



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

MARCELO SALVADOR

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS
DE NANOPARTÍCULAS DE DOMÍNIO ÚNICO**

Florianópolis

2020

MARCELO SALVADOR

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE
NANOPARTÍCULAS DE DOMÍNIO ÚNICO**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação
em FÍSICA da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de doutor em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Nicolao

Coorientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Orientador: Prof. Dr. Lucas Nicolao

Coorientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis

2020

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

Salvador, Marcelo
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS DE
DOMÍNIO ÚNICO / Marcelo Salvador ; orientador, Lucas
Nicolao, coorientador, Wagner Figueiredo, 2020.
99 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Física. 2. Micromagnetismo. 3. Equação de Landau
Lifshitz-Gilbert. 4. Temperatura de Bloqueio. 5. Relaxação
Magnética. I. Nicolao, Lucas. II. Figueiredo, Wagner. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. IV. Título.

MARCELO SALVADOR

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE SISTEMAS DE
NANOPARTÍCULAS DE DOMÍNIO ÚNICO**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Walther Schwarzacher, Dr.
University of Bristol

Prof. Álvaro de Almeida Caparica, Dr.
UFG

Prof. Alejandro Mendoza Coto, Dr.
UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para a obtenção do título de doutor em Física.

Prof. Dr. Ivan H. Bechtold
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Lucas Nicolao
Orientador

Florianópolis, 2020

Este trabalho é dedicado às 181.402 vidas brasileiras perdidas, até o dia de hoje, 13 de Dezembro, para a pandemia de Covid-19.

Agradecimentos

Finalmente chega o momento de lembrar daqueles que estiveram presentes ao longo destes anos e que contribuíram para que este trabalho chegasse ao seu final. Na tentativa de nomear todos os envolvidos, sempre haverá um ou outro esquecido, por isso, serei mais geral. Obviamente que algumas pessoas estiveram mais presentes, estas eu não poderia deixar de nomeá-las. A ordem não segue qualquer lógica, no entanto gostaria de iniciar por alguém muito especial, minha esposa Roberta Alencar. Sou muito grato por sua companhia, pelo incentivo, compreensão e paciência que, certamente, fizeram destes anos mais simples, ainda mais este “trágico 2020”.

Agradeço ao meu irmão, Daniel Salvador, por estar sempre me incentivando e apoiando de forma incondicional; por me ajudar em diversas questões técnicas além de ser o parceiro de *surf* em qualquer situação. Sou grato também ao meu amigo de infância, Diego Salvaro, por fazer parte desta e de outras conquistas, além de estar sempre presente nas sessões de *surf*. Quero agradecer a todos os amigos e colegas que acompanharam essa caminhada, contribuindo, de alguma maneira, para que eu pudesse chegar até aqui, alguns deles são Josué, Kewin, Arthur, Marcelo², Eduardo², Tulio, Leonardo³, Felipe, Rômulo e muitos outros. Ao Antônio, chefe de expediente, que resolve os problemas de muita gente na pós, muito obrigado.

Agradeço muito ao meu orientador, Lucas Nicolao, por todos os ensinamentos e discussões que foram necessárias para dar andamento à pesquisa, além das conversas igualmente importantes sobre os mais variados temas. Sou muito grato ao professor Wagner Figueiredo, cuja parceria, iniciada no mestrado, continuada neste trabalho na condição de coorientador, foi fundamental para a minha formação e desenvolvimento desta Tese; foram horas ao telefone discutindo a física dessas “tais” nanopartículas.

Ao meu pai, pelo amor e carinho demonstrados em cada conversa, em cada mensagem trocada; pela educação e formação, por todas as oportunidades dadas, muito obrigado. Infelizmente, há dez anos minha mãe não me acompanha mais, tenho certeza que estaria orgulhosa por esta conquista; eternamente grato, saudades.

Por fim, quero agradecer a população brasileira por financiar a CAPES, possibilitando assim, que nós, os estudantes, possamos desenvolver nossa formação; no entanto, quero agradecer

de forma mais especial aquela parcela da população que não achou que havia uma escolha difícil a ser feita e lutou até o final contra o obscurantismo que vinha sendo construído desde o golpe de 2016... muito obrigado.

Resumo

Resumo

Neste trabalho investigamos o comportamento da magnetização de um sistema de nanopartículas magnéticas de domínio único sob a influência de interações dipolares com anisotropia magnetocristalina a temperatura finita. Para tal, aplicamos o formalismo do micromagnetismo, desenvolvido por Brown, para o tratamento estocástico da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert. Esta abordagem se baseia na integração das equações diferenciais que regem o movimento dos momentos magnéticos individuais das nanopartículas.

Inicialmente realizamos simulações de um sistema bidimensional de nanopartículas esféricas com anisotropias uniaxial e cúbica com interação de longo alcance. Investigamos os efeitos da competição entre as energias de anisotropia e magnetostática sobre a temperatura de bloqueio e nas barreiras de energia deste sistema. Em seguida, aplicamos este mesmo formalismo e procedimentos no estudo de um sistema particular de nanopartículas, denominado de perovskitas; utilizamos um grupo de perovskitas de óxido de manganês, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Consideramos estas perovskitas dispostas em uma cadeia linear, onde a distâncias médias entre partículas vizinhas pode variar. Além disso, levamos em conta a dependência térmica dos parâmetros característicos desse material, como a constante de anisotropia e magnetização de saturação. A influência da interação dipolar sobre a temperatura de bloqueio, relaxação magnética e campo coercivo também são estudadas.

Palavras chave: Micromagnetismo, Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, Temperatura de Bloqueio, Relaxação Magnética, Anisotropia Magnética.

Abstract

Abstract

In this work we investigate the behavior of the magnetization of a system composed by single-domain magnetic nanoparticles under the influence of dipole-dipole interaction with uniaxial and cubic magnetocrystalline anisotropy at finite temperature. For this aim we employ the micromagnetic approach developed by Brown to deal with the Landau-Lifshitz-Gilbert stochastic equation. The approach is based on the integration of the differential equations which rules the motion of the individual magnetic moments of the nanoparticles.

Firstly we perform simulations of a bidimensional system of spherical nanoparticles with both cubic and uniaxial anisotropy interacting each other via long range interaction. The effects of the competition between anisotropy and magnetostatic energies over the blocking temperature as well as over the distribution of the energy barrier of the system is studied.

Next, we carried out the same formalism and the same procedures in the study of a particular system made of perovskites. We use manganese perovskite oxide, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. We consider a linear chain of perovskites whose mean distances between each particle is allowed to vary. Further, we take into account the thermal dependence of the characteristic parameters of this material, as anisotropy constant and saturation magnetization. The influence of the dipole-dipole interaction on the blocking temperature, on the magnetic relaxation and also coercive field is also studied.

Keywords: Micromagnetism, Landau-Lifshitz-Gilbert Equation, Blocking Temperature, Magnetic Relaxation, Magnetic Anisotropy.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Ângulo entre o vetor magnetização e o eixo fácil, θ , e o ângulo entre o campo externo e eixo fácil, ϕ	25
Figura 2	– Densidade de energia de anisotropia uniaxial. (Esq.), eixo fácil, $K_u > 0$; (Dir.), plano fácil $K_u < 0$	27
Figura 3	– Densidade de energia de anisotropia cúbica. (Esq.) $K_{c1} > 0$; (Dir.) $K_{c1} < 0$	27
Figura 4	– Representação da configuração de energia de uma única nanopartícula submetida a um campo externo, aplicado na direção $\theta = 0$, com anisotropia uniaxial e eixo fácil na direção $\theta = 0$. Os círculos representam a integração da equação estocástica LLG, que será discutida nos próximos Capítulos, e as linhas contínuas representam os dados gerados pela equação $E(\theta) = -sen(\theta)^2 - hcos(\theta)$, variando-se o campo h	28
Figura 5	– Representação da interação dipolar entre dois dipolos \vec{M}_i e \vec{M}_j nos sítios i e j separados por uma distância $ \vec{r}_{ij} $	29
Figura 6	– Influência da interação dipolar na configuração dos momentos magnéticos de nanopartículas em diferentes situações. Esq. superior: rede quadrada e CCP. Dir. superior: rede quadrada e CCL. Esq. inferior: rede triangular e CCP. Dir. inferior: rede triangular e CCL. Os seguintes parâmetros foram usados: $L_x = L_y = 20$, $L_z = 1$, $\alpha = 0.2$, $g = 30$, $t_{max} = 1 \times 10^5$, $dt = 1 \times 10^{-4}$ para CCP e mesmo dt para CCL.	30
Figura 7	– Influência da interação dipolar na configuração dos momentos magnéticos de nanopartículas em diferentes situações. Esq. superior: rede quadrada com CCP. Dir. superior: rede quadrada com CCL. Esq. inferior: rede triangular com CCP. Dir. inferior: rede triangular com CCL. Os seguintes parâmetros foram usados: $L_x = L_y = 20$, $L_z = 1$, $\alpha = 0.2$, $g = 30$, $t_{max} = 1 \times 10^5$, $dt = 1 \times 10^{-4}$ para CCP e mesmo dt para CCL.	31
Figura 8	– Trajetórias das componentes da magnetização, $\alpha = 0$, $H_{ex,x} = 0.1M_s$	34
Figura 9	– Trajetórias das componentes da magnetização, $\alpha = 0.1$, $H_{ex,x} = 0.1M_s$	36

Figura 10 – Influência do parâmetro de amortecimento, α , sobre o vetor magnetização da partícula. A componente M_x tende a se alinhar à direção do campo efetivo, $H_{ex,x} = 0.1M_s$, cada vez mais rápido conforme α aumenta.	36
Figura 11 – Influência do parâmetro de amortecimento, α , sobre o vetor magnetização da partícula. As componentes M_y e M_z (não mostradas na figura), tendem a zero mais rapidamente quanto maior for o valor de α . $H_{ex,x} = 0.1M_s$	37
Figura 12 – Representação geométrica da integral para dedução do método de Euler. . .	41
Figura 13 – Representação geométrica da integral para dedução do método de Euler melhorado.	42
Figura 14 – Redução da energia magnetostática através da formação de domínios magnéticos. Os domínios vão sendo criados de modo que a carga magnética na superfície seja nula.	44
Figura 15 – Redução do número de domínios magnéticos devido à diminuição do volume da partícula. Embora a partícula 15 (c) apresente carga livre, alta energia magnetostática, esta é a configuração de menor energia do sistema.	45
Figura 16 – Ruído branco.	48
Figura 17 – Trajetórias das componentes da magnetização de uma nanopartícula com anisotropia uniaxial, cujo eixo fácil foi fixado ao longo da direção x . A nanopartícula teve seu momento inicial alinhado na direção do eixo de anisotropia, $\vec{M} = (1, 0, 0)$	50
Figura 18 – Distribuição das componentes da magnetização apresentadas na Figura 17. .	51
Figura 19 – Curvas de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas não interagentes (a) e interagentes (b–d), para quatro valores diferentes da razão $K_{uc} = kc/ku$ entre as anisotropias cúbica e uniaxial, indicadas nas Figuras. Nós plotamos os casos (a) $\alpha_d = 0$, (b) $\alpha_d = 0.05$, (c) $\alpha_d = 0.1$, e (d) $\alpha_d = 0.2$	55
Figura 20 – Dependência da temperatura de bloqueio com a razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial, K_{uc} , e alguns valores do acoplamento dipolar, α_d , como indicado na figura.	56
Figura 21 – Curvas de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas com anisotropia puramente uniaxial, $K_{uc} = 0.0$ (a) e com ambas as anisotropias, uniaxial e cúbica, $K_{uc} = 1.0$ (b). Para cada caso o parâmetro α_d , que controla a intensidade da interação dipolar, varia como indicado na figura.	57

Figura 22 – Representação da relaxação magnética em função da lei de escala $T \ln(t/\tau_0)$. Cada temperatura T , em Kelvin, é representada por uma cor diferente.	59
Figura 23 – Distribuição de barreiras de energia de nanopartículas não interagentes, $\alpha_d = 0.0$, em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$, para alguns valores selecionados da razão K_{uc} , mostrados na figura. Em (a) os eixos de anisotropia uniaxial estão alinhados com o campo magnético externo; em (b) estes eixos estão distribuídos aleatoriamente em relação ao campo aplicado.	60
Figura 24 – Relaxação térmica da magnetização em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$ de nanopartículas com eixos de anisotropia uniaxial aleatoriamente distribuídos no espaço. Magnetização (azul) e a distribuição de barreiras de energia (laranja). (a) Nanopartículas livres, $\alpha_d = 0$, e (b) nanopartículas interagentes, $\alpha_d = 0.20$	61
Figura 25 – Distribuição de barreiras de energia em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$, para alguns valores da razão K_{uc} , como mostrado nas figuras: (a) nanopartículas livres, $\alpha_d = 0$, (b) $\alpha_d = 0.05$, (c) $\alpha_d = 0.20$ e (d) $\alpha_d = 0.30$	63
Figura 26 – Representação de uma cadeia unidimensional de nanopartículas. Cada partícula esférica tem seu raio R_i , escolhido a partir de uma distribuição log-normal. Na figura também estão representados o vetor magnetização, \vec{M}_i , e o eixo de anisotropia uniaxial, $\hat{n}_i = (n_x, n_y, n_z)$, escolhidos aleatoriamente no espaço. A distância mínima entre os centros de duas partículas vizinhas é $d_{i,i+1} = R_{i+1} + R_i $, com $\delta = 0$. δ mede a distância entre as superfícies das partículas vizinhas, e \vec{H} é um campo externo aplicado ao longo do eixo x	65
Figura 27 – Curvas de magnetização ZFC-FC em função da temperatura para diferentes tipos de compostos.	66
Figura 28 – Curva de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas não interagentes. Desconsideramos a interação dipolar neste caso pois, desta forma, a $T_B \approx 1300K$ seria a menor possível.	66

Figura 29 – Representação da componente M_x da magnetização em função do campo aplicado, H_x , de um sistema 2D. O ciclo de histerese é obtido a partir de uma configuração inicial onde a magnetização líquida é zero; no tempo $t = 0s$, aplica-se um campo externo que varia de zero até um valor suficientemente alto para que o material atinja a saturação, representada por M_s ; este processo é evidenciado pela linha tracejada. Em seguida, o campo H_x é reduzido a zero e invertido, obtendo-se a primeira metade do ciclo. O processo é repetido e o ciclo fechado. Os detalhes representam as configurações em $t = 0$, quando $ H_x $ é máximo e quando $H_x = 0$ após o processo inicial, linha tracejada.	69
Figura 30 – Ciclos de histerese para o sistema unidimensional de nanopartículas magnéticas $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ para $T = 75K$. m_x e h_x são a componente da magnetização normalizada e o campo magnético reduzido ao longo da direção x , respectivamente. δ representa uma fração do diâmetro médio das nanopartículas, $D_m = 22.8nm$	70
Figura 31 – (a) Campo coercivo em função da distância média entre as superfícies de duas partículas vizinhas, δ . (b) Campo coercivo em função da temperatura para alguns valores de δ	71
Figura 32 – Curvas de magnetização <i>Zero-Field-Cooled</i> (ZFC) e <i>Field-Cooled</i> (FC), para $\delta = 0$ e $\delta = 1.50$	73
Figura 33 – Curvas de magnetização <i>Zero-Field-Cooled</i> (ZFC) para alguns valores de δ , como indicado na figura.	74
Figura 34 – Derivada da diferença entre as curvas de magnetização FC e ZFC em relação à temperatura, para alguns valores de δ , como indicado na figura.	75
Figura 35 – Temperatura de bloqueio em função do parâmetro δ	75
Figura 36 – Relaxação térmica da componente m_x da magnetização total em função do tempo para alguns valores de T , como indicado na figura, e para $\delta = 1.0$	76
Figura 37 – Componente da magnetização total, m_x , em função da variável de escala $E_c(t)$ para três valores do parâmetro δ . Ajustamos $\tau_0 = 1 \times 10^{-15}s$ para que as curvas de magnetização fossem colapsadas na curva mestre. A abscissa está em unidades de k_B	77

Figura 38 – Distribuição das barreiras de energia em função da variável de escala $E_c(t) = T \ln(t/\tau_0)$ para alguns valores de δ , como indicado na figura. A abscissa está em unidades de k_B	78
Figura 39 – Pico da distribuição de barreiras de energia em função do parâmetro δ . (a) Posição relativa X e (b) amplitude relativa Y , em relação ao caso $\delta = 0.0$	78
Figura 40 – Filme fino magnético com interações de troca e DM. Sistema formado por uma rede quadrada com $L = 120$ spins. Conforme a intensidade e a direção do campo externo aplicado em relação aos outros campos que atuam no sistema, alguns padrões de equilíbrio podem ser observados como faixas, bolhas, skyrmions, etc.	81
Figura 41 – Função distribuição de probabilidades da variável x Log-Normal distribuída, para diferentes valores de largura da distribuição. Neste trabalho usamos esta distribuição para definir os raios e constantes de anisotropia das nanopartículas.	97

Sumário

Lista de ilustrações	13
1 Introdução	20
2 Micromagnetismo	23
2.1 Energia Micromagnética	24
2.1.1 Energia de Anisotropia	25
2.1.2 Anisotropia Magnetocristalina	25
2.1.3 Energia do Campo Externo - Zeeman	27
2.1.4 Energia do Campo Magnetostático	28
2.1.5 Energia total	30
2.2 Determinação do Campo efetivo	31
2.3 Dinâmica Micromagnética	32
2.3.1 Precessão Giromagnética	32
2.3.2 Equação de Landau,Lifshitz e Gilbert - LLG	37
2.4 Integração Numérica da LLG	40
2.4.1 Método Heun determinístico	40
3 Tratamento estocástico da LLG	44
3.1 LLG estocástica	45
3.1.1 O Campo Térmico	47
3.2 Integração Numérica da sLLG	49
3.2.1 Método de Heun	49
4 Competição entre as Energias de Anisotropia e Dipolar	52
4.0.1 Barreiras de Energia	57
5 Propriedades Térmicas de Nanopartículas com Desordem	64
6 Conclusões	79
7 Perspectivas	81
Referências	83

Apêndices	91
APÊNDICE A LLG normalizada	92
APÊNDICE B Distribuição Log-Normal	94

1 Introdução

Os estudos sobre os processos de ativação térmica em magnetismo iniciaram-se nas primeiras décadas do sec. XX com Stoner e Wohlfarth, Néel e Brown [1–3]. Desde aquela época, buscou-se compreender os processos envolvidos na inversão da magnetização de partículas de domínio único, causada por flutuações térmicas no sistema. As partículas de domínio único, por apresentarem este comportamento instável da magnetização, são chamadas de partículas *superparamagnéticas*, já que, em função do seu grande momento magnético, elas se comportam como paramagnetos gigantes [4].

O superparamagnetismo é observado quando a energia térmica, $k_B T$, é da mesma ordem de grandeza da energia de anisotropia das nanopartículas. Sendo assim, existe uma temperatura acima da qual a partícula não mais terá estabilidade na magnetização, chamada de temperatura de bloqueio, T_B . Sistemas magnéticos formados por partículas superparamagnéticas, têm aplicações nos mais variados ramos da ciência que vão desde o processamento e armazenamento de dados [5–8] a terapias contra o câncer [9–12].

Estudar os processos de ativação térmica das partículas de domínio único é de interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto do ponto de vista tecnológico. Na gravação magnética, por exemplo, estes estudos desempenham papel muito importante, pois é necessário conhecer os limites de tamanho das nanopartículas para que seja possível reduzir as dimensões dos dispositivos de armazenamento. Esta redução implica no aumento da densidade de nanopartículas nesses dispositivos, exigindo, assim, partículas cada vez menores e, conseqüentemente, mais suscetíveis à flutuações térmicas [13–16], portanto, elevar o nível de compreensão do comportamento destas partículas é necessário para que se possa continuar aumentando a capacidade de armazenamento de dados à medida que o tamanho dos dispositivos é reduzido.

Na medicina, partículas superparamagnéticas são usadas em hipertermia, uma terapia baseada no aquecimento local de células cancerígenas. O tecido doente é aquecido a temperaturas na faixa de $43^{\circ}C$ a $46^{\circ}C$; este aquecimento é atingido através da exposição da região do tecido doente, contendo as nanopartículas, a um campo magnético externo alternado. As nanopartículas dissipam calor através das perdas por relaxação, assim, criando zonas aquecidas específicas [10–12, 17].

Qualquer que seja a finalidade de aplicação das partículas de domínio único, é fundamental conhecer as diferentes formas de energia, as interações envolvidas e o papel que cada um destes elementos desempenha na dinâmica do sistema escolhido. O objetivo deste trabalho foi investigar, através de simulações numéricas, a influência das energias de anisotropia, térmica e magnetostática bem como a competição entre elas, sobre a barreira de energia efetiva vista pela nanopartícula. O formalismo micromagnético, desenvolvido por Brown [18], foi utilizado para adicionar as flutuações térmicas ao sistema. As equações de movimento foram integradas através do método de Heun, cuja escolha se deu pela simplicidade na sua implementação [19, 20].

O presente trabalho está dividido da seguinte maneira: o Capítulo 2 aborda as questões fundamentais do micromagnetismo. Uma breve revisão bibliográfica do desenvolvimento desta teoria é dada. As contribuições para a energia livre total são apresentadas assim como os campos responsáveis pelas interações entre as partículas. Em seguida, as equações que descrevem a dinâmica micromagnética determinística são tratadas de forma detalhada, equação de Landau e Lifshitz, LL, e a equação de Landau, Lifshitz e Gilbert, LLG. Também apresentamos o método numérico utilizado para a integração destas equações.

O Capítulo 3 contém o desenvolvimento da equação estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert, sLLG. Apresentamos as características do ruído térmico e a extensão do método desenvolvido no Capítulo 2, método de Heun, que é aplicado à equação de Landau-Lifshitz-Gilbert estocástica.

No Capítulo 4, analisamos a influência das energias de anisotropia uniaxial e cúbica bem como a energia do campo magnetostático num sistema bidimensional de nanopartículas. Mostramos como se comportam as barreiras de energia e a temperatura de bloqueio do sistema quando estas energias estão competindo entre si. Apresentamos uma breve discussão sobre relaxação magnética e a lei de escala $T \ln(t/\tau)$, através da qual foi possível obter as barreiras de energia das nanopartículas.

No Capítulo 5 estudamos uma cadeia unidimensional de nanopartículas de perovskitas, do tipo $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Para analisar este sistema, levamos em consideração as características reais das perovskitas, como magnetização de saturação, constante de anisotropia, etc. A fim de se aproximar ao máximo de um sistema real, nestas simulações levamos em consideração a dependência das constantes de anisotropia e da magnetização de saturação com a temperatura. Determinamos a temperatura de bloqueio, coercividade e a distribuição das barreiras de energia

deste sistema, $f(E)$. Investigar a distribuição $f(E)$ nos possibilita ampliar a compreensão dos sistemas estudados, uma vez ela está intimamente ligada às escalas de tempo envolvidas nos processos de relaxação. Além disso, as diferentes barreiras de energia estão relacionadas a complexidade da paisagem de energia destes sistemas.

No Capítulo 6, apresentamos as conclusões obtidas neste trabalho e, por fim, no Capítulo 7, as perspectivas de continuidade deste trabalho.

2 Micromagnetismo

A principal característica de um ferromagneto é a existência de um ordenamento magnético abaixo da temperatura de Curie. Pierre Weiss, em 1907, explicou esta ordem através de um campo interno, que ele chamou de campo molecular. Este campo seria responsável pelo alinhamento dos momentos magnéticos mesmo sob influência de flutuações térmicas [21]. A teoria do campo molecular explica muito bem a dependência da magnetização com a temperatura e o paramagnetismo acima da temperatura crítica, no entanto, esta aproximação leva a uma magnetização uniforme para temperaturas abaixo de T_c .

Weiss sugeriu que um ferromagneto fosse formado por regiões com magnetização próxima à magnetização de saturação, $M_s(t)$, os chamados domínios magnéticos; cada domínio sendo formado por um número muito grande de momentos magnéticos paralelamente alinhados entre si. Medir a magnetização significaria fazer a média sobre os momentos magnéticos resultantes de cada domínio, podendo ser zero, quando o número de domínios paralelos e antiparalelos fossem iguais, ou diferente de zero, quando este número fosse diferente.

A explicação do campo molecular de Weiss foi dada, efetivamente, por Heisenberg, através da mecânica quântica e se baseia na interação de troca, que tem sua origem na superposição das funções de onda dos elétrons dos átomos localizados em diferentes sítios da rede.

A existência de domínios implica na existência de paredes para separar um domínio de outro, as denominadas paredes de domínio. O primeiro estudo da estrutura destas paredes foi feito por Felix Bloch [22], em 1932. Bloch desenvolveu uma teoria para tratar estas paredes levando-se em consideração sua espessura e a energia livre; entretanto, ele se baseou na hipótese de que a magnetização espontânea local caía a zero no plano médio da parede [23]. Em 1935, Landau e Lifshitz publicaram um artigo sobre a estrutura das paredes entre dois domínios antiparalelos [24]; segundo estes autores, a magnetização mantém sua magnitude M_s por toda a parede mudando, apenas, sua direção. A partir de seus cálculos resultaram fórmulas para a espessura da parede e para a densidade de energia livre associada à parede; nesse artigo surge a famosa equação de Landau-Lifshitz, LL, que descreve a dinâmica da magnetização; tal equação, em 1955, viria a ser modificada por Gilbert [25]. O artigo de Landau e Lifshitz é considerado um dos primeiros a tratar do micromagnetismo [21, 23].

Brown, algum tempo depois do artigo de Landau e Lifshitz, foi quem cunhou o nome micromagnetismo [21,26], com a justificativa de distinguir esta nova teoria da teoria dos domínios. Usando uma expressão no contínuo para a energia livre de um ferromagneto [27], Brown calculou o campo externo crítico para o qual um corpo magnetizado uniformemente tornava-se instável. O micromagnetismo, em sua essência, consiste em determinar os estados de equilíbrio do vetor magnetização através da minimização da energia livre. Este assunto será desenvolvido na próxima seção.

2.1 Energia Micromagnética

No cerne do micromagnetismo está uma equação diferencial não linear, equação de Landau-Lifshitz ou Landau-Lifshitz-Gilbert [28], que irá governar toda a dinâmica dos momentos magnéticos da partícula. No micromagnetismo [29], o estado de um ferromagneto é descrito pelo vetor $\vec{M}(\vec{r}, t)$, que representa a magnetização local em cada ponto dentro do objeto magnético. Se a temperatura do ferromagneto estiver bem abaixo da temperatura crítica, T_c , a interação de troca prevalece sobre todas as outras energias numa escala espacial muito pequena, compatível com a hipótese contínua da teoria; para levar em consideração este fato, foi definido um vínculo, que será chamado de vínculo fundamental do micromagnetismo,

$$|\vec{M}(\vec{r}, t)| = M_s, \quad (2.1)$$

ou seja, o módulo do vetor magnetização local em cada ponto, dentro do ferromagneto, é constante e igual a magnetização de saturação.

Resolver problemas em micromagnetismo significa encontrar configurações de equilíbrio da magnetização, que são alcançadas através da minimização da energia livre do sistema [23,30]. A energia total de um ferromagneto se deve a vários tipos de interações; neste trabalho, serão usadas alguns dos tipos mais comuns, como a energia de anisotropia, energia do campo externo e energia magnetostática. Cada uma destas é responsável por fenômenos específicos, como, por exemplo, a formação de domínios magnéticos, que têm sua origem no campo desmagnetizante [31]. A seguir, serão apresentadas as principais contribuições à energia livre do sistema estudado nesta Tese.

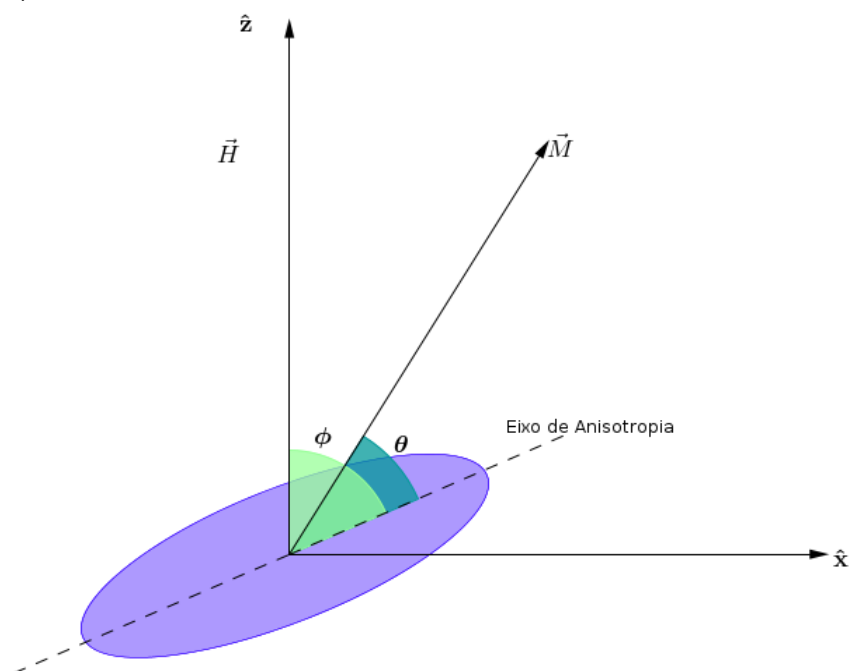
2.1.1 Energia de Anisotropia

Estudos experimentais mostram que a magnetização tende a se alinhar na direção de certos eixos cristalográficos, indicando que a magnetização não se comporta igualmente para todas as direções do espaço [32]. Um sistema anisotrópico é aquele onde suas propriedades mudam quando medidas em diferentes direções. Sendo assim, o termo *anisotropia magnética* significa que, quando a magnetização de um sistema for medida, esta será dependente da direção na qual tal medida está sendo realizada. Esta característica torna interessante o estudo do comportamento da magnetização nos materiais, pois evidencia o fato de que as direções do vetor magnetização não são igualmente prováveis; além do fato de que a anisotropia magnética é a origem dos fenômenos de histerese e coercividade [33]. Será utilizada neste trabalho, apenas, a *anisotropia magnetocristalina* [34, 35], que é o único tipo intrínseco de anisotropia.

2.1.2 Anisotropia Magnetocristalina

Este tipo de anisotropia está relacionada ao acoplamento *spin-órbita* devido, principalmente, ao campo cristalino criado pelos átomos ou íons em cada ponto da rede; devido a este tipo de acoplamento, os orbitais eletrônicos estão, de alguma maneira, “ligados” ao spin eletrônico seguindo, assim, o spin quando a magnetização sofre alguma mudança.

Figura 1 – Ângulo entre o vetor magnetização e o eixo fácil, θ , e o ângulo entre o campo externo e eixo fácil, ϕ .



