

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

MARCELO SALVADOR

**DISTRIBUIÇÃO DE BARREIRAS DE
ENERGIA DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS EM CAMPO EXTERNO**

FLORIANÓPOLIS(SC)

2014

MARCELO SALVADOR

**DISTRIBUIÇÃO DE BARREIRAS DE ENERGIA DE
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM CAMPO
EXTERNO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Física para a obten-
ção do Grau de Mestre em Física. Ori-
entador: Wagner Figueiredo

Florianópolis(SC)

2014

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

SALVADOR, MARCELO
DISTRIBUIÇÃO DE BARREIRAS DE ENERGIA DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS EM CAMPO EXTERNO / MARCELO SALVADOR ;
orientador, WAGNER FIGUEIREDO - Florianópolis, SC, 2014.
83 p.

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

Inclui referências

1. Física. 2. RELAXAÇÃO MAGNÉTICA. 3.
SUPERPARAMAGNETISMO. 4. DOMÍNIOS MAGNÉTICOS. 5. ANISOTROPIA
MAGNÉTICA. I. FIGUEIREDO, WAGNER. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

AGRADECIMENTOS

É interessante pensar neste momento, nesta parte da dissertação, hora e lugar específico para que algumas das pessoas ou fatos que estiveram presentes neste desafio, nesta etapa da minha formação sejam lembradas; como se apenas agora eu pudesse dizer que sou grato a esse ou aquele, por isso ou por aquilo. Em meio a tantos acontecimentos em nossas vidas, muita areia passa por nós; desta areia, parte serve de base para crescermos.

Agradecer significa demonstrar reconhecimento. Portanto, reconheço que sozinho não teria sido capaz de “recomeçar” uma nova vida de estudante, fazer provas, seminários, viver de bolsa, etc. Algumas pessoas, a natureza e as minhas cachorras desempenharam papéis fundamentais neste processo, nestes dois anos (pensando exclusivamente neste intervalo de tempo), para que eu conseguisse realizar esta tarefa. Tentarei lembrar de todos a quem devo gratidão; a ordem não representa nível de importância, uma vez que estou agradecendo pelo simples fato de terem participado e não pelo “quanto” participaram.

Agradeço a meus pais, Pedro e Norma, espelhos em minha vida, por tudo o que ele fizeram por mim, pelo exemplo de honestidade e bondade, sem eles nada disto teria acontecido, pelo financiamento de boa parte deste projeto, pelo apoio e crença, incentivo e palavras de conforto nos momentos difíceis e pela frase: “tudo vai dar certo”. É uma pena não poder compartilhar, fisicamente, a realização deste sonho com minha Mãe.

Ao professor Wagner Figueiredo pela orientação paciente, disposição e prontidão em responder e-mails ou em sanar dúvidas em sua sala, quaisquer que fossem.

Ao meu irmão Daniel pela parceria em todos os momentos deste trabalho, pelas dúvidas sanadas, pacientemente, de matemática básica, pelos momentos de diversão e risadas em sala ou na companhia constante e eterna de surf. Mas, principalmente pelo incentivo dado para que eu

pudesse seguir em frente.

Ao amigo Marcos Correia pela ajuda constante nas simulações, através de e-mail ou conversas via Skype. Sem sua ajuda, este trabalho teria sido muito mais difícil.

Ao meu amigo Diego, outro irmão, presente em praticamente todos os momentos deste trabalho. Eterno parceiro de surf e descontração.

Ao Antônio pela paciência, ajuda e informações dadas durante estes dois anos.

Não poderia deixar de lembrar das pessoas que proporcionaram um ambiente limpo e agradável para que nós, alunos, pudéssemos desenvolver melhor nossas atividades, agradeço ao Valcir e a Nice.

Agradeço a Luana Caldeira pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos amigos Bruno Clasen, pelo apoio na reta final deste trabalho e Eduardo Muller sempre dando uma força em alguma equação. Aos parceiros de sala: Fábio e David (colombiano). Agradeço também aos amigos Davi, Tulio, Milena e tantos outros pelas conversas cotidianas.

Agradeço aos meus vizinhos Antônio e Claudia, pela amizade, por sempre estarem de portas abertas para me receber e conversar sobre os mais variados assuntos, incluindo física.

Agradeço a minha namorada Roberta Alencar pelo carinho, parceria, incentivo, apoio e paciência; pela sua presença.

Por fim, agradeço ao povo brasileiro por financiar o Governo e assim, possibilitar a criação de agências como a CAPES e o CNPq.

RESUMO

Neste trabalho estudamos o comportamento da magnetização de um sistema de nanopartículas magnéticas não interagentes, monodomínio, com anisotropia uniaxial. Foram realizadas simulações de Monte Carlo através do algoritmo de Metropolis para analisar a relaxação magnética das nanopartículas inicialmente magnetizadas à saturação, na ausência e na presença de um campo magnético externo.

A lei de escala $T \ln(t)$ foi utilizada para computar os dados da relaxação em diferentes temperaturas, gerando uma única curva mestra para cada valor de campo aplicado. Através dessas curvas podemos obter as distribuições das barreiras de energia do sistema e verificar a influência do campo externo na inversão da magnetização.

Palavras-chave: Relaxação Magnética. Anisotropia Magnética. Superparamagnetismo. Domínios Magnéticos.

ABSTRACT

In this work the behavior of the magnetization of a system composed by noninteracting magnetic nanoparticles, monodomains, with uniaxial anisotropy is studied. Monte Carlo simulations were performed through the Metropolis algorithm to analyse the magnetic relaxation when, at the beginning of the experiment, all the nanoparticles are magnetized to saturation, in the presence or absence of an external magnetic field.

The scaling law $T \ln(t)$ was used to compute the relaxation data for different temperatures providing one master curve for each value of the applied field. From these curves we find the energy barriers distribution of the system and we verify the effect of the magnetic field on magnetization reversal.

Keywords: Magnetic Relaxation. Magnetic Anisotropy. Superparamagnetism. Magnetic Domains.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Elétron descrevendo uma trajetória fechada ao redor do núcleo atômico. Um campo magnético externo irá provocar uma variação na velocidade deste elétron alterando, assim, o momento de dipolo magnético do átomo.	24
Figura 2 – Representação do alinhamento dos momentos magnéticos para os ferromagnetos, ferrimagnetos e antiferromagnetos.	28
Figura 3 – (a) Diagrama representando os eixos cristalográficos do nickel fcc e (b) comportamento característico da magnetização com campo aplicado nas direções dos eixos fácil e difícil. Figuras retiradas das referências [15, 28].	33
Figura 4 – Formação de domínios magnéticos.	35
Figura 5 – Parede hipotética, sem espessura, separando dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [28].	36
Figura 6 – Parede entre dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [15].	37
Figura 7 – Campo coercivo versus diâmetro da nanopartícula. Figura retirada da referência [15].	38
Figura 8 – Estrutura interna de uma parede separando dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [28].	39
Figura 9 – ΔE separa os dois mínimos de energia, correspondentes às duas orientações do momento magnético em relação ao eixo de fácil magnetização.	44

Figura 10 – Partícula monodomínio uniaxial, com magnetização M e campo externo aplicado. Existe uma competição entre a anisotropia e o campo externo na tentativa de alinhar o momento magnético ao longo do eixo- z . Figuras retiradas das referências[39].	46
Figura 11 – Campo paralelo ao eixo fácil. A magnetização alinha-se com o campo, minimizando a energia do sistema. . .	46
Figura 12 – Considera-se um passo de Monte Carlo após N tentativas de se mudar o estado do sistema, onde N é o número de partículas do mesmo.	54
Figura 13 – Representação do cone do ângulo sólido. Este cone é usado na simulação para gerar uma nova configuração tentativa $\vec{\mu}_{trial}$ a partir da configuração atual $\vec{\mu}$. Figuras retiradas das referências[47].	55
Figura 14 – Distribuição dos valores de K para diferentes valores de σ	58
Figura 15 – Magnetização versus temperatura para os campos $H_{ex} = 0.05$, curva inferior, $H_{ex} = 0.1$ e $\bar{k} = 1$	61
Figura 16 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	63
Figura 17 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	64
Figura 18 – Diferentes larguras da distribuição para os eixos alinhados e desalinhados. O destaque representa a magnetização em função do tempo para a curva $\sigma = 0.5$ -eixo alinhado.	65
Figura 19 – Curva de relaxação magnética para uma distribuição com largura $\sigma = 0.1$. Em verde a distribuição de energia. 65	
Figura 20 – Curva de relaxação magnética para uma distribuição com largura $\sigma = 0.7$. Em verde a distribuição de energia. 66	

Figura 21 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	66
Figura 22 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	67
Figura 23 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	67
Figura 24 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	68
Figura 25 – Eixos alinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	68
Figura 26 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.	69
Figura 27 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.0$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	69
Figura 28 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.0$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	70
Figura 29 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	70
Figura 30 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	71
Figura 31 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	71
Figura 32 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	72
Figura 33 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $Tln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$	72

Figura 34 – Eixos alinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$ 73

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
1 INTRODUÇÃO	17
2 MAGNETISMO	21
2.1 Breve História do Magnetismo	21
2.2 Formas de Magnetismo	23
2.2.1 Diamagnetismo	23
2.2.2 Paramagnetismo	25
2.2.3 Ferromagnetismo	27
2.2.4 Antiferromagnetismo	28
2.2.5 Ferrimagnetismo	29
3 FERROMAGNETISMO	31
3.1 Magnetismo dos Materiais Ferromagnéticos	31
3.2 Anisotropia Magnética	32
3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina	32
3.2.2 Anisotropia de Forma	34
3.2.3 Anisotropia devido a pressão	34
3.3 Formação de Domínios	35
3.4 Princípios do Nanomagnetismo	37
3.4.1 Partículas Monodomínio	37
4 RELAXAÇÃO MAGNÉTICA	41
4.1 Superparamagnetismo	42
4.2 Modelo Fenomenológico da Relaxação	46
4.2.1 A Variável de Escala $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$	49
5 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO	51
5.1 Métodos de Monte Carlo	51
5.1.1 Algoritmo de Metropolis	53
6 NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA	
EM CAMPO EXTERNO	57

6.1	Introdução	57
6.2	Hamiltoniana do sistema	58
6.3	Resultados	62
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	75
	 REFERÊNCIAS	 77

1 INTRODUÇÃO

Os estudos sobre a reversão da magnetização provocada pela ativação térmica, iniciados em meados do século passado por Stoner e Wohlfarth [1], Néel [2] e Brown [3], voltaram a ser revisitados devido ao desenvolvimento de novas técnicas e métodos de fabricação de nanopartículas e ímãs permanentes. A miniaturização dos dispositivos eletrônicos como computadores, celulares, *tablets*, e o surgimento de novas técnicas para o tratamento do câncer, utilizando-se de partículas superparamagnéticas [4, 5, 6], impulsionam as pesquisas nesta área da física.

A dependência da estabilidade da magnetização com a temperatura é de grande relevância, por exemplo, nos dispositivos de armazenamento de dados através de gravação magnética [7, 8]. Nesses sistemas a ativação térmica, capaz de mudar a orientação da magnetização da partícula, é um problema, pois a informação está relacionada a uma dada orientação do momento magnético da partícula, mudando-se esta direção perde-se a informação. Para aumentar a capacidade de armazenamento de dados dos dispositivos como, por exemplo, um disco rígido de computador, foi necessário diminuir o tamanho das partículas que compõem estes dispositivos mas, como será visto, existe um raio crítico abaixo do qual as partículas não mais apresentam coercividade, dando lugar a um fenômeno conhecido como superparamagnetismo. Nessa faixa de tamanhos as partículas são formadas por um único domínio magnético, sendo facilmente perturbadas pela ativação térmica, inviabilizando a utilização de determinados materiais na gravação magnética de dados.

A instabilidade térmica da magnetização também é de grande interesse no campo da geofísica, no estudo do paleomagnetismo [8, 9, 10, 11]. Muitas rochas apresentam nanopartículas magnéticas que são capazes de registrar, através do alinhamento de seus momentos magnéticos, a direção do campo magnético terrestre à época em que a temperatura do ambiente

era abaixo da temperatura de bloqueio de tais partículas, constituindo os chamados fósseis magnéticos. Neste contexto percebe-se a necessidade de se estudar a relaxação da magnetização de partículas pequenas, pois, tais partículas, apresentam características interessantes e possibilidades de aplicações em diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico.

Nesta dissertação foi analisado, através de simulações de Monte Carlo, o comportamento da magnetização de nanopartículas magnéticas inicialmente saturadas em presença de temperatura. Empregou-se a lei de escala $T \ln(t)$, utilizada inicialmente por Prejean e Souletie [12], para obter informações do sistema estudado, como a magnetização, a temperatura de bloqueio e as barreiras de energia.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: O capítulo 2 traz um pouco da história do magnetismo: a descoberta da magnetita e os responsáveis pelas primeiras explicações dos fenômenos magnéticos, descobertos há mais de dois milênios. Os diferentes tipos de magnetismo (Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo), e suas principais características também são apresentados nesse capítulo.

No capítulo 3 é apresentado o Ferromagnetismo; esta forma de magnetismo, considerada, muitas vezes, como o próprio magnetismo é o foco deste trabalho. São apresentadas as características dos ferromagnetos como anisotropia magneto cristalina, anisotropia de forma e anisotropia devido a pressões, domínios magnéticos e partículas de domínio Único, objeto de estudo desta dissertação.

