de congelamento é a intensidade do campo magnético aplicado. Na Fig. 46 observamos o valor de $|\cos(\theta)|$ em função da temperatura para diferentes sistemas onde verificamos o efeito da intensidade do campo magnético no processo de congelamento. Na Fig. 46(a) são apresentados os resultados para um sistema em que o tamanho das nanopartículas segue uma distribuição log-normal com $\sigma = 0,25$ e a viscosidade é dada por η_1 . O sistema apresentado na Fig. 46(b) difere do primeiro apenas pelo va-

lor da largura da distribuição da log-normal que é dada por $\sigma = 0,075$. No caso da Fig. 46(c) o que diferencia o sistema do segundo é o valor da viscosidade, que neste caso, usamos a equação η_2 . No último caso, na Fig. 46(d) temos uma distribuição log-normal com $\sigma = 0,25$ e uma nova viscosidade dada por: $\eta_3 = 10^{-13} \exp(3/(t - 0,50))$, onde $T_0 = 0,50$, e escolhemos $\eta_3 = 10000$ para $t < T_0$. Em todos os casos observamos que quanto maior a intensidade do campo aplicado maior o alinhamento das nanopartículas. Para as Fig. 46(a), 46(b) e 46(c), temos que entre as temperaturas $t = 0,48$ e $t = 0,45$ acontece a maior parte do alinhamento, pois neste intervalo de temperaturas as viscosidades possuem a mesma ordem de grandeza que as demais grandezas envolvidas no sistema como mostrado na Fig. 43. Entretanto, para a Fig. 46(d) o intervalo de temperaturas onde ocorre a maior parte do alinhamento é entre 0,63 e 0,61. O intervalo de temperatura que η_3 assume valores próximos aos valores das energias envolvidas no sistema é aproximadamente quatro vezes o valor da temperatura do bloqueio.

Para visualizar melhor o comportamento do alinhamento máximo em função do campo, analisamos o valor de $|\cos(\theta)|$ após o congelamento em função do campo magnético aplicado, conforme mostrado na Fig. 47. Os pontos representados pelos quadrados têm as mesmas características do sistema da Fig. 46(a), as estrelas representam o sistema da Fig. 46(b), os círculos referem-se ao sistema da Fig. 46(c) e os triângulos aos da Fig. 46(d). Podemos observar que nos três primeiros casos a dependência do alinhamento com o campo aplicado apresenta comportamentos similares. Isso mostra que o alinhamento máximo das partículas no processo de congelamento não depende significativamente do desvio padrão da distribuição de tamanhos das nanopartículas, e nem da viscosidade, quando elas apresentam temperaturas de congelamento próximas como é o caso de η_1 e η_2 . Contudo, para o sistema mostrado na Fig. 46(d), no qual usamos a equação η_3 para descrever a viscosidade, observamos um comportamento quantitativamente diferente. Neste caso, o processo de congelamento ocorre em uma temperatura mais elevada; assim, a energia térmica do sistema é maior, acarretando um menor alinhamento dos eixos de fácil magnetização com o campo aplicado.

Experimentalmente, as medidas da direção do eixo de fácil magnetização podem ser obtidas utilizando-se as técnicas de anisotropia de fluorescência (LAKOWICZ, 2007), e medidas de ressonância nuclear magnética (NMR) (BLOEMBERGEN; PURCELL; POUND, 1948). Entretanto, estes métodos mostraram-se ineficientes ao se realizar medidas para tempos de relaxação maiores que 100ns. Na Ref. (ELOI et al., 2013) é apresentado um método capaz de medir um tempo de relaxação rotacional de 10000s para o sistema considerado, próximo da temperatura T_g , através do monitoramento da relaxação magnética das nanopartículas. Portanto, analisaremos agora o

comportamento da magnetização e das propriedades magnéticas do sistema após o congelamento do mesmo na presença de diferentes valores do campo magnético externo.

A Fig. 48 mostra a magnetização normalizada m em função do campo magnético h para dois sistemas com as mesmas características, mas com diferentes processos de congelamento. No primeiro caso, o sistema foi congelado na presença de um campo magnético forte $h = 20$, desde $t = 0,55$ até $t = 0,01$, os pontos são representados por x . No segundo caso, o sistema foi congelado a campo nulo, representado por quadrados. Podemos observar que a diferença entre as duas curvas é dada pelo tamanho da área dos ciclos de histerese. O sistema congelado na presença de um campo possui os eixos de fácil magnetização parcialmente alinhados na direção do campo, então a curva de histerese é mais larga comparada ao sistema que foi congelado sem campo, que por sua vez, apresenta os eixos completamente desalinhados.

O campo aplicado durante o processo de congelamento provoca a rotação da nanopartícula, e por isso, observamos o alinhamento dos eixos de fácil magnetização. Este alinhamento não é total pois a temperatura de congelamento do crio protetor é aproximadamente três vezes maior que a temperatura de bloqueio do sistema, como pode ser observado na Fig. 49. Entretanto, o alinhamento é suficiente para evidenciar as mudanças nas propriedades magnéticas do sistema. Este resultado é coerente com o resultado experimental mostrado na Fig. 41(b). Na Fig. 49 representamos os valores da magnetização normalizada em função da temperatura. Os quadrados abertos representam o sistema desalinhado (congelado a campo nulo), enquanto que os quadrados sólidos representam o sistema alinhado (congelado num campo forte $h = 20$). Para o sistema alinhado não é observada uma temperatura de bloqueio, isto deve-se ao fato que todos os momentos magnéticos já estavam pré alinhados na direção do campo aplicado. Conforme aumentamos a temperatura, observamos uma diminuição do valor da magnetização. Para o caso desalinhado vemos que o valor da magnetização aumenta conforme o aumento da temperatura até a temperatura de bloqueio. Após $t_b = 0,14$, ambos os sistemas (alinhado e desalinhado) mostram um decréscimo da magnetização com o aumento da temperatura. No entanto, a magnetização do sistema alinhado permanece mais alta até uma temperatura $t = 0,45$. Próximo a $t = 0,45$, a magnetização do sistema alinhado cai rapidamente assumindo o mesmo valor que no caso desalinhado. Nessa temperatura, que corresponde a aproximadamente três vezes t_b , o valor da energia viscosa é da mesma ordem de grandeza que a energia associada a anisotropia do sistema. Neste ponto, o sistema está passando por uma temperatura de transição, na qual o crio protetor começa a se descongelar permitindo que as nanopartículas possam girar sob o efeito do movimento browniano. A partir desta temperatura os dois sis-

temas passam a ter configuração equivalente, na qual todos os eixos de fácil magnetização estão apontando numa direção aleatória do espaço.

Para medir as curvas ZFC o sistema é resfriado a partir de uma temperatura $t = 0,52 > T_g$ até $t = 0,42 < T_g$, na presença de um campo magnético externo. Na Fig. 50 apresentamos diversas curvas ZFC para um sistema congelado em diferentes campos magnéticos. O campo é desligado em $t = 0,42$, e como essa temperatura é maior que t_b , os momentos magnéticos podem pular a barreira de energia e o sistema pode relaxar magneticamente, apresentando um valor de magnetização praticamente nulo. Entretanto, o sistema já está congelado e seus eixos de fácil magnetização não podem girar deixando o sistema com um alinhamento parcial dependente do campo aplicado, como mostrado na Fig. 47. Podemos citar três pontos importantes na Fig. 50: o primeiro é que a temperatura de bloqueio não depende do alinhamento do sistema. O segundo é que o valor máximo da magnetização depende diretamente do campo aplicado durante o processo de congelamento. E, por último, após a temperatura T_g ser atingida, todas as curvas exibem o mesmo comportamento qualitativo e quantitativo.