A anisotropia magnetocristalina reflete propriedades de simetria da rede, como planos ou

eixos de simetria. Tais simetrias afetam os processos de troca, fazendo surgir eixos privilegiados, denominados de *eixos fáceis*, para a magnetização. Esta preferência traz consigo uma energia associada, denominada de energia de anisotropia, que será mínima quando os momentos magnéticos estiverem alinhados ao longo de um destes eixos. Materiais com anisotropia puramente uniaxial apresentam um único eixo de fácil magnetização e, de modo geral, a energia associada a este tipo de anisotropia pode ser escrita como [34]:

$$E_{au} = K'_{u1} \text{sen}^2\theta + K'_{u2} \text{sen}^4\theta, \quad (2.2)$$

onde K'_{u1} e K'_{u2} são as constantes de anisotropia uniaxial e θ o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo fácil do material, conforme a [Figura 1](#). Geralmente, $|K'_{u2}| \ll |K'_{u1}|$ o que nos permite desprezar o segundo termo e reescrever a equação (2.2) da seguinte maneira:

$$E_{au} = K'_{u1} (1 - \text{cos}^2\theta), \quad (2.3)$$

ou, de forma mais compacta

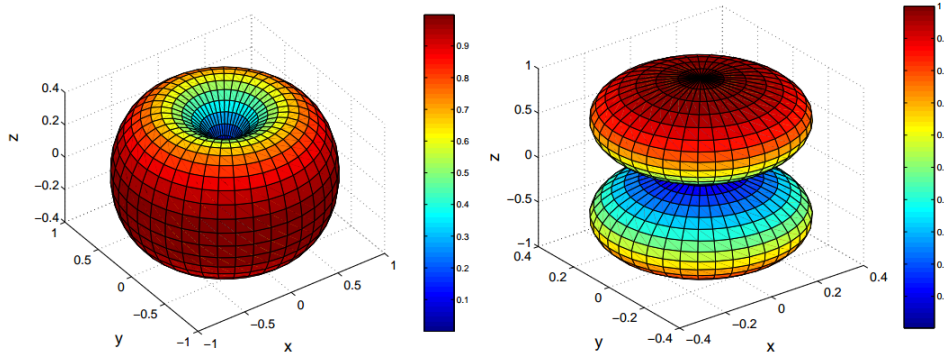
$$E_{au} = -K_{u1} (\text{cos}^2\theta), \quad (2.4)$$

onde foi usada a relação $\text{cos}^2\theta + \text{sen}^2\theta = 1$ e o fato de que um termo constante na energia representa, apenas, a redefinição do zero de energia [21], por esta razão incorporamos esta constante em K_{u1} . Pode-se, ainda, reescrever a equação (2.4),

$$E_{au} = -\frac{1}{M_s^2} \sum_{i=1}^N K_{u,i} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{1,i})^2, \quad (2.5)$$

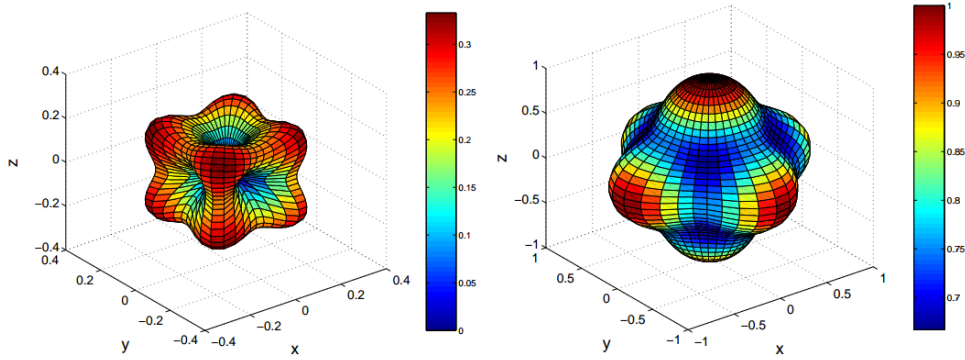
em que $\vec{e}_{1,i}$ é o vetor unitário da i -ésima partícula na direção do eixo fácil cristalino. A [Figura 2](#) mostra o comportamento da densidade de anisotropia uniaxial para valores de $K_u > 0$ e $K_u < 0$. Verifica-se que, quando $K_u > 0$, a energia de anisotropia admite dois mínimos, um para $\theta = 0$ e outro para $\theta = \pi$, o que significa que a magnetização estará na direção do eixo z , caso esta tenha sido a direção escolhida para o eixo de anisotropia, como na figura, sem preferência para valores positivos ou negativos; neste caso diz-se que a partícula tem um eixo fácil de magnetização. Quando $K_u < 0$, a energia será minimizada quando $\theta = \frac{\pi}{2}$, evidenciando-se que qualquer direção no plano $x - y$ corresponde a uma direção fácil e, neste caso, a partícula terá um plano de fácil magnetização [34, 36].

Figura 2 – Densidade de energia de anisotropia uniaxial. (Esq.) eixo fácil, $K_u > 0$; (Dir.) plano fácil $K_u < 0$.



Fonte: [36]

Figura 3 – Densidade de energia de anisotropia cúbica. (Esq.) $K_{c1} > 0$; (Dir.) $K_{c1} < 0$.



Fonte: [36]

Existem cristais que apresentam anisotropia cúbica, possuindo três eixos de fácil magnetização, definidos pelas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$. A energia de anisotropia cúbica pode ser escrita em diversas formas [37–39], porém optamos pela seguinte,

$$E_{ac} = -\frac{1}{2M_s^4} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 K_{c,i} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{j,i})^4. \quad (2.6)$$

A Figura 3 mostra diferentes configurações dos eixos de fácil magnetização para um cristal com anisotropia cúbica. Para $K_c > 0$ existem seis possíveis que correspondem a seis mínimos de energia. Quando $K_c < 0$, serão oito mínimos de energia [34, 36, 40].

2.1.3 Energia do Campo Externo - Zeeman

Quando um material for colocado na presença de um campo externo, cada um de seus momentos magnéticos irá interagir com este campo. Desta interação resultará em um alinhamento total, ou parcial da magnetização na direção do campo aplicado; a energia relacionada a esta

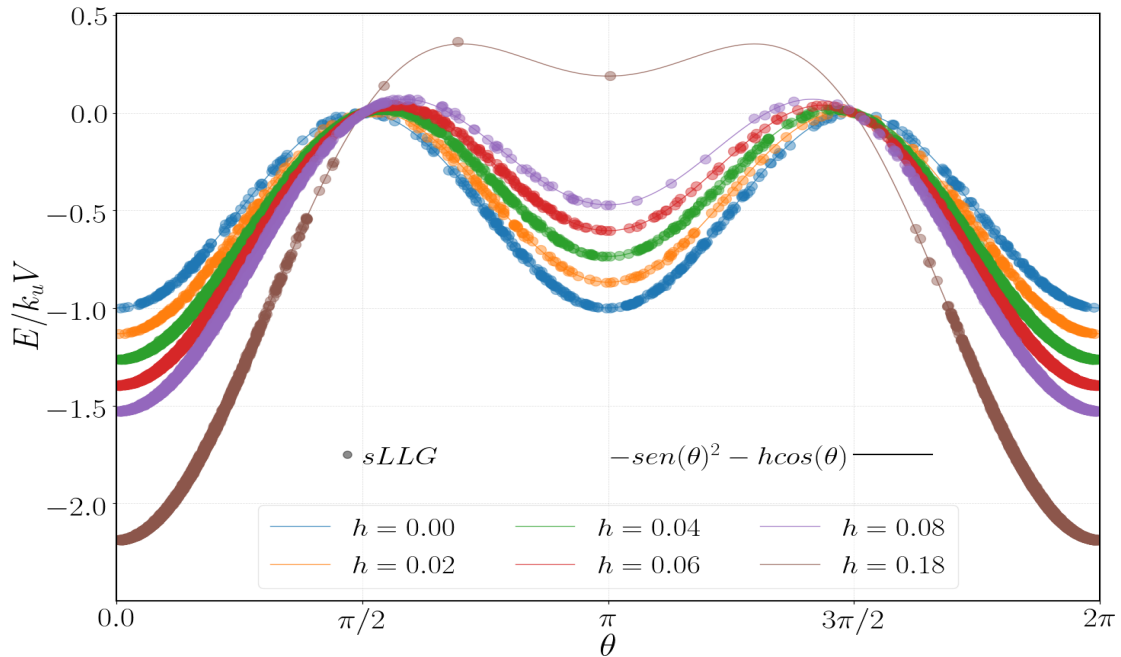
interação é dada por:

$$E_z = -\mu_0 \vec{H}_{ex} \cdot \sum_{i=1}^N V_i \vec{M}_i. \quad (2.7)$$

Para campos externos uniformes esta energia dependerá, apenas, da magnetização média e não da estrutura dos domínios ou da forma do material [41].

A energia de uma nanopartícula com anisotropia uniaxial e submetida a um campo externo, é mostrada na Figura 4. Verifica-se que, quando $h = 0$, a configuração de energia apresenta dois mínimos simétricos, produzidos exclusivamente pela energia de anisotropia. Quando h aumenta, um dos mínimos aumenta ao passo que o outro diminui, evidenciando que uma determinada direção do ferromagneto está sendo privilegiada¹.

Figura 4 – Representação da configuração de energia de uma única nanopartícula submetida a um campo externo, aplicado na direção $\theta = 0$, com anisotropia uniaxial e eixo fácil na direção $\theta = 0$. Os círculos representam a integração da equação estocástica LLG, que será discutida nos próximos Capítulos, e as linhas contínuas representam os dados gerados pela equação $E(\theta) = -\text{sen}(\theta)^2 - h\text{cos}(\theta)$, variando-se o campo h .



2.1.4 Energia do Campo Magnetostático

Em simulações micromagnéticas, o grande problema computacional está no cálculo da interação entre o campo magnético gerado por cada momento magnético e seus vizinhos,

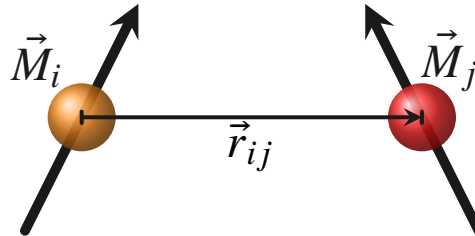
¹A Figura 4, foi gerada através da simulação da equação estocástica, sLLG, que será discutida ao longo desta Tese. Os parâmetros utilizados foram: $\alpha = 1.0$, $R_{raio} = 1.0 \text{ nm}$, $T = 1.0 \text{ K}$, $k_u = 3.2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $M_s = 5.8 \times 10^5 \text{ A/m}$. No gráfico, as grandezas estão representadas na forma adimensional.

o que faz da interação dipolar uma interação de longo alcance, genuinamente magnética. A determinação da energia dipolo-dipolo faz com que o tempo computacional varie com o quadrado do número de partículas, N^2 [30, 42, 43], tornando impraticável a simulação de sistemas com um número muito grande de partículas.

Entretanto, devido ao papel desempenhado por este tipo de interação, se faz necessário levá-la em consideração nas simulações, uma vez que as interações dipolares são responsáveis pela formação de domínios magnéticos, o que resultará na evolução do sistema a estados desmagnetizados [44]. A energia relacionada à interação dipolar entre dois dipolos \vec{M}_i e \vec{M}_j , separados por uma distância r_{ij} , será:

$$E_{dip} = \frac{1}{2} \frac{g}{M_s^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j - 3(\vec{M}_i \cdot \vec{n}_{ij})(\vec{M}_j \cdot \vec{n}_{ij})}{r_{ij}^3} \right], \quad (2.8)$$

onde r_{ij} , medida em unidades do parâmetro de rede a , corresponde à distância entre as partículas nos sítios i e j , [Figura 5](#). \vec{n}_{ij} é um vetor unitário na direção que conecta estes sítios e $g = (M_s V_m)^2 / 4\pi a^3$. O primeiro termo da Equação (2.8) é responsável pela desmagnetização, [Figura 5](#) – Representação da interação dipolar entre dois dipolos \vec{M}_i e \vec{M}_j nos sítios i e j separados por uma distância $|\vec{r}_{ij}|$.

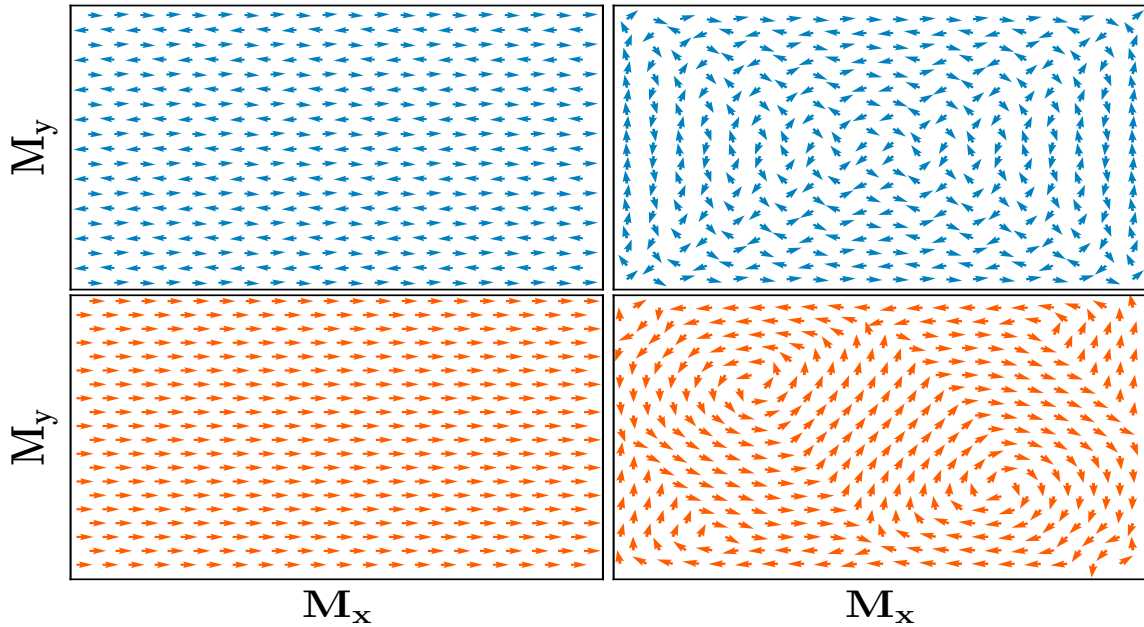


já que ele será minimizado quando \vec{M}_i for antiparalelo a \vec{M}_j ; o segundo termo, ao contrário do primeiro, tende a alinhar esses momentos magnéticos ao longo da linha reta que os conecta. Uma vez que a interação dipolar entre dois momentos, \vec{M}_i e \vec{M}_j , depende da distância entre eles, a energia dipolar dependerá da forma da amostra. Os dipolos tendem a se alinhar de modo a reduzir os polos livres na superfície, dando origem à anisotropia de forma [45].

A assinatura dos efeitos da interação dipolar sobre um sistema de nanopartículas é representada nas [Figuras 6 e 7](#), onde são representadas as projeções dos spins. As figuras da esquerda correspondem a condições de contorno periódicas (CCP), e as figuras da direita correspondem a condições de contorno livres (CCL). A parte superior de cada figura representa

² L_x, L_y e L_z são os comprimentos lineares nas três direções da rede, dt é o passo de tempo utilizado na simulação, α é o fator de amortecimento usado na LLG, t_{max} é o tempo máximo da simulação.

Figura 6 – Influência da interação dipolar na configuração dos momentos magnéticos de nanopartículas em diferentes situações. Esq. superior: rede quadrada e CCP. Dir. superior: rede quadrada e CCL. Esq. inferior: rede triangular e CCP. Dir. inferior: rede triangular e CCL. Os seguintes parâmetros foram usados: $L_x = L_y = 20$, $L_z = 1$, $\alpha = 0.2$, $g = 3$, $t_{max} = 1 \times 10^5$, $dt = 1 \times 10^{-4}$ para CCP e mesmo dt para CCL.²



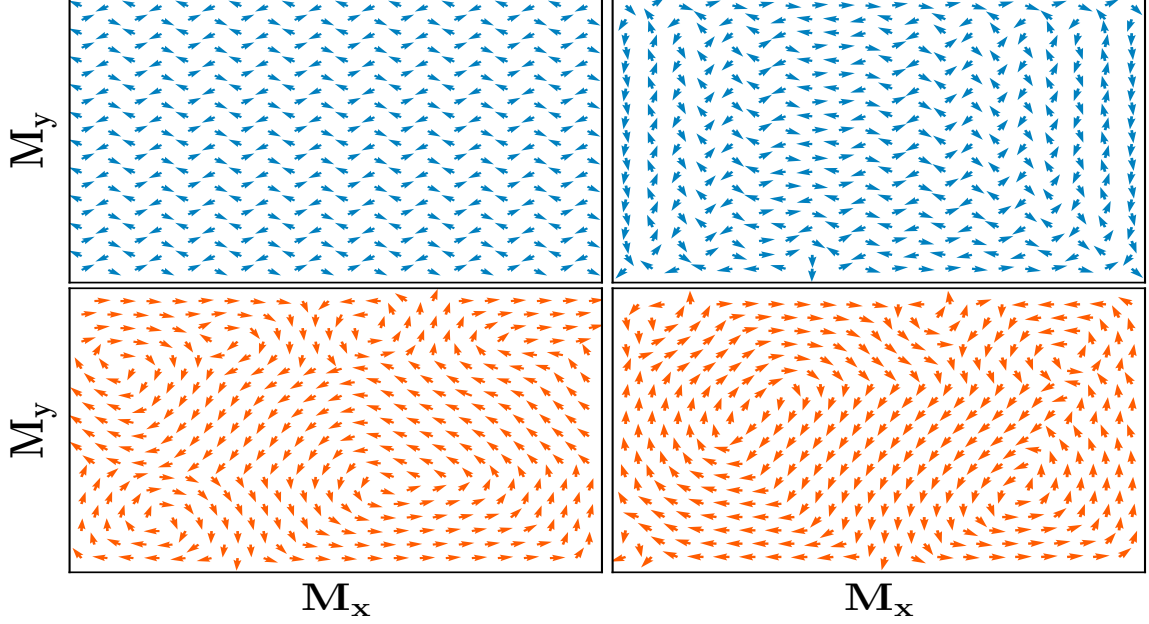
simulações para uma rede quadrada e a inferior para uma rede triangular. A diferença entre as Figuras 6 e 7 está na configuração inicial dos momentos magnéticos; na Figura 6, os momentos foram distribuídos paralelamente ao longo do eixo $+z$ e na Figura 7 os momentos foram aleatoriamente distribuídos nas três direções do espaço. A influência da topologia da rede é evidenciada na configuração de equilíbrio dos sistemas. A interação dipolar gera um ordenamento antiferromagnético em uma rede quadrada, e um ordenamento ferromagnético em uma rede triangular. As condições de contorno também desempenham papel importante na configuração dos momentos; é evidente os efeitos de borda quando são utilizadas condições de contorno livres.

2.1.5 Energia total

Uma vez definidas as energias envolvidas em nosso estudo sobre nanopartículas, podemos escrever a energia total a ser computada nas simulações; esta será a soma de cada tipo de energia definida anteriormente, assim

$$E_T = E_{au} + E_{ac} + E_z + E_{dip}, \quad (2.9)$$

Figura 7 – Influência da interação dipolar na configuração dos momentos magnéticos de nanopartículas em diferentes situações. Esq. superior: rede quadrada com CCP. Dir. superior: rede quadrada com CCL. Esq. inferior: rede triangular com CCP. Dir. inferior: rede triangular com CCL. Os seguintes parâmetros foram usados: $L_x = L_y = 20$, $L_z = 1$, $\alpha = 0.2$, $g = 30$, $t_{max} = 1 \times 10^5$, $dt = 1 \times 10^{-4}$ para CCP e mesmo dt para CCL.



desta forma, chegamos ao modelo de energia do nosso sistema:

$$\begin{aligned}
 E_T = & -\frac{1}{M_s^2} \sum_{i=1}^N K_{u,i} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{1,i})^2 - \frac{1}{2M_s^4} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 K_{c,i} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{j,i})^4 \\
 & - \mu_0 \vec{H}_{ex} \cdot \sum_{i=1}^N V_i \vec{M}_i + \frac{1}{2} \frac{g}{M_s^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j - 3(\vec{M}_i \cdot \vec{n}_{ij})(\vec{M}_j \cdot \vec{n}_{ij})}{r_{ij}^3} \right].
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

2.2 Determinação do Campo efetivo

Um ponto chave na teoria do micromagnetismo está na determinação do campo efetivo, \vec{H}_{ef} , que aparece tanto na equação LL, quanto na LLG. Este campo é responsável por todas as interações presentes no sistema, sendo assim, podemos escrever \vec{H}_{ef} como

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{an} + \vec{H}_z + \vec{H}_{dip}, \tag{2.11}$$

onde \vec{H}_{an} é atribuído ao campo de anisotropia magneto cristalina, \vec{H}_z representa o campo externo e \vec{H}_{dip} está associado à interação dipolar. Cada campo que compõe \vec{H}_{ef} é obtido via derivação

do seu respectivo termo presente na Equação (2.10), através da relação

$$\vec{H} = -\frac{1}{\mu_0 V_i} \frac{\partial E}{\partial \vec{M}_i}. \quad (2.12)$$

Aplicando-se a Equação (2.12) nas Equações (2.5), (2.6), (2.7) e (2.8), obtemos o campo efetivo utilizado em nossas simulações.

Campo de Anisotropia Uniaxial:

$$\vec{H}_{au} = \frac{2K_{u,i}}{\mu_0 M_s^2} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{1,i}) \vec{e}_{1,i}. \quad (2.13)$$

Campo de Anisotropia Cúbica:

$$\vec{H}_{ac} = \frac{2K_{c,i}}{\mu_0 M_s^4} \sum_{j=1}^3 (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{j,i})^3 \vec{e}_{j,i}. \quad (2.14)$$

Campo Externo:

$$\vec{H}_z = \vec{H}_{ex}. \quad (2.15)$$

Campo dipolar:

$$\vec{H}_{dip} = \frac{g}{\mu_0 M_s^2 V_i} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3(\vec{M}_j \cdot \vec{n}_{ij}) \vec{n}_{ij} - \vec{M}_j}{r_{ij}^3} \right]. \quad (2.16)$$

A seguir serão apresentadas as equações de Landau-Lifshitz, LL, e a de Landau-Lifshitz-Gilbert, LLG. As simulações desta Tese foram realizadas através da solução numérica da LLG para descrever o comportamento dinâmico de nanopartículas magnéticas.

2.3 Dinâmica Micromagnética

2.3.1 Precessão Giromagnética

Em 1935 Landau e Lifshitz publicaram o artigo [24], “On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies”, onde, dentre outras contribuições, os autores apresentaram a famosa equação, que leva seus nomes, LL; uma equação diferencial não linear que descreve a evolução temporal do vetor magnetização. A equação de Landau-Lifshitz se baseia no fato de que uma partícula magnética, submetida à ação de um campo efetivo, \vec{H}_{ef} , irá

precessionar em torno deste campo devido ao seu momento magnético associado [29].

Pode-se escrever a precessão da magnetização através da dinâmica clássica. Sabe-se, das leis do movimento de Newton, que a taxa de variação do momento angular, \vec{L} , de uma partícula associada ao seu momento magnético, $\vec{\mu}$, é igual ao torque $\vec{\tau}$, responsável pelo movimento

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau}. \quad (2.17)$$

No entanto, o torque devido ao campo efetivo é dado por $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_{ef}$, assim

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}_{ef}. \quad (2.18)$$

É conhecido da mecânica quântica, que existe uma relação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e o momento angular \vec{L} das partículas. Tal relação é dada pela seguinte expressão de proporcionalidade

$$\vec{\mu} = -\gamma_0 \vec{L}, \quad (2.19)$$

onde $\gamma_0 = \gamma\mu_0 = 2.210173 \times 10^5 m(As)^{-1}$ é a razão giromagnética. Substituindo-se a Equação (2.19) na Equação (2.18), obtém-se a equação que descreve a precessão giromagnética,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma_0 \vec{\mu} \times \vec{H}_{ef}, \quad (2.20)$$

onde a frequência de Larmor, dada por

$$\omega_l = \frac{\gamma_0}{2\pi} H_{ef}, \quad (2.21)$$

determina a frequência com a qual a partícula gira em torno do campo efetivo.

Considerando-se um pequeno volume dV contendo um número elevado de momentos magnéticos elementares μ_i , dentro de uma material magnético, define-se o vetor magnetização $\vec{M}(\vec{r})$, de tal modo que o momento magnético líquido do volume considerado seja $\vec{M}(\vec{r})dV$, logo

$$M(\vec{r}) = \frac{1}{dV} \sum_i^N \mu_i. \quad (2.22)$$

A Equação (2.20), pode ser reescrita para cada partícula dentro do volume dV , assim

$$\frac{d\vec{\mu}_i}{dt} = -\gamma_0 \vec{\mu}_i \times \vec{H}_{ef}, \quad (2.23)$$

onde assumimos que \vec{H}_{ef} é uniforme no espaço. Tomando-se a média em ambos os lados sobre o

volume [36],

$$\frac{1}{dV} \frac{\sum_i d\vec{\mu}_i}{dt} = -\gamma_0 \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{dV} \times \vec{H}_{ef}. \quad (2.24)$$

obtem-se

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \vec{M} \times \vec{H}_{ef}, \quad (2.25)$$

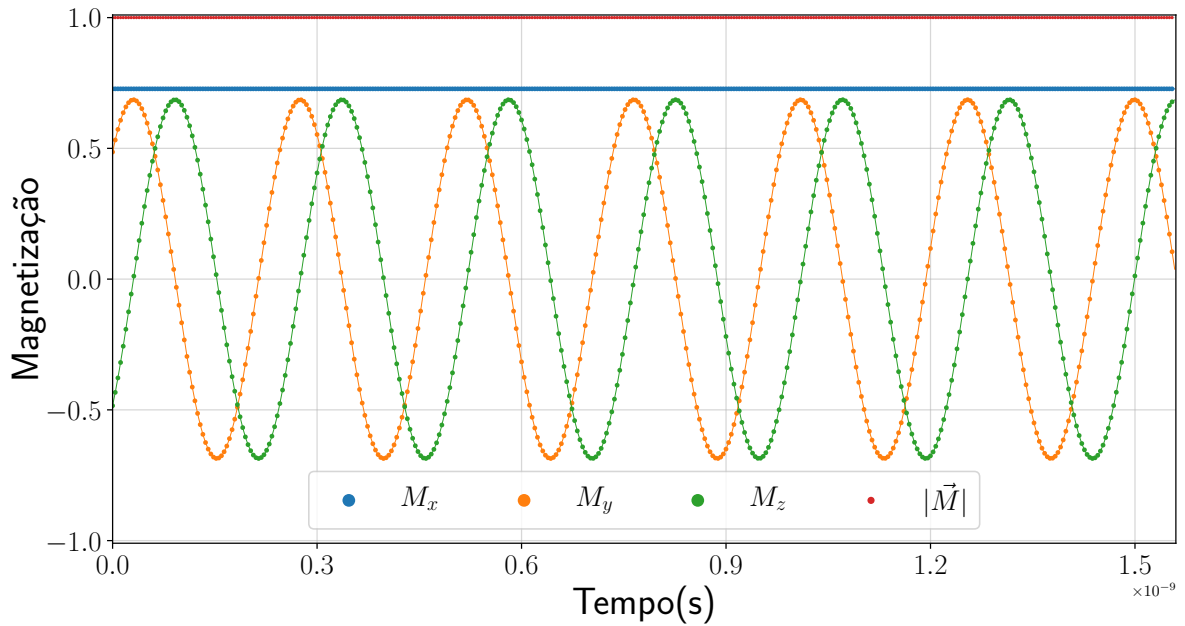
o que implica que, para uma situação de equilíbrio, tem-se

$$\vec{M} \times \vec{H}_{ef} = 0, \quad (2.26)$$

conhecida como equação de Brown. A Equação (2.26) representa a situação na qual o vetor magnetização é paralelo ou antiparalelo ao campo efetivo, significando que, no equilíbrio, o torque exercido pelo campo efetivo sobre a magnetização deve ser zero [23, 29].

A Equação (2.25) representa o modelo contínuo da precessão giromagnética da magnetização. Na Figura 8, pode-se observar o comportamento das componentes da magnetização de uma partícula de momento \vec{M} , submetida a um campo externo. Observa-se que a dinâmica é conservativa; as componentes M_y e M_z descrevem um movimento circular no plano yz , enquanto a componente M_x , permanece constante.

Figura 8 – Trajetórias das componentes da magnetização, $\alpha = 0$, $H_{ex,x} = 0.1M_S$.



Embora a Equação (2.25) seja consistente com o vínculo fundamental do micromagne-

tismo³, Equação (2.1), ela não condiz com a realidade, pois espera-se que o sistema, devido à dissipação de energia ou a interação com um banho térmico, relaxe em direção ao equilíbrio [29].

Para considerar os mecanismos de dissipação, Landau e Lifshitz no mesmo artigo de 1935 introduziram, de forma heurística, um termo puramente fenomenológico, proporcional a \vec{H}_{ef} e perpendicular a \vec{M} , que “força” o alinhamento da magnetização com o campo:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right) - \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} \left[\vec{M}_i \times \left(\vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right) \right], \quad (2.28)$$

onde $\alpha > 0$ é um parâmetro fenomenológico característico do material, que modela a dissipação e $i = 1, 2 \dots N$ indica cada uma das partículas. Esta é a equação de Landau-Lifshitz, LL. Importante notar que a Equação (2.28) também satisfaz o vínculo micromagnético, ver nota de rodapé (2).

A Figura 9 mostra o comportamento das componentes da magnetização e o vetor magnetização, respectivamente, de uma partícula sob a influência de um campo externo, descrita pela equação LL com $\alpha \neq 0$; é fácil perceber que, para $\alpha = 0$, o comportamento da magnetização será o mesmo descrito pela Equação (2.25), levando à dinâmica apresentada na Figura 8. O parâmetro de amortecimento, α , determina a velocidade com a qual o vetor magnetização se alinha à direção do campo efetivo, que neste caso é o próprio campo externo, aplicado na direção x , $H_{ex,x} = 0.1 M_s$. À medida que α aumenta, mais rapidamente $\vec{M} \times \vec{H}_{ef} \rightarrow 0$, ou seja, a partícula entra em equilíbrio, como pode ser visto nas Figuras 10 e 11 para as componentes M_x e M_y , respectivamente.

³Multiplicando-se escalarmente ambos os lados da Equação (2.25) por \vec{M} , verifica-se que o $|\vec{M}|$ é conservado, como segue da definição da derivada do produto escalar,

$$\frac{d}{dx} (\mathbf{a}(x) \cdot \mathbf{b}(x)) = \mathbf{a}'(x) \cdot \mathbf{b}(x) + \mathbf{a}(x) \cdot \mathbf{b}'(x)$$

$$\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d|\vec{M}|^2}{dt}$$

como o lado direito da Equação (2.25) é zero, pois o produto escalar entre vetores perpendiculares é zero, temos que

$$\frac{d|\vec{M}|^2}{dt} = 0. \quad (2.27)$$

Figura 9 – Trajetórias das componentes da magnetização, $\alpha = 0.1$, $H_{ex,x} = 0.1M_S$.

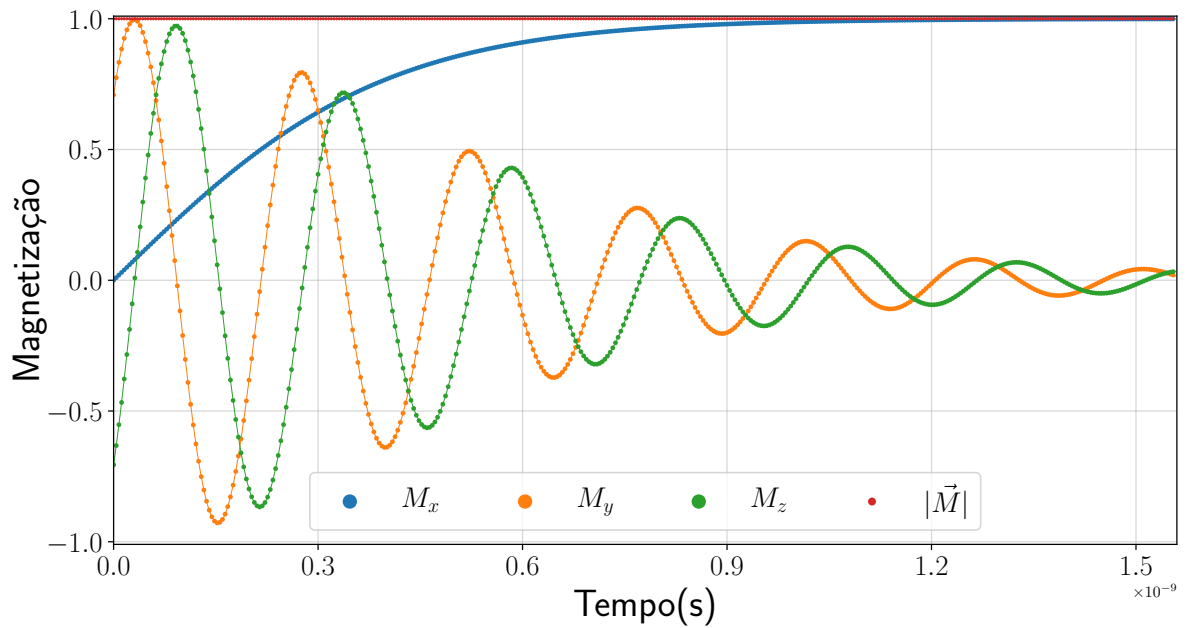


Figura 10 – Influência do parâmetro de amortecimento, α , sobre o vetor magnetização da partícula. A componente M_x tende a se alinhar à direção do campo efetivo, $H_{ex,x} = 0.1M_S$, cada vez mais rápido conforme α aumenta.