O capítulo 4 contém informações sobre a relaxação magnética, o superparamagnetismo e a fenomenologia da relaxação. Foi abordado o tempo de relaxação τ descrito na teoria de Néel, bem como a influência da temperatura na estabilidade da magnetização das nanopartículas e as barreiras de energia, que devem ser superadas para que ocorra a inversão da magnetização.

No capítulo 5 é dada uma breve descrição do método de Monte Carlo e do algoritmo de Metropolis, utilizado nas simulações, assim como

a maneira de gerar as configurações do sistema.

No capítulo 6 é descrito o comportamento da magnetização das nanopartículas magnéticas, os efeitos de campo magnético sobre a relaxação, e os resultados obtidos através das simulações.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões e as perspectivas de realizações de novos trabalhos nessa linha de pesquisa.

2 MAGNETISMO

2.1 BREVE HISTÓRIA DO MAGNETISMO

Desde o primeiro contato com materiais magnéticos e a percepção dos fenômenos relacionados a eles, o homem se surpreende. Este primeiro contato aconteceu há alguns séculos antes de Cristo, quando o mineral, hoje conhecido por *magnetita* (Fe_3O_4), foi descoberto. Existem algumas versões sobre a origem do termo *magnetismo*, uma delas [13] conta que tal termo é devido a uma cidade na Ásia Menor, chamada Magnésia, onde pedras desse material teriam sido encontradas, cerca de cinco séculos antes de Cristo.

A capacidade de atrair pequenos outros pedaços do mesmo material, ou pedaços de ferro, foi um mistério que durou mais de dois milênios para ser explicado. William Gilbert (1540-1603) foi o primeiro a fazer um estudo detalhado sobre o magnetismo, publicando seu famoso livro *On the Magnet* em 1600 [14]. O trabalho de Gilbert explicou o campo magnético terrestre e também desmistificou várias questões que havia sobre os fenômenos magnéticos [15].

Desde os primeiros contatos com a magnetita até meados de 1820, a única forma de se reproduzir os efeitos magnéticos era aproximar pedaços de ferro com este mineral. Hans Christian Oersted (1775-1851) foi quem desenvolveu o primeiro eletroímã, em 1825. Cinco anos antes, Oersted consagrou-se na história da ciência mostrando que correntes elétricas produzem campos magnéticos unindo, assim, duas grandes áreas da física, a eletricidade e o magnetismo. Suas experiências tornaram possível a geração de campos magnéticos muitas vezes maiores do que aqueles obtidos com a magnetita.

Em seguida, na França, Biot, Savart e Ampère apresentaram uma descrição quantitativa desta descoberta, acompanhado por Faraday. Este,

em 1832, descobriu a lei da indução, mostrando que a variação do fluxo magnético, num circuito fechado, gera um força eletromotriz induzida. Por volta de 1873, após todas estas descobertas sobre eletricidade e magnetismo, é publicado, por Maxwell, o livro *Treatise on Electricity and Magnetsim* [16], onde o próprio descreve todos os fenômenos elétricos e magnéticos através de um conjunto de quatro equações, as famosas equações de Maxwell, a saber:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \epsilon_0^{-1} \rho_{total} = \epsilon_0^{-1} (\rho - \vec{\nabla} \cdot \vec{P}), \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{\nabla} \times \vec{M} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right). \quad (2.4)$$

Estas equações relacionam os campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{B} em um ponto do espaço, dadas uma distribuição de carga elétrica ρ e de corrente \vec{j} no espaço circundante. \vec{P} e \vec{M} são as polarizações elétrica e magnética do meio, respectivamente.

O século vinte foi um período de grande evolução na física; com o entendimento das propriedades magnéticas do elétron, foi possível explicar de forma mais detalhada o comportamento dos materiais magnéticos. Pierre Curie, Langevin e Pierre Weiss contribuíram para o estudo do *paramagnetismo*, *diamagnetismo* e *campo molecular*, respectivamente. Com Weiss surgiu a ideia de *domínios magnéticos*; e com o desenvolvimento da mecânica quântica, Dirac e Heisenberg explicam o *ferromagnetismo*.

Durante esse período, os fenômenos magnéticos foram sendo cada vez mais estudados e entendidos, mas, a medida que mais se compreendia o magnetismo, novas explicações a novos fenômenos se faziam necessárias. A teoria do *micromagnetismo* surgiu nesta época com os trabalhos de

Bloch, Landau, Kittel, Stoner, Wohlfarth, Néel entre outros. Devido ao trabalho destes pesquisadores, hoje os mecanismos do magnetismo de pequenas partículas são bem conhecidos.

2.2 FORMAS DE MAGNETISMO

Todas as substâncias apresentam algum tipo de comportamento magnético, e este se deve à maneira como as partículas interagem, determinando o ordenamento dos momentos atômicos dos materiais. Dependendo do tipo de interação, os materiais são classificados como: *Diamagnéticos*, *Paramagnéticos*, *Ferromagnéticos*, *Ferrimagnéticos* e *Antiferromagnéticos*. A seguir serão apresentadas algumas das principais características destas formas de magnetismo.

2.2.1 DIAMAGNETISMO

O diamagnetismo está associado ao momento de dipolo magnético orbital do elétron, sendo assim, ele está presente em todas as substâncias quando submetidas a um campo magnético externo. Os elétrons de tais substâncias, quando submetidos a um campo externo, ficam sujeitos a uma força adicional, que provoca uma variação na sua velocidade, mudando o seu momento de dipolo magnético orbital.

Considere um elétron de massa m_e , carga e , movendo-se com velocidade angular ω_0 , constante, descrevendo uma trajetória circular de raio R , no sentido anti-horário ao redor do núcleo de carga $Z|e|$, no qual está a origem, fixa, do sistema de referência, de acordo com a Figura 1. A força de atração eletrostática coulombiana é justamente a força centrípeta do sistema [11, 17]:

$$\vec{F}_E = \vec{F}_{cent} \rightarrow m_e \frac{v_0^2}{R} = \frac{Ze^2}{R^2}, \quad (2.5)$$

onde m_e e v_0 são a massa e a velocidade linear do elétron, respectivamente.



Figura 1 – Elétron descrevendo uma trajetória fechada ao redor do núcleo atômico. Um campo magnético externo irá provocar uma variação na velocidade deste elétron alterando, assim, o momento de dipolo magnético do átomo.

Substituindo $v_0 = \omega_0 R$, temos

$$m_e \omega_0^2 R = \frac{Ze^2}{R^2}, \quad (2.6)$$

resolvendo em função de ω_0 ,

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Ze^2}{m_e R^3}}. \quad (2.7)$$

Se um campo magnético externo, \vec{H} , for aplicado ao sistema, perpendicularmente ao plano definido pelo movimento do elétron, surgirá uma força magnética, $F_{\vec{H}} = e\vec{v} \times \vec{H}$, que deve ser adicionada à Eq.2.5. A frequência passa a ser ω , após acrescentarmos um novo termo a Eq.2.6:

$$m_e \omega^2 R = \frac{Ze^2}{R^2} \mp |e|\omega R H, \quad (2.8)$$

onde os sinais estão relacionados ao sentido de rotação do elétron, negativo se anti-horário e positivo se horário. Percebe-se que mesmo um campo magnético muito intenso provoca uma pequena variação na órbita do elétron. Trabalhando com os termos da Eq.2.8,

$$\omega^2 = \frac{Ze^2}{m_e R^3} \mp \frac{|e|\omega}{m_e} H, \quad (2.9)$$

chamando $\omega_L = \frac{eH}{2m_e}$, a Eq.2.8 torna-se

$$\omega^2 = \omega_0^2 \mp 2\omega\omega_L \rightarrow \omega^2 \pm 2\omega\omega_L - \omega_0^2 = 0. \quad (2.10)$$

A solução da Eq.2.10 pode ser obtida, desde que $\omega_L \ll \omega_0$,

$$\omega = \mp\omega_L + \sqrt{\omega_L^2 + \omega_0^2} \approx \mp\omega_L + \omega_0. \quad (2.11)$$

O campo externo tem o efeito de modificar a velocidade angular de uma quantidade ω_L , chamada de *frequência de Larmor*. Essa variação de ω_L significa um extra na frequência de $\omega_L/2\pi$ revoluções por segundo, criando uma corrente adicional

$$j = \frac{e\omega_L}{2\pi}, \quad (2.12)$$

que pode ser entendida com a aplicação da lei de Lenz do eletromagnetismo,

$$\epsilon = -\frac{d\phi_B}{dt}. \quad (2.13)$$

onde ϵ é a força eletromotriz induzida e ϕ_B o fluxo magnético. Esta corrente será orientada de modo a gerar um campo contrário ao campo externo. A Eq.2.11 mostra que, para um elétron movendo-se no sentido anti-horário, tanto o módulo da velocidade angular quanto o módulo do momento de dipolo magnético diminuem, e aumentam para o sentido contrário. Analisando os sentidos de rotação do elétron, pode-se verificar as direções do momento de dipolo magnético e do campo; logo, uma substância diamagnética imersa em um campo magnético será repelida, característica de resposta negativa ao campo, *susceptibilidade magnética* $\chi < 0$. A susceptibilidade magnética é formalmente definida como:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (2.14)$$

onde M é a magnetização da partícula e H é o campo aplicado. Experiências realizadas por Pierre Curie mostraram que χ , para as substâncias diamagnéticas, é independente da temperatura.

2.2.2 PARAMAGNETISMO

Esta é uma forma fraca de magnetismo e que só existe na presença de um campo magnético externo. As substâncias paramagnéticas são atraí-

das pelo campo magnético, $\chi > 0$. Pierre Curie realizou medidas da resposta magnética, χ , de vários tipos de substâncias, concluindo que χ era independente da temperatura para as diamagnéticas e que era inversamente proporcional à temperatura para as paramagnéticas, ou seja, a susceptibilidade magnética de um paramagneto diminui com a temperatura,

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.15)$$

onde T é a temperatura absoluta, C a constante de Curie, que é uma característica do material. Esta é a chamada lei de Curie, que é um caso especial da lei mais geral:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.16)$$

conhecida por lei de Curie-Weiss. Nessa forma é considerada a interação entre os momentos magnéticos, que é incorporada na constante θ , podendo ser positiva, negativa ou nula. A abordagem de Curie ficou sem explicação teórica por quase dez anos, até que em 1905, Langevin [18] explicou qualitativamente o paramagnetismo.

A teoria de Langevin consiste em considerar átomos ou moléculas com momento magnético líquido iguais, porque os *spins* e os momentos orbitais dos elétrons não se cancelam, assim, apresentando uma magnetização permanente causada pelo movimento dos elétrons em suas órbitas. Enquanto o paramagneto não estiver imerso em um campo magnético, estes momentos individuais estarão aleatoriamente orientados, cancelando-se uns aos outros, de modo que a magnetização deste paramagneto seja nula.

Um campo magnético externo privilegia uma determinada orientação, aumentando a probabilidade de que os momentos magnéticos girem nesta direção, ou seja, alinhando-se ao longo deste campo. Não havendo qualquer força que se oponha a este movimento, ocorrerá um alinhamento completo destes momentos atômicos; a amostra irá adquirir um grande momento na direção do campo. Entretanto, a agitação térmica irá dificultar o alinhamento dos momentos.

O acoplamento com o banho térmico poderá fornecer energia suficiente para que os momentos apontem em direções aleatórias, permitindo apenas um alinhamento parcial com o campo, o que corresponde a um pequeno valor para χ . À medida que a temperatura cresce a agitação térmica provoca uma maior “desordem” na orientação dos momentos magnéticos, assim, diminuindo a susceptibilidade.

2.2.3 FERROMAGNETISMO

O ferromagnetismo, em termos de aplicação, é o tipo mais importante de magnetismo. Os materiais ferromagnéticos [19] apresentam um forte acoplamento entre seus momentos de dipolo fazendo com que eles tentem se alinhar paralelamente entre si. Deste alinhamento resulta uma *magnetização espontânea* nos ferromagnetos, ou seja, mesmo na ausência de campo magnético externo existirá um momento magnético resultante. A magnetização espontânea desaparece quando o material estiver acima da temperatura de Curie, tornando-se um paramagneto com χ podendo ser aproximado pela lei de Curie-Weiss, Eq.2.16. São poucos os materiais puros que apresentam ferromagnetismo a temperatura ambiente, apenas o ferro, cobalto, níquel, e os elementos de terras raras, gadolínio e disprósio.

Para que o ferromagnetismo apareça é necessário que os momentos magnéticos atômicos possam interagir e se alinharem paralelamente entre si. Weiss explicou este alinhamento [19], propondo a existência de um *campo molecular* dentro do material; este campo seria suficiente para levar o material a saturação. No entanto, a teoria do campo molecular de Weiss se baseou em uma hipótese errada: Weiss assumiu que os spins eletrônicos interagem com um campo magnético muito forte, e não entre si. A teoria permaneceu “errada” por alguns anos e somente com o desenvolvimento da mecânica quântica, foi possível explicar o campo molecular de Weiss.