Na Fig. 51 apresentamos as curvas ZFC para um sistema experimental com diferentes campos aplicados durante o processo de congelamento. O sistema experimental estudado é similar ao apresentado na Fig. 41. O resultado mostra o mesmo comportamento qualitativo obtido através das simulações, conforme visto na Fig. 50.

Para se determinar o valor do tempo da relaxação Browniano τ_B , realizamos medidas da magnetização em função do número de passos de Monte Carlo para temperaturas próxima de T_g , pois, para temperaturas elevadas, como a temperatura de transição, a relaxação de Néel τ_N é extremamente rápida. Na Fig. 52 vemos a magnetização normalizada em função dos passos de Monte Carlo. Os pontos em vermelho representam as medidas realizadas para $t = 0,450$, e os pontos em preto simbolizam as medidas para $t = 0,464$. Em ambos os casos a magnetização cai rapidamente nos primeiros 400 MCs. Essa variação é devida à relaxação de Néel que domina o sistema nos primeiros instantes da relaxação. No caso do sistema em $t = 0,450$, a relaxação cessa após os 500 primeiros passos de Monte Carlo. No entanto, para $t = 0,464$ o sistema apresenta uma relaxação mais lenta, conhecida como relaxação de Brown. Este tipo de relaxação é devido à rotação das nanopartículas envolvidas pelo crio protetor, pois para essa temperatura a energia viscosa é da mesma ordem de grandeza que a energia térmica do sistema.

A magnetização normalizada em função do tempo computacional, medidos em MCs para diferentes temperaturas, é mostrado na Fig. 53. Neste caso desconsideramos os primeiros 400 MCs, pois neste intervalo quem domina é a relaxação de Néel. A linha preta tracejada é o ajuste feito nas curvas

vas de relaxação utilizando a equação

$$y = M_{inf.} \exp(-t_c(MCs)/\tau_B), \quad (7.5)$$

onde $M_{inf.}$ é uma grandeza relacionada à magnetização do sistema após os 400 MCs . As temperaturas consideradas são: $t = 0,456$, curva vermelha, $t = 0,458$, curva verde, $t = 0,460$, curva azul, $t = 0,462$, curva rosa, $t = 0,464$, curva amarela e $t = 0,466$, curva cinza. A partir dos ajustes dessas curvas pela equação 7.5, podemos obter os valores da relaxação de Brown em função da temperatura. Esse resultado será apresentado na Fig. 56.

Os resultados experimentais da relaxação magnética para diferentes temperaturas são mostrados na Fig. 54. Observa-se que no caso experimental e simulado, Figs. 54 e 53, respectivamente, o valor do tempo de relaxação de Brown decresce rapidamente com o aumento da temperatura. O comportamento qualitativo é o mesmo em ambos os casos.

A magnetização do sistema é uma grandeza medida experimentalmente (ELOI et al., 2013), e pode ser utilizada para monitorar a rotação das nanopartículas. Através das simulações podemos medir diretamente a rotação das partículas, informação essa obtida através de $|\cos(\theta)|$. Para um sistema completamente alinhado, ou seja, com todos os eixos de fácil magnetização uniaxial apontando na direção do campo aplicado temos $|\cos(\theta)| = 1$. Durante as simulações, mesmo utilizando campos fortes no processo de congelamento do sistema, o valor máximo obtido para $|\cos(\theta)|$ foi 0,85, como observado na Fig. 47.

O comportamento da grandeza $|\cos(\theta)|$ em função do número de passos de Monte Carlo é apresentado na Fig. 55. Para um sistema idêntico ao utilizado na Fig. 53 podemos observar que o tempo de relaxação de $|\cos(\theta)|$ cai rapidamente em função da temperatura. Para altos valores de temperatura e após muitos MCs o valor de $|\cos(\theta)|$ atinge um mínimo em torno de 0,55. Esse valor é próximo ao esperado para um sistema totalmente aleatório, no qual $|\cos(\theta)| = 0,5$. Na figura a linha tracejada é o ajuste dos pontos utilizando a equação $y = C_{inf.} \exp(-t_c(sMC)/\tau_B)$, onde $C_{inf.}$ é uma grandeza relacionada ao valor inicial de $|\cos(\theta)|$.

O tempo de relaxação de Brown em função da temperatura pode ser obtido através das curvas de relaxação magnética, ou utilizando as curvas de relaxação da rotação das nanopartículas no interior do crio protetor. Em ambos os casos, as curvas de relaxação foram simuladas em temperaturas próximas da temperatura de transição. Nos trabalhos (ELOI et al., 2013; HARTMANN; MENDE, 1985) considera-se que a magnetização do

sistema é proporcional ao valor de $|\cos(\theta)|^2$; então, as curvas de relaxação de $|\cos(\theta)|^2$ podem representar uma outra forma de calcular o tempo de relaxação de Brown. Através da Fig. 56 podemos comparar os valores obtidos para o tempo de relaxação de Brown em função da temperatura de três maneiras diferentes. Os pontos em vermelho representam os valores de τ_B obtidos através da relaxação magnética apresentada na Fig. 53. Os valores de τ_B calculados a partir das curvas de relaxação de $|\cos(\theta)|$ são representados pelos pontos pretos. E os pontos azuis representam os valores de τ_B calculados a partir dos valores da relaxação de $|\cos(\theta)|^2$. O comportamento do tempo de relaxação de Brown é similar nos três casos, evidenciando que o modelo proposto na Ref. (ELOI et al., 2013) pode ser usado para calcular o τ_B .

O modelo proposto para estudar a rotação das nanopartículas através de simulações utilizando o método de Monte Carlo em conjunto com o Algoritmo de Metropolis mostrou-se eficiente para calcular as grandezas magnéticas nos estados congelado, descongelado e de transição do sistema. Além disso, foi possível verificar que as medidas de magnetização do sistema na transição podem ser utilizadas para se medir o tempo de relaxação de Brown.