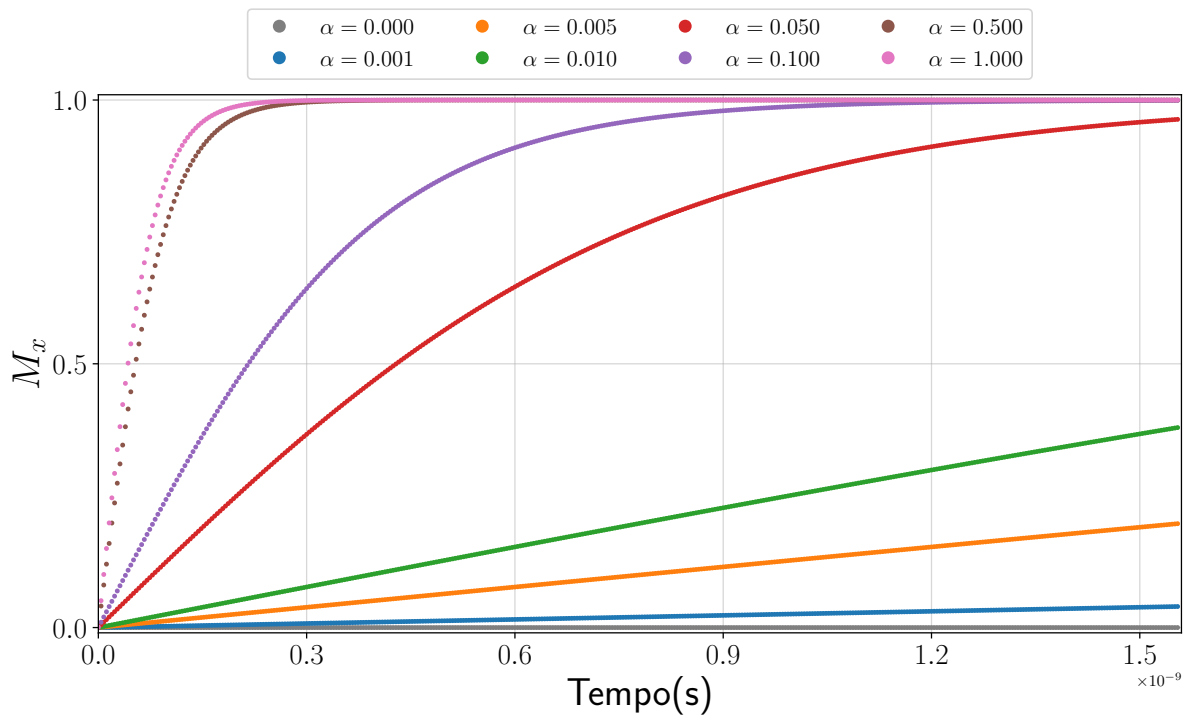
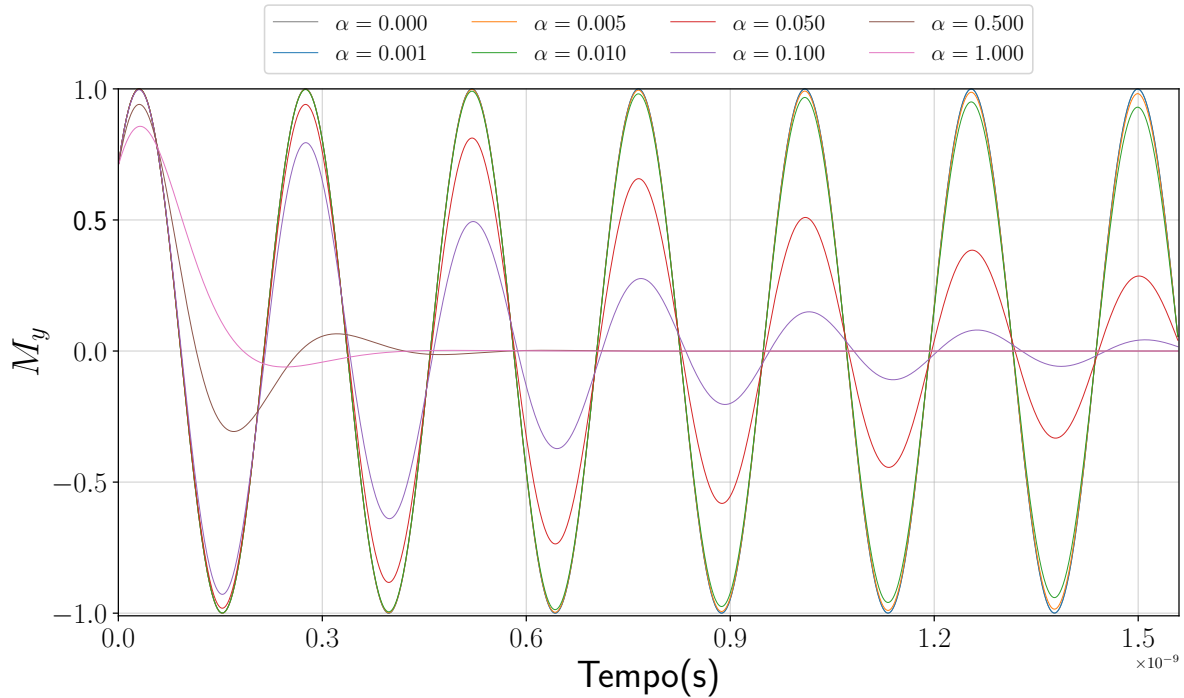


Figura 11 – Influência do parâmetro de amortecimento, α , sobre o vetor magnetização da partícula. As componentes M_y e M_z (não mostradas na figura), tendem a zero mais rapidamente quanto maior for o valor de α . $H_{ex,x} = 0.1M_s$



2.3.2 Equação de Landau,Lifshitz e Gilbert - LLG

Em 1955, Thomas L. Gilbert apresentou uma forma alternativa ao termo dissipativo da equação do movimento LL [25]. Segundo o próprio Gilbert, o termo de dissipação introduzido por Landau e Lifshitz só poderia ser usado para pequenos valores de α pois, para grandes valores, a equação LL diverge. Gilbert introduziu o termo de dissipação através da formulação lagrangiana das equações do movimento mais um termo dependente da velocidade, calculado a partir da função de dissipação de Rayleigh, que não será mostrado aqui. A equação que descreve a dinâmica da magnetização é reescrita como⁴,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right) + \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}, \quad (2.29)$$

comumente chamada de equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, LLG. Matematicamente as duas formas, LL e LLG, são bastante semelhantes, no entanto, apresentam algumas diferenças, por exemplo, nos limites dos valores de α , que será visto em seguida. Esta semelhança matemática entre as duas equações pode ser mostrada como segue: multiplicando-se vetorialmente ambos os

⁴O índice i , que percorre o número de partículas, será omitido nos próximos passos e será retomado na equação que se procura.

lados da Equação (2.29) por \vec{M} , obtém-se

$$\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right) + \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} \vec{M} \times \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}; \quad (2.30)$$

o segundo termo do lado direito da Equação (2.30) pode ser expandido na forma $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$, de modo que

$$\vec{M} \times \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \left(\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \right) - \frac{d\vec{M}}{dt} (\vec{M} \cdot \vec{M}), \quad (2.31)$$

lembrando que $\left(\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \right) = 0$, obtemos

$$\vec{M} \times \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} = -|\vec{M}|^2 \frac{d\vec{M}}{dt}. \quad (2.32)$$

Reescrevendo-se a Equação (2.30) com o resultado da Equação (2.32), obtém-se:

$$\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right) - \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} \left(M_s^2 \frac{d\vec{M}}{dt} \right); \quad (2.33)$$

onde foi utilizado $|\vec{M}|^2 = M_s^2$. Inserindo-se a Equação (2.33) na Equação (2.29),

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0^2 \alpha^2} \left\{ \left[\vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right] + \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} \left[\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}_{ef} \right] \right\}, \quad (2.34)$$

chegamos à equação LLG na forma da equação LL. Uma característica muito importante das Equações (2.28) e (2.34) é justamente o fato de que $\frac{d|\vec{M}|^2}{dt} = 0$, pois evidencia que a dinâmica da magnetização acontece numa esfera unitária, uma vez que apenas a direção dos momentos magnéticos podem variar no tempo e não sua magnitude. Logo, para quaisquer instantes de tempo, t_0 e t , por exemplo, tem-se:

$$|\vec{M}(t_0)| = |\vec{M}(t)|. \quad (2.35)$$

Pode-se, agora, verificar uma das grandes diferenças entre as Equações (2.28) e (2.34),

no que diz respeito aos limites de α [46–48].

$$\alpha \rightarrow 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} (LL) \quad \Rightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} \rightarrow \gamma_0[\vec{M} \times \vec{H}_{ef}], \\ (LLG) \quad \Rightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} \rightarrow \gamma_0[\vec{M} \times \vec{H}_{ef}], \end{array} \right. \quad (2.36)$$

$$\alpha \rightarrow \infty \quad \left\{ \begin{array}{l} (LL) \quad \Rightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} \rightarrow \infty, \\ (LLG) \quad \Rightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} \rightarrow 0. \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Para valores pequenos da constante de amortecimento, $\alpha \ll 1$, as duas equações levam ao mesmo resultado, uma dinâmica totalmente conservativa. Entretanto, quando α assume valores muito grandes a equação de Landau-Lifshitz gera resultados que não condizem com a realidade. Quando $\alpha \rightarrow \infty$, uma dinâmica, pode-se dizer, superamortecida, espera-se que não ocorra precessão, ou que o estado de equilíbrio seja atingido imediatamente; este fato não é observado na LL, apenas com a equação modificada por Gilbert, a LLG. Na realidade, esta foi uma das razões que o levou a buscar uma nova representação para a dissipação na equação de Landau-Lifshitz [46].

Pode-se definir $\eta = \gamma_0\alpha$ e $\gamma' = \frac{\gamma_0}{1 + \eta^2}$, de modo que a equação de Landau-Lifshitz na forma de Gilbert, seja dada por [20, 36]:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = -\gamma' \left[\vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right] - \frac{\gamma'\eta}{M_s} \left[\vec{M}_i \times \vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right]. \quad (2.38)$$

Embora o comportamento para pequenos valores de α seja equivalente, para grandes valores existe uma discrepância entre os resultados fornecidos pelas equações Landau-Lifshitz e Landau-Lifshitz-Gilbert, sendo assim, prefere-se utilizar esta última em simulações, uma vez que ela fornece os resultados esperados para valores pequenos e grandes de α [36, 49]. No Apêndice A apresentamos uma versão adimensional desta equação.

Em seguida, apresentaremos o método utilizado para integrar numericamente as Equações (2.38) e (2.28), utilizadas para a construção das figuras desta seção.

2.4 Integração Numérica da LLG

A equação de Landau-Lifshitz-Gilbert é uma equação diferencial não linear, que apresenta um número muito reduzido de soluções analíticas [50,51]; devido a esta característica, os métodos numéricos de integração desempenham papel crucial na simulação computacional da LLG.

Embora o estudo de métodos de integração numérica de equações diferenciais seja muito importante, não é o objetivo deste trabalho avaliar os diferentes métodos existentes, tampouco desenvolver novos. Existe uma vasta literatura que trata especificamente da análise e desenvolvimento de métodos para solução das equações diferenciais existentes no micromagnetismo, como, por exemplo, as referências [49,52–54], para citar algumas.

Neste trabalho será utilizado um método equivalente ao método de Runge-Kutta de segunda ordem, conhecido como método de Heun ou Euler melhorado. Este método é considerado o mais simples de uma grande família de métodos do tipo Runge-Kutta [55,56]; além disso, sua implementação é extremamente fácil se comparada com a implementação de outros métodos disponíveis na literatura, por isso é amplamente utilizado para simular tanto a dinâmica determinística quanto a dinâmica estocástica do micromagnetismo [19,20,57,58].

2.4.1 Método Heun determinístico

O método de Heun é um exemplo de método do tipo preditor-corretor, cuja ideia básica é calcular um valor intermediário de uma variável \mathbf{m} , através do método de Euler explícito e usar este valor na equação para o método do trapézio. Nesta seção, apresentamos o mesmo procedimento realizado na referência [59].

Considere a equação diferencial,

$$\frac{d\mathbf{m}(t_i)}{dt} = \mathbf{f}[t_i, \mathbf{m}(t_i)], \quad (2.39)$$

onde \mathbf{f} é uma função vetorial. Consideremos a condição inicial $\mathbf{m}(t_0) = \mathbf{m}_0$ e que $\mathbf{m}(t) = \boldsymbol{\phi}(t)$ é uma solução da Equação (2.39). Pode-se integrar a Equação (2.39) no intervalo $\Delta t = t_{i+1} - t_i$, de modo que,

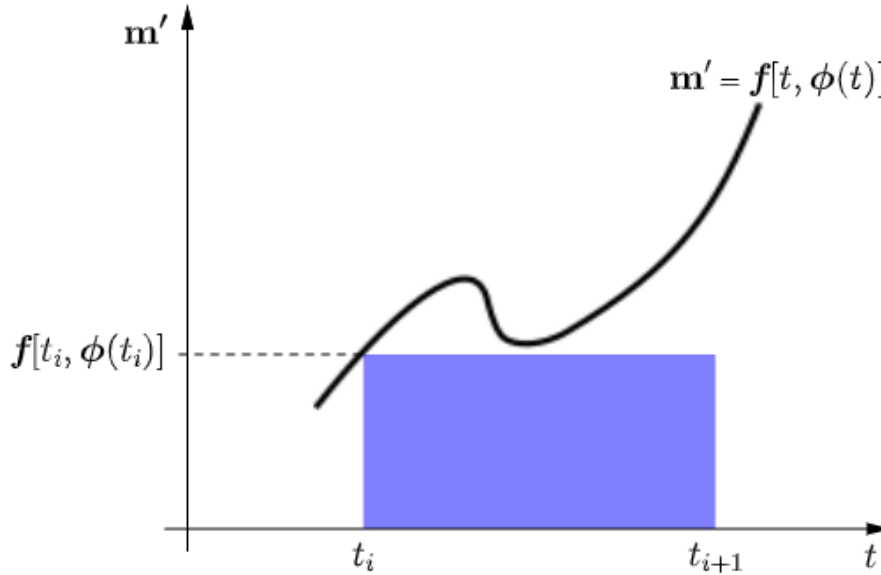
$$\boldsymbol{\phi}(t_{i+1}) \approx \boldsymbol{\phi}(t_i) + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathbf{f}[t, \boldsymbol{\phi}(t)] dt. \quad (2.40)$$

A área sob a curva na Figura 12 é a representação geométrica da integral (2.40) no intervalo Δt . Através da substituição $\mathbf{f}[t, \boldsymbol{\phi}(t)]$ por $\mathbf{f}[t_i, \boldsymbol{\phi}(t_i)]$, seu valor em $t = t_i$, estaremos aproximando a

área real sob a curva pela área sombreada; desta forma

$$\phi(t_{i+1}) = \phi(t_i) + f[t_i, \phi(t_i)](t_{i+1} - t_i). \quad (2.41)$$

Figura 12 – Representação geométrica da integral para dedução do método de Euler.



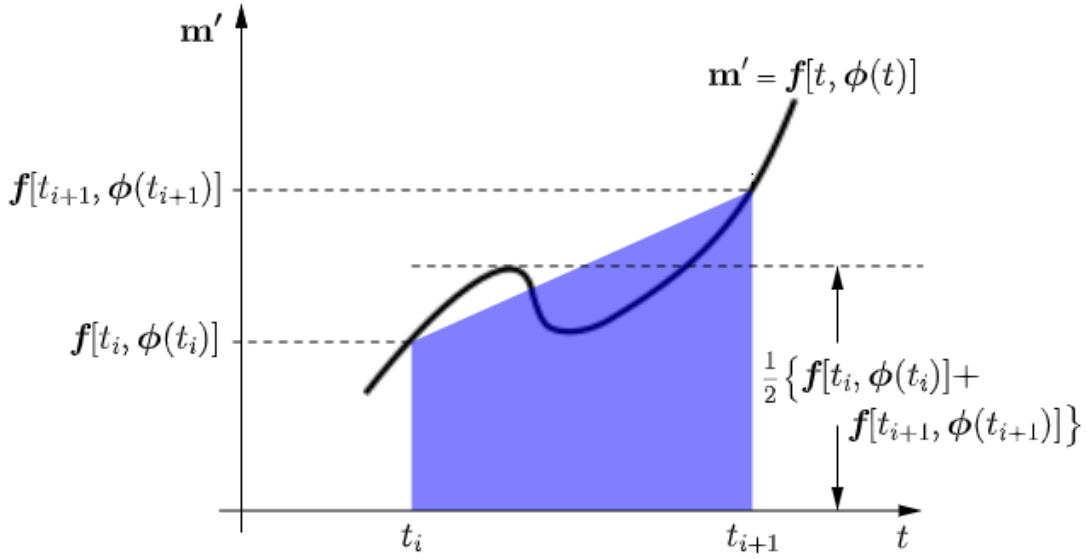
Fonte: Adaptada de [59].

Aproximando $\mathbf{m}(t_{i+1})$ por $\phi(t_{i+1})$ e substituindo o valor de $\phi(t_i)$ pelo seu valor aproximado, $\mathbf{m}(t_i)$, chegamos ao método de Euler,

$$\mathbf{m}(t_{i+1}) = \mathbf{m}(t_i) + f[t_i, \mathbf{m}(t_i)]\Delta t. \quad (2.42)$$

A fórmula de Euler é o primeiro passo a ser dado para encontrarmos a solução da Equação (2.39). Se, além de utilizarmos a aproximação feita anteriormente para $f[t_i, \phi(t_i)]$, considerarmos uma outra aproximação, em um outro extremo, podemos substituir o integrando da Equação (2.40), pela média destes valores, como, por exemplo, $\{f[t_i, \phi(t_i)] + f[t_{i+1}, \phi(t_{i+1})]\}/2$. Desta forma, estaremos aproximando a área sob a curva, entre esses dois extremos, pela área do trapézio, como mostra a Figura 13.

Figura 13 – Representação geométrica da integral para dedução do método de Euler melhorado.



Fonte: Adaptada de [59].

De forma análoga ao que foi feito para se obter a fórmula de Euler, podemos substituir os valores de $\phi(t_i)$ e $\phi(t_{i+1})$ pelos seus respectivos valores $\mathbf{m}(t_i)$ e $\mathbf{m}(t_{i+1})$, obtendo, assim, a seguinte expressão

$$\mathbf{m}(t_{i+1}) = \mathbf{m}(t_i) + \frac{1}{2} \left\{ f[t_i, \mathbf{m}(t_i)] + f[t_{i+1}, \mathbf{m}(t_{i+1})] \right\} \Delta t. \quad (2.43)$$

Para resolver o inconveniente de se ter a variável $\mathbf{m}(t_{i+1})$ em ambos os lados da Equação (2.43), basta substituir $\mathbf{m}(t_{i+1})$ pelo seu valor, dado pela fórmula de Euler,

$$\mathbf{m}(t_{i+1}) = \mathbf{m}(t_i) + \frac{1}{2} \left\{ f[t_i, \mathbf{m}(t_i)] + f[t_{i+1}, \mathbf{m}(t_i) + f[t_i, \mathbf{m}(t_i)] \Delta t] \right\} \Delta t. \quad (2.44)$$

assim chegamos ao método de Heun.

Vamos reescrever as Equações (2.42) e (2.44) de modo a deixá-las da forma como implementamos a equação LLG⁵; para a k -ésima partícula, temos

$$\tilde{\mathbf{M}}_k = \mathbf{M}_k(t_{i+1}) = \mathbf{M}_k(t_i) + f[t_i, \mathbf{M}_k(t_i)] \Delta t, \quad (2.46)$$

$$\mathbf{M}_k(t_{i+1}) = \mathbf{M}_k(t_i) + \frac{1}{2} \left\{ f[t_i, \mathbf{M}_k(t_i)] + f[t_{i+1}, \tilde{\mathbf{M}}_k] \right\} \Delta t, \quad (2.47)$$

onde Δt é o passo de tempo da simulação. Pode ser mostrado que a precisão fornecida por este método é proporcional a $(\Delta t)^2$ [59, 60].

⁵

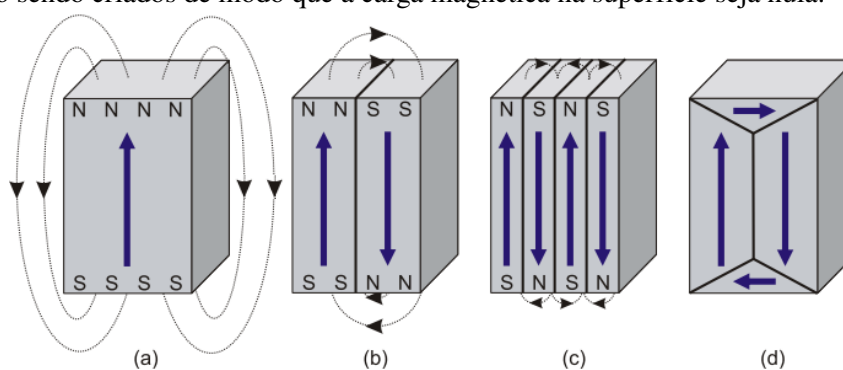
$$f[t_i, \mathbf{M}_k(t_i)] = -\frac{\gamma_0}{1 + \gamma_0^2 \alpha^2} \left\{ [\mathbf{M}_k \times \mathbf{H}_{\text{ef},k}] + \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} [\mathbf{M}_k \times \mathbf{M}_k \times \mathbf{H}_{\text{ef},k}] \right\}, \quad (2.45)$$

As figuras deste Capítulo, com exceção das Figuras 1, 2, 3 e 5, foram construídas através da integração da equação LLG por meio do método descrito nesta seção. No próximo Capítulo, será abordado a dinâmica estocástica da magnetização, e, como será visto, o método utilizado será o mesmo, porém, com as devidas modificações de modo a se adequar ao tratamento das equações diferenciais estocásticas.

3 Tratamento estocástico da LLG

A formação de domínios magnéticos tem como finalidade a redução da energia magnetostática do ferromagneto, através da redução de suas cargas livres [Figura 14 \(a→d\)](#). No entanto, criar uma parede de domínio tem um custo energético, limitando este processo a um balanço entre a redução da energia magnetostática e a energia necessária para a criação de uma parede de domínio. Uma configuração multidomínio, ou melhor, o número de domínios magnéticos, dependerá deste balanço energético. Enquanto a redução da energia magnetostática for maior do que a energia gasta para criar uma parede de domínio, a partícula irá se dividir em quantos domínios forem possíveis.

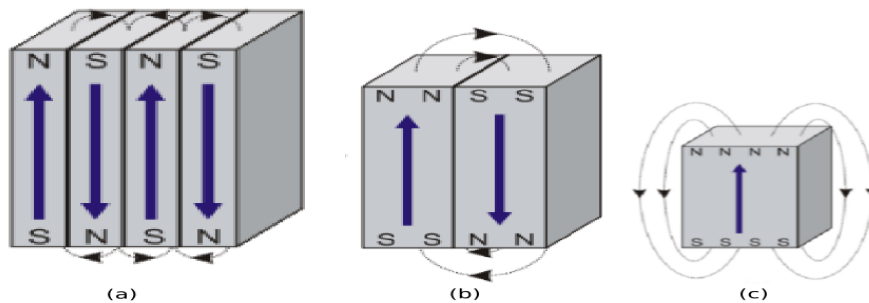
Figura 14 – Redução da energia magnetostática através da formação de domínios magnéticos. Os domínios vão sendo criados de modo que a carga magnética na superfície seja nula.



Fonte: [61]

Entretanto, quando o volume do ferromagneto for reduzido, o número de domínios magnéticos também será, evidenciando a existência de um tamanho limite, a partir do qual a partícula terá uma configuração de menor energia, mesmo sendo monodomínio [Figura 15](#). Neste tamanho, a influência da energia térmica é de extrema importância, tornando o comportamento da magnetização fortemente dependente da temperatura, resultando no chamado superparamagnetismo [22, 62–65]. Nas partículas de domínio único, a direção do vetor magnetização é determinada pelo campo aplicado e por forças internas, como a anisotropia. A energia livre, $E(\theta, \phi)$, dependerá das coordenadas angulares, θ e ϕ , do vetor magnetização, [Figura 1](#); quando as diferenças entre os valores máximo e mínimo de $E(\theta, \phi)$ forem muito grandes, se comparadas à energia térmica $k_B T$, os efeitos térmicos podem ser desconsiderados [18].

Figura 15 – Redução do número de domínios magnéticos devido à diminuição do volume da partícula. Embora a partícula 15 (c) apresente carga livre, alta energia magnetostática, esta é a configuração de menor energia do sistema.



Por outro lado, quando estas diferenças forem pequenas, a agitação térmica irá fazer com que a magnetização mude continuamente sua orientação, não podendo mais ser desprezada. Como mencionado, este é um dos principais problemas encontrados quando se deseja criar dispositivos cada vez menores para armazenamento de dados; deseja-se, para esta aplicação das nanopartículas, que o tempo necessário para o vetor magnetização relaxar em direção a outros mínimos de energia seja muito longo, quando em temperatura ambiente, caso contrário, a informação armazenada será perdida.

Para levar em consideração os efeitos térmicos sobre as partículas ferromagnéticas, Brown utilizou a teoria do movimento Browniano e dos processos estocásticos juntamente com a abordagem dada por Langevin ao tratamento das partículas brownianas. A principal hipótese feita por Brown foi de que as forças térmicas aleatórias tinham tempo de correlação muito menor do que o tempo de resposta do sistema.

Neste Capítulo desenvolvemos os passos para a construção da equação estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert, através da qual o comportamento das partículas de domínio único sob o efeito de temperatura finita será estudado.

3.1 LLG estocástica

Brown introduziu os efeitos térmicos ao micromagnetismo através da adição de um campo estocástico, \vec{W}^E , ao campo efetivo, \vec{H}_{ef} ,

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}^D + \vec{W}^E, \quad (3.1)$$

onde \vec{H}^D é a parte determinística do campo efetivo; desta forma, para uma partícula, a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, Equação (2.38), é reescrita como,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma' \left[\vec{M} \times (\vec{H}^D + \vec{W}^E) \right] - \frac{\gamma' \eta}{M_s} \left[\vec{M} \times \vec{M} \times (\vec{H}^D + \vec{W}^E) \right], \quad (3.2)$$

onde $\gamma' = \gamma_0 / (1 + \eta^2)$. Separando-se os termos determinísticos dos termos estocásticos da equação (3.2), que denotaremos por $A_i(t, \vec{M})$ e $B_{ik}(t, \vec{M})$ respectivamente¹, como feito de forma bastante detalhada nas referências [19, 20, 66], temos,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \underbrace{-\gamma' \left[\vec{M} \times \vec{H}^D + \frac{\eta}{M_s} (\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}^D) \right]}_{\text{Determinístico}} - \underbrace{\gamma' \left[\vec{M} \times \vec{W}^E + \frac{\eta}{M_s} (\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{W}^E) \right]}_{\text{Estocástico}}, \quad (3.3)$$

onde,

$$A_i(t, \vec{M}) = \left[-\gamma' \vec{M} \times \vec{H}^D - \frac{\gamma' \eta}{M_s} (\vec{M} \times \vec{M} \times \vec{H}^D) \right]_i, \quad (3.4)$$

é a parcela da equação que não está sujeita às perturbações térmicas. O termo estocástico² é dado por,

$$B_{ik}(t, \vec{M}) = -\gamma' \epsilon_{ijk} M_j - \frac{\gamma' \eta}{M_s} (\delta_{im} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jm}) M_j M_m, \quad (3.7)$$

onde, nesta seção, os índices representam as componentes dos vetores. Após definirmos as Equações (3.7) e (3.4), podemos escrever a equação estocástica sLLG como um sistema de equações de Langevin,

$$\frac{dM_i}{dt} = A_i(t, \vec{M}(t)) + B_{ik}(t, \vec{M}(t)) W_k^E(t). \quad (3.8)$$

A equação (3.8) representa a forma geral de um sistema de equações de Langevin, cuja dependência em \vec{M} do fator $B_{ik}(\vec{M}, t)$, faz com que o ruído seja multiplicativo. Caso esse fator fosse independente de \vec{M} , o ruído seria aditivo [19, 20, 67]. Devido a este fato, deve-se ter maior cautela ao tratar da integração estocástica, pois é necessário que as propriedades físicas do sistema sejam conservadas [50].

¹ $A_i(t, \vec{M})$ e $B_{ik}(t, \vec{M})$ são funções com o mesmo significado que $f[t, \mathbf{m}(t)]$ na Equação (2.39).

²Os produtos vetoriais foram escritos usando-se o símbolo de Levi-Civita. O primeiro termo foi substituído por,

$$(\vec{M} \times \vec{W})_i = \epsilon_{ijk} M_j W_k; \quad (3.5)$$

no segundo termo foi usada a contração do símbolo de Levi-Civita para o produto vetorial triplo,

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} = \frac{\gamma' \eta}{M_s} (\delta_{im} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jm}) M_j M_m \quad (3.6)$$

Na próxima seção discutiremos brevemente as características do campo térmico \vec{W}^E e a Equação (3.8); para uma discussão mais completa sobre esta equação, recomendamos a leitura da referência [67].

3.1.1 O Campo Térmico

No início do séc. XX foi realizado o primeiro tratamento matemático do movimento Browniano [55, 68–70]. Em 1905, Einstein fez uma análise estatística, baseada na teoria cinética do movimento das moléculas e seus efeitos sobre as partículas brownianas, deixando de lado as suas trajetórias individuais; desta forma ele foi capaz de determinar o deslocamento quadrático médio de tais partículas. Pouco tempo depois, Langevin, de uma forma completamente diferente e mais simples, obteve o mesmo resultado que Einstein. No entanto, as trajetórias individuais das partículas brownianas foram o foco de Langevin.

Através da segunda lei de Newton, Langevin considerou dois tipos de força: uma força de atrito, usual, proporcional à velocidade da partícula, relacionada à viscosidade do fluido e um outro tipo de força, que seria responsável pelo incessante movimento das partículas, devido aos impactos das moléculas do fluido sobre o grão de pólen; em relação a esta força, sabia-se que a probabilidade de ela ser positiva ou negativa deveria ser a mesma [68].

Na Equação (3.8), o termo $W_k^E(t)$ é o termo responsável pelas flutuações dos impactos das moléculas do fluido, sobre a partícula browniana, devido à agitação térmica; vale ressaltar que, devido a dependência em \vec{M} da variável $B_{ik}(t, \vec{M})$, diz-se que este sistema de equações de Langevin, apresenta um ruído multiplicativo. Sobre o ruído $W_k^E(t)$ é importante fazer algumas considerações.