Heisenberg mostrou que este campo é resultado da *interação de troca*, um fenômeno puramente quântico, embora haja uma contribuição clássica, coulombiana. A interação de troca [20], tem sua origem na su-

posição das funções de onda dos elétrons dos átomos localizados em diferentes sítios da rede. O modelo de Heisenberg é descrito pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.17)$$

onde J é chamada de *constante de troca*, positiva para o ferromagnetismo, e \vec{S}_i é o momento magnético no sítio i da rede. Esta soma deve ser realizada sobre os pares de vizinhos mais próximos da rede cristalina, pois J envolve justaposições de funções de onda, que se tornam apreciáveis entre sítios vizinhos [21].

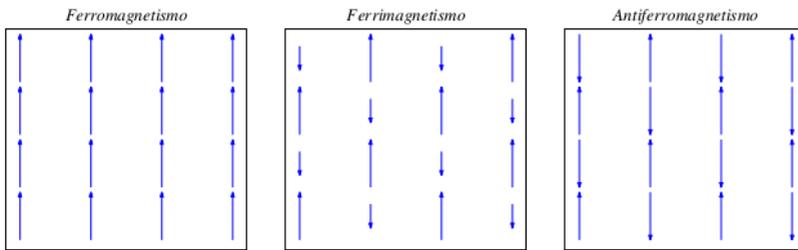


Figura 2 – Representação do alinhamento dos momentos magnéticos para os ferromagnetos, ferrimagnetos e antiferromagnetos.

2.2.4 ANTIFERROMAGNETISMO

Os materiais antiferromagnéticos são muito semelhantes aos ferromagnéticos, a diferença está no alinhamento de seus momentos. A interação de troca faz com que ocorra um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos átomos vizinhos. Na interação antiferromagnética, a constante de troca é negativa, $J < 0$. Devido ao alinhamento antiparalelo, os momentos tendem a se cancelar, evidenciando um comportamento paramagnético. Um exemplo de sistema antiferromagnético é o óxido de manganês, MnO .

2.2.5 FERRIMAGNETISMO

Este tipo de magnetismo é geralmente encontrado em compostos. A interação de troca causa um alinhamento paralelo dos momentos em um dado par de sítios da rede, e antiparalelo em outros. O comportamento é muito semelhante ao ferromagnetismo, a menos pela baixa saturação dos materiais ferrimagnéticos. Um exemplo de sistema ferrimagnético é a magnetita, Fe_3O_4 .

No próximo capítulo será abordado, especificamente, o magnetismo dos materiais ferromagnéticos com os conceitos de *domínios magnéticos* introduzido por Weiss, anisotropia magnética e as bases do nanomagnetismo.

3 FERROMAGNETISMO

3.1 MAGNETISMO DOS MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS

Weiss explicou o ferromagnetismo em termos de um forte campo interno, *campo molecular*, proporcional à magnetização da amostra. No entanto, a justificativa utilizada por Weiss não estava correta, fazendo com que as bases do ferromagnetismo continuassem “obscuras” até que Heisenberg, através da mecânica quântica, deu uma explicação para a origem do campo molecular.

A origem do campo molecular [22] está na *interação de troca*, que reflete a interação coulombiana entre dois elétrons próximos, geralmente em átomos vizinhos, atuando em conjunto com o princípio de Pauli, que proíbe os dois elétrons de estarem no mesmo estado quântico. A principal característica de um ferromagneto é a sua magnetização espontânea, devida ao alinhamento dos momentos magnéticos localizados numa rede cristalina. A magnetização tende a estar na direção do *eixo fácil*, determinado, basicamente, pela estrutura cristalina do ferromagneto.

Um campo externo de saturação tende a alinhar todos os dipolos atômicos de um ferromagneto. Este campo dá origem a uma magnetização líquida conhecida como *magnetização de saturação*, M_s . Entretanto, na ausência de campo externo, a magnetização de saturação do material é, geralmente, menor do que o valor saturado, podendo ser nula, estado conhecido como *estado desmagnetizado*. Para explicar este comportamento, Weiss propôs o conceito de *domínios magnéticos* [19], que será explicado com maiores detalhes ainda neste capítulo.

O trabalho de Weiss [7, 23, 24, 25], mostrou que dentro de um material ferromagnético existe um número grande de domínios magnéticos, e dentro de cada domínio, uma quantidade extremamente alta de momentos atômicos, entre 10^{12} e 10^{15} , alinhados paralelamente de modo que a

magnetização, dentro de cada domínio, seja quase a de saturação. Em uma amostra desmagnetizada, as direções da magnetização de cada domínio estão distribuídas aleatoriamente dentre várias direções possíveis. Tais direções são determinadas pela *anisotropia cristalina* e elas são chamadas de direções ou *eixos fáceis* de magnetização. A magnetização consiste em reorientar os domínios, de modo que estes fiquem alinhados com o campo ou fazer com que o volume dos domínios alinhados aumente com o campo. O conceito de domínios magnéticos será retomado nas próximas seções.

3.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Experimentalmente [19], verifica-se que a magnetização tende a se alinhar na direção de certos eixos cristalográficos, indicando que a magnetização não é *isotrópica*, ou seja, não se comporta igualmente para todas as direções do espaço. Um sistema anisotrópico é aquele onde suas propriedades mudam quando são medidas em diferentes direções. Sendo assim, o termo *anisotropia magnética* significa que, quando a magnetização de um sistema, que neste trabalho serão nanopartículas, estiver sendo 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. Existem três tipos principais de anisotropia: *anisotropia magnetocristalina*, *anisotropia de forma* e *anisotropia devido a pressões* [15, 22].

3.2.1 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.

A anisotropia magnetocristalina reflete propriedades de simetria da rede, tais como planos ou eixos de simetria. Tais simetrias na rede 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 dos eixos fáceis. A anisotropia magnetocristalina é a única intrínseca ao material. Os cristais cúbicos apresentam três

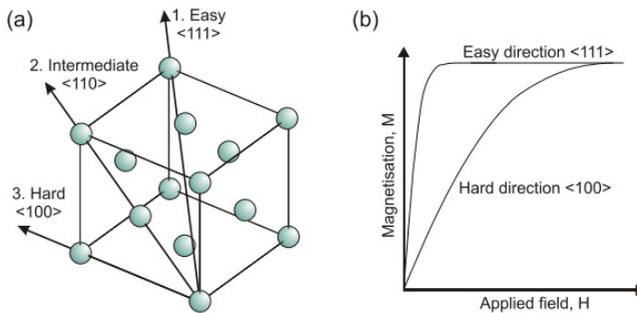


Figura 3 – (a) Diagrama representando os eixos cristalográficos do níquel fcc e (b) comportamento característico da magnetização com campo aplicado nas direções dos eixos fácil e difícil. Figuras retiradas das referências [15, 28].

destes eixos que são denotados por $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. Medidas das curvas de magnetização realizadas ao longo destas direções indicam, para o ferro, por exemplo, que o eixo $\langle 100 \rangle$ é o eixo de *fácil magnetização*. Nessa direção, a saturação é alcançada com um campo bem pequeno. A energia de anisotropia cúbica pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_K = K_1 (\text{sen}^2\theta_1 \text{sen}^2\theta_2 + \text{sen}^2\theta_2 \text{sen}^2\theta_3 + \text{sen}^2\theta_3 \text{sen}^2\theta_1) + K_2 (\text{sen}^2\theta_1 \text{sen}^2\theta_2 \text{sen}^2\theta_3), \quad (3.1)$$

onde K_1 , K_2 são as constantes de anisotropia, θ_1 , θ_2 e θ_3 são os ângulos que o vetor magnetização faz relativamente aos eixos de fácil magnetização; termos de mais alta ordem são desprezados. Na Figura 3 vemos o eixo de magnetização para uma estrutura fcc, típica do níquel [15].

Materiais com anisotropia puramente uniaxial, objeto de estudo deste trabalho, apresentam um único eixo de fácil magnetização e a densidade de energia associada a este tipo de anisotropia é dada por [22]:

$$E_K = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta. \quad (3.2)$$

3.2.2 ANISOTROPIA DE FORMA

Quando uma partícula está imersa em um campo magnético, seus momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção deste campo. Este alinhamento faz surgir um outro campo magnético, porém, contrário àquele que gerou tal configuração. A este campo gerado dá-se o nome de *campo desmagnetizante*, pois, por ser contrário ao campo externo, tende a diminuir o campo efetivo interno.

O campo desmagnetizante está relacionado à forma da partícula. Se a partícula em questão for uma esfera, a energia de anisotropia de forma terá o mesmo valor, qualquer que seja a direção, logo o campo desmagnetizante será o mesmo. Quando a forma da partícula for um elipsoide, por exemplo, este campo não terá o mesmo valor para qualquer direção; ele será maior na direção do menor eixo da partícula, pois neste, haverá uma maior densidade superficial de "polos magnéticos", resultando em um maior campo desmagnetizante.

3.2.3 ANISOTROPIA DEVIDO A PRESSÃO

Também conhecida como anisotropia magnetoelástica tem sua origem no acoplamento spin-órbita e é a capacidade que um ferromagneto tem de deformar-se quando submetido à ação de um campo magnético. Este fenômeno foi descoberto em meados de 1840 por Joule.

A interação entre os momentos magnéticos depende da distância de separação entre eles; um campo externo provoca um alinhamento destes momentos fazendo com que a interação entre eles aumente. Devido a este alinhamento, ocorre um ajuste das distâncias entre tais momentos para que a energia total seja diminuída, gerando tensões no material e fazendo

com que a dimensão na direção do campo varie. Fato interessante é que o inverso também acontece, ou seja, em um ferromagneto submetido a tensões externas um campo magnético será induzido.

3.3 FORMAÇÃO DE DOMÍNIOS

A natureza sempre busca um estado onde a energia do sistema seja a menor possível; na escala de tamanhos envolvida nos momentos magnéticos, essa regra não poderia ser diferente. A existência de domínios magnéticos [23, 26, 27], é uma forma “encontrada” pelo ferromagneto para diminuir sua energia.

Partículas monodomínio, Figura 4-a, possuem energia magnetostática muito grande, pois, em sua superfície existem polos magnéticos livres. A magnetização vai sendo quebrada em domínios, a fim de diminuir a energia magnetostática, Figura 4-b,c, devido ao fechamento do fluxo nas extremidades da amostra. Note que desta forma os polos magnéticos estão cada vez mais próximos uns dos outros, até que se tenha um domínio fechado, Figura 4-d, onde a energia magnetostática é zero.

Os domínios serão formados enquanto a energia necessária para criar uma camada de transição, chamada de *paredes de domínio* ou *paredes de Bloch*, for menor do que a diminuição da energia magnetostática através da formação de domínios. Como mencionado anteriormente, um

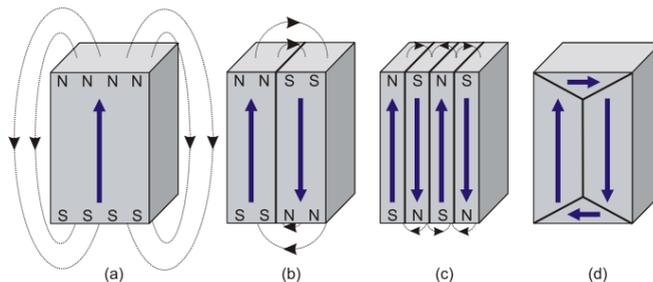


Figura 4 – Formação de domínios magnéticos.

domínio magnético está magnetizado no valor de sua saturação, porém, a

magnetização de cada domínio pode estar apontando em qualquer direção do espaço. A Figura 5 mostra uma configuração de dois domínios, antiparalelos entre si. Neste caso, a energia de troca é grande. Quando os spins são paralelos, esta energia é mínima. Para diminuir a energia de troca deste sistema, basta girar um dos domínios 180° gradativamente de modo que todos os spins se alinhem paralelamente entre si. Dentro da parede [28], os

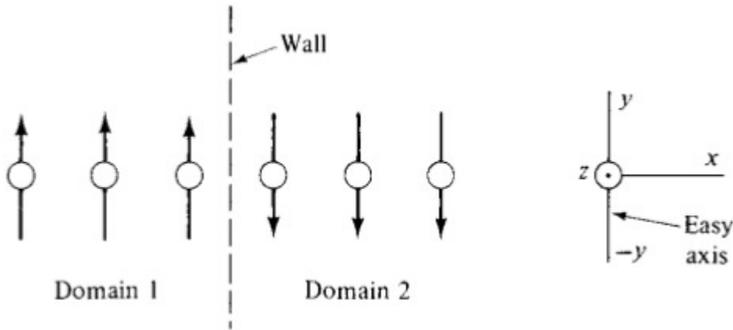


Figura 5 – Parede hipotética, sem espessura, separando dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [28].

spins não estão nas direções dos eixos fáceis, logo, a energia de anisotropia magnetocristalina, dentro da parede, é alta. Haverá uma competição entre as energias de troca, dos domínios adjacentes, e a energia de anisotropia, na parede. Esta energia tentará fazer com que a parede se torne a mais fina possível, pois ela busca o maior número de spins apontando na direção do eixo fácil enquanto que a de troca tentará deixar a parede a mais larga possível, pois tentará diminuir o ângulo entre os spins para que fiquem paralelos entre si. A Figura 6, mostra a mesma configuração citada anteriormente, dois domínios, e a respectiva transição entre eles, a parede de Bloch. A espessura de uma parede de domínio dependerá destas duas energias. Um valor aproximado, como exemplo, para a espessura de uma parede de Bloch no ferro é de 395\AA [24].