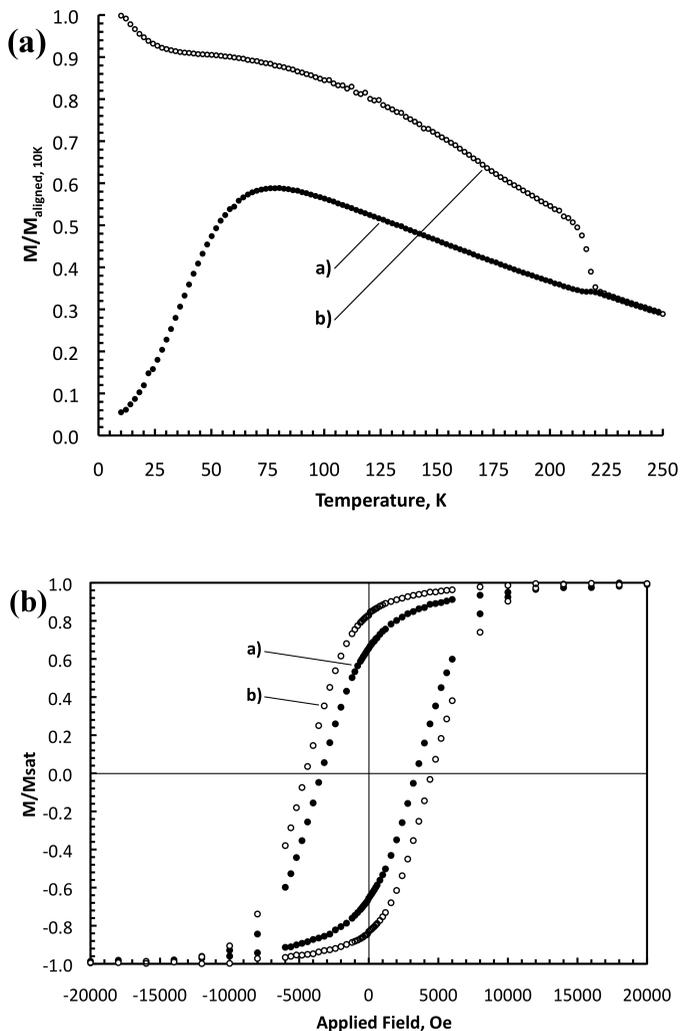


Figura 41 – Magnetização normalizada para uma solução de $0,9\mu mol$ de CFM em $50m ol$ de TrisHCl. Os círculos fechados representam o sistema congelado sem a presença de um campo, e os círculos abertos o sistema congelado com um campo de $5T$. Em (a) a magnetização normalizada em função da temperatura com um campo aplicado de $0,05T$ e (b) em função do campo aplicado mantendo a temperatura constante $T = 5K$. Ambas as figuras foram retiradas da Ref. (ELOI et al., 2013).

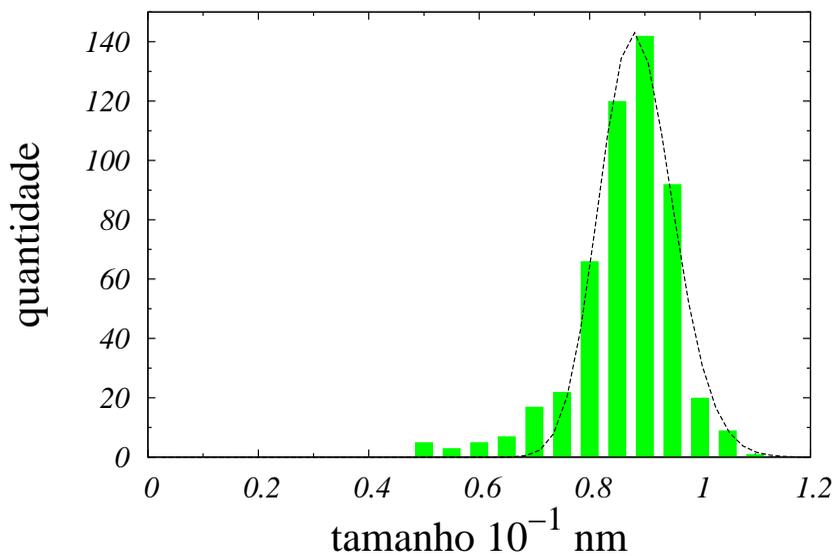


Figura 42 – Distribuição da quantidade de nanopartículas em função do diâmetro. As barras representam os resultados experimentais enquanto que a curva tracejada mostra um ajuste da distribuição das nanopartículas.

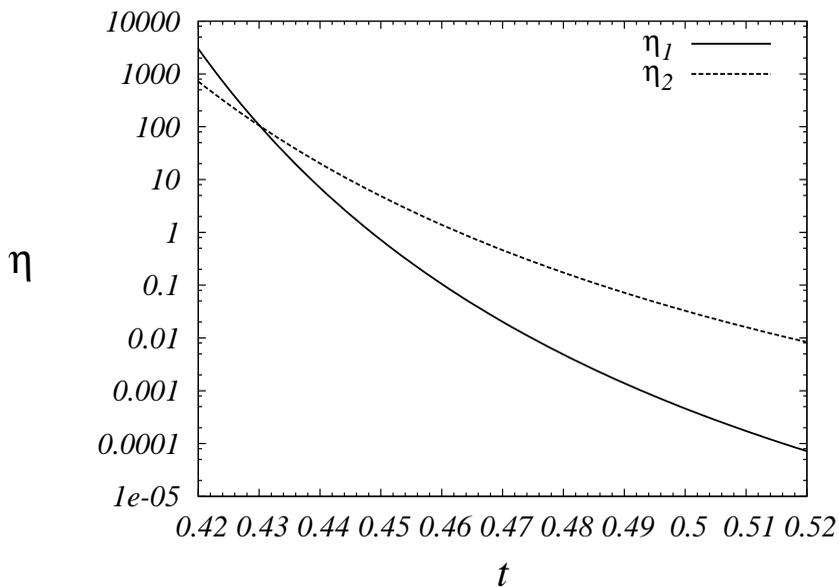


Figura 43 – Dois valores diferentes de viscosidades diferentes em função da temperatura reduzida, onde a linha contínua representa a equação para a viscosidade $\eta_1 = 10^{-12} \exp 3/(t - 0.33)$, e a linha tracejada mostra uma outra viscosidade dada por $\eta_2 = 10^{-9} \exp 3/(t - 0.30)$. Em ambos os casos, se $t < T_0$ então $\eta_1 = \eta_2 = 10000$.

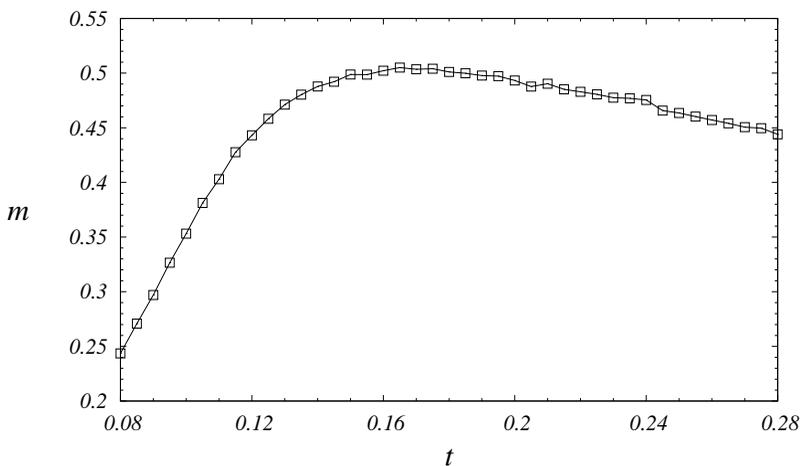


Figura 44 – Curva ZFC para um sistema com $k_{uc} = 2$. As anisotropias uniaxiais são dadas por uma distribuição log-normal com valor médio $K_u = 1$, e $\sigma = 0,25$. Para cada mudança de temperatura foi esperado 10000MCs, e a média foi obtida sobre uma amostra com 10000 nanopartículas. A linha serve como guia para os olhos e o erro é menor que o tamanho do ponto.