No movimento browniano, $W_k^E(t)$ desempenha o papel dos choques das moléculas do fluido sobre o grão de pólen. No caso específico deste trabalho, representa a interação de \vec{M} com os graus de liberdade microscópicos, internos da partícula, como, por exemplo, *fônons*, *elétrons de condução*, *spins nucleares*, etc. e que, por sua vez, causam as flutuações na orientação dos momentos magnéticos [19]. O teorema central do limite nos garante que, no limite, quando o número de partículas tender ao infinito, a distribuição de probabilidades desta variável aleatória tenderá para uma distribuição Gaussiana [71]. Desta forma, o processo estocástico $W_k^E(t)$, por estar associado a um número muito grande de interações, será considerado Gaussiano, com as

seguintes propriedades estatísticas:

$$\langle W_k^E(t) \rangle = 0, \quad (3.9)$$

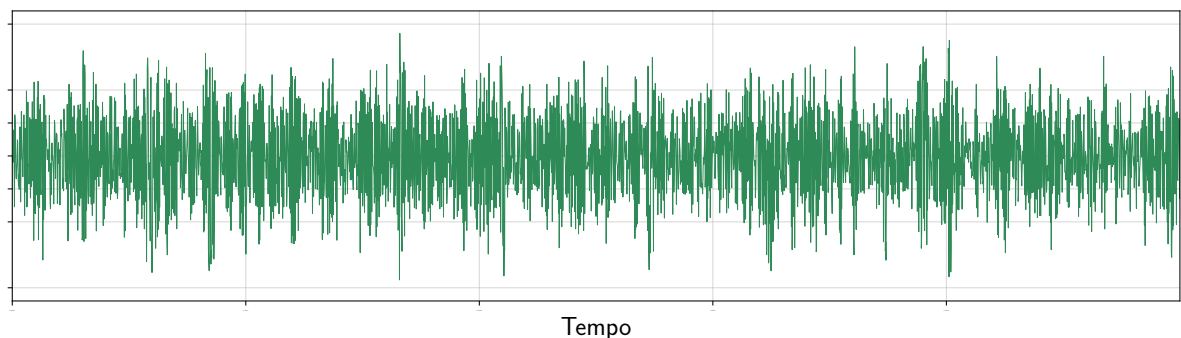
$$\langle W_k^E(t) W_l^E(t') \rangle = 2D \delta_{kl} \delta(t - t'). \quad (3.10)$$

onde a propriedade (3.9) é a média do campo térmico sobre diferentes realizações; significa que não existe uma direção preferencial para o movimento da partícula. A propriedade (3.10) nos diz que o campo térmico é descorrelacionado no espaço e no tempo; decorre do teorema de flutuação-dissipação e relaciona a intensidade das flutuações com a variância do ruído térmico, D , que é dado por,

$$D = \frac{\alpha k_B T}{\mu_0 V_i M_S}. \quad (3.11)$$

A dedução do parâmetro D pode ser verificada nas referências [18, 19, 66, 67]. A Tese de doutorado de Werner Scholz [66], por exemplo, apresenta uma dedução bastante detalhada para a variância do ruído térmico, obtida através da equação de Fokker-Planck. Na Tese, o autor apresenta o desenvolvimento das integrais estocásticas de Itô e Stratonovich bem como suas diferenciais. A escolha de qual prescrição utilizar, Itô ou Stratonovich, é necessária, pois o ruído, na Equação (3.8), é multiplicativo e, a depender da escolha, os resultados obtidos estarão em desacordo com o esperado. Segundo Moon e Wettlaufer [72], na maioria dos problemas físicos, onde o ruído térmico é definido em termos da propriedade (3.10), a interpretação de Stratonovich é escolhida, uma vez que seus resultados são consistentes com aqueles obtidos via equação de Fokker-Planck.

Figura 16 – Ruído branco.



Para o sistema de equações de Langevin (3.8), escrita seguindo a prescrição de Stratonovich, Scholz [66] obtém a respectiva equação de Fokker-Planck, chegando, enfim, na Equação (3.11). Uma característica muito importante das flutuações causadas por $W_k^E(t)$ está na velocidade com que elas acontecem. As escalas de tempo entre os choques das partículas do

fluido com o grão de pólen, por exemplo, ocorrem na ordem dos nanosegundos, que são muito menores do que as escalas de tempo envolvidas na observação do movimento do grão [73]. Desta forma, pode-se aproximar o ruído $W_k^E(t)$, por um ruído branco³, mostrado na Figura 16.

3.2 Integração Numérica da sLLG

No Capítulo (2), foi apresentado o método numérico para a integração da equação determinística de Landau-Lifshitz-Gilbert. Nesta seção será apresentada a versão estocástica daquele método a fim de integrar numericamente a equação estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert.

3.2.1 Método de Heun

A escolha do cálculo estocástico a ser empregado no estudo da dinâmica micromagnética é de fundamental importância, pois diferentes métodos numéricos convergem para diferentes tipos de integral estocástica [58]. Como já mencionado neste texto, a Equação (3.8) será utilizada na interpretação de Stratonovich, logo, deve-se escolher um método que tenha convergência neste tipo de cálculo estocástico. O método de Heun será utilizado justamente por apresentar esta característica [19, 58, 66], além da facilidade na sua implementação.

O método de Heun estocástico mantém a mesma característica do seu análogo determinístico, Equação (2.46); continua sendo um método do tipo preditor-corretor, cuja ideia básica é calcular um valor intermediário, \tilde{M} , através do método de Euler explícito e usar este valor na equação para o método do trapézio; desta forma, primeiro calcula-se o preditor, via Euler,

$$\tilde{M}_i = M_i(t) + A_i[t, \mathbf{M}(t)]\Delta t + B_{ik}(t, \mathbf{M})W_k^E(t), \quad (3.12)$$

em seguida, substitui-se no corretor,

$$\begin{aligned} M_i(t + \Delta t) &= M_i(t) + \frac{1}{2} [A_i(t + \Delta t, \tilde{\mathbf{M}}) + A_i(\mathbf{M}, t)] \Delta t \\ &+ \frac{1}{2} [B_{ik}(t + \Delta t, \tilde{\mathbf{M}}) + B_{ik}(t, \mathbf{M})] W_k^E(t). \end{aligned} \quad (3.13)$$

A versão estocástica do método de Heun converge em média quadrática⁴ para a solução de um sistema de equações diferenciais do tipo (3.8), na interpretação de Stratonovich [19], e

³O nome “ruído branco” decorre da presença de todas as frequências no seu espectro de potência, como a luz branca [73].

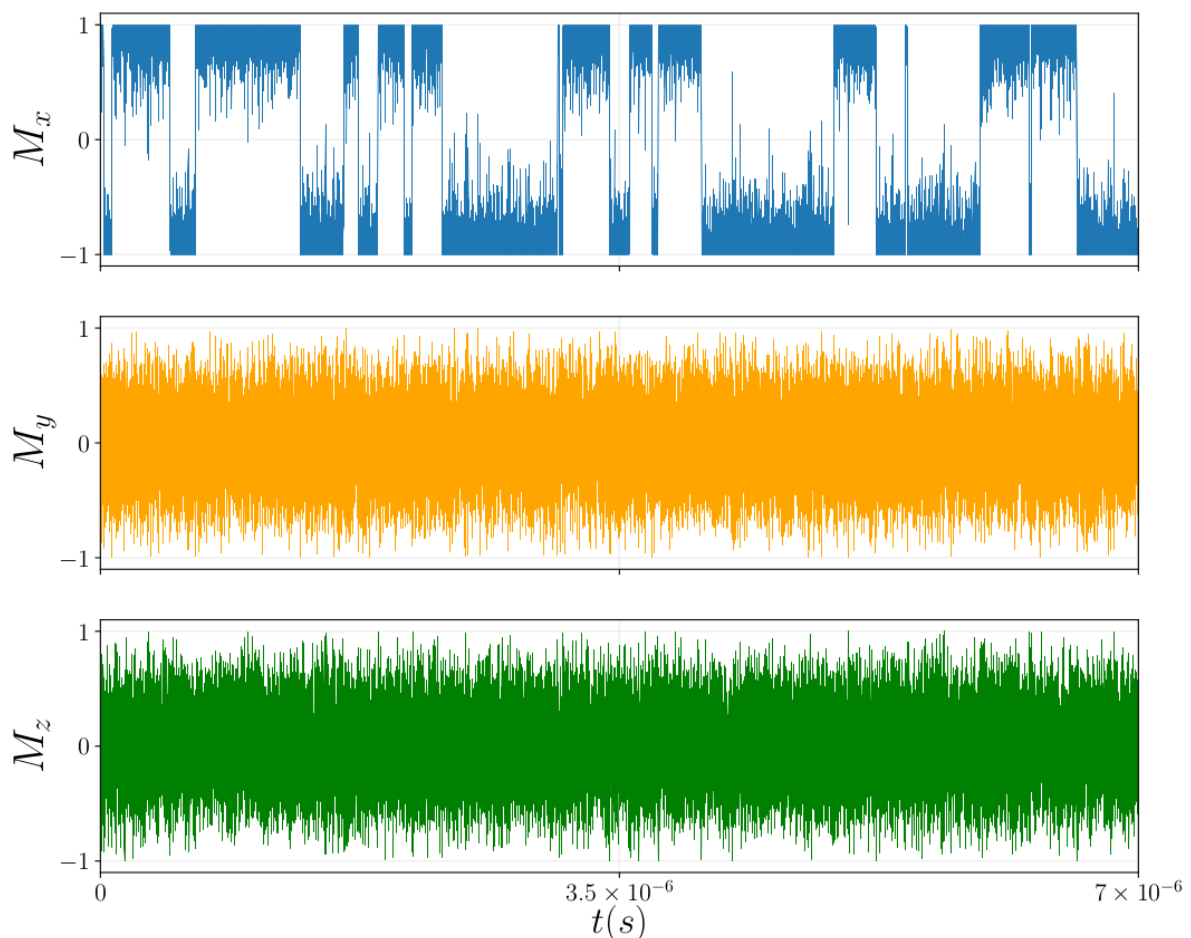
⁴Convergir em média quadrática significa dizer que o erro na solução decai com $(\Delta t)^2$.

será utilizado para simular a dinâmica micromagnética a temperatura finita.

Vale lembrar que este método foi escolhido em função da sua facilidade de implementação e por ser amplamente empregado nas simulações micromagnéticas; no entanto, existem vários outros métodos disponíveis na literatura como, por exemplo, métodos implícitos, métodos baseados em projeção, regra do ponto médio, etc. [52].

Como exemplo de aplicação da equação sLLG, integrada numericamente através do método apresentado, vamos calcular as trajetórias das componentes M_x , M_y e M_z da magnetização de uma nanopartícula. A Figura 17 apresenta o comportamento característico de processos conduzidos por ruídos do tipo Gaussiano, onde as componentes da magnetização, M_y e M_z , oscilam em torno do valor zero, enquanto que a componente M_x apresenta uma trajetória do tipo “telegráfica”, devido a rápida inversão entre as posições $+1$ e -1 .

Figura 17 – Trajetórias das componentes da magnetização de uma nanopartícula com anisotropia uniaxial, cujo eixo fácil foi fixado ao longo da direção x . A nanopartícula teve seu momento inicial alinhado na direção do eixo de anisotropia, $\vec{M} = (1, 0, 0)$.

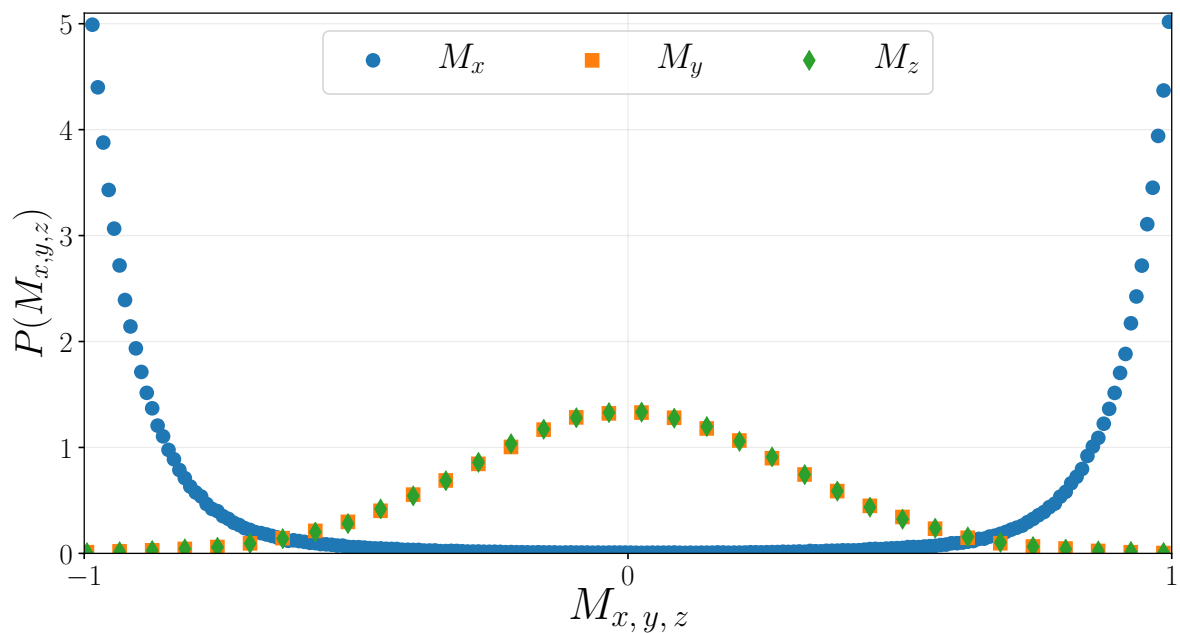


Para construir esta figura, simulamos a evolução temporal da magnetização de uma única nanopartícula com anisotropia uniaxial, cujo eixo fácil foi fixado ao longo da direção x . A

simulação iniciou-se com o momento magnético da nanopartícula alinhado ao eixo de anisotropia, $\vec{M} = (1, 0, 0)$. O sistema foi deixado evoluir por um tempo máximo de simulação de 90×10^6 passos, correspondendo a um tempo real de $7\mu s$, a uma temperatura $T = 160K$.

Na [Figura 18](#) podemos observar as distribuições de probabilidade das componentes da magnetização, M_x , M_y e M_z . A componente M_x oscila entre os dois mínimos da energia de anisotropia, uma vez que foi utilizado $K_u > 0$. As demais componentes seguem a distribuição do próprio ruído gaussiano.

Figura 18 – Distribuição das componentes da magnetização apresentadas na [Figura 17](#).



Após termos obtido a equação estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert e definirmos o método numérico de integração, vamos agora aplicá-la ao estudo de algumas propriedades das nanopartículas. Nos próximos Capítulos apresentaremos os resultados obtido através da simulação numérica da equação sLLG.

4 Competição entre as Energias de Anisotropia e Dipolar

Nanopartículas magnéticas de domínio único são formadas por milhares de momentos magnéticos individuais, acoplados via interação de troca. A energia magnética destas nanopartículas, quando consideradas isoladas, pode ser descrita pela contribuição das anisotropias uniaxial e cúbica [34, 74]. No entanto, ao serem colocadas próximas umas das outras, cada partícula estará sujeita ao campo magnético gerado pelas suas vizinhas, ou seja, a energia de interação dipolar entre as partículas deve ser levada em consideração. A intensidade da interação dipolar aumenta com a concentração das partículas e seu efeito sobre as propriedades magnéticas do sistema ainda é uma questão em aberto nesta área de pesquisa. Na literatura, por exemplo, podem-se encontrar tendências conflitantes quanto ao efeito da interação dipolar sobre a temperatura de bloqueio, T_B , de nanopartículas magnéticas [75]. Alguns estudos mostram que o aumento da intensidade da interação dipolar faz com que T_B também aumente [76–78], enquanto que em outros, diminui [79, 80].

Neste Capítulo investigamos o papel da interação dipolar nas propriedades magnéticas de um conjunto de NP em uma rede quadrada. Consideramos que cada nanopartícula exibe anisotropias uniaxial e cúbica e seus volumes escolhidos através de uma distribuição log-normal, ver Apêndice B. A evolução temporal da magnetização do sistema foi simulada via integração numérica da equação sLLG, a partir da qual foram construídas curvas de magnetização *zero-field-cooled* (ZFC), em função da temperatura, para diferentes valores da razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial e diferentes valores da interação dipolar. Também simulamos a relaxação magnética como função do tempo e da temperatura. A partir destas curvas, encontramos a distribuição de barreiras de energia do sistema estudado.

Para as simulações das curvas de magnetização ZFC, o passo de tempo escolhido foi $\Delta\tau = 0.01$, enquanto que nas simulações de relaxação magnética, usamos $\Delta\tau = 0.02$, onde τ é o tempo adimensional, ver Apêndice A. Após cada passo de tempo, a magnetização era explicitamente normalizada, uma vez que foram usadas coordenadas Cartesianas [81]. Todas as simulações apresentadas neste Capítulo foram realizadas no regime superamortecido, ou seja, $\alpha = 1.0$, e foram utilizadas unidades arbitrárias para as grandezas envolvidas.

Consideramos um conjunto de $N = 100$ partículas magnéticas esféricas de domínio único, com anisotropias magnetocristalina uniaxial e cúbica. Para este sistema, adotamos o seguinte modelo de campo efetivo:

$$\vec{H}_{ef,i} = \vec{H} + \frac{2k_u}{\mu_0 M_s^2} (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{1,i}) \vec{e}_{1,i} + \frac{2k_c}{\mu_0 M_s^4} \sum_{j=1}^3 (\vec{M}_i \cdot \vec{e}_{ji})^3 \vec{e}_{ji} + \frac{g}{\mu_0 M_s^2 V_i} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3(\vec{M}_j \cdot \vec{n}_{ij}) - \vec{M}_j}{d_{ij}^3} \right], \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo representa o campo externo, o segundo e o terceiro os campos de anisotropia uniaxial e cúbica, respectivamente, e o quarto termo a interação dipolar. Na equação 4.1, \vec{H} é o próprio campo externo, \vec{e}_{ji} , com $j = 1, 2, 3$, são vetores unitários paralelos aos eixos cúbicos da i -ésima partícula. Os eixos fáceis de anisotropia uniaxial foram escolhidos de tal maneira a estarem sempre na direção de um dos eixos cúbicos, ou seja, $\vec{e}_{1,i}$, e \vec{n}_{ij} é um vetor unitário na direção da linha que conecta os centros da i -ésima e j -ésima partículas. O vetor \vec{M}_i é a magnetização no sítio i cuja magnitude é a de saturação, M_s . As anisotropias uniaxial e cúbica são escritas na forma $K_{u,i} = k_u V_i$ e $K_{c,i} = k_c V_i$, respectivamente, onde V_i é o volume da partícula i . As densidades k_u e k_c são consideradas positivas e o volume V_i selecionado a partir de uma distribuição log-normal. Cada nanopartícula está centralizada nos sítios de uma rede quadrada com parâmetro de rede a . Para evitar que as partículas pudessem se sobrepor, definimos um diâmetro máximo como sendo o próprio parâmetro de rede a ; desta forma, apenas um eventual contato poderia ocorrer. Na interação dipolar, d_{ij} é a distância entre os centros das partículas i e j , medido em unidades do parâmetro de rede.

Aplicando o formalismo de Brown, descrito em Capítulos anteriores, determinamos a evolução temporal do vetor magnetização via integração numérica da equação sLLG,

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = -\frac{\gamma_0}{(1 + \alpha^2)} \vec{M}_i \times \left[\vec{H}_{ef,i} + \vec{W}_i + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M}_i \times \left(\vec{H}_{ef,i} + \vec{W}_i \right) \right]. \quad (4.2)$$

Foram usadas variáveis reduzidas para representar as quantidades físicas do sistema. A temperatura (T) e o campo magnético externo (H) são dados por $k_B T / k_u V_m$ e $H M_s / k_u$, respectivamente, onde V_m é o valor médio da distribuição dos volumes das nanopartículas. É importante definir a quantidade $K_{uc} = k_c / k_u$, pois ela mede a razão entre as densidades de anisotropia. Definimos também uma outra quantidade importante para esta análise, a razão entre o acoplamento dipolar, $g = \frac{\mu_0 M_s^2 V_m^2}{4\pi a^3}$, e a anisotropia uniaxial; para nanopartículas esféricas, escrevemos $\alpha_d = g / k_u V_m$, que pode ser escrita como $\alpha_d = \frac{\mu_0 M_s^2 V_m}{4\pi a^3 k_u}$.

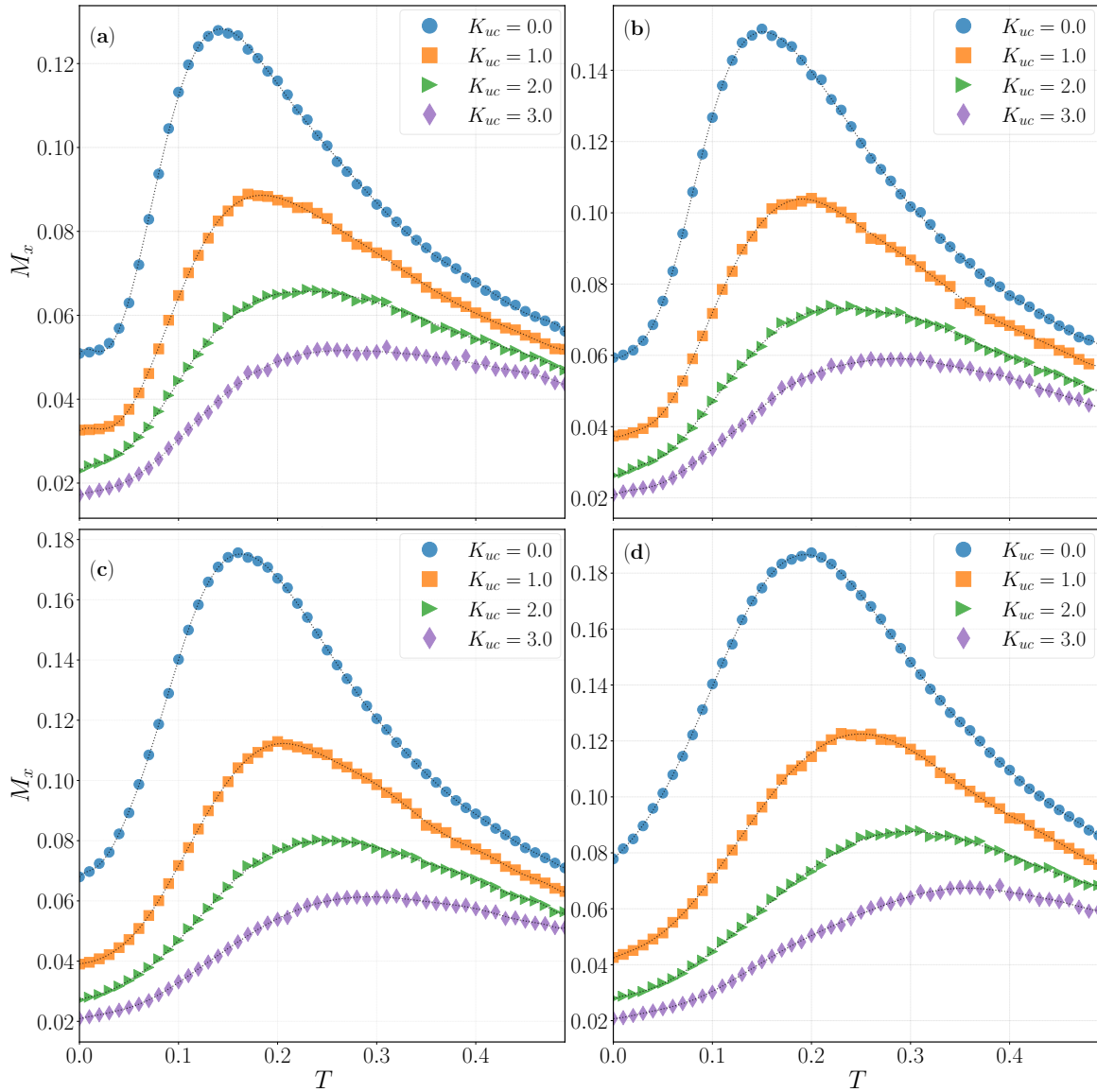
A temperatura de bloqueio do sistema é determinada a partir do máximo observado na

curva de magnetização ZFC em função da temperatura. Para gerar estas curvas, o sistema é preparado em uma configuração onde cada vetor magnetização \vec{m}_i ($i = 1, 2, \dots, N$), é aleatoriamente distribuído em uma das direções dos eixos cúbicos da i -ésima partícula, $\vec{n}_{j,i}$ ($j = 1, 2, 3$); desta forma, no início da simulação, em baixas temperaturas, a magnetização total do sistema está muito próxima de zero. Em seguida, um campo magnético externo bastante fraco, $HM_s/k_u = 0.1$, fixo em uma das direções do espaço, é aplicado ao sistema. A partir deste instante, a temperatura do sistema é aumentada gradativamente. À medida que o sistema é aquecido, os momentos magnéticos vão sendo desbloqueados, fazendo surgir uma magnetização líquida na direção do campo externo. Esta magnetização aumenta até um valor máximo, cujo valor é definido com sendo a temperatura de bloqueio do sistema, T_B . Para temperaturas mais altas que T_B a magnetização diminui e a nanopartícula passa a exibir um comportamento superparamagnético.

Para cada valor de temperatura, 10^4 passos de tempo foram necessários para que o sistema alcançasse um estado estacionário. Após este tempo transiente, a componente do momento magnético de cada partícula, na direção do campo, foi armazenada por mais 10^5 passos de tempo. Em cada curva ZFC consideramos 50 valores de temperatura, separadas por $T = 0.01$ até um valor máximo de $T = 0.50$. Nas simulações de partículas não interagentes, o valor médio da magnetização foi calculado sobre 2×10^3 amostras, enquanto que para o casos interagentes utilizamos 1.5×10^3 amostras.

Mostramos na [Figura 19](#) algumas curvas da magnetização total como função da temperatura. Nesta figura, apresentamos apenas a componente x da magnetização, justamente porque esta é a direção do campo externo. Na [Figura 19 \(a\)](#) apresentamos os resultados para diferentes valores de K_{uc} e para $\alpha_d = 0$, ou seja, para o caso de nanopartículas magnéticas não interagentes.

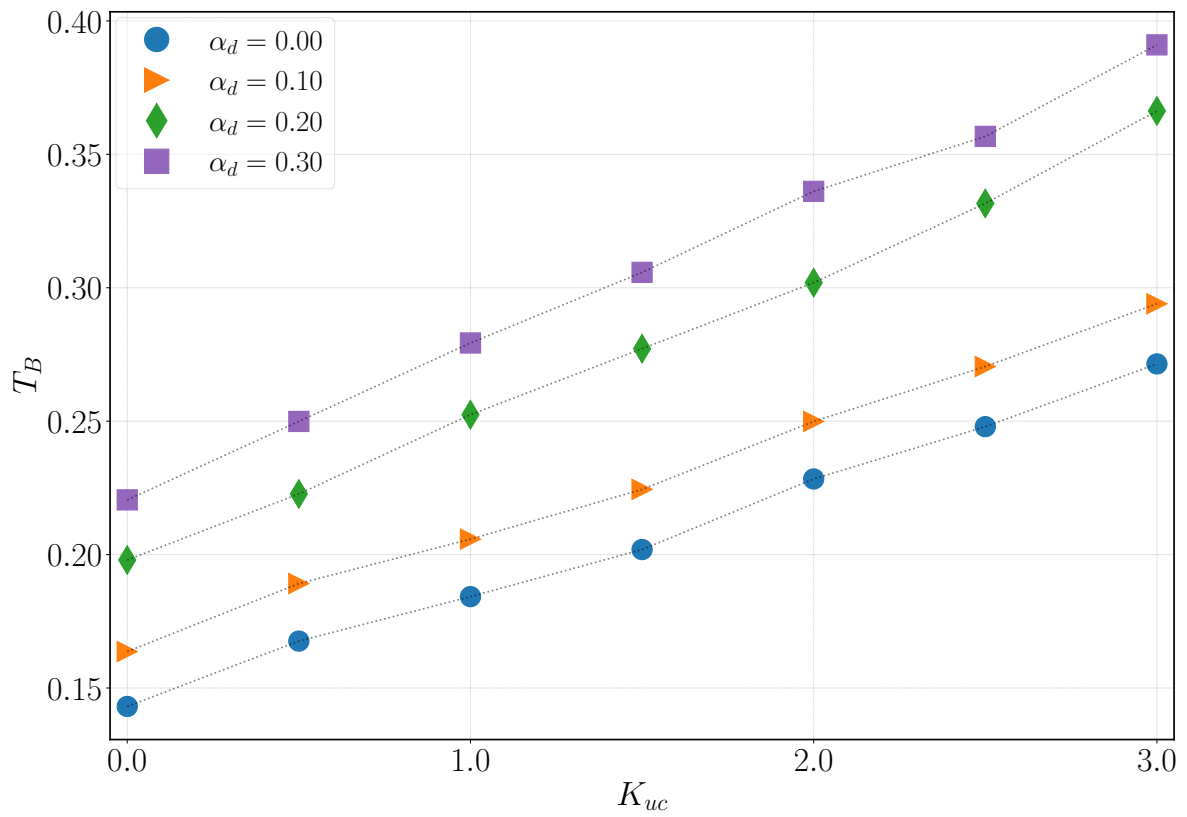
Figura 19 – Curvas de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas não interagentes (a) e interagentes (b – d), para quatro valores diferentes da razão $K_{uc} = kc/ku$ entre as anisotropias cúbica e uniaxial, indicadas nas Figuras. Nós plotamos os casos (a) $\alpha_d = 0$, (b) $\alpha_d = 0.05$, (c) $\alpha_d = 0.1$, e (d) $\alpha_d = 0.2$.



Fonte: [82]

Particularmente, quando $K_{uc} = 0$, temos exclusivamente a contribuição da anisotropia uniaxial. Fica evidente nas figuras que, à medida em que a razão entre as anisotropias aumenta, ou seja, a contribuição da anisotropia cúbica se torna cada vez maior, a temperatura de bloqueio do sistema também aumenta. Este comportamento já havia sido observado através de simulações de Monte Carlo [78, 83]. O efeito das interações dipolares pode ser visto nas figuras 19 (b - d) que mostram o comportamento da temperatura de bloqueio em nanopartículas magnéticas interagentes. Como pode ser observado, os picos das curvas ZFC são deslocados para a direita na medida em que a razão α_d aumenta.

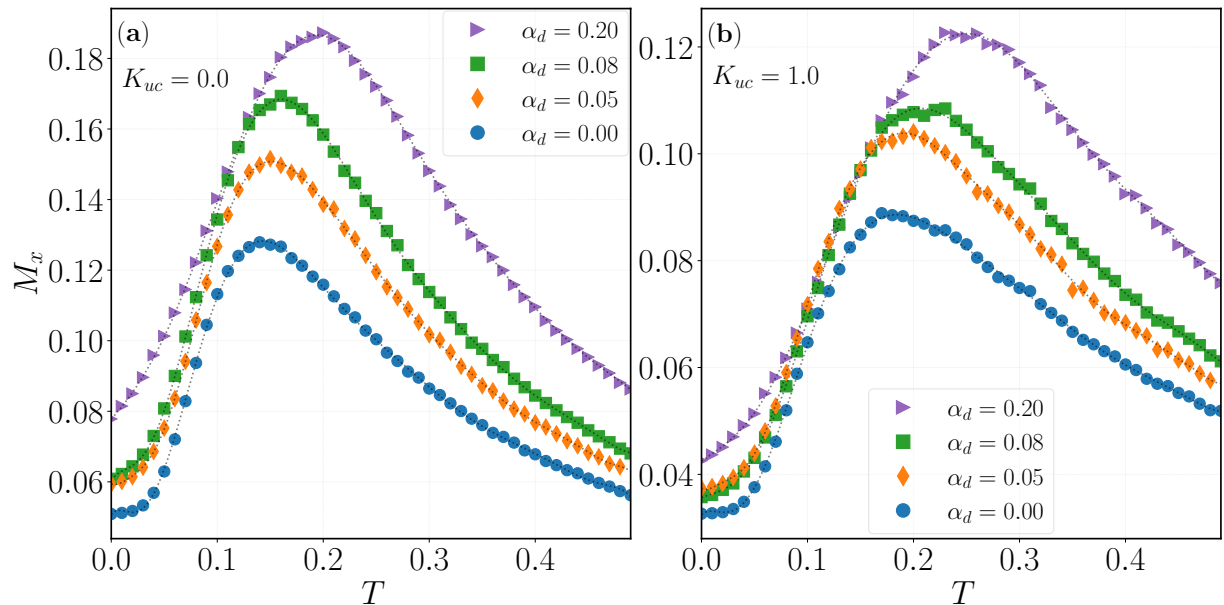
Figura 20 – Dependência da temperatura de bloqueio com a razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial, K_{uc} , e alguns valores do acoplamento dipolar, α_d , como indicado na figura.