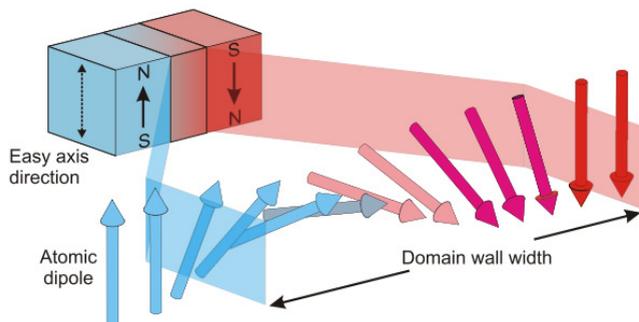


Figura 6 – Parede entre dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [15].

3.4 PRINCÍPIOS DO NANOMAGNETISMO

Partículas magnéticas na escala nanométrica desempenham um papel importante em diversos campos da ciência e tecnologia, incluindo ciência dos materiais, física da matéria condensada, medicina e biociência, etc. A síntese de novas nanopartículas magnéticas e o potencial tecnológico que elas desempenham é um tópico de grande interesse, e nos últimos anos vem sendo objeto de vários estudos, pois as nanopartículas apresentam propriedades ópticas, magnéticas e químicas singulares [29, 30, 31, 32]. A Figura 7 representa o comportamento do campo *coercivo* ou *coercividade* em função do diâmetro das nanopartículas - campo coercivo é o campo necessário para fazer com que a magnetização de saturação da partícula seja levada a zero. Nota-se que a coercividade é fortemente afetada pelo tamanho da partícula; será discutido mais detalhadamente o significado desta figura na próxima seção.

3.4.1 PARTÍCULAS MONODOMÍNIO

Anteriormente discutimos que a formação de domínios é um processo que ocorre na nanopartícula com o intuito de minimizar sua energia. Este processo acontece enquanto a diminuição da energia magnetostática, através da formação de domínios, é maior que a energia necessária para

a formação de uma parede de Bloch. Este fato indica a existência de um diâmetro limite para a formação de domínios, a partir do qual a partícula será monodomínio que, como vemos na Figura 7, este limite está anotado pelo diâmetro crítico, D_{crit} . Acima do D_{crit} a partícula é multidomínio. Neste ponto, o campo coercivo é máximo e diminui com o aumento do volume da partícula. Seguindo a curva para esquerda, partícula monodomí-

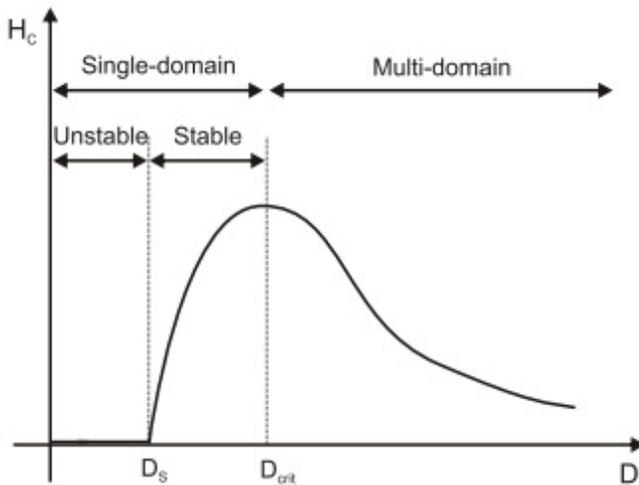


Figura 7 – Campo coercivo versus diâmetro da nanopartícula. Figura retirada da referência [15].

nio, a coercividade diminui até atingir o valor nulo, *superparamagnético*, correspondente ao diâmetro D_S . Entre D_{crit} e D_S a magnetização da partícula é estável. Abaixo do limite superparamagnético o campo coercivo cai à zero, indicando que a resposta ao campo é imediata, logo, partículas superparamagnéticas não apresentam histerese [10]. Nesta região, a magnetização da partícula é instável. Pode-se determinar o tamanho crítico de uma nanopartícula através de dois comprimentos característicos: largura da parede de domínio δ e do comprimento de troca [20]. No caso de uma partícula esférica [9, 33], o raio crítico é dado por:

$$r_c \approx 9 \frac{\sqrt{J/K}}{\mu_0 M_S^2}, \quad (3.3)$$

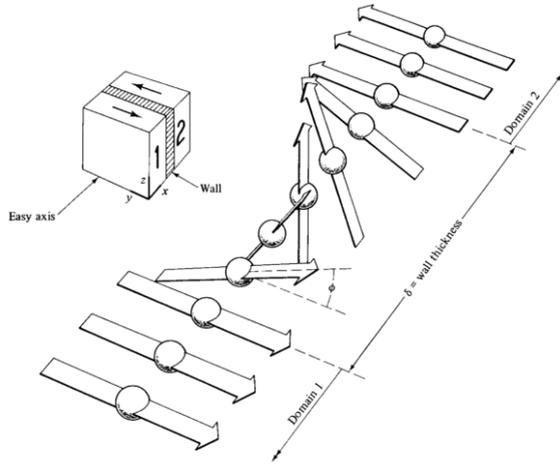


Figura 8 – Estrutura interna de uma parede separando dois domínios antiparalelos. Figura retirada da referência [28].

onde K é a constante de anisotropia, M_S é a magnetização de saturação, J é a constante de troca e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, $4\pi^{-7} Hm^{-1}$ no SI. Para o ferro, $r_c = 3nm$, com um valor de anisotropia alto; $r_c = 25nm$, para um valor de anisotropia moderado [20].

Uma partícula multidomínio sofre inversão da sua magnetização de forma diferente das partículas monodomínio, pois os mecanismos são diferentes. Naquelas, a principal forma de reversão da magnetização é através do movimento das paredes de domínio, ou seja, ao ser aplicado um campo, as paredes de Bloch começam a se movimentar de tal modo que o volume de um domínio aumenta às custas da diminuição do volume de outro. Nas partículas monodomínio, o que acontece geralmente é uma rotação coerente dos momentos atômicos neste caso a energia envolvida é maior [15, 20, 28, 33]. A inversão da magnetização através da rotação dos momentos é fortemente dependente da energia térmica, e será o tema do próximo capítulo.

4 RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

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 [3], a partícula terá sua magnetização modificada. Se a partícula for grande e ainda a temperatura for baixa, a magnetização poderá permanecer como estava, ou ser invertida imediatamente em direção ao novo campo, conforme a intensidade de H_{ex} . Mas, se a partícula for pequena e a temperatura for alta, mesmo com um campo relativamente baixo, a magnetização também irá girar na direção deste campo, mas haverá um efeito de retardo, um atraso. Somente após transcorrido certo tempo da inversão do campo é que a magnetização será invertida. Este efeito se deve à agitação térmica.

Tais partículas são caracterizadas [7, 8, 10, 34, 35, 36], pela instabilidade térmica da magnetização. Em 1949, Nèel previu que partículas monodomínio suficientemente pequenas, sofreriam um tipo de rotação Browniana da sua magnetização, o que faria com que o comportamento magnético estável, característico dos ferromagnetos, fosse destruído. Este fenômeno é conhecido como o processo de relaxação de Nèel-Brown.

A diminuição da magnetização com o tempo é um fenômeno de grande relevância tecnológica, devido a progressiva redução nas dimensões das partículas que constituem os materiais usados em dispositivos de armazenamento de dados, biotecnologia, farmacologia ou medicina, etc [7, 32, 37].

A teoria de Nèel 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 Nèel é dado por [20]:

$$\tau(\Delta E) = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (4.1)$$

onde τ_0 é o tempo gasto numa única tentativa de superar a barreira, 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 frequência para vencer a barreira pode ser escrita da seguinte maneira,

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (4.2)$$

$\nu_0 = \frac{1}{\tau_0}$ está associada à *precessão giromagnética* [8, 35]. Da Eq.4.1, percebe-se que o tempo de relaxação superparamagnético é governado por um processo de ativação que depende exponencialmente do volume da partícula; logo, existe um valor limite para o diâmetro da partícula onde sua magnetização será estável, chamado de regime superparamagnético.

4.1 SUPERPARAMAGNETISMO

Nas substâncias paramagnéticas a aplicação de um campo externo define uma direção preferencial para que os momentos atômicos de tais partículas se alinhem. Dependendo da intensidade do campo, obtém-se uma maior ou menor magnetização líquida. Essas substâncias estarão magnetizadas enquanto o campo externo permanecer atuando sobre ela. Tão logo o campo seja desligado, as substâncias paramagnéticas deixam de apresentar magnetização.

No capítulo anterior foi mostrado que a medida que o diâmetro, e conseqüentemente o volume da partícula diminui, esta se torna monodomínio; vale lembrar, também, que cada domínio possui cerca de 10^{15} momentos atômicos alinhados. A Figura 7, mostra o D_{crit} , abaixo do qual a partícula pode ter sua magnetização em um estado estável ou instável. Este último é o chamado regime superparamagnético, onde a partícula não mais apresenta coercividade, logo, a resposta ao campo é imediata.

Este comportamento [10] é idêntico ao apresentado pelas substâncias paramagnéticas, a menos pelo fato de apresentarem um momento magnético extremamente grande, e, desta forma, altos valores para a susceptibilidade magnética. Justamente por apresentarem um momento mag-

nético muito grande, um “super-momento”, e de se comportarem como um paramagneto, tais partículas foram chamadas de *superparamagnéticas*.

O superparamagnetismo é fortemente dependente do volume e da temperatura da partícula; dependendo da combinação destes dois parâmetros, a partícula apresentará histerese e, conseqüentemente, o superparamagnetismo irá desaparecer. Pode-se determinar os valores críticos do volume e da temperatura, para isso deve-se considerar a taxa na qual o equilíbrio é alcançado.

Considere o caso onde não exista campo externo aplicado (na realidade, um campo muito intenso deve ser aplicado para dar a magnetização inicial), e a amostra a ser estudada seja de partículas uniaxiais. Suponha que as partículas apresentem uma magnetização inicial, M_i no instante $t = 0$. Imediatamente, algumas partículas, devido à energia térmica, têm suas magnetizações invertidas, desta forma, a magnetização da amostra começa a diminuir.

A taxa de diminuição da magnetização em qualquer instante será proporcional à magnetização naquele instante e ao fator de Boltzmann, $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$. Esta exponencial fornece a probabilidade de que a partícula tenha energia térmica suficiente para superar o *gap* de energia, $\Delta E = KV$, necessário para reversão de sua magnetização, desta forma:

$$\frac{-dM}{dt} = \tau_0^{-1} e^{-\frac{KV}{k_B T}} M = \frac{M}{\tau}, \quad (4.3)$$

onde K é a densidade de energia de anisotropia, V é o volume da partícula, e τ é o tempo de relaxação.

A Figura 9 mostra a energia de anisotropia uniaxial com dois poços de energia. A energia está representada em função do ângulo θ entre a magnetização M e a direção do eixo fácil. Trabalhando com a Eq.4.3, vemos que a magnetização remanente varia com o tempo, na forma,

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau}, \quad (4.4)$$

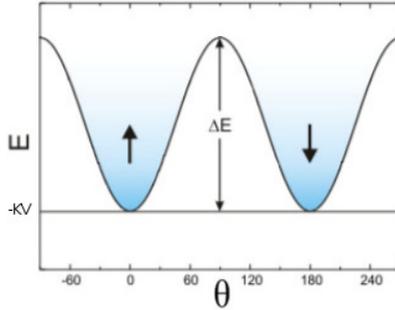


Figura 9 – ΔE separa os dois mínimos de energia, correspondentes às duas orientações do momento magnético em relação ao eixo de fácil magnetização.

$$\frac{M_r}{M_i} = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.5)$$

Considerando que o estado inicial seja o estado saturado, temos $M_i = M_s$ e $M_r = M_s e^{-\frac{t}{\tau}}$. Nessa equação temos que

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{KV}{k_B T}}, \quad (4.6)$$

e percebe-se que o τ é fortemente dependente do volume e da temperatura da partícula [10, 28, 38]. Para estimar o volume que uma partícula precisa ter para apresenta-se como superparamagnética, suponha um tempo médio característico, de uma medida normal de remanência feita no laboratório, sendo $\tau = 10^2 s$, e $\tau_0 = 10^{-9} s$, logo

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{KV}{k_B T}} \rightarrow 10^{-2} = 10^9 e^{-\frac{KV}{k_B T}},$$

$$\ln\left(\frac{10^{-2}}{10^9}\right) = -\frac{KV_S}{k_B T},$$

$$V_S = \frac{25 k_B T}{K}. \quad (4.7)$$

Dessa equação, obtém-se o valor de D_S , mostrado na Figura 7, para partículas uniaxiais

$$D_S = \left(\frac{6}{\pi} V_S\right)^{1/3}, \quad (4.8)$$

sendo D_S o limite superior, abaixo do qual as partículas apresentam o comportamento superparamagnético. Assim, partículas que possuem um tempo de relaxação maior do que $100s$ terão suas magnetizações estáveis, como mostra a Figura 7. Para partículas de volume uniforme, haverá uma temperatura, chamada de *temperatura de bloqueio*, abaixo da qual a magnetização será estável,

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}. \quad (4.9)$$

Bean and Livingston [10] mostraram que para uma partícula esférica de ferro, com anisotropia uniaxial, de raio 115\AA o tempo de relaxação será de $0,1s$ a $300K$, de modo que sua magnetização irá relaxar quase que instantaneamente. Aumentando-se este raio para 150\AA o tempo de relaxação aumentará consideravelmente para 10^9s , ou seja, a partícula será extremamente estável. Isto significa que a barreira de energia ΔE é muito grande se comparada à energia de ativação térmica $k_B T$. A magnetização não será invertida neste tempo, sendo assim, para medidas de tempo razoáveis, pode-se ignorar a agitação térmica e calcular a magnetização estática, minimizando a energia da partícula através dos ajustes dos ângulos entre o campo aplicado e o eixo fácil, ϕ , e o ângulo entre o eixo fácil e a direção da magnetização, θ .

$$E = KV \sin^2(\theta) - HM_s \cos(\theta - \phi) - KV. \quad (4.10)$$

Na Eq.4.10 o primeiro termo a direita é a energia de anisotropia uniaxial e o segundo é a energia de Zeeman. A energia de anisotropia será mínima quando $\theta = 0$ para $K > 0$. Para que a energia total seja minimizada, o momento irá “escolher” uma dada direção. Esta mudança poderá ocorrer suavemente (rotação), ou acontecer bruscamente podendo haver uma descontinuidade na magnetização para algum valor de campo; este é o conhecido modelo de Stoner-Wohlfarth [1, 7, 8, 39].