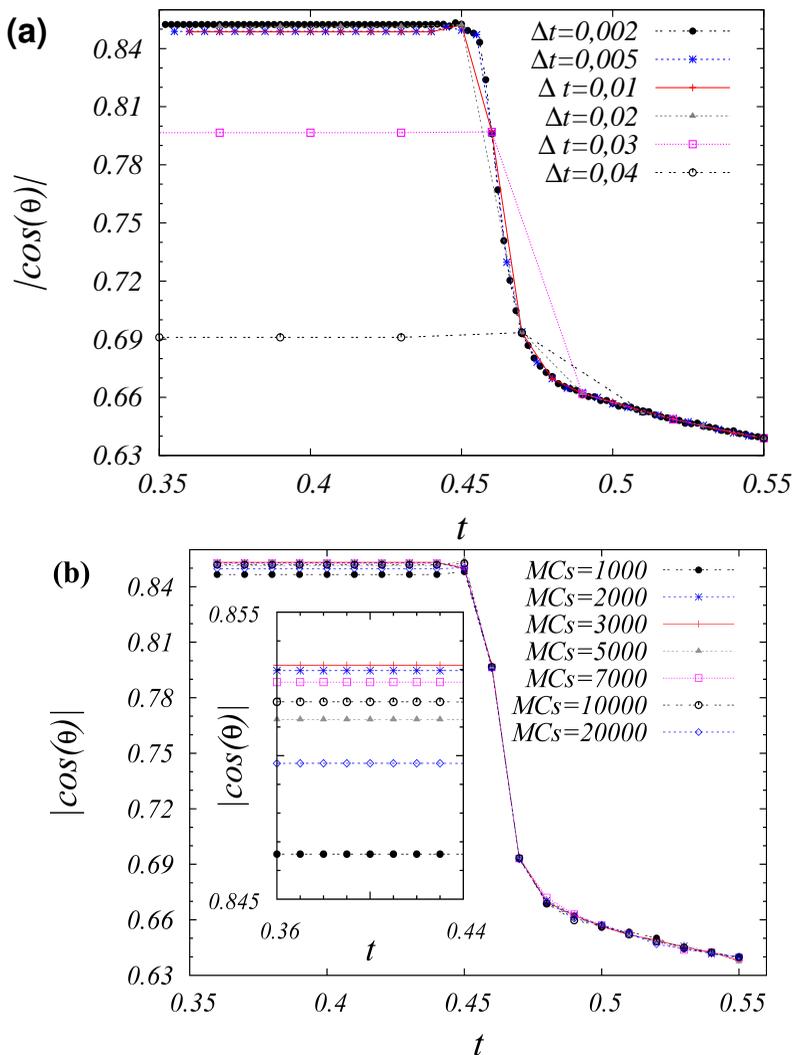


Figura 45 – O valor absoluto de $\cos(\theta)$ em função da temperatura. Em (a) usamos diferentes incrementos de temperatura Δt durante o processo de resfriamento, e esperamos 5000 MCs para a termalização. Nas simulações apresentadas em (b) variando o número de passos de Monte Carlo, mantendo $\Delta T = 0,01$. O inset mostra a ampliação de um intervalo da curva. As linhas servem como guias para os olhos.

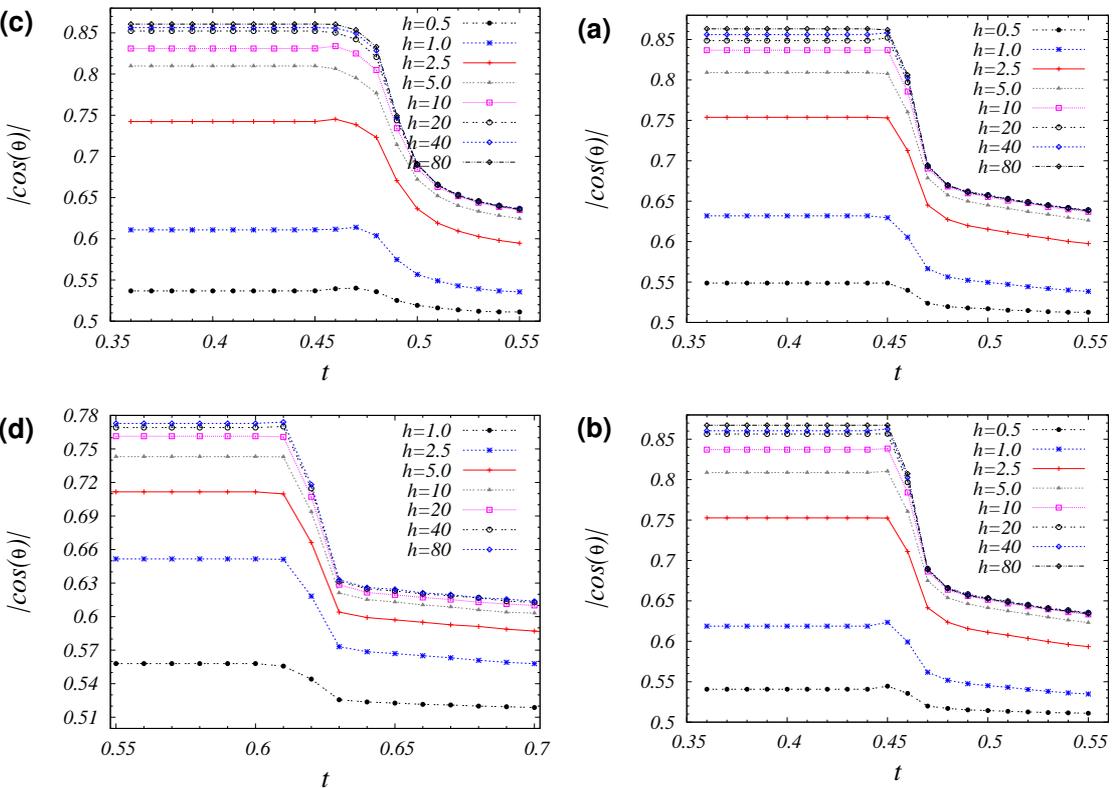


Figura 46 – Valor absoluto de $\cos(\theta)$ em função da temperatura para diferentes campos aplicados. Foram utilizados 5000 MCs e $\Delta t = 0,01$ para o congelamento do sistema. Em (a) consideramos $\sigma = 0,25$ e a viscosidade é dado por η_1 . No caso (b) temos $\sigma = 0,075$ e η_1 , em (c) $\sigma = 0,075$ e η_2 e em (d), $\sigma = 0,25$ e η_3 .

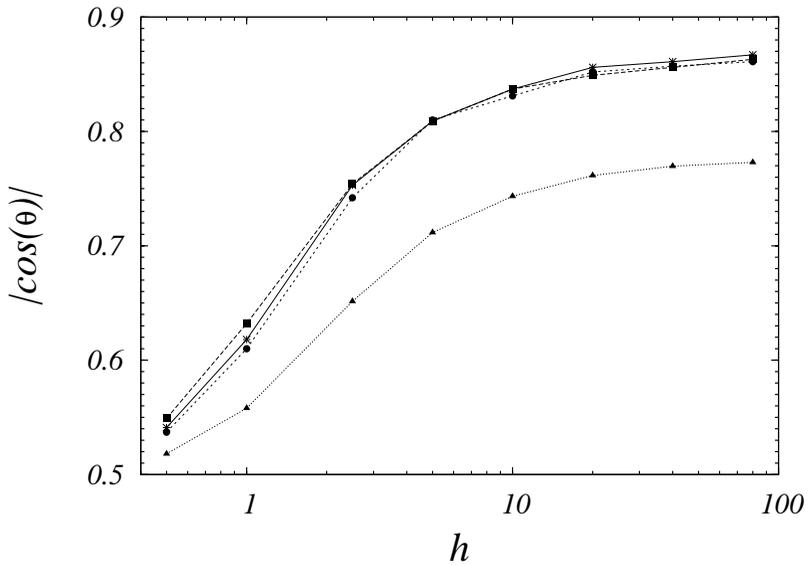


Figura 47 – Valores de $|\cos(\theta)|$ para o sistema congelado em função do campo magnético aplicado. As características do sistema estão descritas nas Figs. 46(a), 46(b), 46(c) e 46(d), que são simbolizadas pelos pontos em forma de quadrado, estrela, círculo e triângulo, respectivamente.