Fonte: [82]

Um resumo dos resultados observados na Figura 19 pode ser visto na Figura 20. Esta figura mostra o comportamento da temperatura de bloqueio em função da razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial, K_{uc} , para diferentes valores do acoplamento dipolar, α_d . Para cada valor da razão K_{uc} , T_B aumenta com a magnitude de α_d ; da mesma forma, para um dado valor de α_d , T_B é uma função crescente da razão K_{uc} , como fica evidenciado na Figura 21, onde fixamos $K_{uc} = 0.0$, fig. 21 (a) e $K_{uc} = 1.0$, fig. 21 (b) e variamos o acoplamento α_d . Este mesmo comportamento foi observado em trabalhos anteriores [78].

Figura 21 – Curvas de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas com anisotropia puramente uniaxial, $K_{uc} = 0.0$ (a) e com ambas as anisotropias, uniaxial e cúbica, $K_{uc} = 1.0$ (b). Para cada caso o parâmetro α_d , que controla a intensidade da interação dipolar, varia como indicado na figura.



Para analisar a influência das anisotropias cúbica e uniaxial, bem como a intensidade do acoplamento dipolar sobre o processo de relaxação magnética e sobre a barreira de energia, vamos, antes, descrever o método utilizado para se obter as curvas de relaxação e a consequente distribuição das barreiras de energia.

4.0.1 Barreiras de Energia

Considere uma partícula ferromagnética, monodomínio, com magnetização em uma dada direção e com anisotropia uniaxial; suponha existir um campo externo, H_{ex} , paralelo à magnetização. Ao inverter-se a orientação do campo externo, o momento magnético da partícula poderá inverter-se também, a depender do seu volume e da temperatura do sistema. Para uma temperatura relativamente alta, mesmo para intensidades de campo baixas, se o volume da partícula for pequeno seu momento magnético irá se alinhar na direção de H_{ex} , no entanto essa reorientação não se dará imediatamente após o campo ter sido invertido, haverá um atraso, justamente devido à agitação térmica [18].

Tais partículas são caracterizadas pela instabilidade térmica da magnetização. Em 1949, Néel previu que partículas monodomínio suficientemente pequenas, sofreriam um tipo de rotação Browniana do seu vetor magnetização, o que faria com que o comportamento magnético estável, característico dos ferromagnetos, fosse destruído. Esta instabilidade, responsável pela diminuição

da magnetização com o tempo, é um fenômeno de grande relevância tecnológica, haja vista a progressiva redução nas dimensões das partículas utilizadas em dispositivos de armazenamento de dados, biotecnologia, farmacologia ou medicina [5, 37, 65, 84–88].

A teoria de Néel prevê a taxa de transição, termicamente ativada, para que a barreira de energia seja superada entre dois estados, estáveis, de equilíbrio em um ferromagneto monodomínio. O tempo de relaxação usado na teoria de Néel é dado por [61]:

$$\tau(\Delta E) = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T}, \quad (4.3)$$

onde τ_0 é o tempo gasto numa única tentativa de superar a barreira, ou seja, está relacionado ao tempo gasto dentro de um dos mínimos de energia, seu valor está entre 10^{-8} e 10^{-12} s, k_B é a constante de Boltzmann, ΔE é a altura da barreira de energia e T a temperatura absoluta. A Equação (4.3) nos mostra que o tempo de relaxação é governado por um processo de ativação que depende exponencialmente do volume da partícula, definindo um valor, ou uma faixa de valores, limite para o diâmetro da partícula onde sua magnetização será estável ou não, chamado de regime *superparamagnético*. A lei de relaxação que descreve o decaimento da magnetização em sistemas de partículas de diferentes tamanhos, sujeitos, apenas, às flutuações térmicas, é dada por

$$M(t) = M_0 \int_0^\infty f(E) e^{-t/\tau(E)} dE, \quad (4.4)$$

onde $\tau(E)$ é o tempo de relaxação usado na teoria de Néel e $f(E)$ é a função distribuição das barreiras de energia a serem superadas pela ativação térmica [89]. Esta lei indica que a probabilidade de que a partícula mude sua magnetização de um estado de equilíbrio a outro é dado pelo fator de Boltzmann. Consideramos que $f(E)$ seja normalizada, ou seja,

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1. \quad (4.5)$$

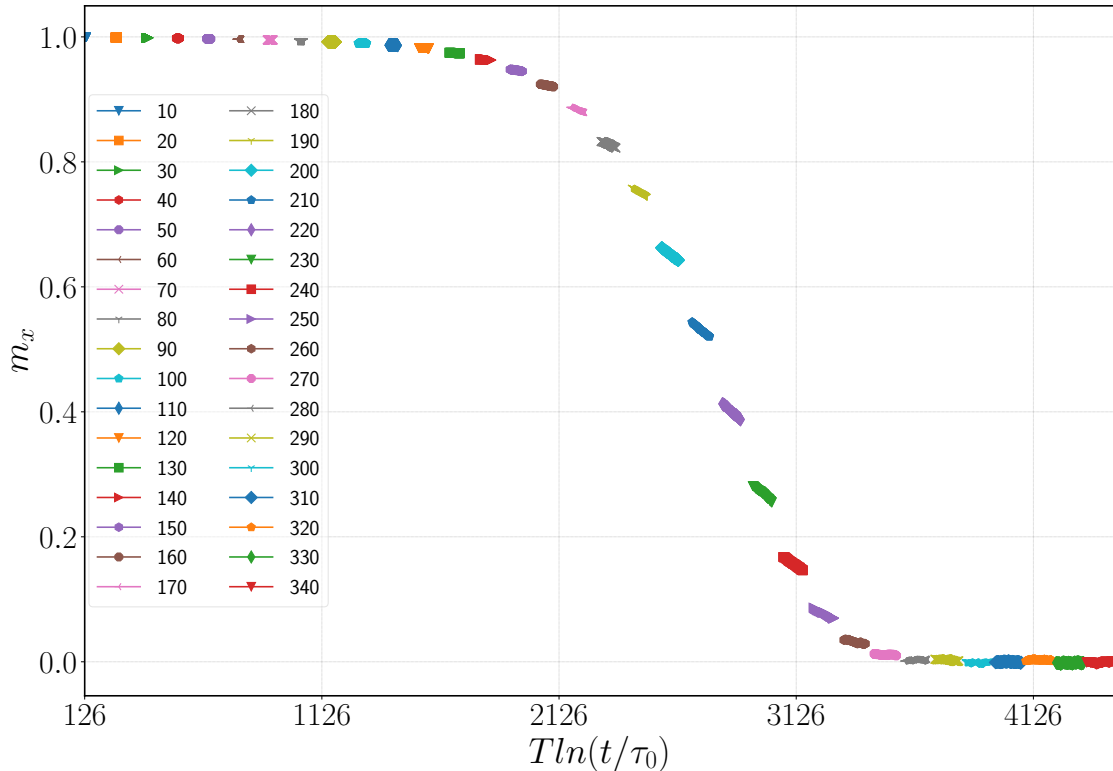
Labarta e colaboradores [61, 89, 90], mostraram que a Equação (4.4) pode ser reescrita como

$$M(t) \approx M_0 \int_{E_c(t,T)}^\infty f(E) dE, \quad (4.6)$$

onde $E_c(t, T) = k_B T \ln(t/\tau_0)$ é o único parâmetro dependente do tempo. Desta forma, a magnetização relaxa de acordo com a variável $E_c(t, T)$, que atua como uma lei de escala. Como consequência desta lei, medir a magnetização como função da temperatura para um tempo específico é equivalente a realizar a mesma medida como função de $T \ln(t/\tau_0)$ para uma

temperatura fixa; esta equivalência tempo-temperatura é característico de processos ativados que obedecem à lei de Arrhenius [91]. A Figura 22, mostra o comportamento da relaxação da componente M_x da magnetização em função da variável $E_c(t, T)$; vemos que as medidas da magnetização em função do tempo, para cada valor de temperatura, colapsam em uma única curva.

Figura 22 – Representação da relaxação magnética em função da lei de escala $T \ln(t/\tau_0)$. Cada temperatura T , em Kelvin, é representada por uma cor diferente.



Segue-se dos trabalhos desses autores que à partir dos dados da relaxação, obtidos utilizando-se esta lei de escala, pode-se obter uma descrição detalhada das barreiras de energia responsáveis por esta relaxação. Os autores mostram que a distribuição $f(E)$ pode ser obtida através da derivada da Equação (4.6) em relação à variável de escala, resultando em,

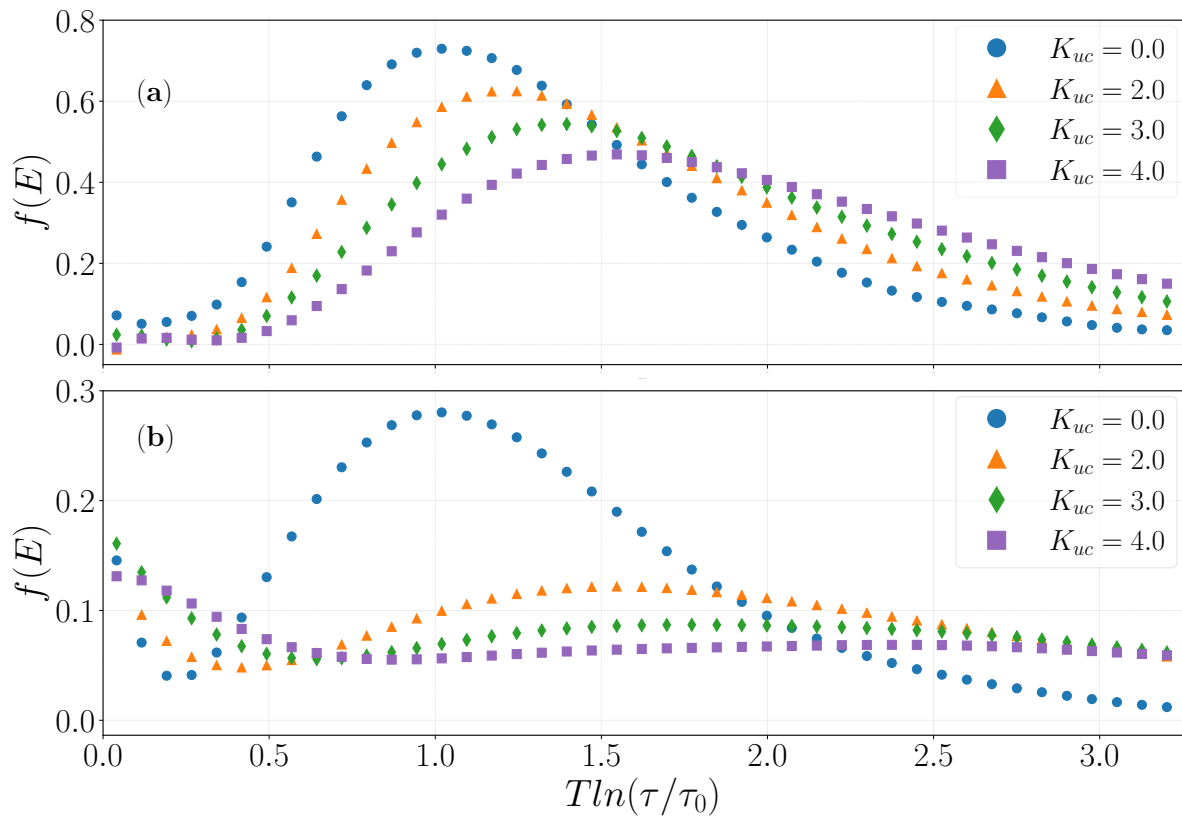
$$f(E) = -\frac{dM}{d(E_c(t, T))}. \quad (4.7)$$

Através desta relação, pudemos avaliar o papel dos diferentes tipos de energia presentes nos sistemas considerados. Para este fim, focamos nossa análise em dois diferentes cenários: *i*) o eixo uniaxial de cada nanopartícula está alinhado com o campo e *ii*) os eixos uniaxiais estão aleatoriamente distribuídos em relação à orientação do campo.

O processo utilizado para determinar a relaxação magnética consiste em, primeiramente, alinhar todos os momentos das nanopartículas com um forte campo magnético externo, desta

maneira podemos dizer que, inicialmente, em $t = 0$, o sistema está magnetizado à saturação. Em seguida, desliga-se o campo externo, o sistema começa a relaxar e inicia-se a gravação da magnetização em função do tempo para diferentes valores de temperatura. Para cada temperatura foi armazenado o valor da magnetização durante 2×10^5 passos de tempo. Foram usadas 35 temperaturas, a partir de $T = 0.05$. Os valores médios da magnetização foram calculados sobre 1.5×10^3 amostras independentes.

Figura 23 – Distribuição de barreiras de energia de nanopartículas não interagentes, $\alpha_d = 0.0$, em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$, para alguns valores selecionados da razão K_{uc} , mostrados na figura. Em (a) os eixos de anisotropia uniaxial estão alinhados com o campo magnético externo; em (b) estes eixos estão distribuídos aleatoriamente em relação ao campo aplicado.

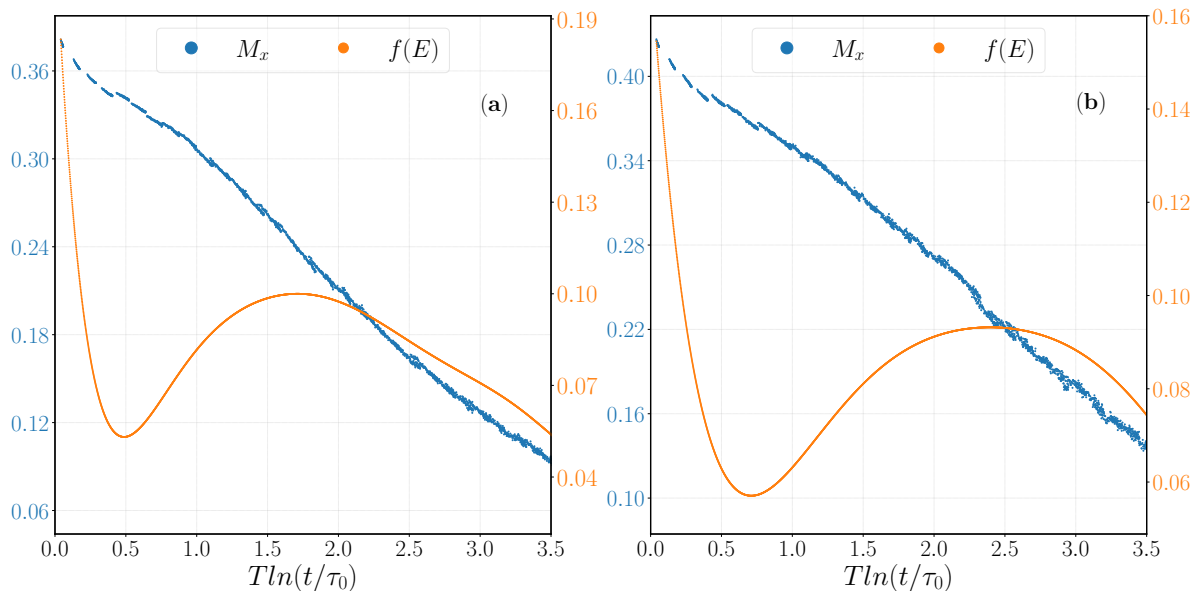


Fonte: [82]

Na Figura 23 mostramos a distribuição de barreiras de energia $f(E)$ de nanopartículas não interagentes, para duas configurações diferentes no que diz respeito à orientação dos eixos de anisotropia uniaxial. Na Fig. 23 (a) as nanopartículas foram preparadas de modo que seus eixos uniaxiais estivessem alinhados com o campo magnético; pode-se notar que as figuras apresentam um único pico que é deslocado para regiões de mais alta energia conforme K_{uc} aumenta. Na Fig. 23 (b) os eixos uniaxiais das nanopartículas foram aleatoriamente distribuídos no espaço; percebe-se a presença de dois picos na distribuição de barreira de energia: um pico

na região de baixas energias e um outro na região de energias maiores. Novamente, à medida que K_{uc} aumenta, os picos se movem para a direita, região de mais alta energia. No entanto, observa-se que, quando a anisotropia cúbica assume valores muito maiores que a anisotropia uniaxial, $K_{uc} > 3.0$, apenas um pico permanece. Nossos resultados, obtidos via integração numérica da equação sLLG, estão de acordo com os resultados obtidos via simulações de Monte Carlo [83]. A desordem na orientação espacial dos eixos de anisotropia uniaxial, é responsável pelo surgimento de um novo pico na distribuição de barreiras de energia, comportamento ausente quando os eixos estão previamente alinhados com um campo externo.

Figura 24 – Relaxação térmica da magnetização em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$ de nanopartículas com eixos de anisotropia uniaxial aleatoriamente distribuídos no espaço. Magnetização (azul) e a distribuição de barreiras de energia (laranja). (a) Nanopartículas livres, $\alpha_d = 0$, e (b) nanopartículas interagentes, $\alpha_d = 0.20$.



Fonte: [82]

Os efeitos da interação dipolar sobre a distribuição de barreiras de energia são observados nas Figuras 24 (a), $\alpha_d = 0$ e 24 (b), $\alpha_d = 0.20$. Nestas figuras, os eixos uniaxiais estão aleatoriamente distribuídos no espaço e $K_{uc} = 2.5$. As figuras trazem, na escala à esquerda, a componente da magnetização total, M_x , na direção do campo aplicado como função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$ e, na escala à direita, a sua derivada, $f(E)$. Para este valor de K_{uc} , em ambas as figuras, é evidente a presença de dois picos: um na região de baixas energias e um outro, na região de altas energias. Comparando-se os dois casos apresentados, fica claro o papel da interação dipolar. Percebe-se na Figura 24 (b), com interação dipolar, que o segundo pico de energia se desloca para a direita, enquanto que o pico na região de baixas energias sofre, apenas, uma pequena perturbação. Neste sentido, podemos afirmar que o efeito líquido da interação dipolar

é aumentar o valor médio da distribuição das barreiras de energia das nanopartículas.

Por último, exibimos nas [figuras 25 \(a - d\)](#), o comportamento da distribuição das barreiras de energia em função da razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial e, também, para alguns valores da interação dipolar.

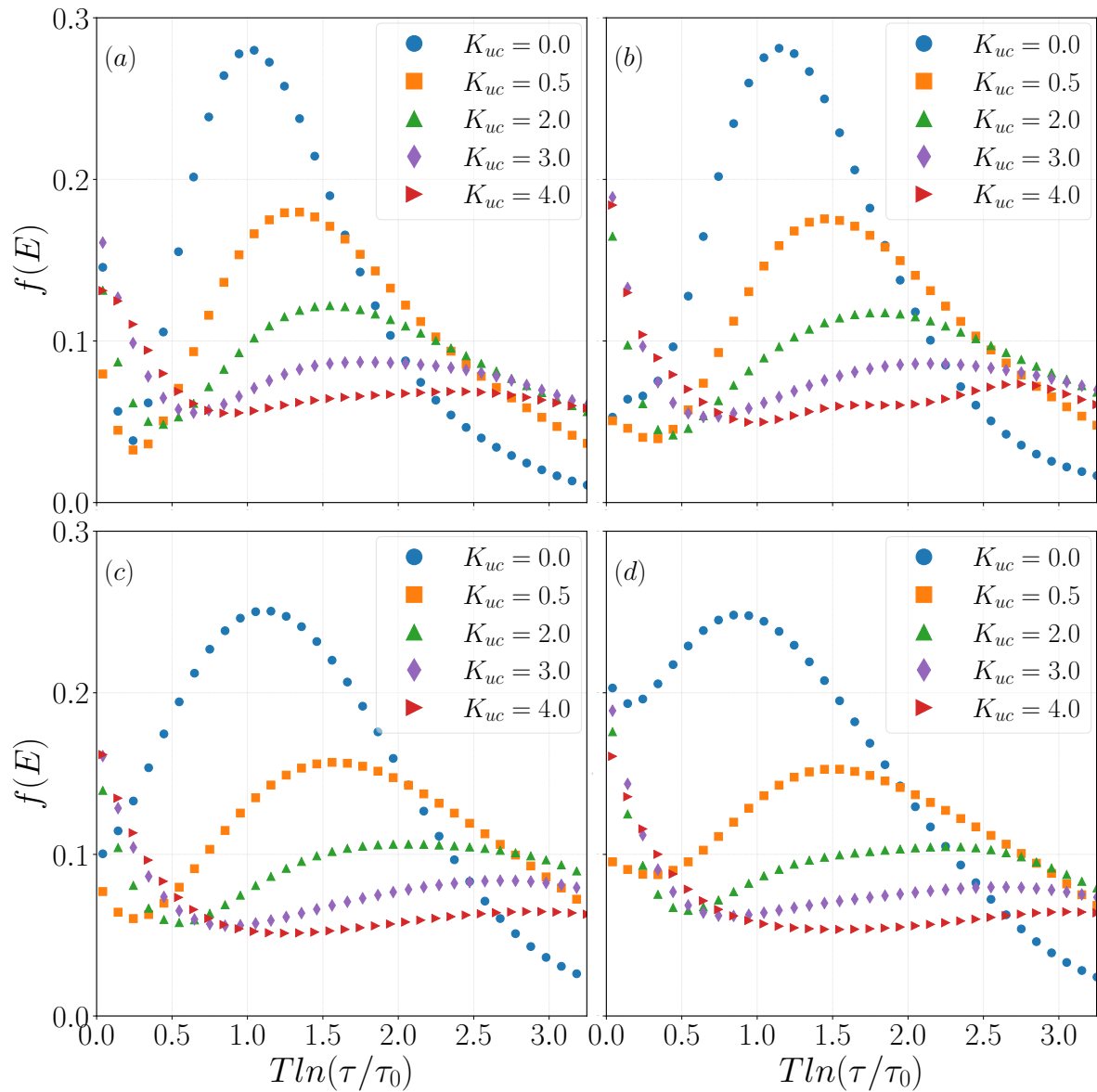
Os eixos uniaxiais foram distribuídos de forma aleatória em relação ao campo magnético. Exceto para o caso onde $K_{uc} = 0$, dois picos aparecem nas curvas, um em baixas energias, devido a componente cúbica da anisotropia magnética, e um outro, mais largo, em valores de mais alta energia. Os picos se movem para a direita, em direção a valores de energia mais altos, como função tanto da razão K_{uc} entre as anisotropias, quanto da intensidade da interação dipolar, α_d .

Estes resultados estão de acordo com as medidas de relaxação térmica realizadas em nanopartículas de *magnetoferritin* e as realizadas em *magnetoferritin* dopadas com átomos de *Co* [92, 93]. Os experimentos citados foram realizados a campo nulo com amostras de *magnetoferritin* dopadas com 2.5% de *Co* numa faixa de temperaturas entre 2 e 140K; foi mostrado que, para amostras com eixos uniaxiais aleatoriamente distribuídos no espaço, e somente para este caso, dois picos apareciam na distribuição energia.

Neste Capítulo apresentamos nosso estudo sobre um sistema de nanopartículas magnéticas através da integração numérica da equação diferencial estocástica de Landau-Lifshitz-Gilbert. As nanopartículas, dispostas numa rede bidimensional quadrada interagindo via interação dipolar de longo alcance e com energias de anisotropia magnética, cúbica e uniaxial. Mostramos que a temperatura de bloqueio, determinada a partir do máximo das curvas ZFC, aumenta com a razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial e, também com a intensidade da interação dipolar. Além disso, investigamos o comportamento térmico da magnetização durante o processo de relaxação a partir de um estado saturado. Vimos que a distribuição de barreiras de energia, obtidas via derivada da curva mestra, que relaciona a magnetização à variável de escala $T \ln(t)$, apresenta um único pico quando os eixos de anisotropia uniaxial estão paralelamente alinhados com o campo magnético, e dois picos, um em baixas energias e o outro em regiões de mais altas energias, quando os eixos estão aleatoriamente distribuídos no espaço.

Estas energias aumentam com a razão K_{uc} e, para altos valores desta razão, apenas um dos picos se mantém na distribuição de barreiras de energia. O principal efeito do acoplamento dipolar é deslocar o pico observado na faixa de altas energias para valores ainda maiores de energia.

Figura 25 – Distribuição de barreiras de energia em função da variável de escala $E_c = k_B T \ln(\tau/\tau_0)$, para alguns valores da razão K_{uc} , como mostrado nas figuras: (a) nanopartículas livres, $\alpha_d = 0$, (b) $\alpha_d = 0.05$, (c) $\alpha_d = 0.20$ e (d) $\alpha_d = 0.30$.



Fonte: [82]

5 Propriedades Térmicas de Nanopartículas com Desordem

Uma das vantagens de se utilizar a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert para simular sistemas de nanopartículas é a facilidade de se comparar os resultados das simulações com os resultados experimentais. Um dos principais motivos é que, ao contrário do que se tem em simulações de Monte Carlo convencionais, o tempo, na equação LLG, é o tempo físico real, medido, por exemplo, em segundos. Neste Capítulo, apresentamos os resultados obtidos das simulações de um sistema unidimensional de perovskitas do tipo $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, LCMO. Este sistema juntamente com outros semelhantes como, por exemplo, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, LSMO, foram estudados experimental e computacionalmente, através de simulações de Monte Carlo, por Curiale *et al.* [94–96], e, mais recentemente, por Romá *et al.* [97] e Dolz *et al.* [98] através de simulações micromagnéticas, cujo foco foi colocado no estudo das curvas de histerese de sistemas formados por essas nanopartículas.

O interesse por estes sistemas unidimensionais de perovskitas, formados por óxido de manganês, se deve às suas propriedades elétricas e magnéticas, como o efeito de magnetorresistência colossal¹, e o efeito magnetocalórico²; propriedades que têm bastante importância no armazenamento/leitura de dados, ou, ainda, na utilização destes materiais em refrigeração magnética.

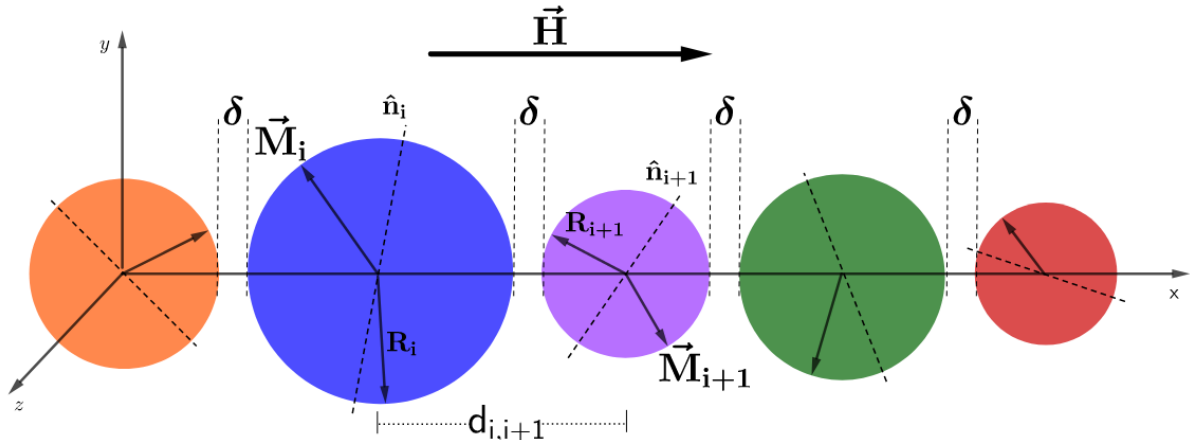
Com o intuito de contribuir e ampliar a compreensão das propriedades destas nanopartículas, realizamos simulações a fim medir outras grandezas acerca desses sistemas de nanopartículas, com o foco nas suas barreiras de energia. Consideramos uma rede unidimensional de $N = 100$ nanopartículas esféricas, cujos raios, $R_i (i = 1, 2, \dots, N)$, foram escolhidos através de uma distribuição log-normal. As partículas foram distribuídas ao longo do eixo x , onde a posição de cada uma delas, x_i , medida a partir da origem do sistema de coordenadas até seu centro, é tal que a distância mínima, $d_{i, i+1} = |x_{i+1} - x_i|$, entre a partícula i e sua vizinha, $i + 1$, seja $(R_i + R_{i+1})$,

¹Fenômeno caracterizado por um pronunciado decréscimo na resistividade elétrica com a aplicação de um campo magnético [99].

²Materiais ferromagnéticos, próximos a T_c , quando submetidos a um campo externo, têm seus spins alinhados na direção do campo, reduzindo a entropia magnética. Para compensar a perda na entropia magnética num processo adiabático a temperatura do material aumenta. Quando o campo magnético é removido, os spins se distribuem aleatoriamente, aumentando a entropia magnética e reduzindo a temperatura do material [100].

ou seja, não há sobreposição entre as partículas quando a distância entre elas for mínima. No entanto, esta distância pode ser variada, como mostrado na [Figura 26](#),

Figura 26 – Representação de uma cadeia unidimensional de nanopartículas. Cada partícula esférica tem seu raio R_i , escolhido a partir de uma distribuição log-normal. Na figura também estão representados o vetor magnetização, \vec{M}_i , e o eixo de anisotropia uniaxial, $\hat{n}_i = (n_x, n_y, n_z)$, escolhidos aleatoriamente no espaço. A distância mínima entre os centros de duas partículas vizinhas é $d_{i,i+1} = |R_{i+1} + R_i|$, com $\delta = 0$. δ mede a distância entre as superfícies das partículas vizinhas, e \vec{H} é um campo externo aplicado ao longo do eixo x .



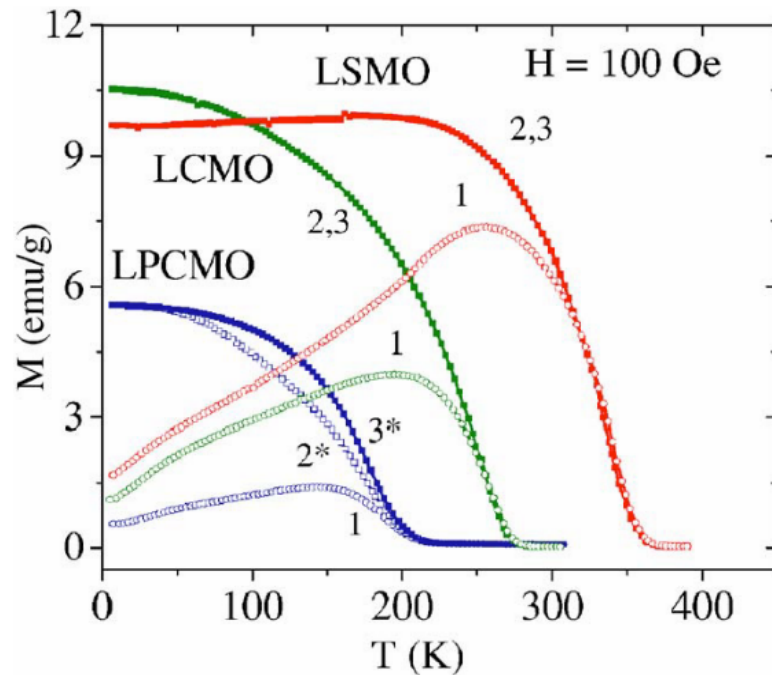
sendo δ uma fração do diâmetro médio das nanopartículas, que, em nossas simulações, corresponde a $D_m = 22,8 \text{ nm}$; por exemplo, quando $\delta = 0.0$ as partículas estão encostadas umas nas outras e seus centros separados por $d_{i,i+1} = R_i + R_{i+1}$. Quando $\delta = 1.0$, a separação entre os centros das partículas é dada por $d_{i,i+1} = R_i + R_{i+1} + D_m$.