Quando o sistema está imerso em um campo magnético, a barreira de energia é modificada. Este campo privilegia uma direção para a magnetização, como pode ser visto na Figura 11

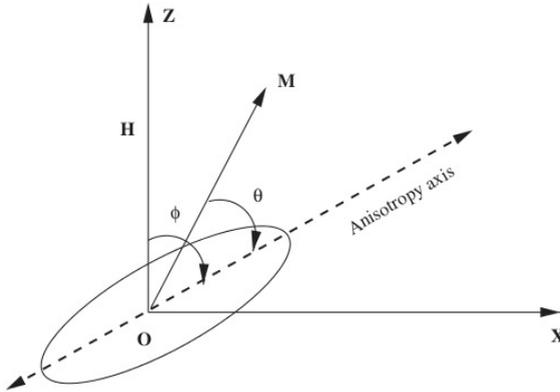


Figura 10 – Partícula monodomínio uniaxial, com magnetização M e campo externo aplicado. Existe uma competição entre a anisotropia e o campo externo na tentativa de alinhar o momento magnético ao longo do eixo- z . Figuras retiradas das referências[39].

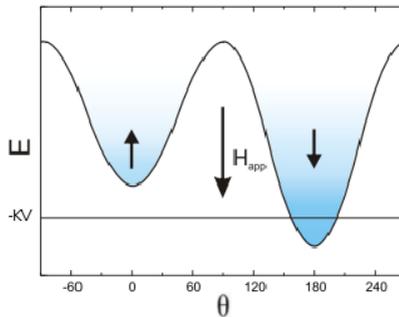


Figura 11 – Campo paralelo ao eixo fácil. A magnetização alinha-se com o campo, minimizando a energia do sistema.

4.2 MODELO FENOMENOLÓGICO DA RELAXAÇÃO

Como apresentado anteriormente, a estabilidade da magnetização de partículas monodomínio é fortemente dependente de fatores como a temperatura e o volume. A expressão

$$M(t) = M_0 \int_0^{\infty} f(E) e^{-\frac{t}{\tau(E)}} dE, \quad (4.11)$$

onde $f(E)$ é a função distribuição das barreiras de energia a serem superadas pela ativação térmica, é a lei de relaxação que descreve o decaimento da magnetização em sistemas de partículas de diferentes tamanhos. Esta lei indica a probabilidade de que a partícula mude sua magnetização de um estado de equilíbrio a outro é dado pelo fator de Boltzmann; $\tau(E)$ é o tempo de relaxação usado na teoria de Néel [40].

No trabalho de Labarta e colaboradores [20, 40] foi introduzida uma função $p(t, E)$, definida por

$$p(t, E) = e^{-\frac{t}{\tau_0}} e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (4.12)$$

que pode ser aproximada por uma função degrau cuja descontinuidade, $E_c(t)$, move-se para valores mais altos de E com o passar do tempo. Esses autores mostraram que a introdução dessa função possibilita a obtenção de um decaimento da magnetização dado por

$$M(t) \approx M_0 \int_{E_c(t)}^{\infty} f(E) dE, \quad (4.13)$$

sendo $E_c(t)$ o valor da barreira de energia para o qual $p(t, E)$ tem um ponto de inflexão. Isto mostra que a magnetização decai com o tempo de acordo com a variável de escala $E_c(t)$,

$$E_c(t) = k_B T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right). \quad (4.14)$$

A medida do tempo está sempre associada com a temperatura, de tal forma que é possível observar os mesmos efeitos em termos da temperatura para um tempo fixo, ou em termos de $\ln(t)$, para temperaturas fixas [12]. Desta maneira, pode-se extrapolar o comportamento da relaxação de um sistema em direção ao equilíbrio para tempos impraticáveis do ponto de vista experimental.

Com esta lei de escala, também é possível obter-se a frequência de tentativa dos momentos em superar a barreira de energia. A validade desta relação de escala está restrita aos casos em que a energia térmica, $k_B T$,

é muito pequena quando comparada a largura da função distribuição de barreira de energia, $f(E)$.

Em geral, como E é diferente para cada partícula [9, 20, 41] isso implica numa dependência da relaxação da magnetização com $\tau(E)$:

$$M(t) = M_{10}e^{\frac{t}{\tau(E_1)}} + M_{20}e^{\frac{t}{\tau(E_2)}} + \dots + \sum_{i=1}^N M_{i0}e^{\frac{t}{\tau(E_i)}}, \quad (4.15)$$

$$M(t) = M_0 \sum_{i=1}^N f(E_i) e^{\frac{t}{\tau(E_i)}}. \quad (4.16)$$

No limite contínuo a equação acima pode ser escrita da seguinte maneira,

$$M(t) = M_0 \int_0^\infty f(E) e^{\frac{t}{\tau(E)}} dE. \quad (4.17)$$

Considerando a taxa de variação da magnetização em relação ao tempo e supondo uma distribuição uniforme para as barreiras de energia, $f(E) = E_0$ ($0 < E < \infty$), pode-se tirar $f(E)$ da integral:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -M_0 E_0 \int_0^\infty \frac{e^{\frac{t}{\tau(E)}}}{\tau(E)} dE. \quad (4.18)$$

Com a Eq.4.2 e $\nu = \frac{1}{\tau(E)}$ realizamos uma mudança de variável,

$$d\nu = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{\tau(E)} \right) dE \rightarrow dE = -k_B T \nu d\nu, \quad (4.19)$$

pode-se resolver a Eq.4.18:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -M_0 E_0 \int_{\nu_0}^0 d\nu e^{-t\nu}, \quad (4.20)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = -\frac{M_0 E_0 k_B T}{t} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right). \quad (4.21)$$

Se $t \gg \tau_0$ a exponencial pode ser desprezada e a integração realizada:

$$\int_{M_0}^{M(t)} dM = \int_{\tau_0}^t -\frac{M_0 E_0 k_B T}{t} dt,$$

$$M(t) - M_0 = -M_0 E_0 k_B T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right),$$

fazendo-se $M(0) = 1$,

$$M(t) \approx 1 - E_0 k_B T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right). \quad (4.22)$$

A variação da magnetização com o tempo, devido a ativação térmica, é o fenômeno conhecido por *viscosidade magnética* [9]. Este efeito é de grande importância no campo da tecnologia, por exemplo em armazenamento de dados, pois a informação gravada magneticamente pode ser perdida com o passar do tempo.

A viscosidade magnética, $S(t)$, é definida da seguinte forma:

$$S(t) = - \frac{\partial M(t)}{\partial \ln(t)}. \quad (4.23)$$

Medidas de viscosidade magnética são realizadas através da verificação da taxa de variação da magnetização do sistema em relação ao tempo, mantendo-se o campo externo constante. A partir da definição de $S(t)$ e da Eq.4.22 [9, 20] obtém-se

$$S(t) = - \frac{\partial M}{\partial (\ln t)} = f(E) k_B T \quad (4.24)$$

4.2.1 A VARIÁVEL DE ESCALA $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$

A principal dificuldade encontrada, quando o interesse é realizar experimentos com o intuito de analisar o comportamento da relaxação magnética, está relacionada ao tempo necessário para se obter as medidas da magnetização dos sistemas de interesse. Na maioria das vezes, as escalas de tempo envolvidas são separadas por décadas; e, para piorar, a magnetização da maioria destes sistemas varia muito pouco, um percentual pequeno, dos valores iniciais.

Devido a esta pequena variação, apenas uma pequena faixa de barreiras de energia, que representa uma fração pequena da distribuição real, $f(E)$, pode ser explorada. Uma das causas deste problema é o fato de o

tempo de relaxação variar exponencialmente com a energia, Eq.4.1. Contornar este empecilho é o objetivo de se utilizar a lei de escala $T \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right)$.

Este método se assemelha ao que foi usado por Prejean e Souletie [12] no início da década de 80, para estudar a relaxação dos chamados *vidros de spin*. A ideia da lei de escala, usada por esses autores, consistia em relacionar escalas de tempo e temperatura de modo a se obter curvas de relaxação para tempos longos a uma dada temperatura, e a partir de informações obtidas de tempos curtos de relaxação extrapolar os resultados para valores de temperaturas mais altas.

5 SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

5.1 MÉTODOS DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo é utilizado para simular sistemas cuja dependência temporal (mudanças de estado, crescimento, etc) não segue uma forma pré definida, como aconteceria para um sistema regido pelas leis do movimento de Newton. Ao contrário, as simulações de Monte Carlo são utilizadas para representar sistemas cuja evolução dependa de uma sequência de números aleatórios gerada durante a simulação - um modelo *estocástico*.

Durante a simulação várias configurações são geradas, sendo que cada uma delas apresenta pequenos desvios da anterior, devido à característica estocástica do sistema, com um respectivo erro estatístico que tende a diminuir, à medida que o número de configurações geradas aumenta.

Este método é uma ferramenta muito útil em diversas áreas da física, matemática e biologia, pois ele é utilizado, na maioria dos casos, para dar aproximações numéricas de funções complexas, ou fornecer médias de qualquer grandeza envolvida no sistema simulado. Vale lembrar que a tarefa da mecânica estatística de equilíbrio é calcular médias térmicas de sistemas de muitas partículas.

A ideia do método de Monte Carlo [21] consiste em escolher uma sequência de configurações independentes, constituindo uma cadeia de Markov. Algumas configurações iniciais são geradas longe do equilíbrio, mas à medida que o tempo passa devem ser geradas muitas configurações típicas de equilíbrio que podem, então, ser utilizadas para realizar a média

aritmética através da equação:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i. \quad (5.1)$$

Podemos representar a probabilidade de transição entre uma configuração μ para outra μ' por $\omega(\mu \rightarrow \mu')$, desta forma, podemos escrever [42] uma equação que considera a mudança da probabilidade com o tempo t chamada de *equação mestra* [43] como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\mu, t) = \sum_{\mu'} \left[\omega(\mu' \rightarrow \mu) P(\mu', t) - \right. \\ \left. - \omega(\mu \rightarrow \mu') P(\mu, t) \right], \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $P(\mu, t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado μ no tempo t . Após percorrer um número suficientemente grande de elementos da sequência, atinge-se o equilíbrio, e as probabilidades devem seguir, em Mecânica Estatística, a forma dada por:

$$P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}, \quad (5.3)$$

onde, E_l é a energia do estado l , $\beta = 1/k_B T$, T é a temperatura do reservatório térmico, k_B é a constante de Boltzmann e Z é a função de partição canônica (para um sistema em contato com um reservatório térmico),

$$Z = \sum_{M=1}^{N_E} e^{-\beta E_M}. \quad (5.4)$$

No equilíbrio $\partial P(\mu, t)/\partial t = 0$, que pode ser satisfeita se os dois termos dentro do somatório da equação mestra são iguais, fato conhecido como *balanço detalhado*. A equação do balanço detalhado fornece uma condição suficiente para o equilíbrio,

$$P_0(\mu) \omega(\mu \rightarrow \mu') = P_0(\mu') \omega(\mu' \rightarrow \mu). \quad (5.5)$$

Sendo assim, as probabilidades de transição devem ser escolhidas de tal forma que:

$$\frac{\omega(\mu \rightarrow \mu')}{\omega(\mu' \rightarrow \mu)} = \frac{e^{E_\mu \beta}}{e^{E_{\mu'} \beta}} = e^{\beta \Delta E}, \quad (5.6)$$

onde $\Delta E = E_\mu - E_{\mu'}$ é a diferença de energia entre os estados μ e μ' .

Nas simulações de Monte Carlo uma série de algoritmos podem ser utilizados, como por exemplo, o algoritmo de Wolf, Swendsen-Wang, Metropolis entre outros - cada um apresentando suas vantagens e desvantagens para cada sistema a ser tratado. Neste trabalho foi utilizado o algoritmo de Metropolis para simular o modelo estudado.

5.1.1 ALGORITMO DE METROPOLIS

O algoritmo de Metropolis [44] é o mais famoso e o mais usado dentre todos os algoritmos utilizados em física nas simulações de Monte Carlo. A utilização desse algoritmo [45] permite calcular os valores esperados das propriedades do sistema considerado através de média sobre cada amostra simulada, seguindo a distribuição de Boltzmann.