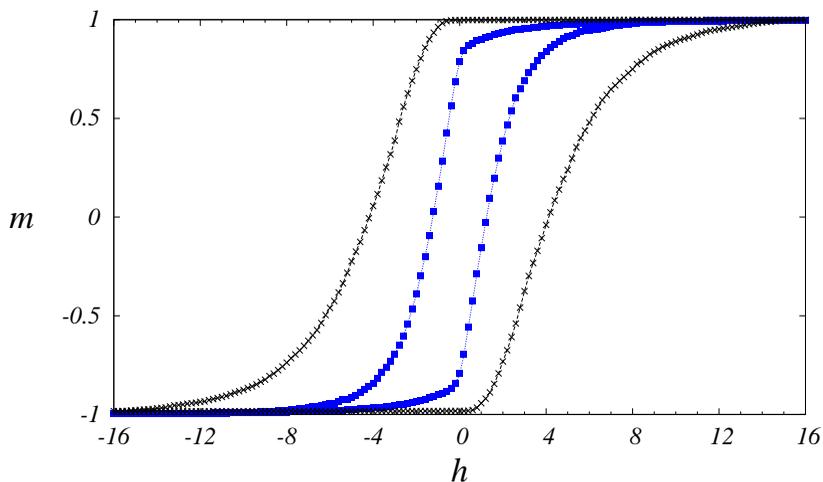


Figura 48 – Curvas de histerese para a temperatura $t = 0,02$ e $k_{uc} = 2$. Os pontos em forma de x representam o sistema alinhado com o campo magnético externo, e os quadrados o sistema desalinhado, que foi congelado na presença de um campo externo nulo. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos, e as linhas servem como guias para os olhos.

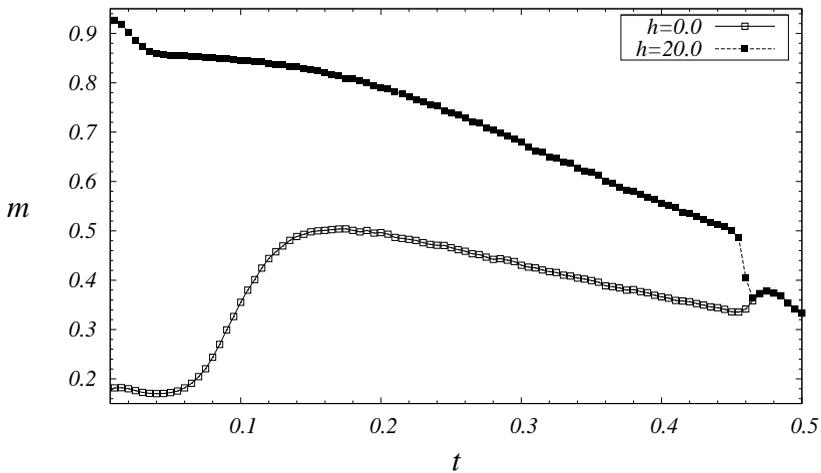


Figura 49 – Magnetização normalizada m em função da temperatura para um sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$, e a viscosidade dada por η_1 . Os quadrados abertos representam o sistema congelado a campo nulo, enquanto os quadrados fechados simbolizam o sistema congelado na presença de um campo externo $h = 20$. As barras de erro são menores que o tamanho dos pontos e as linhas servem como guias para os olhos.

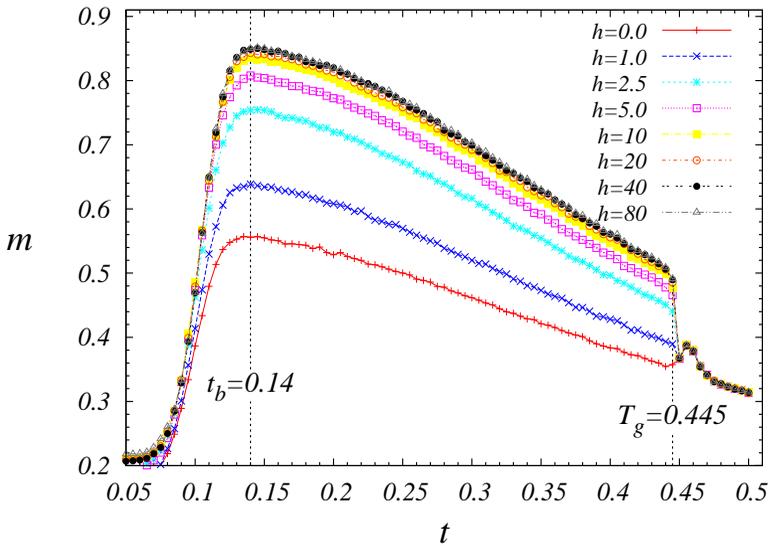


Figura 50 – Curvas ZFC de um sistema congelado em diferentes campos magnéticos. O sistema possui os seguintes parâmetros $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 . Durante o aquecimento do sistema foi aplicado um campo $h = 0,5$. As barras de erros são menores que o tamanho dos pontos e as linhas servem como guias para os olhos.

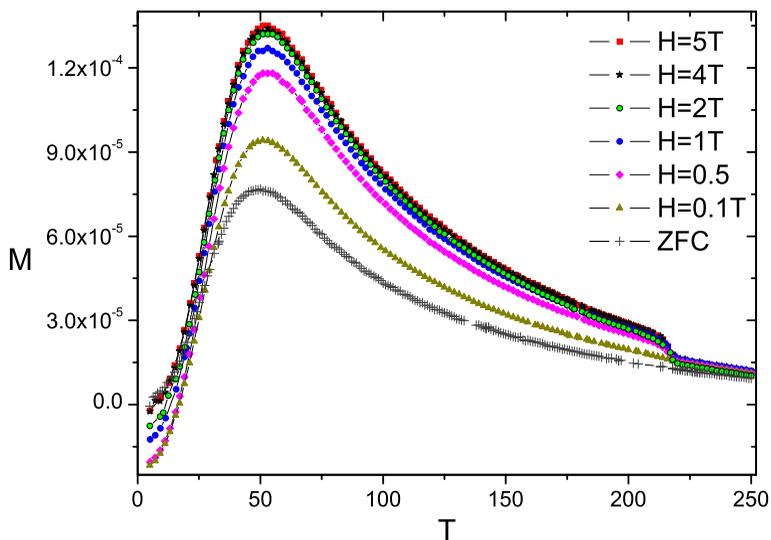


Figura 51 – Curvas ZFC experimentais obtidas para sistemas congelados na presença de campos magnéticos distintos. Cada sistema foi resfriado desde uma temperatura de $250K$ até $200K$. Durante o aquecimento do sistema foi aplicado um campo $H = 0,05T$. O momento magnético M foi medido na unidade emu , e a temperatura em K . As barras de erros são menores que o tamanho dos pontos. Comunicação particular, E. Chagas, Universidade de Bristol, 2014.