A cada nanopartícula é atribuído um vetor magnetização, \vec{M}_i , com magnitude dada por M_s , uma direção para o eixo de anisotropia, \hat{n}_i , e uma constante de anisotropia, $K_{u,i} = k_u V_i$, cujo valor segue também uma distribuição log-normal. O campo efetivo, responsável pelas interações entre as nanopartículas, é dado por,

$$\vec{H}_{ef,i} = \vec{H} + \frac{2k_u}{\mu_0 M_s^2} (\vec{M}_i \cdot \hat{n}_i) \hat{n}_i + \frac{V_m^2}{4\pi V_i} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3(M_{jx} \vec{e}_x) - \vec{M}_j}{d_{ij}^3} \right], \quad (5.1)$$

sendo que o primeiro e o segundo termos representam o campo externo e a anisotropia uniaxial, respectivamente, o último termo corresponde ao campo dipolar e V_m é o volume médio das partículas. Seguindo o mesmo protocolo utilizado no Capítulo 4, para as curvas ZFC, realizamos uma simulação para determinar a temperatura de bloqueio do sistema. Entretanto, o resultado obtido através do máximo da curva ZFC estava em completo desacordo com aqueles obtidos experimentalmente, como pode ser visto nas [Figuras 27 e 28](#).

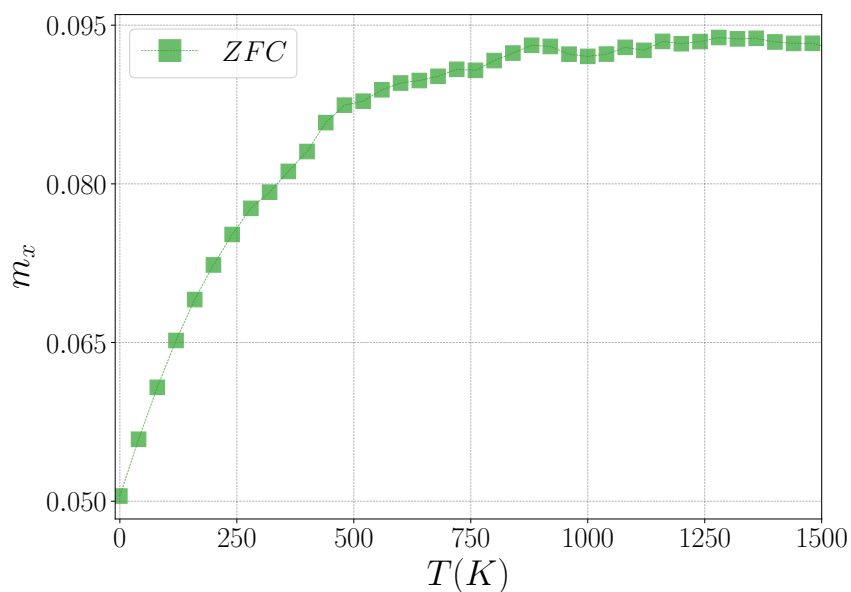
Figura 27 – Curvas de magnetização ZFC-FC em função da temperatura para diferentes tipos de compostos.



Fonte: [94]

A temperatura de bloqueio, T_B , encontrada no trabalho experimental de Curiale *et al.* [94], Figura 27, está na faixa de $200K - 220K$, curva LCMO, enquanto que a obtida através das nossas simulações está em torno de $1300K$. A discrepância entre os dados experimentais e os dados simulados nos fez reavaliar a validade do tratamento dado às constantes do material considerado, como k_u e M_s .

Figura 28 – Curva de magnetização ZFC para nanopartículas magnéticas não interagentes. Desconsideramos a interação dipolar neste caso pois, desta forma, a $T_B \approx 1300K$ seria a menor possível.



De modo geral, em simulações envolvendo nanopartículas, sejam através de simulações

micromagnéticas ou Monte Carlo, estas constantes são consideradas independentes da temperatura; utiliza-se um valor experimental, obtido para uma dada temperatura, e os mantemos constantes durante toda a simulação. Esta situação se aplica em simulações onde a faixa de temperaturas considerada se encontra longe da temperatura crítica do sistema, pois tanto a anisotropia magnética quanto a magnetização de saturação das nanopartículas são fortemente afetadas pela temperatura [101].

O sistema estudado neste Capítulo, cujo volume médio das nanopartículas é $V_m = 6.20 \times 10^{-24} m^3$, magnetização de saturação $M_s = 5.8 \times 10^5 A/m$ e constante de anisotropia $k_u = 3.2 \times 10^4 J/m^3$, medidos na $T = 25K$, apresenta temperatura crítica, T_c , da ordem de $300K$ e temperatura de bloqueio $T_B \approx 220K$ [94, 97], ou seja, a faixa de temperaturas na qual as grandezas de interesse serão medidas é alta, o que justifica considerar tanto a anisotropia quanto a magnetização de saturação dependentes da temperatura. Desta forma, neste Capítulo, faremos as seguintes substituições: $k_u \rightarrow k_u(T)$ e $M_s \rightarrow M_s(T)$, obtendo, para o campo efetivo

$$\vec{H}_{ef,i} = \vec{H} + \frac{2k_u(T)}{\mu_0 M_s(T)^2} (\vec{M}_i \cdot \hat{n}_i) \hat{n}_i + \frac{V_m^2}{4\pi V_i} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3(M_{jx} \vec{e}_x) - \vec{M}_j}{d_{ij}^3} \right], \quad (5.2)$$

e, para a equação sLLg,

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = -\frac{\gamma_0}{(1 + \alpha^2)} \vec{M}_i \times [\vec{H}_{ef,i} + \vec{W}_i + \frac{\alpha}{M_s(T)} \vec{M}_i \times (\vec{H}_{ef,i} + \vec{W}_i)]. \quad (5.3)$$

A variância do ruído térmico, Equação (3.11), é reescrita como

$$D = \frac{\alpha k_B T}{\mu_0 V_i M_s(T)}. \quad (5.4)$$

Para levar em consideração a dependência da anisotropia magnética com a temperatura, aplicamos as ideias desenvolvidas para sistemas ferromagnéticos por Zener [102] e por Callen e Callen [103], às partículas de domínio único. Estas mesmas ideias foram utilizadas para explicar a anisotropia magnética efetiva de agregados de nanopartículas por Aquino *et al.* [101]. Nas simulações realizadas neste Capítulo, as nanopartículas consideradas têm simetria uniaxial, o que nos possibilita escrever a seguinte expressão para a densidade de energia de anisotropia, $k_u(T)$,

$$\frac{k_u(T)}{k_u(0)} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^3, \quad (5.5)$$

$M_s(T)$ é a magnetização de saturação na temperatura T . Para baixas temperaturas, $M_s(T)$ pode

ser obtida a partir da lei $T^{3/2}$ de Bloch [33, 62, 104], dada por

$$M_s(T) = M_s(0)(1 - bT^{3/2}), \quad (5.6)$$

com $M_s(0)$ sendo a magnetização de saturação em $T = 0$ e $b = T_c^{-3/2}$ a constante de Bloch, responsável por garantir que, na temperatura crítica, $M_s(T_c) = 0$. Substituindo a Equação (5.6) na Equação (5.5), obtemos

$$k_u(T) = k_u(0)(1 - bT^{3/2})^3. \quad (5.7)$$

Desta forma, através das Equações (5.6) e (5.7) e conhecendo-se os valores $K_u(25)$ e $M_s(25)$, chegamos nas expressões que foram implementadas nestas simulações e utilizadas para considerar a dependência térmica destas grandezas, são elas:

$$M_s(T) = 1.025 M_s(25)[1 - (T/300)^{3/2}], \quad (5.8)$$

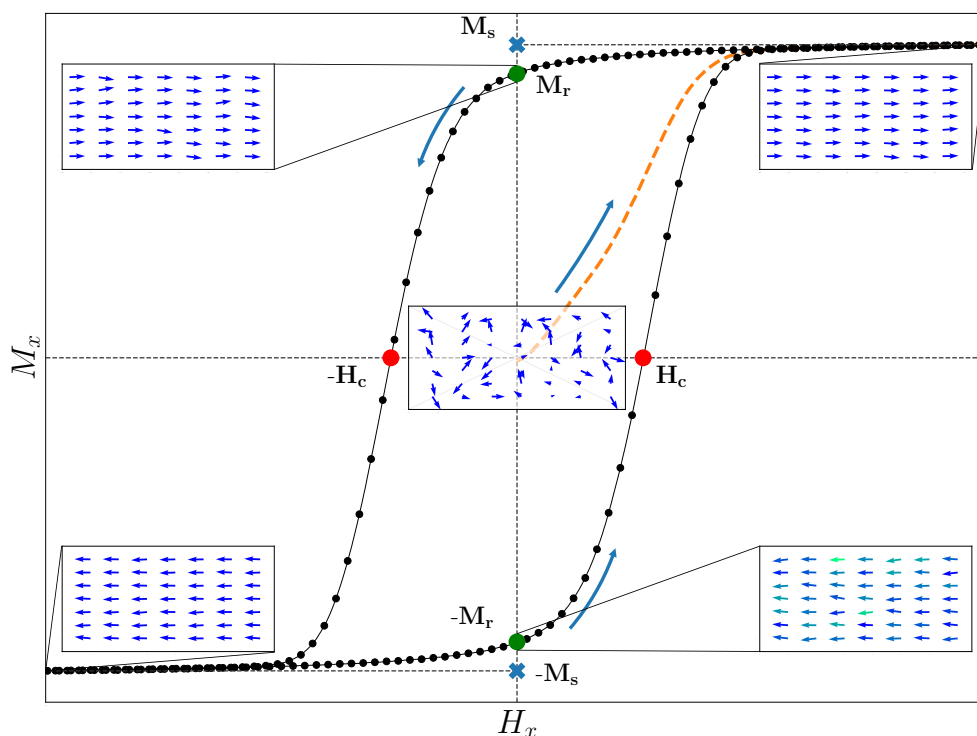
$$k_u(T) = 1.076 k_u(25)[1 - (T/300)^{3/2}]^3. \quad (5.9)$$

É importante observar o fato de que a magnetização de saturação não pode assumir o valor zero, pois provocaria uma série de divergências nas equações. Portanto, para evitar essas divergências, ajustamos $M_s(T \geq T_c) = 10^{-4} A/m$.

É comum em caracterização de materiais magnéticos construir curvas ou ciclos de histerese, pois, através destas curvas é possível obter informações como a coercividade, ou campo coercivo, H_c , e a magnetização remanente, ou remanência, M_r . A Figura 29, mostra o processo de magnetização de um material magnético qualquer, inicialmente desmagnetizado. No tempo $t = 0s$, como pode ser visto no detalhe no centro da figura, os momentos magnéticos estão aleatoriamente orientados no espaço; neste momento, aplica-se uma campo em uma dada direção, neste caso a direção x , que varia de zero a uma valor suficientemente alto capaz de orientar a maioria dos momentos magnéticos, detalhe superior à direita; dizemos que o material está magnetizado à saturação. Em seguida, reduzindo-se o campo à zero, percebe-se que a magnetização líquida na direção de H_x não é reduzida à zero, o material mantém um certo valor de magnetização, chamada de magnetização remanente, M_r , pontos verdes na figura. A magnetização remanente expressa o fato de que um ferromagneto pode ser espontaneamente magnetizado. Invertendo-se o sentido do campo e fazendo seu módulo aumentar, em um determinado momento o material perde a sua magnetização, e o valor do campo H_x nesse ponto é chamado de coercividade, H_c , portanto, o campo coercivo é o valor do campo necessário para reduzir a magnetização de

M_r até zero [105], representado pelos pontos vermelhos na Figura 29. Dando continuidade ao processo de magnetização, a saturação é atingida novamente, mas na direção oposta à primeira. Invertendo-se todo o processo, fecha-se o ciclo de histerese, uma curva simétrica em relação à origem.

Figura 29 – Representação da componente M_x da magnetização em função do campo aplicado, H_x , de um sistema 2D. O ciclo de histerese é obtido a partir de uma configuração inicial onde a magnetização líquida é zero; no tempo $t = 0s$, aplica-se um campo externo que varia de zero até um valor suficientemente alto para que o material atinja a saturação, representada por M_s ; este processo é evidenciado pela linha tracejada. Em seguida, o campo H_x é reduzido a zero e invertido, obtendo-se a primeira metade do ciclo. O processo é repetido e o ciclo fechado. Os detalhes representam as configurações em $t = 0$, quando $|H_x|$ é máximo e quando $H_x = 0$ após o processo inicial, linha tracejada.

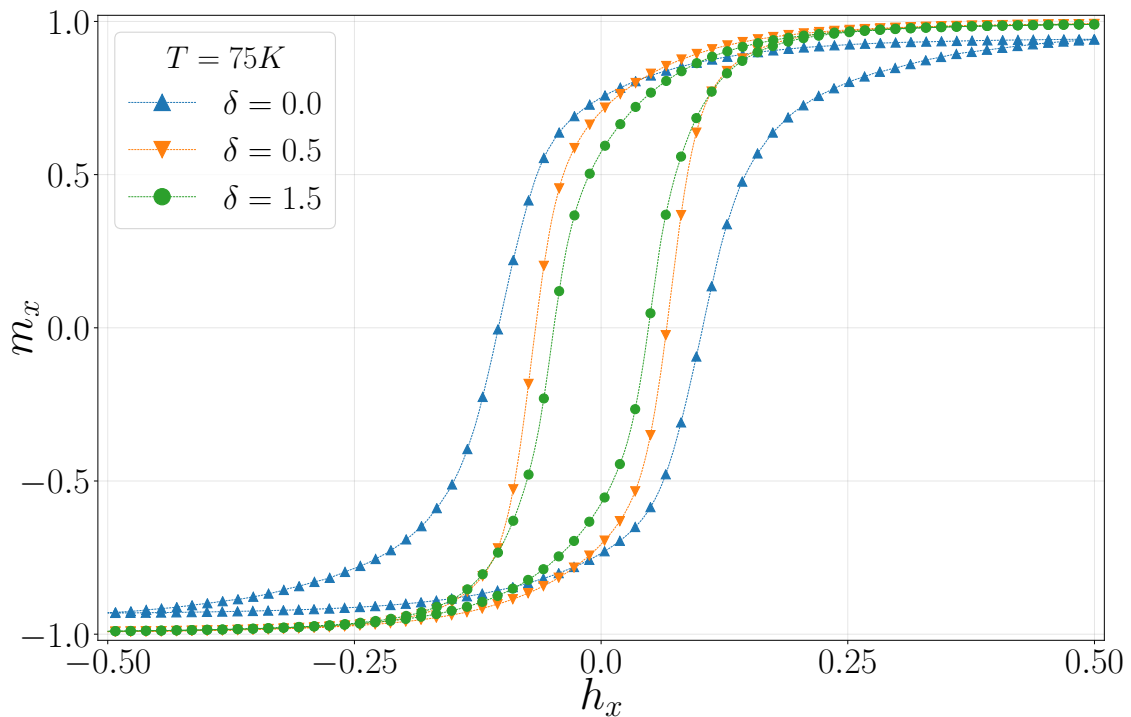


A análise das curvas de histerese não se resume ao campo coercivo ou à remanência. Muitas outras informações podem ser extraídas destas curvas como, por exemplo, a dissipação de energia no processo de magnetização, que está relacionada à área do ciclo de histerese e que é extremamente importante no estudo da magnetohipertermia [106]. No entanto, restringimos nosso estudo a avaliar apenas o campo coercivo e sua dependência com a intensidade da interação dipolar entre as nanopartículas.

Como mencionado no início deste Capítulo, a motivação para simular este sistema unidimensional de perovskitas do tipo $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, está, basicamente, na comparação entre os valores experimentais obtidos para a temperatura de bloqueio por Curiale *et al.* [94], Fig. 27 e a temperatura obtida por nós, via simulações micromagnéticas, Fig. 28.

Verificamos que, devido às características destas perovskitas, para determinar a temperatura de bloqueio e comparar com os experimentos, é necessário considerar temperaturas muito altas, quando comparadas à sua temperatura crítica, $T_c \approx 300K$. No entanto, esta necessidade exige que a magnetização de saturação e as constantes de anisotropia deixem de ser consideradas independentes da temperatura e sejam tratadas como funções de T , como discutido anteriormente. Usando as equações modificadas pelas grandezas $k_u(T)$ e $M_s(T)$, vamos agora investigar a influência das interações dipolares em grandezas como o campo coercivo, a temperatura de bloqueio e nas barreiras de energia do sistema. Também verificaremos a importância de se levar em consideração a dependência térmica de k_u e M_s .

Figura 30 – Ciclos de histerese para o sistema unidimensional de nanopartículas magnéticas $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ para $T = 75K$. m_x e h_x são a componente da magnetização normalizada e o campo magnético reduzido ao longo da direção x , respectivamente. δ representa uma fração do diâmetro médio das nanopartículas, $D_m = 22.8nm$.

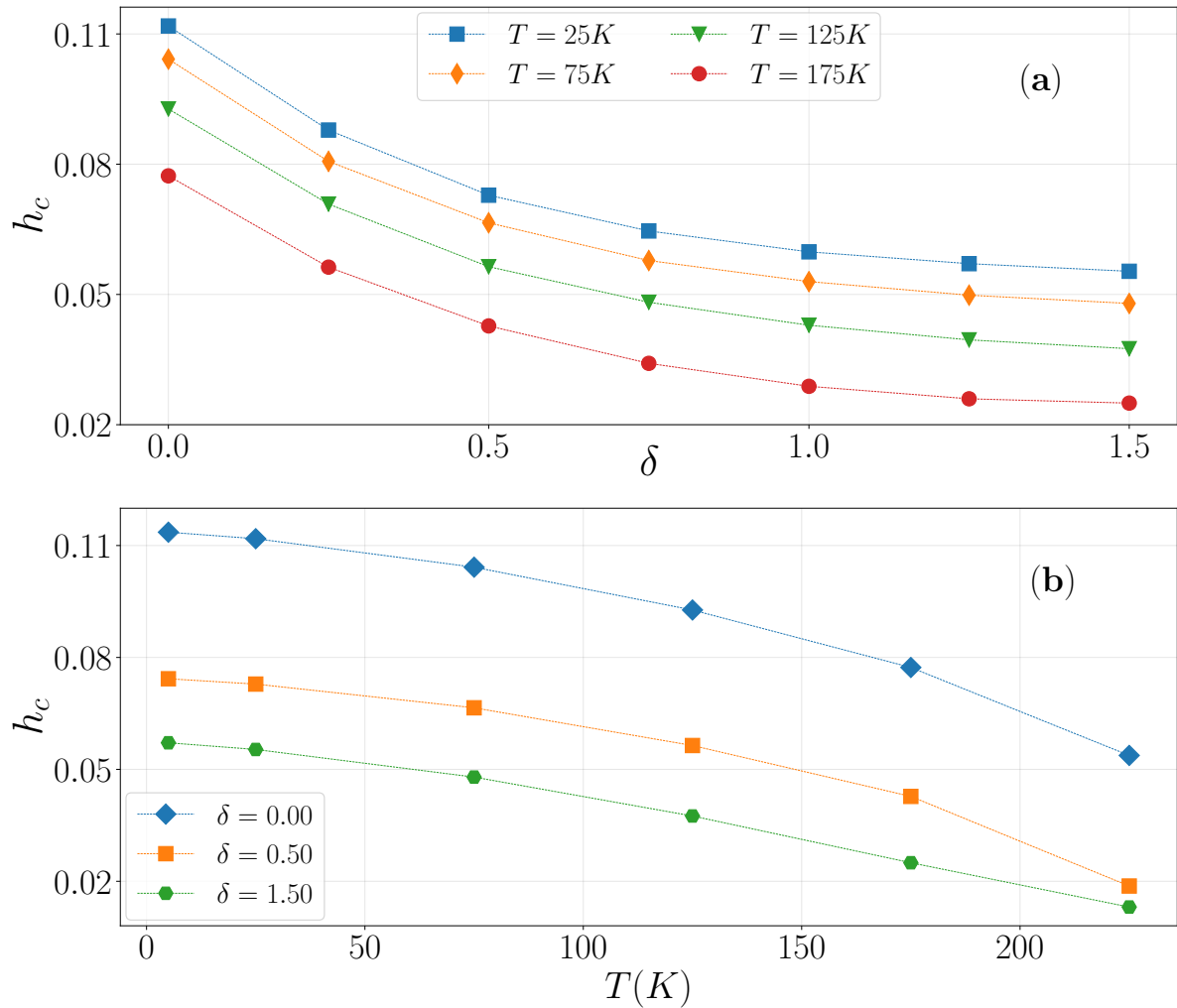


Fonte: [107]

Na figura [Figura 30](#) mostramos algumas curvas de histerese, obtidas na temperatura $T = 75K$, para diferentes valores do parâmetro δ , que mede a distância média entre as superfícies de nanopartículas esféricas vizinhas. Como mencionado, δ representa uma fração do diâmetro médio das partículas que, nestas simulações, corresponde a $D_m = 22.8nm$. Quando $\delta = 0$, as partículas estão encostadas, ou seja, a distância média entre seus centros é D_m . No caso em que $\delta = 1.0$, os centros de duas partículas vizinhas estão separados por $D_m = 45.6nm$. O parâmetro δ está diretamente relacionado à intensidade da interação dipolar entre as partículas, uma vez que

esta diminui com $1/x_{ij}^3$. Sendo assim, $\delta = 0$ representa a situação em que a interação entre as nanopartículas tem seu maior valor possível.

Figura 31 – (a) Campo coercivo em função da distância média entre as superfícies de duas partículas vizinhas, δ . (b) Campo coercivo em função da temperatura para alguns valores de δ .



Fonte: [107]

A partir das curvas de histerese, verifica-se que a remanência responde de forma mais fraca à variação da distância entre as partículas, ou seja, a redução na interação dipolar provoca uma pequena redução na magnetização remanente, enquanto que o campo coercivo sofre uma variação mais acentuada. Desta forma, podemos concluir que a efeito líquido de se incluir as interações dipolares é aumentar o campo coercivo. Este comportamento já havia sido mostrado por Romá *et al.* [97], para este sistema unidimensional; vale ressaltar que, nesse artigo, os autores consideraram desordem, apenas, nos eixos de anisotropia e realizaram simulações com diferentes valores da constante de anisotropia. Nossas simulações levam em consideração tanto a desordem nos eixos de anisotropia quanto nos valores das constantes de anisotropia, uma vez que estas são dependentes do volume das nanopartículas e este é escolhido através de uma distribuição

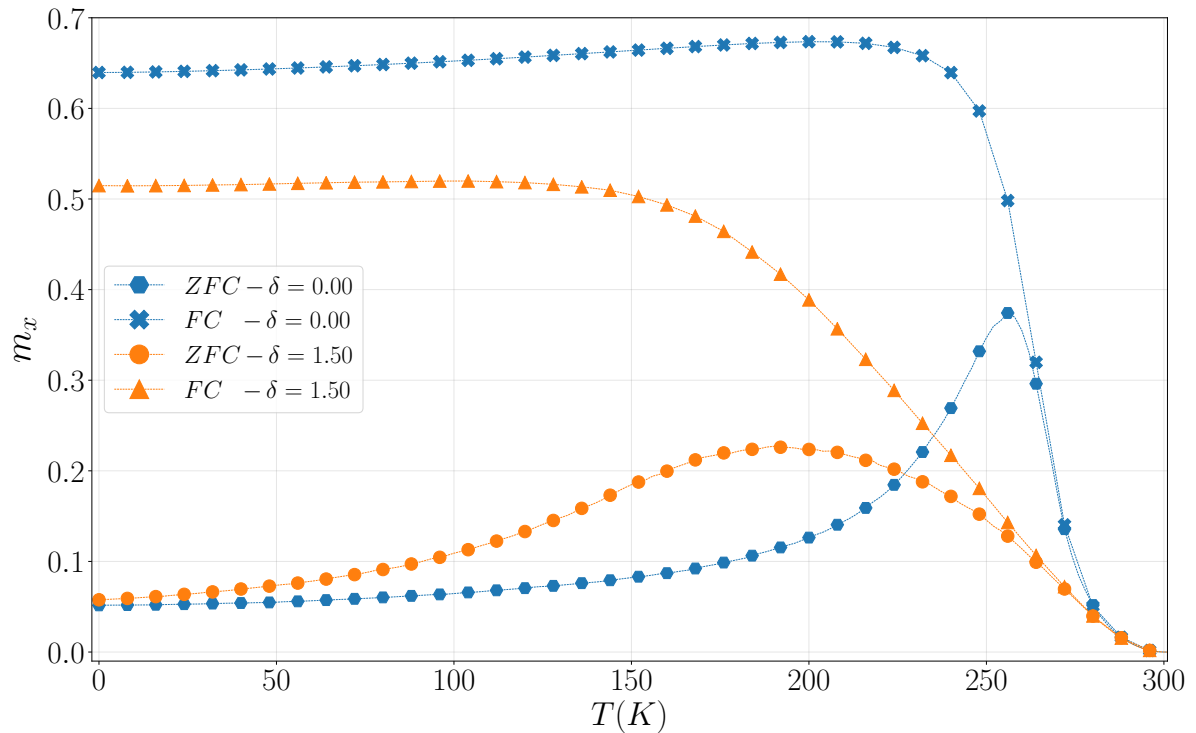
log-normal, como já mencionado, o que representa, também, desordem nas posições relativas entre as nanopartículas.

A redução do campo coercivo quando a distância média entre duas partícula vizinhas aumenta pode ser melhor visualizada na [Figura 31 \(a\)](#), para diferentes valores de temperatura. Quando $\delta = 1.5$, a interação dipolar é aproximadamente $1/15$ do seu valor máximo, quando as partículas estão coladas, $\delta = 0$. Então, para $\delta > 1.5$, podemos considerar que as partículas são não interagentes, o que justifica a faixa de valores utilizada para δ . A dependência do campo coercivo com a temperatura fica evidenciada na [Figura 31 \(b\)](#); pode-se observar que, independentemente do valor da interação dipolar, a temperatura reduz a coercividade do sistema, H_c . Este comportamento também foi verificado nos trabalhos de Curiale *et al.* [94] e Dolz *et al* [95], para nanopartículas magnéticas do tipo $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Vamos testar a validade das considerações feitas acerca das constantes de anisotropia e da magnetização de saturação, sobre a temperatura de bloqueio do sistema, uma vez que foi, justamente, a diferença de quase $10^3 K$ entre a temperatura de bloqueio encontrada via simulação e o valor experimental, [Figura 28](#), que nos fez optar em considerar a dependência térmica de k_u e M_s .

A temperatura de bloqueio, T_B , foi obtida através de dois métodos: o primeiro, e mais convencional, através do valor máximo da curva de magnetização ZFC em função da temperatura. O segundo, considerando-se o máximo da curva obtida através da derivada, em relação à temperatura, da diferença entre as curvas FC-ZFC [108, 109].

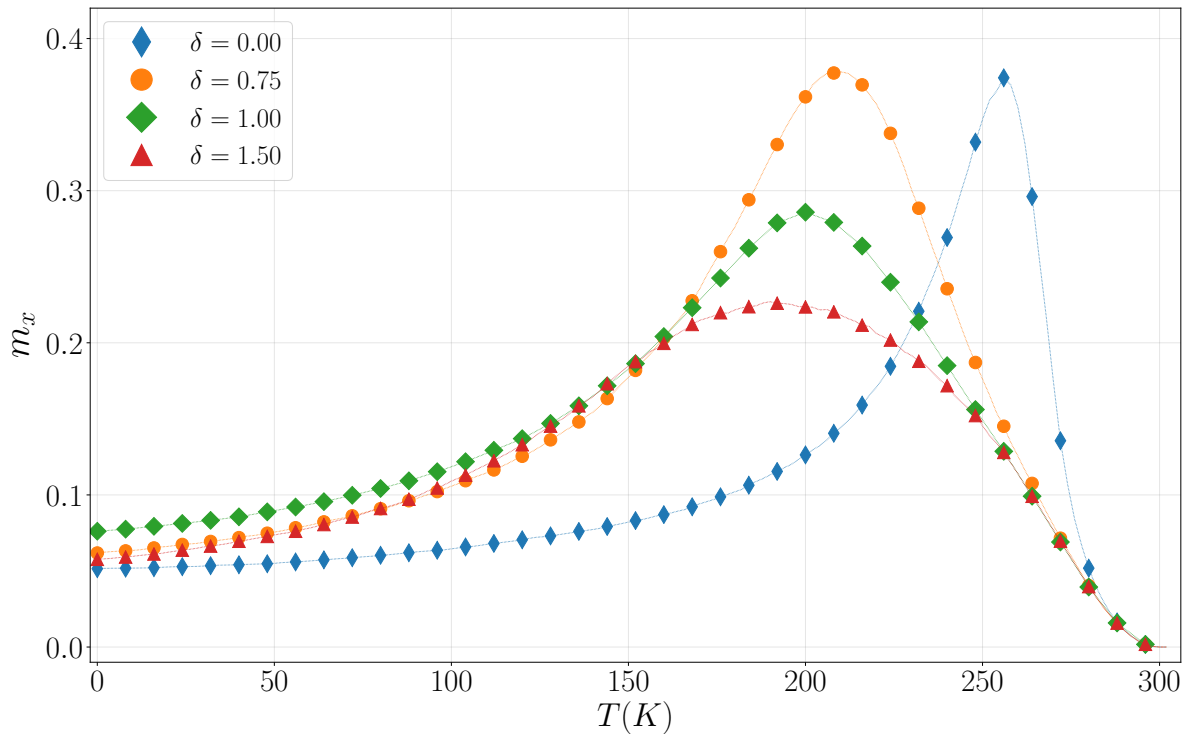
Estas simulações foram realizadas seguindo-se o mesmo protocolo descrito no Capítulo anterior para a magnetização ZFC; as nanopartículas são resfriadas até uma temperatura bem próxima de zero, a campo zero, de modo que a magnetização do sistema seja quase nula. Em seguida, um campo magnético ao longo da cadeia, direção x , é aplicado, com intensidade bem baixa, dada por $h_x = H_x/M_s(25) \approx 0.01$. Com o campo h_x atuando sobre as nanopartículas, o sistema é aquecido de 0 até 300K em passos de 8K. As curvas FC são obtidas resfriando-se o sistema, a partir da configuração final do processo ZFC, em $T = 300K$, até $T = 0K$. Para cada valor de temperatura, o sistema é deixado relaxar por 2×10^4 passos de tempo, até atingir um estado estacionário. Após este transiente, a componente m_x , do momento magnético de cada nanopartícula é armazenado. A magnetização média é calculada considerando-se 1.2×10^3 amostras independentes.

Figura 32 – Curvas de magnetização Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-Cooled (FC), para $\delta = 0$ e $\delta = 1.50$.