Esse algoritmo [42] consiste em gerar uma cadeia de Markov (um novo estado é gerado diretamente do estado imediatamente anterior) onde a transição entre os estados depende, apenas, da diferença de energia entre eles. A sequência de estados gerados segue um “caminho ordenado no tempo”; neste caso, tempo significa passos de Monte Carlo - (MCs). Como o método é estocástico o caminho não é determinístico.

Qualquer taxa de transição que satisfaça o balanço detalhado é aceitável. A taxa de transição usada no algoritmo de Metropolis pode ser escrita como

$$\omega(\mu \rightarrow \mu') = \tau_0^{-1} e^{\Delta E k_B T}, \quad \Delta E > 0, \quad (5.7)$$

$$\omega(\mu' \rightarrow \mu) = \tau_0^{-1}, \quad \Delta E < 0, \quad (5.8)$$

onde τ_0 é o tempo necessário para tentar mudar o estado de uma partícula do sistema e $\Delta E = E_\mu - E_{\mu'}$. Geralmente faz-se $\tau_0 = 1$, o que torna desnecessário colocá-lo nas equações. O algoritmo de Metropolis pode ser esquematizado da seguinte maneira [42]:

Algoritmo de Metropolis

1. Escolha um estado inicial;
2. Escolha um sítio i ;
3. Calcule a variação de energia ΔE . Se $\Delta E \leq 0$, mude o estado. Se $\Delta E > 0$, então, 4,5.
4. Gere um número aleatório α tal que $0 < \alpha < 1$;
5. Se $\alpha < e^{-\beta\Delta E}$, mude o estado;
6. Repita o procedimento (2).

Pode-se montar um diagrama de bloco, Figura 12, que facilita a visualização do algoritmo.

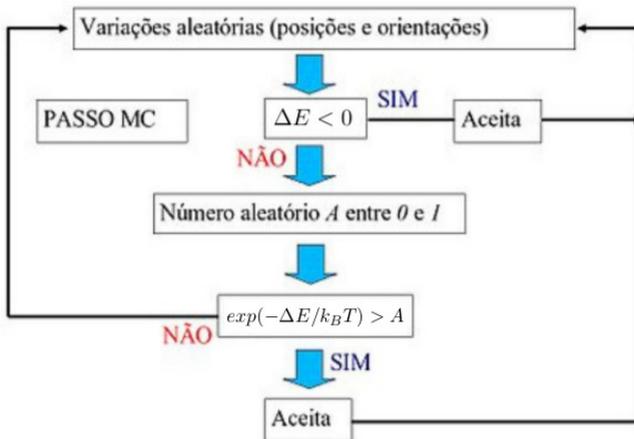


Figura 12 – Considera-se um passo de Monte Carlo após N tentativas de se mudar o estado do sistema, onde N é o número de partículas do mesmo.

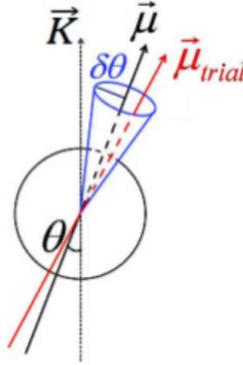


Figura 13 – Representação do cone do ângulo sólido. Este cone é usado na simulação para gerar uma nova configuração tentativa $\vec{\mu}_{trial}$ a partir da configuração atual $\vec{\mu}$. Figuras retiradas das referências[47].

Após um conjunto de sítios ter sido considerado, as propriedades do sistema são determinadas e adicionadas à média estatística que está sendo armazenada. É importante notar que o número aleatório gerado deve ser escolhido uniformemente no intervalo de $[0, 1]$. Nas simulações realizadas neste trabalho a nova configuração do sistema é escolhida através do *esquema de restrição do ângulo sólido* [46]: a nova orientação tentativa $\vec{\mu}_{trial}$ é aleatoriamente gerada dentro de um cone de ângulo $\delta\theta$ em torno da atual orientação μ .

O valor de $\delta\theta$ determina a velocidade de movimento do momento μ . Sua magnitude deve ser escolhida de forma a garantir que a simulação represente um processo físico.

Se $\delta\theta$ for muito pequeno, o sistema irá evoluir de forma muito lenta em direção à configuração de quase-equilíbrio, tornando-se inviável do ponto de vista computacional. Por outro lado, se $\delta\theta$ é muito grande, o sistema irá relaxar muito rapidamente, fazendo com que as características a serem analisadas não possam ser observadas. A magnetização do sistema é dependente do valor de $\delta\theta$ usado nestas simulações [47].

6 NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA EM CAMPO EXTERNO

6.1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de estudar a relaxação magnética de nanopartículas, foi necessário rever a teoria básica sobre o magnetismo de partículas pequenas, em particular conceitos como ordenamento magnético, anisotropia magnética, paredes de domínio, superparamagnetismo, etc.

Nesta dissertação consideramos um conjunto de nanopartículas magnéticas, não interagentes, de domínio único e inicialmente magneticamente saturadas. As partículas estão distribuídas em uma rede bidimensional cuja forma é irrelevante, uma vez que não há interações entre partículas. A partir do momento em que o campo responsável pelo alinhamento inicial é desligado, a relaxação magnética de tais partículas começa a ter efeito.

A energia de anisotropia uniaxial e a energia do campo de Zeeman são as únicas envolvidas neste modelo. Para que fosse possível considerar a variação do volume V das partículas em amostras reais, as constantes de anisotropia uniaxial, K_u , foram escolhidas através de uma distribuição *log-normal* [48]:

$$f(K_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}K_u\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln(K_u) - \ln(K_{u0}))^2}{2\sigma^2}\right], \quad (6.1)$$

onde, $K_{u0} = 1$, e σ é a largura da distribuição log-normal. A seguir, o modelo e as simulações de Monte Carlo, empregadas neste estudo, serão detalhados.

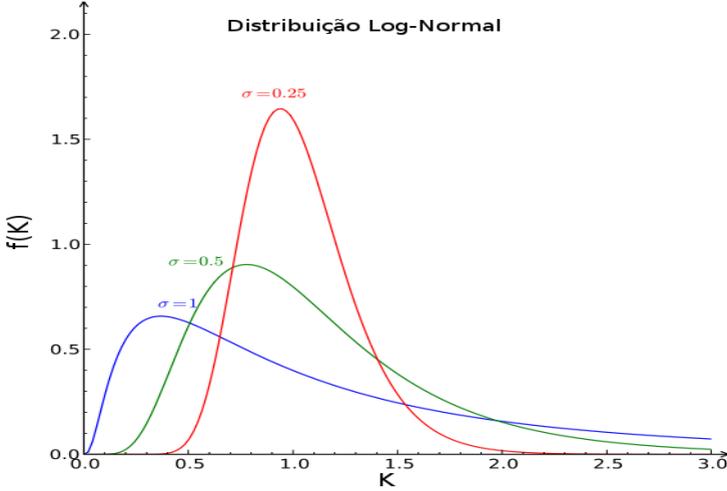


Figura 14 – Distribuição dos valores de K para diferentes valores de σ .

6.2 HAMILTONIANA DO SISTEMA

Consideramos um conjunto de N nanopartículas magnéticas monodomínio, não interagentes, com anisotropia uniaxial, cuja energia é dada pela Eq.3.2:

$$E_K = K_1 \text{sen}^2 \theta. \quad (6.2)$$

Um campo magnético externo, quando considerado, contribui com a seguinte energia de campo:

$$E_H = -HM_s \cos(\theta - \phi), \quad (6.3)$$

os ângulos θ , ϕ e as variáveis H e M estão definidas na Figura 10. Baseado no modelo efetivo de energia [49, 50], o *hamiltoniano* do sistema considerado é representado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N K_{ui} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}_{1i})^2 - \sum_{i=1}^N \vec{H} \cdot \vec{\mu}_i. \quad (6.4)$$

ou, de forma explícita:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N K_{ui} \text{sen}^2 \theta_i - \sum_{i=1}^N M_s V_i H \cos(\theta_i - \phi_i). \quad (6.5)$$

O momento magnético da i -ésima partícula é dado por $\vec{\mu}_i = \mu_i \vec{S}_i$, sendo que \vec{S}_i é um vetor unitário, $|\vec{S}_i| = 1$, $\mu_i = m_s V_i$, onde m_s e V_i são a magnetização e o volume da partícula. O vetor \vec{e}_{1i} representa a direção do eixo fácil de anisotropia uniaxial.

As simulações de Monte Carlo foram realizadas com o algoritmo de Metropolis. Para minimizar a energia do sistema, Eq.6.4, a magnetização média por partícula foi calculada, assim como os valores de suas componentes, x , y e z . Estes valores foram obtidos, primeiramente, calculando-se os valores médios dos momentos magnéticos do sistema para cada MCs, após o processo de termalização do sistema [51]:

$$M_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{ix}, \quad (6.6)$$

$$M_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iy}, \quad (6.7)$$

$$M_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{iz}. \quad (6.8)$$

Através dessas equações pode-se obter a magnetização média total do sistema,

$$M_{tot} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}, \quad (6.9)$$

Posteriormente é realizada uma média sobre todas as amostras do sistema. Cada amostra significa uma nova semente para o gerador de números aleatórios.

Foi estudado o comportamento da relaxação magnética em um sistema de nanopartículas magnéticas após o campo de saturação ter sido desligado. As amostras tiveram seus eixos de anisotropia distribuídos, em relação ao campo de saturação, de duas maneiras diferentes:

1. O campo de saturação está na mesma direção que o eixo uniaxial - desta forma todos os momentos foram alinhados com o campo inicial;
2. Eixos escolhidos de forma aleatória, podendo assumir qualquer direção no espaço tridimensional. Os momentos inicialmente estão orientados apenas na direção do campo de saturação.

Trabalhos experimentais e teóricos [52] justificam a escolha dessas duas configurações. Para cada configuração, onde o sistema considerado é composto por $N = 10^4$ partículas, foi avaliado o comportamento da relaxação magnética para os seguintes valores de campo externo estático: $H = 0.0$, $H = 0.2$, $H = 0.5$ e $H = -0.2$.

No instante inicial as partículas estão submetidas a um campo muito intenso fazendo com que o sistema alcance a saturação, $m = m_S$, como se estivesse na temperatura nula. Após o desligamento do campo de saturação a magnetização relaxa, e a partir daí, a magnetização como função do tempo é medida a temperatura constante. Em seguida, o experimento é repetido em uma nova temperatura; T é medido em unidades de K_u/k_B .

O experimento foi realizado de modo a cobrir uma faixa de temperaturas entre $T = 0.005$ até $T = 0.295$ em saltos de 0.005. Através das medidas de relaxação da magnetização em função do tempo, que neste caso é medido em passos de Monte Carlo, MCs, e da temperatura é possível obter informações sobre as barreiras de energia do sistema em função da contribuição da anisotropia uniaxial.

Determinamos a temperatura de bloqueio do sistema [51] utilizando um conjunto de $N = 10^4$ nanopartículas magnéticas com seus momentos aleatoriamente distribuídos no espaço. A temperatura de bloqueio é determinada a partir do máximo da curva de magnetização ZFC, *Zero-Field-Cooled*, em função da temperatura, mostrado na Figura 15. O método ZFC consiste em aquecer um conjunto de nanopartículas com magnetização total nula desde temperaturas muito baixas. Nessa configuração, o momento magnético tentará se alinhar na direção do eixo fácil cristalo-

gráfico. Como a orientação dos momentos é aleatória, a magnetização líquida da amostra será próxima de zero; em seguida um campo constante de baixa intensidade é aplicado e a temperatura do sistema é elevada. No instante em que a temperatura começa a aumentar, alguns momentos magnéticos tornam-se desbloqueados e uma magnetização líquida é observada na direção do pequeno campo externo. A configuração inicial do sistema

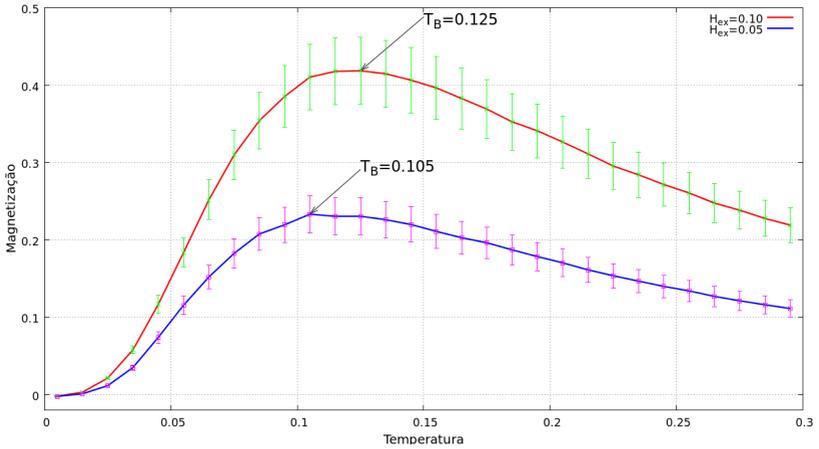


Figura 15 – Magnetização versus temperatura para os campos $H_{ex} = 0.05$, curva inferior, $H_{ex} = 0.1$ e $\bar{k} = 1$.

foi escolhida de tal modo que cada vetor \vec{S}_i estivesse direcionado paralelamente ao vetor \vec{e}_{1i} , escolhido aleatoriamente; em seguida, um campo magnético externo é aplicado em uma determinada direção do espaço.