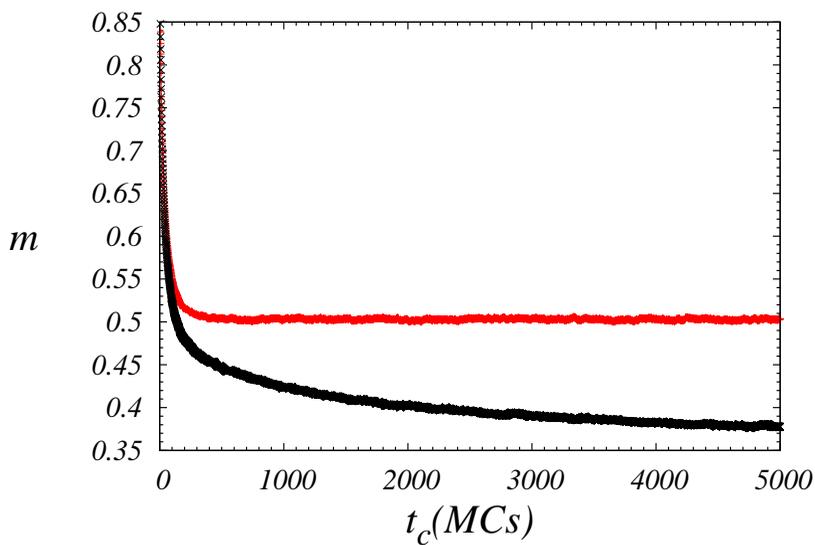


Figura 52 – Magnetização normalizada m em função do tempo computacional t_c medido em passos de Monte Carlo para um sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 . Os pontos em vermelho representam as medidas realizadas em $t = 0,450$, enquanto que os pontos em preto são para $t = 0,464$.

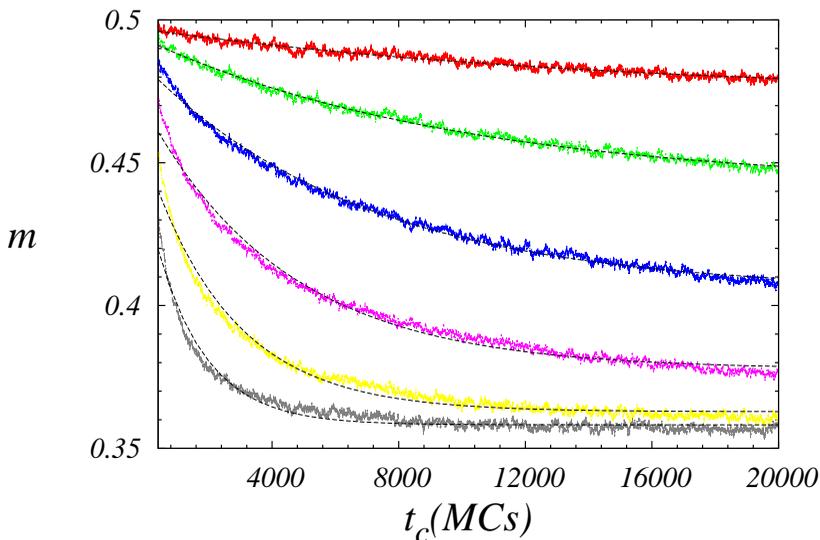


Figura 53 – Magnetização normalizada m em função do tempo computacional medido em passos de Monte Carlo na presença de um campo $h = 0,5$. Sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 , congelado na presença de um campo $h = 20$. Para a curva vermelha $t = 0,456$; verde $t = 0,458$; azul $t = 0,460$; rosa $t = 0,462$; amarela $t = 0,464$ e cinza $t = 0,466$. A barra de erro é menor que o tamanho dos pontos. A linha tracejada é o ajuste dos pontos utilizando a Eq. 7.5.

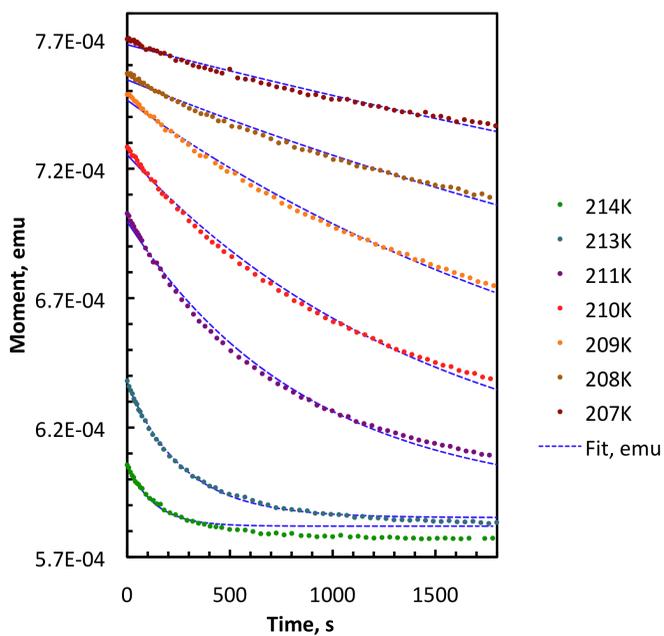


Figura 54 – Medidas de relaxação magnética num campo $H = 0,05T$ em função do tempo para diferentes temperaturas. O sistema foi congelado na presença de um campo $H = 5T$. Figura retirada da Ref. (ELOI et al., 2013).

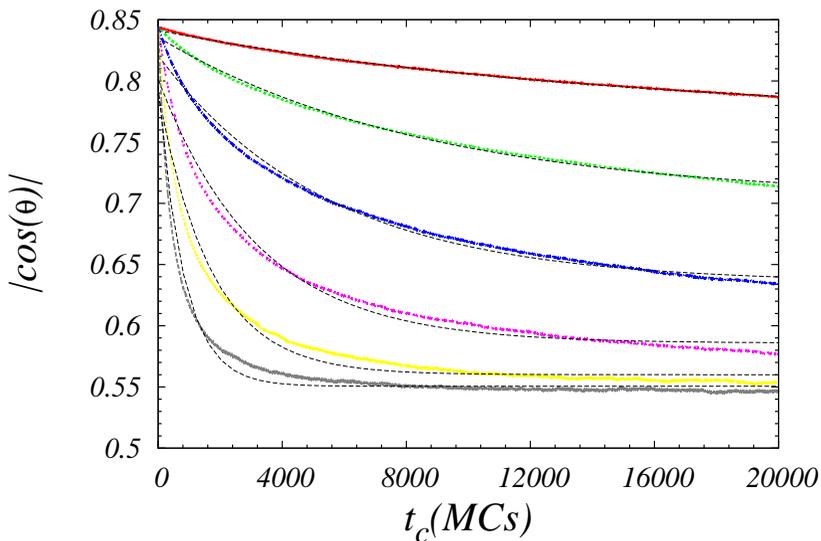


Figura 55 – $|\cos(\theta)|$ em função do tempo computacional medidos em passos de Monte Carlo na presença de um campo $H = 0,5$. Sistema com $\sigma = 0,25$, $k_{uc} = 2$ e viscosidade η_1 , congelado na presença de um campo $h = 20$. Para a curva vermelha $t = 0,456$; verde $t = 0,458$; azul $t = 0,460$; rosa $t = 0,462$; amarela $t = 0,464$ e cinza $t = 0,466$. A barra de erro é menor que o tamanho dos pontos. As linhas tracejadas representam os ajustes utilizando a equação descrita anteriormente.

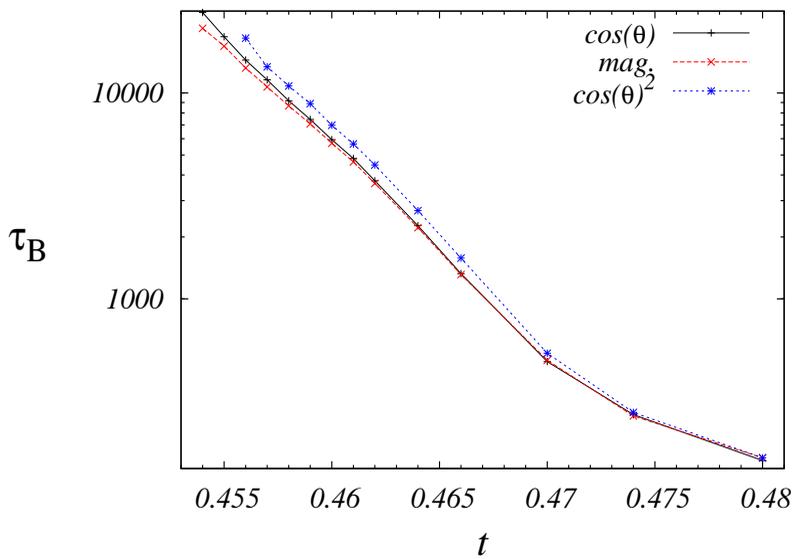


Figura 56 – Cálculo de τ_B em função da temperatura reduzida, utilizando três procedimentos diferentes.