Fonte: [107]

Mostramos na [Figura 32](#) as curvas ZFC e FC para $\delta = 0$ e $\delta = 1.5$, ou seja, consideramos os dois casos extremos utilizados em nossas simulações; os valores máximo e mínimo da interação dipolar. Como mencionado, a temperatura para a qual se observa o pico da curva ZFC corresponde a temperatura de bloqueio do sistema. O que significa que, para $T > T_B$, as partículas se encontram no regime superparamagnético e, para $T < T_B$, as partículas estão num estado "bloqueado", de onde surge o nome desta temperatura. Observa-se na figura que para $\delta = 0$, o máximo da curva ocorre em $T \approx 260$ K, enquanto que, para $\delta = 1.5$, partículas fracamente interagentes, o máximo ocorre em $T \approx 190$ K. Portanto, podemos afirmar que a temperatura de bloqueio aumenta com a intensidade da interação dipolar. A [Figura 33](#) apresenta mais algumas curvas ZFC para outros valores de δ , onde podemos observar que o pico destas curvas são deslocados para a esquerda, conforme a interação dipolar entre as partículas diminui.

Figura 33 – Curvas de magnetização *Zero-Field-Cooled* (ZFC) para alguns valores de δ , como indicado na figura.



Fonte: [107]

Na Figura 34, apresentamos a derivada $\frac{-d(M_{ZFC}-M_{FC})}{dT}$ em função da temperatura, para alguns valores de δ . Este é um outro procedimento capaz de fornecer a distribuição das temperaturas de bloqueio do sistema, uma vez que estamos lidando com um sistema polidisperso, cujos volumes são dados por uma distribuição log-normal; os picos destas curvas representam os valores médios da temperatura de bloqueio do sistema, para cada valor δ . Podemos observar que não há diferenças significativas entre os valores obtidos via máximo da curva ZFC e os valores fornecidos por esta derivada para a temperatura de bloqueio.

Resumimos os resultados obtidos para a temperatura de bloqueio na Figura 35. Nesta figura podemos observar claramente o papel da interação dipolar no comportamento das nanopartículas. Vemos que o aumento na intensidade desta interação, representado pela proximidade entre as partículas e que pode ser entendido como uma maior/menor concentração de nanopartículas na amostra, faz com que a temperatura de bloqueio do sistema aumente.

Figura 34 – Derivada da diferença entre as curvas de magnetização FC e ZFC em relação à temperatura, para alguns valores de δ , como indicado na figura.

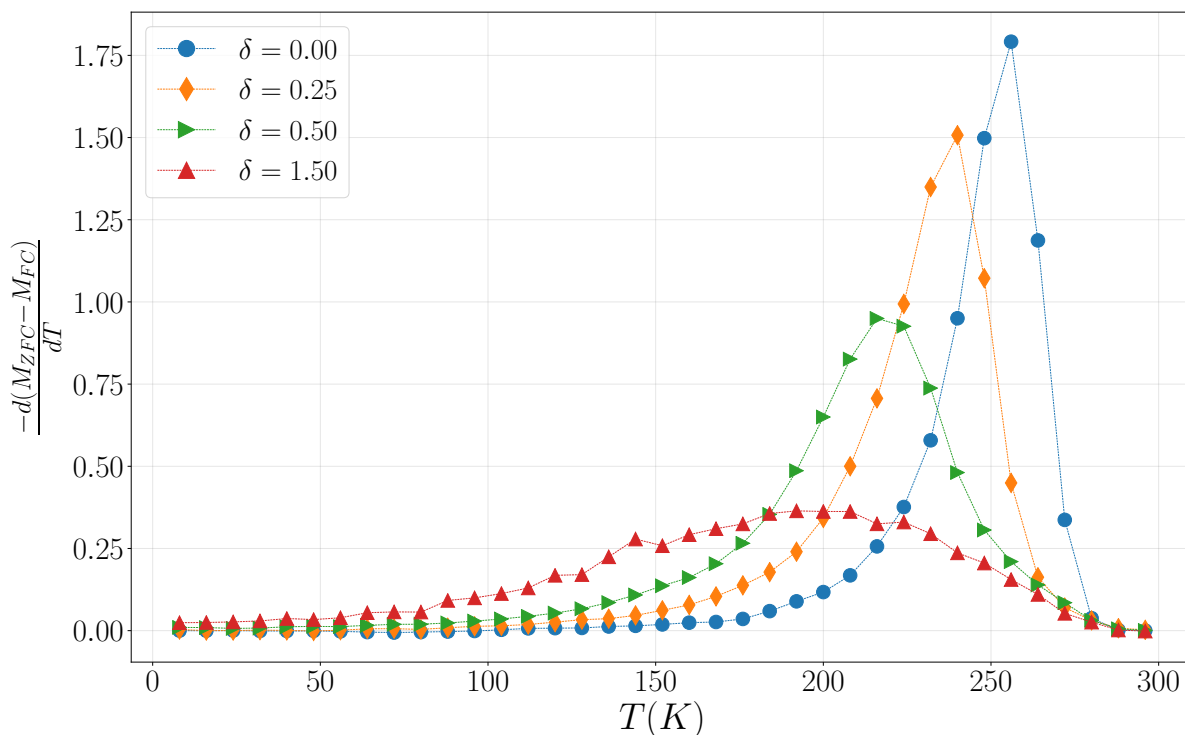
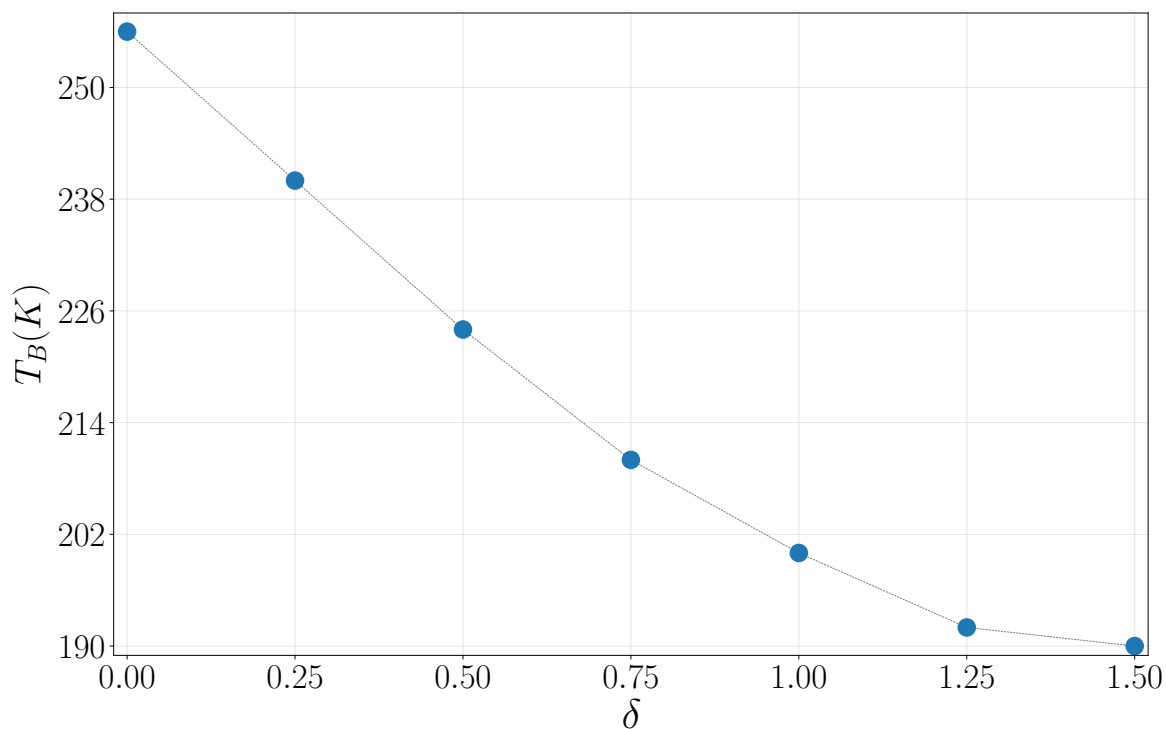


Figura 35 – Temperatura de bloqueio em função do parâmetro δ .



Fonte: [107]

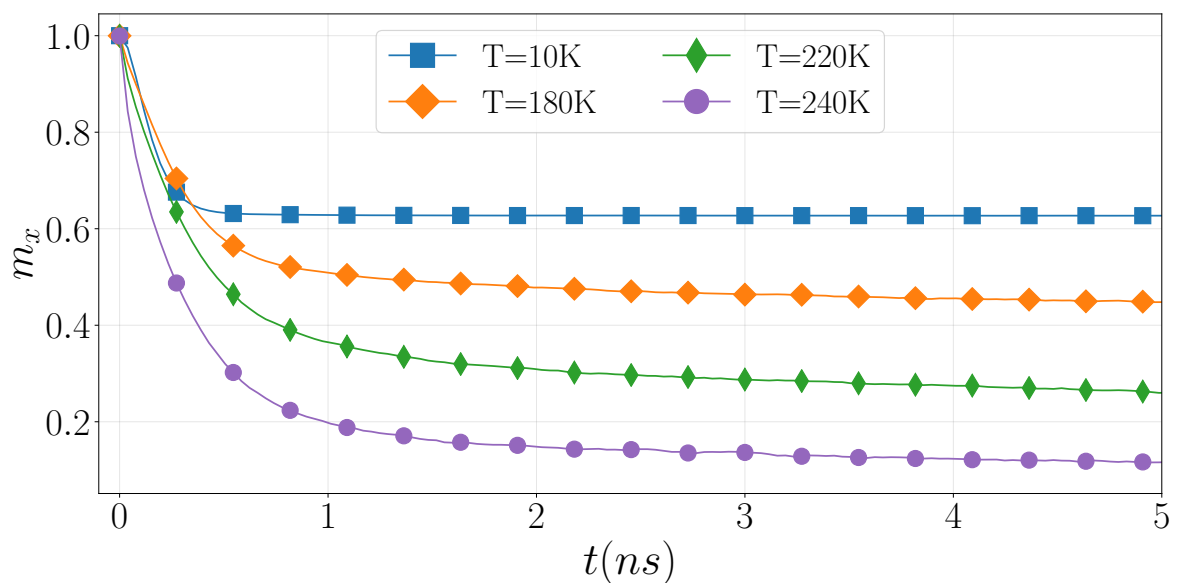
Comparando-se os valores encontrados para T_B com os obtidos experimentalmente, [Figura 27](#), verifica-se a necessidade de se levar em consideração a dependência térmica das

grandezas $k_u(T)$ e $M_s(T)$; vemos que quando o sistema está interagindo de forma relativamente fraca, $\delta > 0.5$, os valores encontrados para a temperatura de bloqueio, via simulação, são muito próximos daquele obtido experimentalmente.

Vamos agora considerar a relaxação térmica deste sistema unidimensional. Como descrito no Capítulo anterior, subseção 4.0.1, a relaxação da magnetização pode ser reescalada de modo a apresentar uma relação bastante útil na obtenção das barreiras de energia do sistema. Através da lei de escala, $T \ln(t/\tau_0)$, relacionamos a relaxação magnética simultaneamente ao tempo e à temperatura.

Esta técnica nos permite obter informações do sistema que experimentalmente seriam inacessíveis. Podemos medir o decaimento da magnetização para temperaturas bem baixas como função de $\ln(t)$, ou, de forma equivalente, medir a magnetização para um tempo fixo como função da temperatura, um procedimento mais simples quando comparado à janela de tempo exigida a baixas temperaturas.

Figura 36 – Relaxação térmica da componente m_x da magnetização total em função do tempo para alguns valores de T , como indicado na figura, e para $\delta = 1.0$.

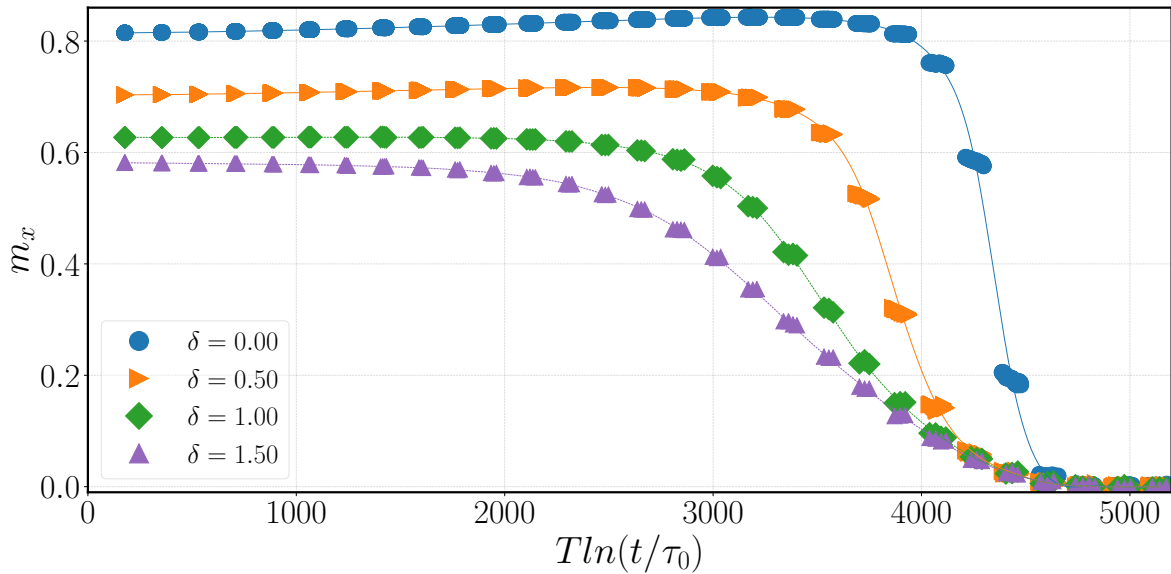


Fonte: [107]

Para obter as barreiras de energia, prepara-se o sistema de modo que todos os momentos magnéticos das nanopartículas estejam alinhados com um campo magnético externo, aplicado na direção da cadeia das nanopartículas, o eixo x . Em seguida, remove-se este campo, e o sistema é deixado relaxar enquanto a temperatura é aumentada de 0 a 300K em passos de 10K. Para cada temperatura descartamos os primeiros 2.3×10^5 passos de tempo, e a partir desse momento, iniciamos a medida da magnetização pelos próximos 1.3×10^5 passos de tempo. As médias foram

realizadas sobre 1.2×10^3 amostras independentes. Alguns exemplos da relaxação magnética em função do tempo podem ser vistos na [Figura 36](#), onde selecionamos algumas curvas para diferentes temperaturas e um único valor para o espaçamento entre as partículas, $\delta = 1.0$. Na figura, apenas a componente m_x da magnetização total do sistema está sendo mostrada.

Figura 37 – Componente da magnetização total, m_x , em função da variável de escala $E_c(t)$ para três valores do parâmetro δ . Ajustamos $\tau_0 = 1 \times 10^{-15} s$ para que as curvas de magnetização fossem colapsadas na curva mestre. A abscissa está em unidades de k_B .



A [Figura 37](#) mostra a componente m_x da magnetização total como função da variável de escala, $E_c(t)$, para quatro valores do parâmetro δ . Se considerarmos apenas a curva correspondente a $\delta = 1.0$, podemos visualizar o que a lei de escala representa para as curvas de relaxação magnética. Cada conjunto de pontos nesta curva corresponde a uma única temperatura mostrada no gráfico m_x vs t , ou seja, todas as curvas da [Fig. 36](#) foram colapsadas na curva para $\delta = 1.0$ da [Fig. 37](#).

Tendo os dados das curvas de relaxação em função da variável de escala, podemos encontrar as barreiras de energia do sistema apenas derivando a magnetização, m_x , em relação a $E_c(t)$, descrito na subseção [4.0.1](#). Como o objetivo é obter a distribuição de energia das nanopartículas, a maneira como a derivada é realizada não é relevante, por exemplo, fizemos um ajuste polinomial das curvas de relaxação da [Fig. 37](#) e derivamos os dados obtidos deste ajuste. Na [Figura 38](#), vemos a distribuição das barreiras de energia em função de $E_c(t)$ para diferentes valores da interação dipolar. Vemos, claramente, que a interação dipolar provoca um deslocamento do pico da distribuição de energia para a direita. A redução do parâmetro δ , ou, de forma correspondente, o aumento do acoplamento dipolar entre as partículas, provoca um

aumento no valor médio da distribuição da barreiras de energia. Este resultado está de acordo com o aumento da temperatura de bloqueio na medida em que a distância média entre as partículas diminui [107].

Figura 38 – Distribuição das barreiras de energia em função da variável de escala $E_c(t) = T \ln(t/\tau_0)$ para alguns valores de δ , como indicado na figura. A abscissa está em unidades de k_B .

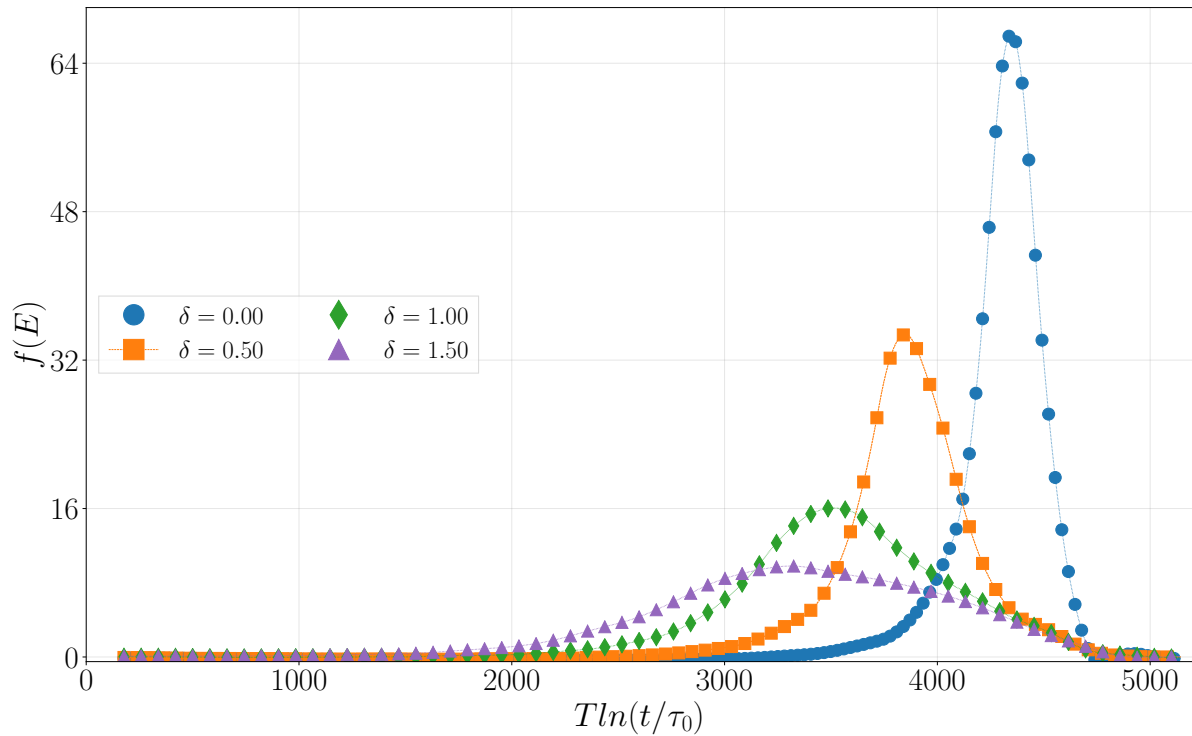
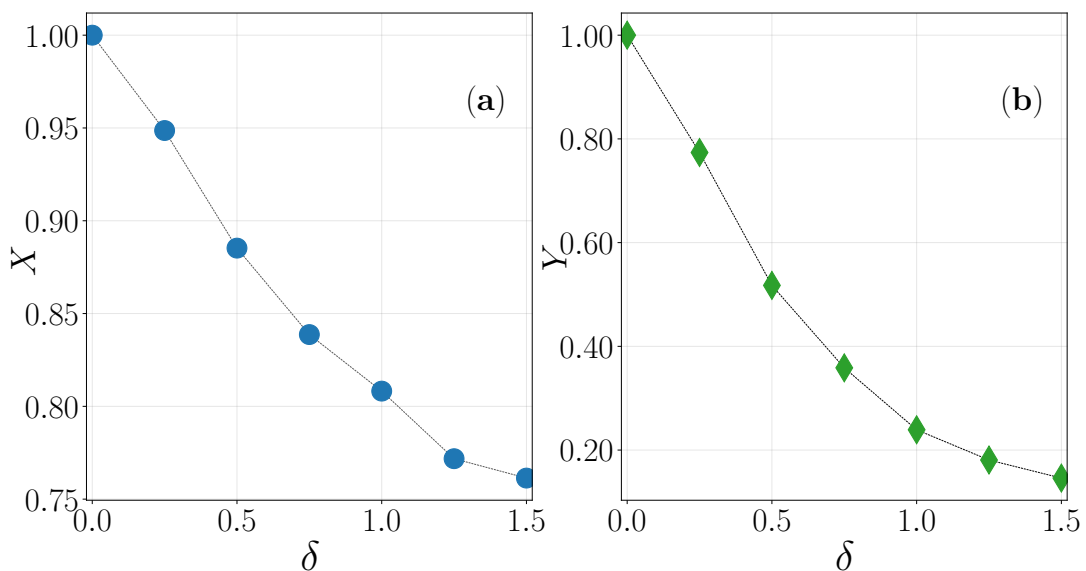


Figura 39 – Pico da distribuição de barreiras de energia em função do parâmetro δ . (a) Posição relativa X e (b) amplitude relativa Y , em relação ao caso $\delta = 0.0$.



A evolução do pico da distribuição em função do parâmetro δ pode ser acompanhado na Figura 39. O pico é deslocado para a esquerda (Figura 39 (a)), com valores decrescentes de sua energia média ao mesmo tempo em que apresenta uma redução na sua intensidade relativa (Figura 39 (b)).

6 Conclusões

Nesta Tese aplicamos o formalismo do micromagnetismo ao estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas de domínio único. Construimos um algoritmo próprio capaz de integrar as equações de movimento de Landau-Lifshitz-Gilbert e a sua versão estocástica, através do método de Heun, descrevendo a dinâmica de sistemas formados por nanopartículas bem como a simulação de filmes finos. Uma das vantagens de se utilizar este método, em relação às simulações de Monte Carlo convencionais, como já mencionado, está na facilidade de se comparar os resultados simulados com os obtidos experimentalmente, devido, principalmente, ao tipo de passo de tempo utilizado em cada método. Na abordagem micromagnética, usa-se o tempo físico real.

Um dos objetivos desta Tese foi estudar a influência da interação dipolar sobre as barreiras de energia de sistemas formados por nanopartículas monodomínio. Além disso, queríamos definir o papel desta interação quando outras formas de energia estavam envolvidas, como as anisotropias cristalina cúbica e uniaxial. Realizamos simulações em dois tipos de sistemas: o primeiro, uma rede bidimensional quadrada; o segundo, uma cadeia unidimensional formada por um tipo específico de nanopartículas, perovskitas do tipo $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Para o sistema bidimensional, construimos uma rede quadrada com 100 nanopartículas ocupando os sítios da rede, igualmente espaçados entre si. Consideramos que as nanopartículas interagem via interação dipolar e que ambas as anisotropias estavam presentes, a uniaxial e a cúbica. Mostramos que a temperatura de bloqueio do sistema, determinada através do máximo das curvas ZFC, aumenta tanto com a razão entre as energias de anisotropia cúbica e uniaxial, k_c/k_u , quanto com a intensidade da interação dipolar. Além disso, investigamos o comportamento térmico da magnetização durante o processo de relaxação a partir de um estado saturado.

Através das curvas de relaxação como função de $E_c(T)$, determinamos a distribuição das barreiras de energia do sistema. Verificamos que estas barreiras possuem apenas um pico quando os eixos de anisotropia uniaxial estão alinhados paralelamente ao campo magnético e apresentam dois picos, um a baixas energias e o outro em valores mais altos de energia, quando os eixos estão orientados aleatoriamente no espaço. Estas energias aumentam com a razão entre as anisotropias cúbica e uniaxial e, para valores elevados desta razão, apenas um dos picos

permanece na distribuição. Constatamos que o principal efeito da interação dipolar, é mover o pico da distribuição para valores ainda mais altos de energia. Este fato concorda com o aumento da temperatura de bloqueio conforme a intensidade dessa interação aumenta.

Na segunda parte deste trabalho, investigamos o comportamento térmico e magnético de uma cadeia linear de nanopartículas magnéticas de domínio único, em função da intensidade da interação dipolar. Na tentativa de se aproximar ao máximo do valor experimental encontrado para a temperatura de bloqueio, consideramos desordem na direção dos eixos de anisotropia uniaxial, desordem no volume e, conseqüentemente, nas constantes de anisotropia das nanopartículas.

A partir das curvas de magnetização ZFC-FC em função da temperatura, mostramos que a temperatura de bloqueio do sistema diminui com a intensidade do parâmetro δ . O mesmo comportamento é observado para o campo coercivo. A distribuição das barreiras de energia dos sistemas também foram encontradas, e o pico destas curvas é deslocado para valores de energia mais baixos quando a distância média entre os centros das partículas aumenta, concordando com o fato de a temperatura de bloqueio aumentar com a magnitude da interação dipolar.

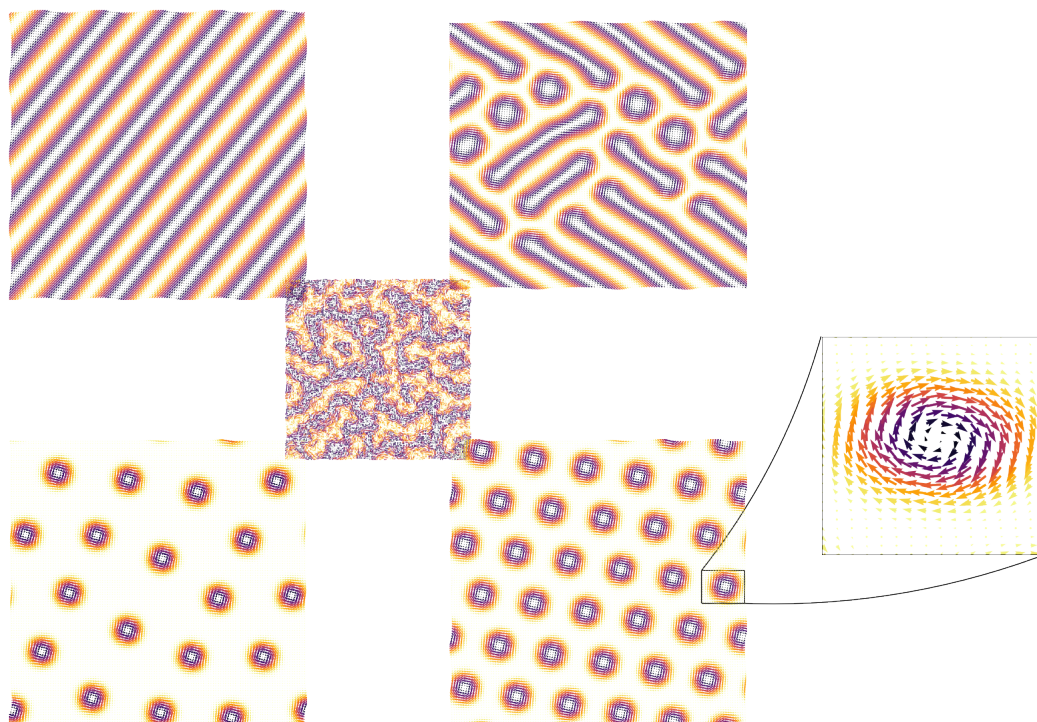
A opção de se considerar as constantes de anisotropia e a magnetização de saturação como funções da temperatura desempenhou um papel crucial na determinação das grandezas medidas; levando-se em conta esta dependência, conseguimos nos aproximar muito do valor experimental. A fim de uma simples comparação, se considerarmos um caso em que as nanopartículas são fracamente interagentes, por exemplo, $\delta = 1.5$, [Figura 35](#), encontramos $T_B \approx 190K$, enquanto que a temperatura de bloqueio obtida por Curiale *et al.* [94], para este sistema, fracamente interagente, foi $T_B \approx 200K$, ou seja, um melhora apreciável, já que a temperatura de bloqueio obtida quando estas grandezas foram consideradas independentes de T foi de aproximadamente $1300K$.

7 Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi estudar e compreender algumas propriedades das nanopartículas magnéticas, mais especificamente, o papel da interação dipolar sobre o sistema, através da integração da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert e sua versão estocástica. No entanto, o algoritmo construído nos possibilita considerar outras interações, outras energias além daquelas que nós consideramos nesta Tese.

Como sugestão de trabalhos a serem desenvolvidos, pretendemos retomar as simulações de filmes finos magnéticos; alguns testes já foram feitos, como pode ser visto na [Figura 40](#), em que mostramos algumas configurações de equilíbrio para uma rede quadrada de spins, interagindo via interação de troca e interação de Dzyaloshinskii-Moriya, DM.

Figura 40 – Filme fino magnético com interações de troca e DM. Sistema formado por uma rede quadrada com $L = 120$ spins. Conforme a intensidade e a direção do campo externo aplicado em relação aos outros campos que atuam no sistema, alguns padrões de equilíbrio podem ser observados como faixas, bolhas, skyrmions, etc.



No último Capítulo desta Tese consideramos a dependência térmica dos parâmetros k_u e M_s , utilizando a lei de Bloch para a magnetização. No entanto, sabemos que a validade desta lei é limitada a temperaturas relativamente baixas. Para dar continuidade na investigação do

comportamento destas partículas de domínio único em uma faixa de temperaturas mais elevadas, pretendemos utilizar um modelo desenvolvido por Kuz'min [110], que é uma extensão do modelo de Bloch.