Quando a magnetização atinge seu valor máximo, a temperatura correspondente a este ponto é exatamente a denominada temperatura de bloqueio do sistema (para o sistema considerado, $T_B = 0.105$ para $H_{ex} = 0.05$ e $T_B = 0.125$ para $H_{ex} = 0.1$). Aumentando-se ainda mais a temperatura, acima de T_B , a magnetização começa a diminuir, pois a energia térmica é suficiente para perturbar a orientação dos momentos das partículas. Nesse caso, a magnetização do sistema decresce, caracterizando um comportamento superparamagnético da amostra. A barra de erro se

deve ao número de amostras utilizadas, que neste caso, foram dez.

6.3 RESULTADOS

Os gráficos a seguir mostram os resultados das simulações para a relaxação magnética das amostras com os eixos uniaxiais alinhados e aleatoriamente distribuídos, para os seguintes valores de campo H_{ex} : 0.0, 0.2, 0.5, -0.2 . Em cada gráfico, a magnetização foi descrita em função da variável de escala $T \ln(t)$, onde o tempo t é medido em passos de Monte Carlo, MCs. Os destaques nas Figuras 16 a 26 representam a magnetização em função do tempo para alguns valores de temperatura que estão assinaladas na curva do gráfico principal.

As temperaturas utilizadas nos destaques das figuras correspondem a 20% de toda a faixa de temperaturas computadas nestas simulações; como era esperado [40] as curvas da magnetização em função do tempo são colapsadas em uma única curva mestra quando desenhadas em função da variável $T \ln(t)$, exatamente como verificamos nestes gráficos.

Nas Figuras 16 e 17 percebe-se a diferença entre a magnetização inicial para os casos alinhado e desalinhado. Quando os eixos de anisotropia estão aleatoriamente distribuídos no espaço, ocorre uma relaxação extremamente rápida; imediatamente após o campo de saturação ser desligado, a magnetização muda de $m_s = 1$ para $m_0 \approx 1/2$. Essa relaxação “ultra-rápida” não ocorre quando os eixos estão alinhados com o campo de saturação, porém ela acontece independentemente de existir ou não um campo externo, para o caso desalinhado, como mostram os gráficos das Figuras 21 a 26. A Figura 18 apresenta uma série de curvas de relaxação para diferentes larguras de distribuição, σ , das densidade de energia de anisotropia. Percebe-se que o tempo necessário para que a relaxação aconteça aumenta com o aumento da largura da distribuição; as Figuras 19 e 20 mostram as barreiras de energia para duas diferentes larguras, $\sigma = 0.1$ e $\sigma = 0.7$. Percebe-se que o pico da distribuição de energia se desloca para esquerda com o aumento de σ . Nota-se ainda que as pequenas oscila-

ções observadas para pequenas e altas energias, são devidas ao pequeno valor da largura da distribuição quando comparada com a energia térmica. Quando fazemos o ajuste para determinar a curva mestra, $M \times T \ln(t)$, temperaturas pequenas e grandes são levadas em conta, ocasionando essas pequenas oscilações.

Os efeitos do campo magnético na relaxação das amostras são evidenciados nas Figuras 21 a 34. Percebe-se que, com o aumento do campo, a curva da magnetização versus $T \ln(t)$ desloca-se para a direita aumentando-se o tempo da relaxação; nota-se também que as amostras não chegam a relaxar completamente no tempo considerado. O campo magnético modifica as barreiras de energia do sistema [53, 54]. As barreiras de energia das amostras sem campo aplicado apresentam um único pico, tanto para o caso alinhado quanto para o desalinhado. Entretanto, quando um campo externo é aplicado outros mínimos aparecem na distribuição de energia, evidenciando que o campo privilegia uma determinada direção do espaço para a magnetização. Nota-se particularmente nas Figuras 33 e 34 uma pequena calda onde $f(E) < 0$. Isso é devido ao fato de ajustar um polinômio de grau 14 para a curva mestra.

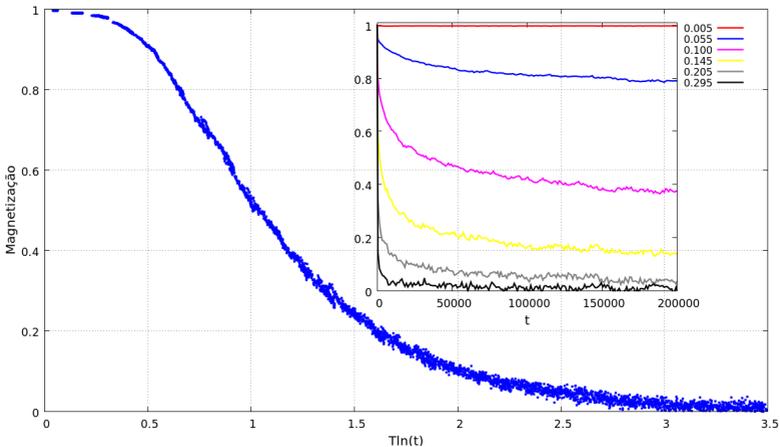


Figura 16 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

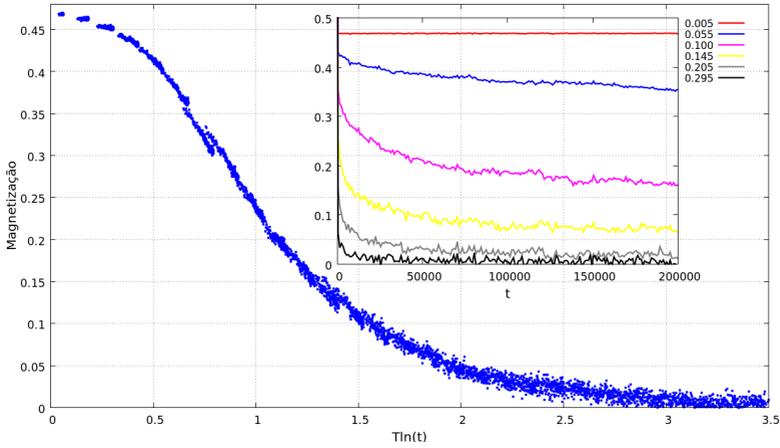


Figura 17 – Eixos desalinados - $H_{ex} = 0$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

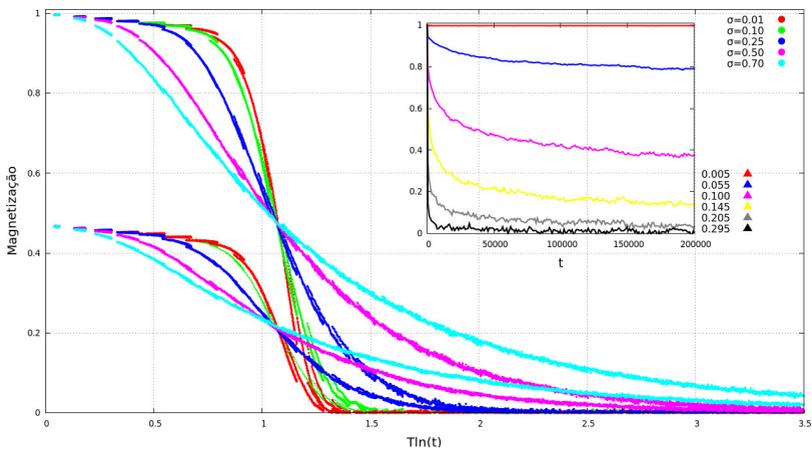


Figura 18 – Diferentes larguras da distribuição para os eixos alinhados e desalinhados. O destaque representa a magnetização em função do tempo para a curva $\sigma = 0.5$ -eixo alinhado.

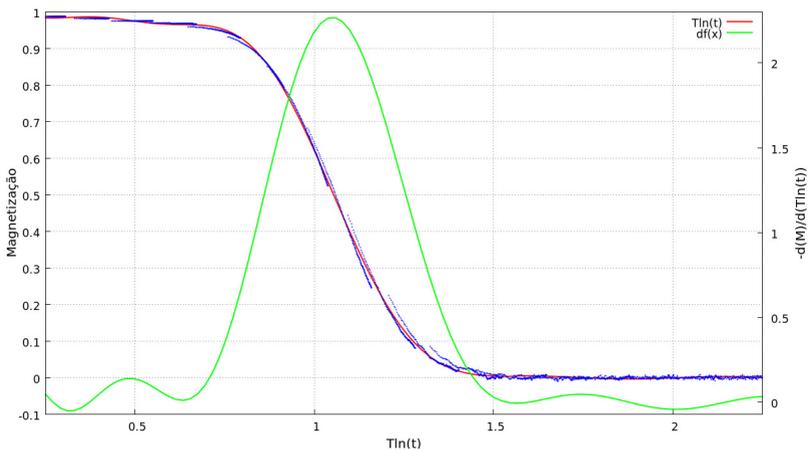


Figura 19 – Curva de relaxação magnética para uma distribuição com largura $\sigma = 0.1$. Em verde a distribuição de energia.

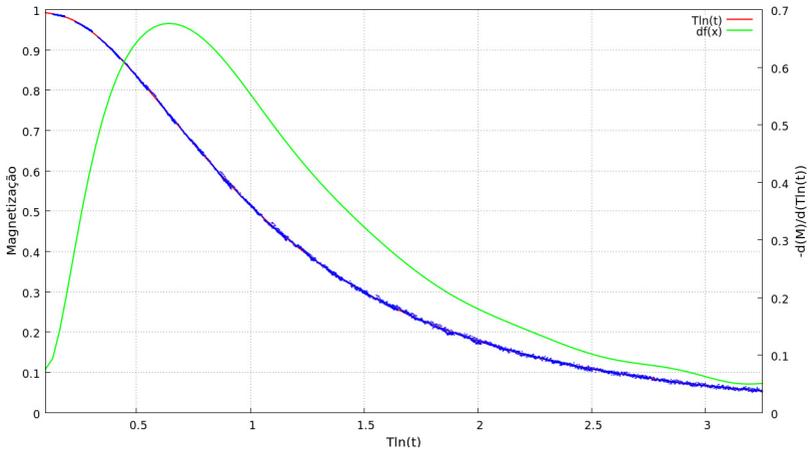


Figura 20 – Curva de relaxação magnética para uma distribuição com largura $\sigma = 0.7$. Em verde a distribuição de energia.

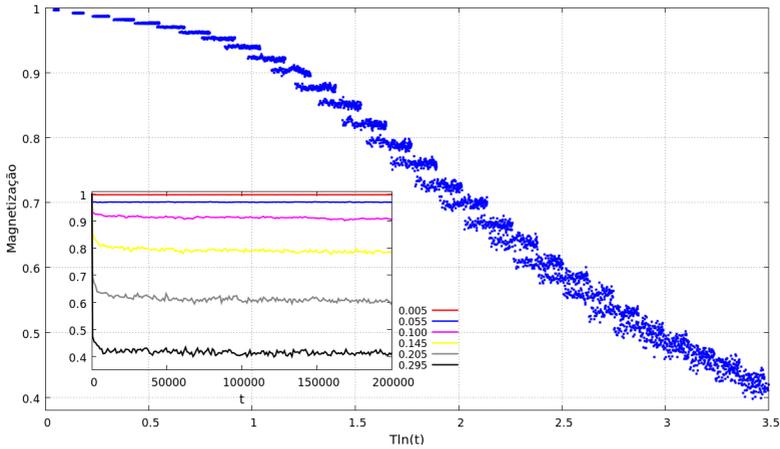


Figura 21 – Eixos alinhados - $H_{c,x} = 0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

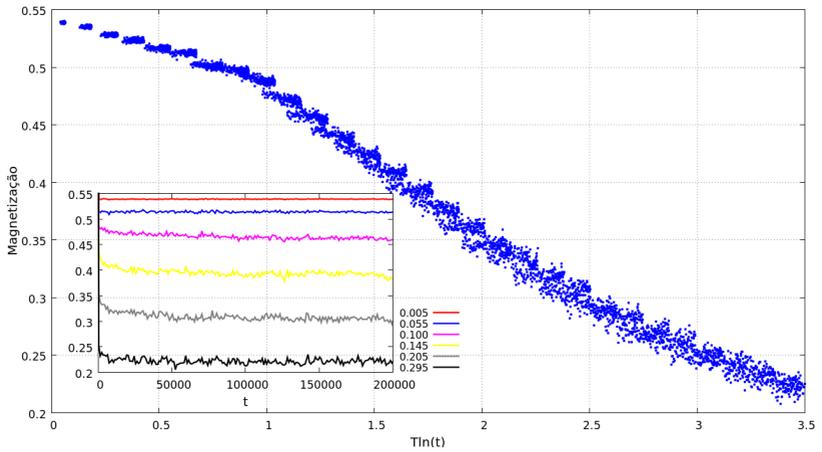


Figura 22 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $T\ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