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos realizados e apresentados nesta Tese possibilitaram a compreensão de fenômenos relativos ao comportamento magnético de sistemas de monodomínios magnéticos, e abrem perspectivas para novos estudos na área de simulações de sistemas magnéticos. Neste Capítulo fazemos uma discussão geral dos resultados obtidos e dos trabalhos que podem ainda serem desenvolvidos utilizando as análises e métodos desenvolvidos nesta Tese.

Nos Capítulos iniciais apresentamos uma breve introdução histórica acerca dos fenômenos magnéticos, suas aplicações nos dias atuais, e algumas propriedades magnéticas que serviram como base para os estudos apresentados nesta Tese. No capítulo 3, apresentamos e discutimos o método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis e a Hamiltoniana do sistema. Através de simulações computacionais foi possível a investigação de fenômenos magnéticos em sistemas formados por nanopartículas de monodomínio.

Em todos os estudos realizados, consideramos sempre momentos magnéticos localizados nos sítios de uma rede bidimensional com geometria triangular ou quadrada. O comportamento magnético possui dependência com a geometria da rede conforme discutido na primeira seção do Capítulo 4. Um sistema bidimensional formado por momentos magnéticos idênticos com interação dipolar apresenta comportamento ferromagnético quando dispostos em uma rede triangular, enquanto que momentos magnéticos dispostos numa rede quadrada possuem comportamento antiferromagnético. Outro importante resultado apresentado diz respeito às condições de contorno do sistema. Quando existe interação dipolar entre as partículas as condições de contorno possuem papel fundamental nas características magnéticas do sistema. Por outro lado, para sistemas com interação dipolar e anisotropia magnetocristalina os efeitos das condições de contorno não possuem muita influência no comportamento da magnetização remanente e do campo coercivo. Como perspectiva, podemos destacar a possibilidade de realizar simulações em estruturas tridimensionais considerando inicialmente o efeito das interações dipolares entre os momentos magnéticos. Outra possibilidade seria o uso de redes mistas formadas por planos intercalados com camadas triangulares e quadradas. Isso, pode ser estendido para o caso em que as nanopartículas, além da interação dipolar, também apresentam contribuições relativas à anisotropia magnetocristalina.

Na seção 4.2 mostramos que o tamanho e a forma do sistema afetam a magnetização remanente, principalmente no caso da rede triangular. Futuramente podemos pensar em realizar um estudo mais aprofundado

analisando os efeitos do tamanho e forma do sistema sobre outras propriedades magnéticas, como por exemplo, o campo coercivo e curvas de histerese. Podemos ainda considerar sistemas em temperatura finita, e revisitar as propriedades magnéticas citadas anteriormente, para essa situação curvas ZFC poderiam ser determinadas. Na seção 4.3, mostramos que a área dos ciclos de histerese diminuem com o aumento da temperatura. Também vimos, que a temperatura de bloqueio aumenta com a magnitude da interação dipolar.

No Capítulo 5, discutimos o comportamento reentrante. Inicialmente, para partículas idênticas sem interação dipolar, vimos que a escolha dos parâmetros da simulação afeta a temperatura de bloqueio e o correspondente comportamento reentrante (seção 5.2). Na seção 5.3, consideramos que o tamanho das partículas segue uma distribuição log-normal, e observamos que o comportamento reentrante fica claramente evidenciado. Ao se diminuir a largura da distribuição log-normal o comportamento reentrante torna-se mais difícil de ser observado, e desaparece quando a largura da distribuição é muito estreita. No caso de sistemas interagentes mostramos que o comportamento reentrante depende do valor da interação dipolar. Quanto menor o valor da interação dipolar mais evidente torna-se o comportamento reentrante. Para sistemas com interação dipolar muito forte o comportamento reentrante é suprimido. Os resultados obtidos para a dependência do comportamento reentrante com a interação dipolar foram comparados com medidas experimentais realizadas para sistemas com diferentes diluições de nanopartículas. Para um estudo futuro podemos avaliar o comportamento reentrante para sistemas com os eixos de anisotropia alinhados, ou parcialmente alinhados, como os apresentados no Capítulo 7.

No Capítulo 6, mostramos que os dois picos que aparecem na distribuição das barreiras de energia para sistemas com eixos de anisotropia aleatoriamente distribuídos no espaço ocorrem apenas para sistemas que apresentam competição entre as anisotropias cúbica e uniaxial. Além disso, o comportamento da posição e da altura dos picos da distribuição dependem da razão entre essas anisotropias. Na abordagem realizada consideramos dois tipos de sistemas: eixos de anisotropia alinhados e eixos desalinhados em relação a um campo magnético externo. Um análise complementar que pode ser efetuada refere-se ao estudo do comportamento das barreiras de energia para sistemas preparados conforme o modelo estudado no Capítulo 7, no qual o alinhamento dos eixos de fácil magnetização dependem do campo magnético aplicado no processo de congelamento.

Finalmente no Capítulo 7, apresentamos um método para simular a rotação dos eixos de fácil magnetização de nanopartículas em um sistema de ferrofluido na presença de um campo magnético. Utilizamos o método de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis como base para

desenvolver a simulação que leva em conta a rotação das nanopartículas. Os resultados obtidos foram comparados com as medidas experimentais, e mostraram um comportamento qualitativamente similar. Além disso, os resultados obtidos através das simulações, mostraram que a medida da relaxação magnética pode ser usada como base para medir o tempo de relaxação relativo à rotação das nanopartículas. Como perspectiva futura, podemos considerar um sistema interagente, e avaliar como o alinhamento dos eixos de anisotropia na presença de interações dipolares afetam as características magnéticas do sistema.

Os estudos apresentados nesta Tese, onde simulações computacionais foram empregadas para descrever diversas propriedades magnéticas de nanopartículas do tipo monodomínio reproduzem, ao menos qualitativamente, as observações realizadas em laboratório. Como um tratamento analítico desses sistemas tornam-se inviável, o uso sistemático das simulações servem para jogar alguma luz no comportamento coletivo das nanopartículas.

REFERÊNCIAS

ABANOV, A. et al. Phase diagram of ultrathin ferromagnetic films with perpendicular anisotropy. **Physical Review B**, APS, v. 51, n. 2, p. 1023, 1995.

ANTON, I.; SABATA, I. D.; VEKAS, L. Application orientated researches on magnetic fluids. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 85, n. 1, p. 219–226, 1990.

AZEGGAGH, M.; KACHKACHI, H. Effects of dipolar interactions on the zero-field-cooled magnetization of a nanoparticle assembly. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 17, p. 174410, 2007.

BERKOWITZ, A. et al. Giant magnetoresistance in heterogeneous cu-co alloys. **Physical Review Letters**, APS, v. 68, n. 25, p. 3745, 1992.

BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, APS, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.

BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 3, 2013.