Referências

- 1 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 240, p. 599, 1948. [20](#)
- 2 Néel, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. **Ann. Geophys. (C.N.R.S.)**, v. 5, p. 99, 1949. [20](#)
- 3 BROWN, W. F. Relaxational behavior of fine magnetic particles. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 30, p. 130S, 1959. [20](#)
- 4 BEAN, C. P. Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders. **Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 11, p. 1381–1383, 1955. [20](#)
- 5 COFFEY, W. T.; DÉJARDIN, P.-M.; KALMYKOV, Y. P. Reversal time of the magnetization of single-domain ferromagnetic particles with mixed uniaxial and cubic anisotropy. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 054401, 2009. [20](#), [58](#)
- 6 BALAEV, D.; SEMENOV, S.; DUBROVSKIY, A.; YAKUSHKIN, S.; KIRILLOV, V.; MARTYANOV, O. Superparamagnetic blocking of an ensemble of magnetite nanoparticles upon interparticle interactions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 440, p. 199 – 202, 2017. [20](#)
- 7 ANAND, M.; BANERJEE, V.; CARREY, J. Relaxation in one-dimensional chains of interacting magnetic nanoparticles: Analytical formula and kinetic monte carlo simulations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 99, p. 024402, Jan 2019. [20](#)
- 8 Jeddi, M.; Gharsallah, H.; Bekri, M.; Dhahri, E.; Hlil, E. K. Structural characterization and ZFC/FC magnetization study of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticle compounds. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 126, n. 1, p. 6, dec 2019. [20](#)
- 9 BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; TEIJEIRO, A.; RIVAS, J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. **Reports of Practical Oncology and Radiotherapy**, v. 18, n. 6, p. 397 – 400, 2013. [20](#)
- 10 BRANQUINHO, L. C.; CARRIÃO, M. S.; COSTA, A. S.; ZUFELATO, N.; SOUSA, M. H.; MIOTTO, R.; IVKOV, R.; BAKUZIS, A. F. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. v. 3, p. 2887, 2013. [20](#)
- 11 LENIN, R.; SINGH, A.; BERA, C. Role of nanoparticle interaction in magnetic heating. **MRS Communications**, v. 9, n. 3, p. 1034–1040, 2019. [20](#)
- 12 RANOO, S.; LAHIRI, B.; PHILIP, J. Enhancement in field induced heating efficiency of TMAOH coated superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles by texturing under a static bias field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier B.V., v. 498, n. August, p. 166138, mar 2020. [20](#)

- 13 CHUBYKALO, O.; NOWAK, U.; SMIRNOV-RUEDA, R.; WONGSAM, M. A.; CHANTRELL, R. W.; GONZALEZ, J. M. Monte carlo technique with a quantified time step: Application to the motion of magnetic moments. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 67, p. 064422, 2003. [20](#)
- 14 BEDANTA, S.; BARMAN, A.; KLEEMANN, W.; PETRACIC, O.; SEKI, T. Magnetic nanoparticles: A subject for both fundamental research and applications. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, p. 1–22, 2013. [20](#)
- 15 SUKHOV, A.; CHOTORLISHVILI, L.; HORLEY, P. P.; JIA, C.-L.; MISHRA, S. K.; BERAKDAR, J. On the superparamagnetic size limit of nanoparticles on a ferroelectric substrate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 47, n. 15, p. 155302, mar 2014. [20](#)
- 16 WILLIG, L.; REPERT, A. von; DEB, M.; GANSS, F.; HELLWIG, O.; BARGHEER, M. Finite-size effects in ultrafast remagnetization dynamics of FePt. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 100, n. 22, p. 224408, dec 2019. [20](#)
- 17 ARTEAGA-CARDONA, F.; SANTILLÁN-URQUIZA, E.; PAL, U.; MÉNDOZA-ÁLVAREZ, M.; TORRES-DUARTE, C.; CHERR, G. N.; PRESA, P. de la; MÉNDEZ-ROJAS, M. A. Unusual variation of blocking temperature in bi-magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 441, p. 417 – 423, 2017. [20](#)
- 18 BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. **Phys. Rev.**, v. 130, p. 1677–1686, 1963. [21](#), [44](#), [48](#), [57](#)
- 19 GARCÍA-PALACIOS, J. L.; LÁZARO, F. J. Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 58, p. 14937–14958, 1998. [21](#), [40](#), [46](#), [47](#), [48](#), [49](#)
- 20 SCHOLZ, W.; SCHREFL, T.; FIDLER, J. Micromagnetic simulation of thermally activated switching in fine particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 233, p. 296–304, 2001. [21](#), [39](#), [40](#), [46](#)
- 21 AHARONI, A. **Introduction to the Theory of Ferromagnetism**. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2007. [23](#), [24](#), [26](#)
- 22 CULLITY, B.; GRAHAM, C. **Introduction to Magnetic Materials**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2008. [23](#), [44](#)
- 23 BROWN, W. **Micromagnetics**. [S.l.]: Interscience Publishers, 1963. (Interscience tracts on physics and astronomy). [23](#), [24](#), [34](#)
- 24 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. **Phys. Z. Sowjetunion**, v. 8, n. 153, p. 101–114, 1935. [23](#), [32](#)
- 25 GILBERT, T. L. Classics in magnetics a phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 40, p. 3443–3449, 2004. [23](#), [37](#)
- 26 CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. [S.l.]: OUP Oxford, 2009. (International Series of Monographs on Physics). [24](#)
- 27 H., B. K. **Handbook of Magnetic Materials**. 1st edition. ed. [S.l.]: North Holland, 2006. volume 16. (handbook of magnetic materials 16, volume 16). [24](#)

- 28 Magnetism: A treatise on modern theory and materials. In: RADO, G. T.; SUHL, H. (Ed.). **Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains, and Micromagnetics**. [S.l.]: Academic Press, 1963. p. ii. [24](#)
- 29 MAYERGOYZ, I. D.; BERTOTTI, G.; SERPICO, C. **Nonlinear magnetization dynamics in nanosystems**. [S.l.]: Elsevier, 2009. (Elsevier series in electromagnetism). [24](#), [33](#), [34](#), [35](#), [92](#)
- 30 BERKOV, D. V.; RAMSTÖCK, K.; HUBERT, A. Solving micromagnetic problems. towards an optimal numerical method. **physica status solidi (a)**, WILEY-VCH Verlag, v. 137, n. 1, p. 207–225, 1993. [24](#), [29](#)
- 31 KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. (Ed.). **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2007. 3064 pp. p. [24](#)
- 32 MORRISH, A. H. **The Physical Principles of Magnetism**. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc, 1965. [25](#)
- 33 SKOMSKI, R. **Simple Models of Magnetism**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2008. (Oxford Graduate Texts). [25](#), [68](#)
- 34 COEY, J. **Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. [25](#), [26](#), [27](#), [52](#)
- 35 ROBINSON, A. P. **SQUID Magnetometry of Magnetic Nanoparticle Systems**. 2005. Tese (Doutorado) — University of Bristol, 2005. [25](#)
- 36 D'AQUINO, M. **Nonlinear Magnetization Dynamics in Thin-Films and Nanoparticles**. 2004. Tese (Doutorado) — Università degli studi di Napoli "Federico II- Facoltà di Ingegneria, 2004. [26](#), [27](#), [34](#), [39](#)
- 37 AHARONI, A. Possibility of domain wall nucleation by thermal agitation. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 1324–1325, 1962. [27](#), [58](#)
- 38 ARROTT, A. Introduction to micromagnetics. In: HEINRICH, J. B. B. (Ed.). **Ultrathin magnetic structures IV: applications of nanomagnetism**. [S.l.]: Springer, 2005. IV, cap. 5, p. 101–148. [27](#)
- 39 RUSSIER, V.; MONTFERRAND, C. de; LALATONNE, Y.; MOTTE, L. Magnetization of densely packed interacting magnetic nanoparticles with cubic and uniaxial anisotropies: A Monte Carlo study. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 114, p. 143904, 2013. [27](#)
- 40 GUBIN, S. P. **Magnetic Nanoparticles**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. [27](#)
- 41 HUBERT, R. S. A. **Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures**. 3. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. [28](#)
- 42 ZHU, R. Accelerate micromagnetic simulations with GPU programming in MATLAB. **CoRR**, abs/1501.07293, 2015. [29](#)
- 43 MANSURIPUR, M.; GILES, R. Demagnetizing field computation for dynamic simulation of the magnetization reversal process. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 24, n. 6, p. 2326–2328, 1988. [29](#)

- 44 KÁKAY, A. **Numerical investigations of micromagnetic structures**. 2005. Tese (Doutorado) — Hungarian Academy of Sciences, 2005. [29](#)
- 45 U, N. Classical spin models. In: KRONMULLER, H.; FAHNLE, M. (Ed.). **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials: Micromagnetism**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2007. v. 2, p. 16. [29](#)
- 46 KIKUCHI, R. On the minimum of magnetization reversal time. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 1352–1357, 1956. [39](#)
- 47 PODIO-GUIDUGLI, P. On dissipation mechanisms in micromagnetics. **The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems**, v. 19, n. 3, p. 417–424, 2001. [39](#)
- 48 BAUER, D. **Atomistic Spin-Dynamics in Confined Magnetic Nano-Structures**. 2008. Tese (Doutorado) — Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2008. [39](#)
- 49 ARON, C.; BARCI, D.; CUGLIANDOLO, L.; ARENAS, Z.; LOZANO, G. Magnetization dynamics: path-integral formalism for the stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert equation. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2014, p. P09008, 2014. [39](#), [40](#), [92](#)
- 50 ROMÁ, F.; CUGLIANDOLO, L. F.; LOZANO, G. S. Numerical integration of the stochastic Landau-Lifshitz-Gilbert equation in generic time-discretization schemes. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 90, p. 023203, 2014. [40](#), [46](#)
- 51 LAKSHMANAN, M. The fascinating world of the Landau-Lifshitz-Gilbert equation: an overview. **Philosophical Transactions Mathematical Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 369, p. 1280–1300, 2011. [40](#)
- 52 CIMRÁK, I. A survey on the numerics and computations for the Landau-Lifshitz equation of micromagnetism. **Archives of Computational Methods in Engineering**, v. 15, n. 3, p. 1–37, 2007. [40](#), [50](#)
- 53 BAÑAS, L. Numerical methods for the Landau-Lifshitz-Gilbert equation. In: _____. **Numerical Analysis and Its Applications**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 158–165. [40](#)
- 54 D'AQUINO, M.; SERPICO, C.; MIANO, G. Geometrical integration of Landau-Lifshitz-Gilbert equation based on the mid-point rule. **Journal of Computational Physics**, v. 209, n. 2, p. 730 – 753, 2005. [40](#)
- 55 TORAL, R.; COLET, P. **Stochastic numerical methods: an introduction for students and scientists**. [S.l.]: Wiley, 2014. [40](#), [47](#)
- 56 GARD, C. T. **Introduction to Stochastic Differential Equations**. [S.l.]: Marcel Dekker Inc, 1988. (Pure and Applied Mathematics). [40](#)
- 57 EVANS, R. F. L.; FAN, W. J.; CHUREEMART, P.; OSTLER, T. A.; ELLIS, M. O. A.; CHANTRELL, R. W. Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 10, p. 103202, 2014. [40](#)

- 58 BERKOV, D. V.; GORN, N. L. Thermally activated processes in magnetic systems consisting of rigid dipoles: equivalence of the Ito and Stratonovich stochastic calculus. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 13, p. L281, 2002. 40, 49
- 59 BOYCE, W.; DIPRIMA, R. **Elementary Differential Equations, 10th Edition**. [S.l.]: Wiley Global Education, 2012. 40, 41, 42
- 60 KLOEDEN, P.; PLATEN, E. **Numerical Solution of Stochastic Differential Equations**. [S.l.: s.n.], 2013. (Stochastic Modelling and Applied Probability). 42
- 61 IGLESIAS, O. **Time Dependent Processes in Magnetic Systems**. 2002. Tese (Doutorado) — Universitat de Barcelona, 2002. 44, 58
- 62 BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2011. (Oxford master series in condensed matter physics). 44, 68
- 63 FRENKEL, J.; DOEFMAN, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. **Nature**, v. 126, p. 274–275, 1930. 44
- 64 BINNS, C. **Nanomagnetism : fundamentals and applications**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2014. (Frontiers of Nanoscience 6). 44
- 65 COFFEY, W. T.; KALMYKOV, Y. P. Thermal fluctuations of magnetic nanoparticles: Fifty years after Brown. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 12, p. 121301, 2012. 44, 58
- 66 SCHOLZ, W. **Micromagnetic Simulation of Thermally Activated Switching in Fine Particles**. 1999. Tese (Doutorado) — Angewandte und Technische Physik der Technischen Universität Wien, 1999. 46, 48, 49, 92
- 67 COFFEY YU. P. KALMYKOV, J. T. W. W. T. **The Langevin Equation**. [S.l.]: WS, 2004. (World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics - Vol. 14). 46, 47, 48
- 68 GARDINER, C. **Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2009. (Springer Series in Synergetics). 47
- 69 SALINAS, S. R. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, scielo, v. 27, p. 263 – 269, 2005. 47
- 70 NEWBURGH, R.; PEIDLE, J.; RUECKNER, W. Einstein, Perrin, and the reality of atoms: 1905 revisited. **American Journal of Physics**, v. 74, n. 6, p. 478–481, 2006. 47
- 71 JACOBS, K. **Stochastic Processes for Physicists: Understanding Noisy Systems**. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. 47
- 72 MOON, W.; WETTLAUFER, J. S. On the interpretation of Stratonovich calculus. **New Journal of Physics**, v. 16, n. 5, p. 055017, 2014. 48
- 73 SCHERER, C. **Métodos Computacionais da Física**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. 49
- 74 DÉJARDIN, P.-M.; KACHKACHI, H.; KALMYKOV, Y. P. Thermal and surface anisotropy effects on the magnetization reversal of a nanocluster. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 13, p. 134004, 2008. 52

- 75 SERANTES, D.; PEREIRO, M.; CHANTRELL, R. W.; BALDOMIR, D. Scaling the effect of the dipolar interactions on the zfc/fc curves of random nanoparticle. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 460, p. 28, 2018. [52](#)
- 76 LUO, W.; NAGEL, S.; ROSENBAUM, T.; ROSENSWEIG, R. Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid. **Physical Review Letters**, The American Physical Society, v. 67, p. 2721, 1991. [52](#)
- 77 FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Magnetic properties of interacting nanoparticles in a triangular lattice: Monte Carlo simulations. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 104419, 2008. [52](#)
- 78 RUSSIER, V. Blocking temperature of interacting magnetic nanoparticles with uniaxial and cubic anisotropies from monte carlo simulations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 409, p. 50 – 55, 2016. [52](#), [55](#), [56](#)
- 79 MØRUP STEEN; TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. **Physical Review Letters**, The American Physical Society, v. 72, p. 3278–3281, 1994. [52](#)
- 80 HANSEN, M.; MØRUP, S. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 184, p. 262, 1998. [52](#)
- 81 BERKOV, D. Fast switching of magnetic nanoparticles: simulation of thermal noise effects using the langevin dynamics. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, v. 38, p. 2489–2495, 2002. [52](#)
- 82 SALVADOR, M.; NICOLAO, L.; FIGUEIREDO, W. Competing cubic and uniaxial anisotropies on the energy barrier distribution of interacting magnetic nanoparticles. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 100, p. 104419, 2019. [55](#), [56](#), [60](#), [61](#), [63](#)
- 83 CORREIA, M.; FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Energy barrier distributions for magnetic nanoparticles with competing cubic and uniaxial anisotropies. **Physics Letters A**, v. 378, p. 3366 – 3371, 2014. [55](#), [61](#)
- 84 VARGAS, J.; SOCOLOVSKY, L.; GOYA, G.; KNOBEL, M.; ZANCHET, D. Structural, magnetic, and Mossbauer characterization of size-controlled iron-iron oxide nanoparticles obtained by chemical methods. **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 39, n. 5, p. 2681–2683, 2003. [58](#)
- 85 LABARTA, A.; IGLESIAS, O. Effects of the magnetic field on the relaxation of small particle systems. **Computational Material Science**, v. 25, p. 577–583, 2002. [58](#)
- 86 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120, 1959. [58](#)
- 87 RAIKHER, Y. L.; STEPANOV, V. I. Linear and nonlinear superparamagnetic relaxation at high anisotropy barriers. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, p. 214406, 2002. [58](#)
- 88 NEWELL, A. J. Superparamagnetic relaxation times for mixed anisotropy and high energy barriers with intermediate to high damping: 1. Uniaxial axis in a $\langle 001 \rangle$ direction. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 3, p. 1–12, 2006. [58](#)
- 89 LABARTA, A.; IGLESIAS, O.; BALCELLS, L.; BADIA, F. Magnetic relaxation in small-particle systems: $\ln(t/\tau)$ scaling. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 10240–10246, 1993. [58](#)

- 90 IGLESIAS, O.; LABARTA, A. Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles. **Physical Review B**, v. 70, p. 10, 2004. [58](#)
- 91 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 35, n. 6, p. R15, 2002. [59](#)
- 92 ELOI, J.-C.; OKUDA, M.; CARREIRA, S. C.; SCHWARZACHER, W.; CORREIA, M. J.; FIGUEIREDO, W. Effective energy barrier distributions for random and aligned magnetic nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 26, p. 146006–, 2014. [62](#)
- 93 OKUDA, M.; ELOI, J.-C.; SARUA, A.; JONES, S. E. W.; SCHWARZACHER, W. Energy barrier distribution for dispersed mixed oxide magnetic nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07B519, 2012. [62](#)
- 94 CURIALE, J.; SÁNCHEZ, R. D.; TROIANI, H. E.; RAMOS, C. A.; PASTORIZA, H.; LEYVA, A. G.; LEVY, P. Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 224410, 2007. [64](#), [66](#), [67](#), [69](#), [72](#), [80](#)
- 95 DOLZ, M. I.; BAST, W.; ANTONIO, D.; PASTORIZA, H.; CURIALE, J.; SÁNCHEZ, R. D.; LEYVA, A. G. Magnetic behavior of single $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanotubes: Surface and shape effects. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 8, p. 083909, 2008. [64](#), [72](#)
- 96 CUCHILLO, A.; VARGAS, P.; LEVY, P.; SÁNCHEZ, R.; CURIALE, J.; LEYVA, A.; TROIANI, H. Study of magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ nanotubes by monte carlo simulation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. e331 – e334, 2008. [64](#)
- 97 LONGONE, P.; ROMÁ, F. Micromagnetic simulation study of a disordered model for one-dimensional granular perovskite manganite oxide nanostructures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 97, p. 214412, 2018. [64](#), [67](#), [71](#)
- 98 DOLZ, M. I.; RIVERO, S. D. C.; PASTORIZA, H.; ROMÁ, F. Magnetic hysteresis behavior of granular manganite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanotubes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 101, p. 174425, 2020. [64](#)
- 99 MASUNAGA, S. H.; JARDIM, R. F. Magnetorresistência colossal em $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. **Cerâmica**, scielo, v. 53, p. 279 – 283, 2007. [64](#)
- 100 LOUDAINI, A.; AGGOUR, M.; MOUNKACHI, O.; BAHMAD, L. Electronic, magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound: Ab initio calculations and monte carlo simulation. **Solid State Communications**, v. 295, p. 5 – 11, 2019. [64](#)
- 101 AQUINO, V.; FIGUEIREDO, L.; COAQUIRA, J.; SOUSA, M.; BAKUZIS, A. Magnetic interaction and anisotropy axes arrangement in nanoparticle aggregates can enhance or reduce the effective magnetic anisotropy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 498, p. 166170, 2020. [67](#)
- 102 ZENER, C. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 96, p. 1335–1337, 1954. [67](#)

- 103 CALLEN, H.; CALLEN, E. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)^2$ power law. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, p. 1271 – 1285, 1966. 67
- 104 MAJLIS, N. **The Quantum Theory of Magnetism**. 2nd ed. ed. [S.l.]: World Scientific, 2007. 68
- 105 BERTOTTI, G. **Hysteresis in magnetism : for physicists, materials scientists, and engineers**. [S.l.]: Academic Press, 1998. 69
- 106 BRANQUINHO, L. C. **Efeito da interação dipolar magnética na eficiência de aquecimento de nanopartículas: Implicações para magnetohipertermia**. 2014. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Goiás, 2014. 69
- 107 SALVADOR, M.; NICOLAO, L.; FIGUEIREDO, W. Thermal relaxation in a disordered one-dimensional array of interacting magnetic nanoparticles. Em preparação. 2020. 70, 71, 73, 74, 75, 76, 78
- 108 MICHA, J.; DIENY, B.; RÉGNARD, J.; JACQUOT, J.; SORT, J. Estimation of the co nanoparticles size by magnetic measurements in co/sio2 discontinuous multilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. E967 – E968, 2004. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). 72
- 109 BRUVERA, I. J.; ZÉLIS, P. M.; CALATAYUD, M. P.; GOYA, G. F.; SÁNCHEZ, F. H. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 18, p. 184304, 2015. 72
- 110 KUZ'MIN, M. D. Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets: Quantitative analysis. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 94, p. 107204, Mar 2005. 82
- 111 LIMPET, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues. **BioScience**, v. 51, n. 5, p. 341–352, 05 2001. 94
- 112 WIKIPEDIA. **Log-normal distribution** — **Wikipedia, The Free Encyclopedia**. 2020. <<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Log-normal%20distribution&oldid=983334976>>. [Online; accessed 14-October-2020]. 94
- 113 SHAHID, I. **Log-Normal Distribution: Mean and Variance**. 2018. [Online; accessed 14-October-2020]. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=w7ehOETF1k4>>. 94

Apêndices

APÊNDICE A – LLG normalizada

Trabalhar com parâmetros e equações adimensionais é muito útil pois, muitas vezes, as constantes envolvidas nos cálculos das grandezas de interesse possuem ordens de grandeza ou muito pequenas, ou muito grandes, o que pode gerar dificuldades na hora de escrever os algoritmos para as simulações. Para a implementação do método descrito neste trabalho, todas as grandezas físicas foram redefinidas seguindo-se as referências [29, 49, 66], como segue:

$$\tau \rightarrow \gamma_0 M_s t, \quad \vec{m}_i \rightarrow \frac{\vec{M}_i}{M_s}, \quad \vec{h}_{ef,i} \rightarrow \frac{\vec{H}_{ef,i}}{M_s}. \quad (\text{A.1})$$

vamos substituir estas novas variáveis na Equação (2.38),

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = -\gamma' \left[\vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right] - \frac{\gamma' \eta}{M_s} \left[\vec{M}_i \times \vec{M}_i \times \vec{H}_{ef,i} \right]. \quad (\text{A.2})$$

Realizando a substituição de \vec{M}_i e $\vec{H}_{ef,i}$, temos,

$$M_s \frac{d\vec{m}_i}{dt} = -\gamma' M_s^2 \left[\vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} \right] - \frac{\gamma' \eta}{M_s} M_s^3 \left[\vec{m}_i \times \vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} \right], \quad (\text{A.3})$$

cancelando-se M_s e reescalando o tempo por $\frac{1}{dt} = \frac{\gamma_0 M_s}{d\tau}$, obtemos,

$$\frac{d\vec{m}_i}{d\tau} = -\frac{\gamma'}{\gamma_0} \left[\vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} \right] - \frac{\gamma' \eta}{\gamma_0} \left[\vec{m}_i \times \vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} \right], \quad (\text{A.4})$$

lembrando que $\gamma' = \frac{\gamma_0}{(1 + \eta^2)}$, chegamos da equação LLG adimensional, dada por:

$$\frac{d\vec{m}_i}{d\tau} = -\frac{1}{(1 + \eta^2)} \left[\vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} + \eta \vec{m}_i \times (\vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i}) \right]. \quad (\text{A.5})$$

A versão estocástica adimensional, $sLLG$, é obtida seguindo-se o mesmo procedimento, resultando na seguinte expressão:

$$\frac{d\vec{m}_i}{d\tau} = -\frac{1}{(1 + \eta^2)} \left\{ \left[\vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} + \eta \vec{m}_i \times \vec{m}_i \times \vec{h}_{ef,i} \right] + \left[\vec{m}_i \times \vec{w}_i + \eta \vec{m}_i \times \vec{m}_i \times \vec{w}_i \right] \right\}, \quad (\text{A.6})$$

Aplicando-se estas substituições aos campos definidos na seção 2.2, obtemos os seguintes campos adimensionais:

Campo de Anisotropia Uniaxial:

$$\vec{h}_{au,i} = \frac{2K_{u,i}}{\mu_0 M_s^2} (\vec{m}_i \cdot \vec{e}_{1,i}) \vec{e}_{1,i}. \quad (\text{A.7})$$

Campo de Anisotropia Cúbica:

$$\vec{h}_{ac,i} = \frac{2K_{c,i}}{\mu_0 M_s^2} \sum_{j=1}^3 (\vec{m}_i \cdot \vec{e}_{j,i})^3 \vec{e}_{j,i}. \quad (\text{A.8})$$

Campo Externo:

$$\vec{h}_z = \frac{\vec{H}_{ex}}{M_s}. \quad (\text{A.9})$$

Campo Dipolar:

$$\vec{h}_{dip,i} = \frac{g}{\mu_0 M_s^2 V_i} \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3(\vec{m}_j \cdot \vec{n}_{ij}) \vec{n}_{ij} - \vec{m}_j}{r_{ij}^3} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Campo Térmico:

$$\vec{w}_i = \xi_i \sqrt{\frac{2\eta k_B T \Delta t}{\mu_0 V_i M_s^2}}, \quad (\text{A.11})$$

onde ξ_i é um processo estocástico Gaussiano com média $\mu = 0.0$ e variância $\sigma^2 = 1.0$.

APÊNDICE B – Distribuição Log-Normal

Dizemos que uma variável aleatória contínua X é Log-Normal distribuída quando sua função distribuição de probabilidades $f_X(x)$ é dada por, [111, 112]:

$$f_X(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{[\ln(x)-\mu]^2}{2\sigma^2}}, \quad x \in (0, +\infty). \quad (\text{B.1})$$

Vamos determinar a média e a variância desta distribuição e verificar a relação entre os parâmetros μ e σ com estas grandezas. Para isso, vamos escrever a definição do valor médio de uma grandeza, dada por:

$$E(X) = \int_0^{\infty} x f_X(x) dx. \quad (\text{B.2})$$

Substituindo a Equação (B.1) na Equação (B.2), obtemos,

$$E(X) = \int_0^{\infty} x \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{[\ln(x)-\mu]^2}{2\sigma^2}} dx = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{[\ln(x)-\mu]^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (\text{B.3})$$

Agora, para facilitar os cálculos, precisamos fazer uma mudança de variáveis e reavaliar os limites de integração, como segue

$$y = \ln(x) - \mu, \quad dx = e^{y+\mu} dy, \quad (\text{B.4})$$

substituindo-se estas novas variáveis na Equação (B.3), temos

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{y+\mu} dy \Rightarrow \frac{e^{\mu}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2} + y} dy. \quad (\text{B.5})$$

É necessário fazer um "truque" para continuar manipulando esta integral, [113]. Vamos completar o quadrado do expoente do último integrando, com a ajuda da seguinte relação, que mostra, de forma prática, como completar o quadrado de uma equação de segundo grau:

$$ax^2 + bx + c = a \left[\left(x + \frac{b}{2a} \right)^2 + \frac{c}{a} - \frac{b^2}{4a^2} \right]. \quad (\text{B.6})$$

Desta forma,

$$-\frac{y^2}{2\sigma^2} + y = -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\left(y + \frac{1}{\frac{-2}{2\sigma^2}} \right)^2 - \frac{1}{\left(\frac{-2}{2\sigma^2}\right)^2} \right] = -\frac{1}{2\sigma^2} \left[(y - \sigma^2)^2 - \sigma^4 \right]. \quad (\text{B.7})$$

Substituindo este resultado na Equação (B.5), temos:

$$E(X) = \frac{e^\mu}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}[(y-\sigma^2)^2 - \sigma^4]} dy = \frac{e^\mu}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(y-\sigma^2)^2} e^{\frac{\sigma^2}{2}} dy, \quad (\text{B.8})$$

reorganizando os termos, obtemos

$$E(X) = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(y-\sigma^2)^2} dy}_{=1}, \quad (\text{B.9})$$

em que a parcela destacada na equação acima pode ser relacionada à distribuição Gaussiana, ou Normal, $N(\mu, \sigma^2)$,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2b}} dx, \quad (\text{B.10})$$

cujo resultado é a unidade. Sendo assim, podemos escrever o valor médio da distribuição Log-Normal da seguinte maneira:

$$E(X) = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}. \quad (\text{B.11})$$

Para determinar a variância da distribuição Log-Normal, procedemos de forma semelhante ao que foi feito para obter a média desta distribuição, bastando lembrar que

$$V(X) = E(X^2) - [E(X)]^2 = E(X^2) - e^{2\mu + \sigma^2}, \quad (\text{B.12})$$

precisamos determinar, apenas, $E(X^2)$. Sendo assim, comecemos escrevendo a Equação (B.2) para X^2 e fazendo a substituição de $f_X(x)$,

$$E(X^2) = \int_0^{\infty} x^2 f_X(x) dx = \int_0^{\infty} x^2 \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{[\ln(x)-\mu]^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (\text{B.13})$$

Mais uma vez, é necessário fazer uma mudança de variáveis:

$$y = \ln(x) - \mu \Rightarrow dx = e^{y+\mu} dy. \quad (\text{B.14})$$

Substituindo na Equação (B.13), temos

$$E(X^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{y+\mu} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{y+\mu} dy = \frac{e^{2\mu}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2} + 2y} dy. \quad (\text{B.15})$$

Completando o quadrado do expoente no integrando, obtemos a seguinte expressão para $E(X^2)$:

$$E(X^2) = e^{2(\mu+\sigma^2)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(y-2\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} dy}_{=1}, \quad (\text{B.16})$$

portanto,

$$E(X^2) = e^{2(\mu+\sigma^2)}. \quad (\text{B.17})$$

Substituindo este resultado na Equação (B.12), obtemos

$$V(X) = e^{2(\mu+\sigma^2)} - e^{2\mu+2\sigma^2}, \quad (\text{B.18})$$

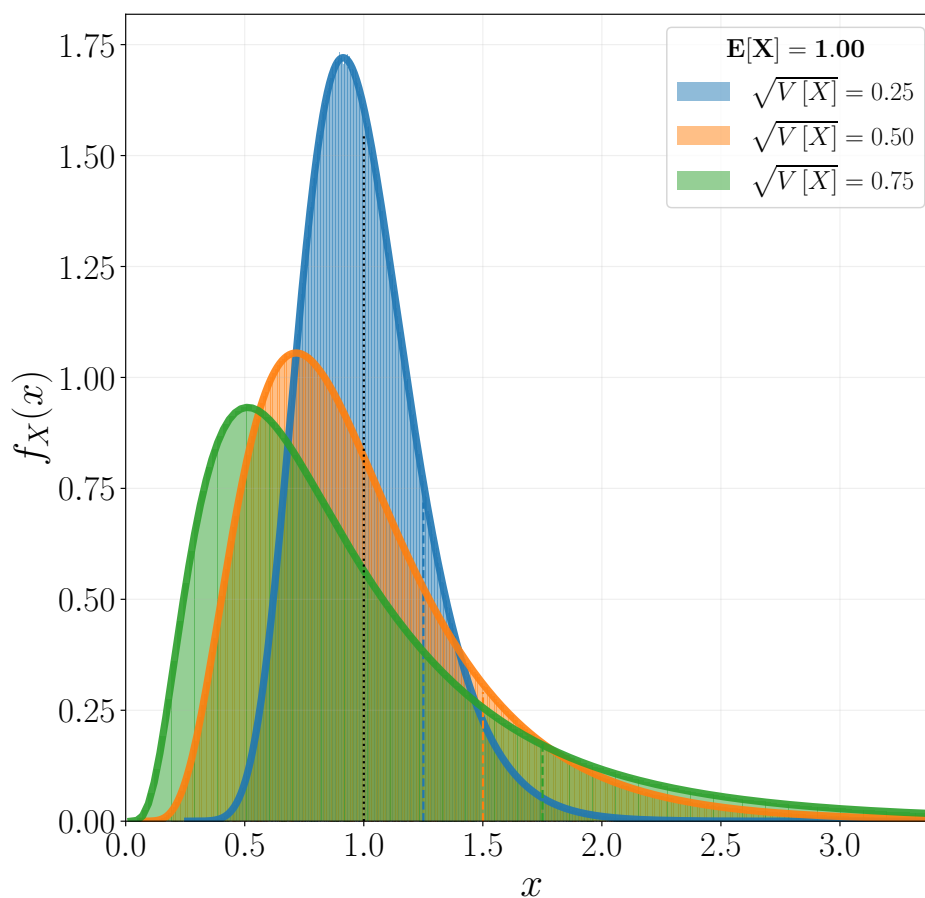
reagrupando os termos, obtemos

$$V(X) = (e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu+2\sigma^2}. \quad (\text{B.19})$$

Desta forma determinamos a relação entre os parâmetros, μ e σ , encontrados na distribuição Log-Normal, com a sua média e variância.

$$E(X) = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}, \quad V(X) = (e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu + 2\sigma^2}.$$

Figura 41 – Função distribuição de probabilidades da variável x Log-Normal distribuída, para diferentes valores de largura da distribuição. Neste trabalho usamos esta distribuição para definir os raios e constantes de anisotropia das nanopartículas.



Alguns exemplos de variáveis aleatórias distribuídas através de uma distribuição Log-Normal podem ser vistos na [Figura 41](#), onde apresentamos algumas curvas para diferentes larguras da distribuição. As linhas tracejadas, azul, laranja e verde, representam o desvio padrão da cada distribuição. A [Tabela 1](#) apresenta os valores correspondentes a μ e σ na [Figura 41](#).

Tabela 1 – Correspondência entre os valores de $E[X]$ e $\sqrt{V[X]}$ com os parâmetros μ e σ .

$E[X]$	$\sqrt{V[X]}$	μ	σ
1.0	0.25	-0.030312	0.246221
1.0	0.50	-0.111572	0.472381
1.0	0.75	-0.223144	0.668047