CHANTRELL, R. et al. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. **Physical Review B**, APS, v. 63, n. 2, p. 024410, 2000.

CHARAP, S. H.; LU, P.-L.; HE, Y. Thermal stability of recorded information at high densities. **Magnetics, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 33, n. 1, p. 978–983, 1997.

COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.

CORREIA, M.; FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Energy barrier distributions for magnetic nanoparticles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 378, n. 45, p. 3366–3371, 2014.

COWBURN, R. et al. Single-domain circular nanomagnets. **Physical Review Letters**, APS, v. 83, n. 5, p. 1042, 1999.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

CURIE, P. **Propriétés magnétiques des corps à diverses températures thèse**. Tese (Doutorado) — Faculté des sciences de Paris, 1895.

DAGDUG, L. A theoretical framework for the vogel-fulcher-tammann equation for covalent network glasses derived by the stochastic matrix method. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 12, n. 46, p. 9573, 2000.

DEBELL, K.; MACISAAC, A.; WHITEHEAD, J. Dipolar effects in magnetic thin films and quasi-two-dimensional systems. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 72, n. 1, p. 225, 2000.

DÉJARDIN, P.; KACHKACHI, H.; KALMYKOV, Y. P. Thermal and surface anisotropy effects on the magnetization reversal of a nanocluster. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 13, p. 134004, 2008.

DORMANN, J.; FIORANI, D. **Magnetic properties of fine particles**. [S.l.]: Elsevier, 2012.

ELOI, J. et al. Effective energy barrier distributions for random and aligned magnetic nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, n. 14, p. 146006, 2014.

ELOI, J.-C. et al. Protein brownian rotation at the glass transition temperature of a freeze-concentrated buffer probed by superparamagnetic nanoparticles. **Biophysical journal**, Elsevier, v. 104, n. 12, p. 2681–2685, 2013.

FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Magnetic properties of interacting nanoparticles in a triangular lattice: Monte carlo simulations. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 10, p. 104419, 2008.

FRIEDMAN, J. R.; VOSKOBOYNIK, U.; SARACHIK, M. Anomalous magnetic relaxation in ferritin. **Physical Review B**, APS, v. 56, n. 17, p. 10793, 1997.

GARANIN, D.; KACHKACHI, H. Surface contribution to the anisotropy of magnetic nanoparticles. **Physical review letters**, APS, v. 90, n. 6, p. 065504, 2003.

GITTLEMAN, J.; GOLDSTEIN, Y.; BOZOWSKI, S. Magnetic properties of granular nickel films. **Physical Review B**, APS, v. 5, n. 9, p. 3609, 1972.

GRIFFITHS, D. J.; COLLEGE, R. **Introduction to electrodynamics**. [S.l.]: Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1999.

GUNTHER, L. Quantum tunnelling of magnetisation. **Physics World**, v. 3, p. 28–34, 1990.

HARTMANN, U.; MENDE, H. Anisotropic superparamagnetic behaviour in textured ferrofluid systems. **Philosophical Magazine B**, Taylor & Francis, v. 52, n. 4, p. 889–897, 1985.

IGLESIAS, O. **Time Dependent Processes in Magnetic Systems**. Tese (Doutorado) — Universidade de Barcelona, 2002.

IGLESIAS, Ò.; LABARTA, A. Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 14, p. 144401, 2004.

JR, W. F. B. Thermal fluctuations of a single-domain particle. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 34, n. 4, p. 1319–1320, 1963.

KECHRAKOS, D.; TROHIDOU, K. Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. **Physical Review B**, APS, v. 58, n. 18, p. 12169, 1998.

LABARTA, A. et al. Magnetic relaxation in small-particle systems: $\ln(t/\tau_0)$ scaling. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 14, p. 10240, 1993.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.

LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics**. [S.l.]: Cambridge university press, 2014.

LANGEVIN, P. Sur une formule fondamentale de la théorie cinétique. **Ann. Chim. et Phys.**, v. 5, n. 1, p. 289–294, 1905.

LEONEL, S. et al. A model for vortex formation in magnetic nanodots. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 102, n. 10, p. 104311, 2007.

LUO, W. et al. Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 19, p. 2721, 1991.

LUTTINGER, J.; TISZA, L. Theory of dipole interaction in crystals. **Physical Review**, APS, v. 70, n. 11-12, p. 954, 1946.

- MASUNAGA, S. et al. Role of dipolar interactions in a system of ni nanoparticles studied by magnetic susceptibility measurements. **Physical Review B**, APS, v. 80, n. 18, p. 184428, 2009.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- NUNES, J. P.; BAHIANA, M.; BASTOS, C. Magnetization curves as probes of monte carlo simulation of nonequilibrium states. **Physical Review E**, APS, v. 69, n. 5, p. 056703, 2004.
- OKUDA, M. et al. Energy barrier distribution for dispersed mixed oxide magnetic nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 111, n. 7, p. 07B519, 2012.
- POLITI, P.; PINI, M. G.; STAMPS, R. Dipolar ground state of planar spins on triangular lattices. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 2, p. 020405, 2006.
- ROBINSON, A. P. **SQUID Magnetometry of Magnetic Nanoparticle Systems**. Tese (Doutorado) — Universidade de Bristol, 2005.
- RUSSIER, V. Calculated magnetic properties of two-dimensional arrays of nanoparticles at vanishing temperature. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 89, n. 2, p. 1287–1294, 2001.
- RUSSIER, V. et al. Magnetization of densely packed interacting magnetic nanoparticles with cubic and uniaxial anisotropies: A monte carlo study. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 14, p. 143904, 2013.
- SAPPEY, R. et al. Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles. **Physical Review B**, APS, v. 56, n. 22, p. 14551, 1997.
- SERANTES, D. et al. Interplay between the magnetic field and the dipolar interaction on a magnetic nanoparticle system: A monte carlo study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 354, n. 47, p. 5224–5226, 2008.
- SERANTES, D. et al. Magnetic field-dependence study of the magnetocaloric properties of a superparamagnetic nanoparticle system: a monte carlo simulation. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 205, n. 6, p. 1349–1353, 2008.
- SERANTES, D. et al. Interplay between magnetic anisotropy and dipolar interaction in one-dimensional nanomagnets: Optimized magnetocaloric effect. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 10, p. 104431, 2012.

SHULL, R. D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles. **Magnetics, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 29, n. 6, p. 2614–2615, 1993.

SUESS, D. et al. Calculation of coercivity of magnetic nanostructures at finite temperatures. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 22, p. 224421, 2011.

SUZUKI, M.; FULLEM, S. I.; SUZUKI, I. S. Scaling form of zero-field-cooled and field-cooled susceptibility in superparamagnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 322, n. 20, p. 3178–3185, 2010.

TEJADA, J. et al. Macroscopic resonant tunneling of magnetization in ferritin. **Physical review letters**, APS, v. 79, n. 9, p. 1754, 1997.

VATERLAUS, A. et al. Two-step disordering of perpendicularly magnetized ultrathin films. **Physical review letters**, APS, v. 84, n. 10, p. 2247, 2000.

WANG, Z.; HOLM, C. Estimate of the cutoff errors in the ewald summation for dipolar systems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 115, n. 14, p. 6351–6359, 2001.

WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. Phys. Theor. Appl.**, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907.

WU, Y. et al. Magnetic stripe domains in coupled magnetic sandwiches. **Physical review letters**, APS, v. 93, n. 11, p. 117205, 2004.

XIAO, J. Q.; JIANG, J. S.; CHIEN, C. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. **Physical Review Letters**, APS, v. 68, n. 25, p. 3749, 1992.