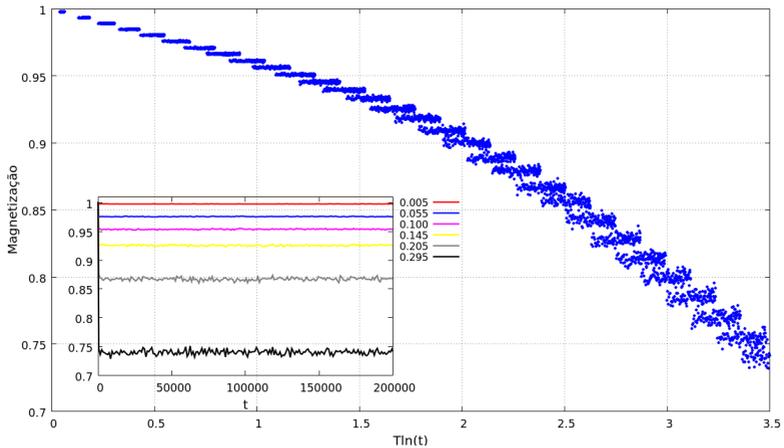


Figura 23 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $T\ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

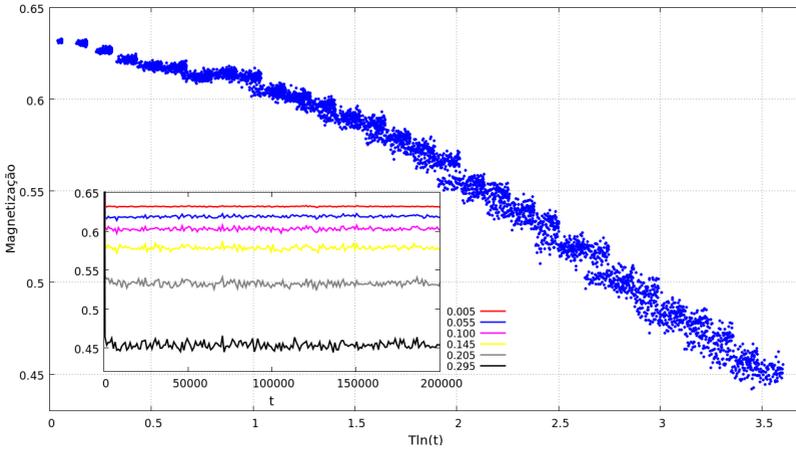


Figura 24 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $T\ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

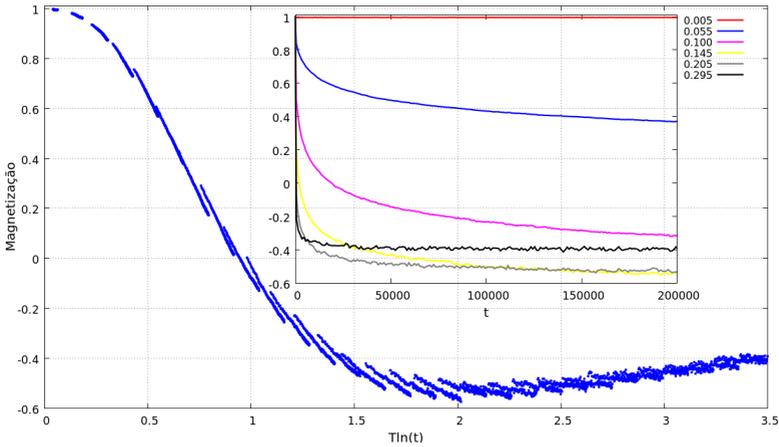
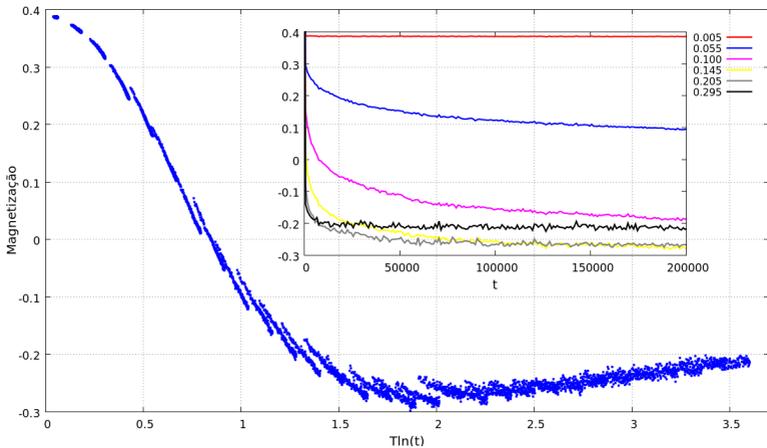


Figura 25 – Eixos alinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $T\ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.



No

gráfico a barra de erro se deve ao fato de que para a determinação da temperatura de bloqueio foram usadas dez amostras.

Figura 26 – Eixos desalinados - $H_{e,x} = -0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$; no detalhe observamos curvas de magnetização versus o tempo para diferentes temperaturas.

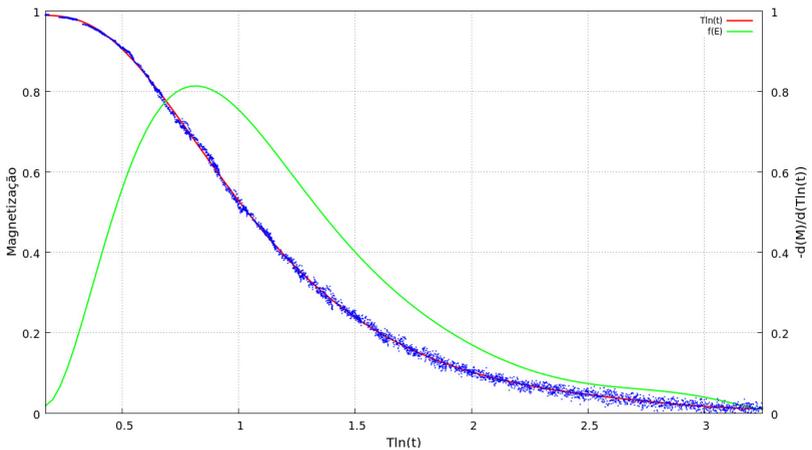


Figura 27 – Eixos alinhados - $H_{e,x} = 0.0$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

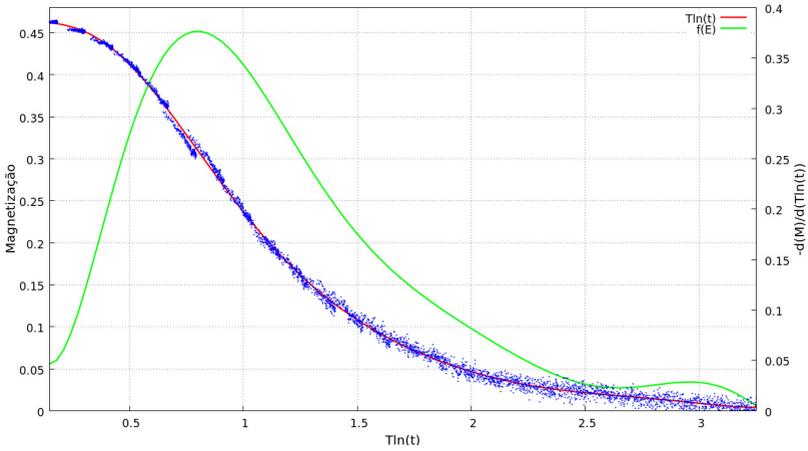


Figura 28 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.0$ - Magnetização versus $T\ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

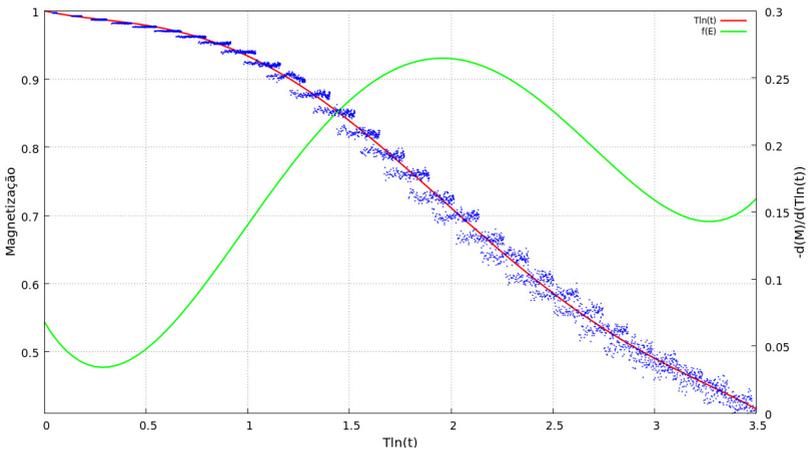


Figura 29 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $T\ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

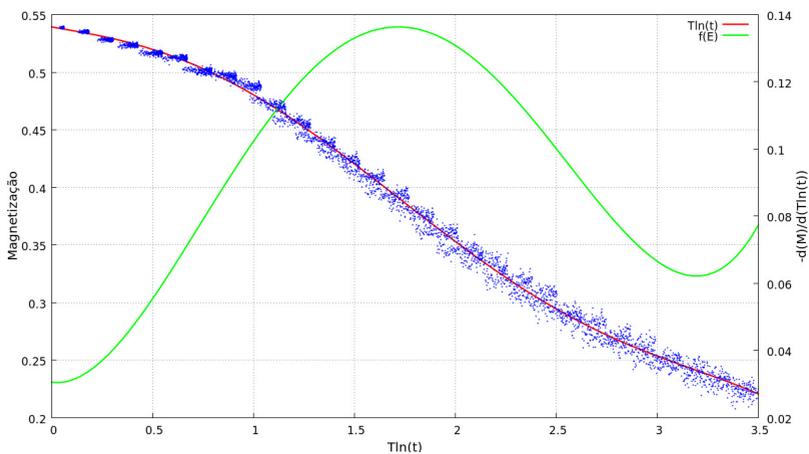


Figura 30 – Eixos desalinados - $H_{ex} = 0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

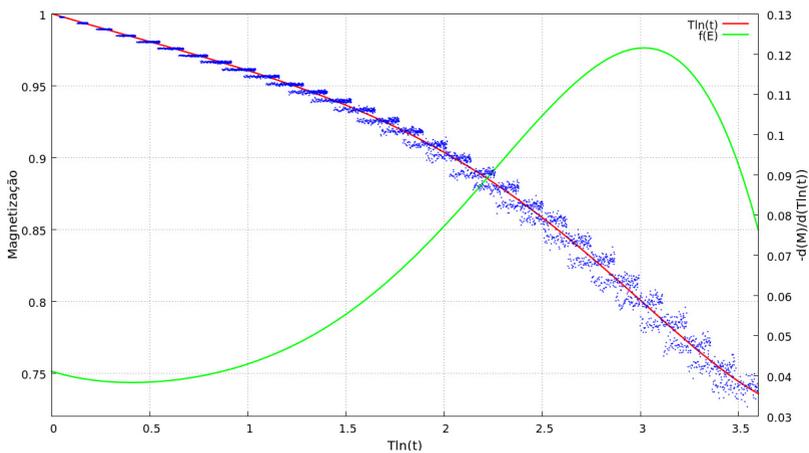


Figura 31 – Eixos alinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

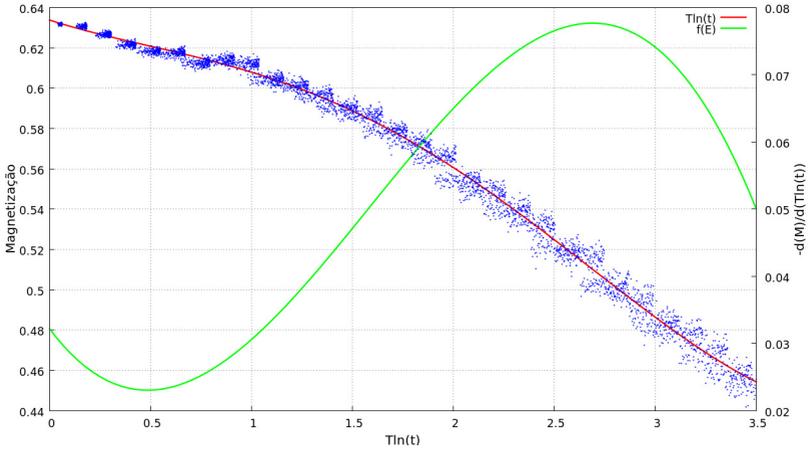


Figura 32 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = 0.5$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

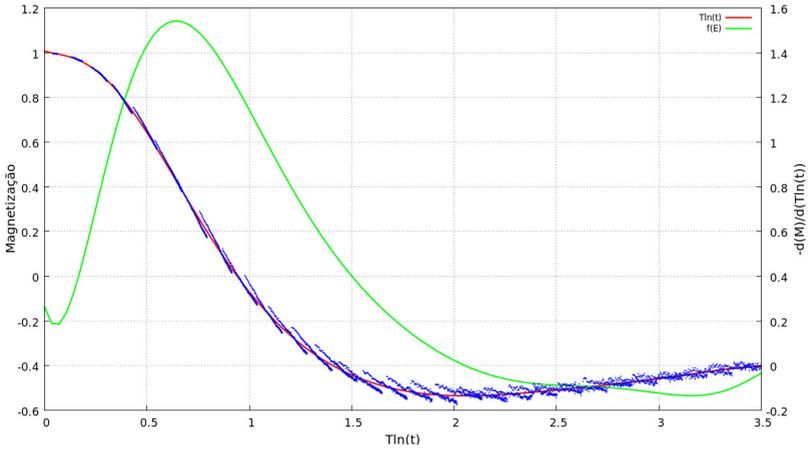


Figura 33 – Eixos desalinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

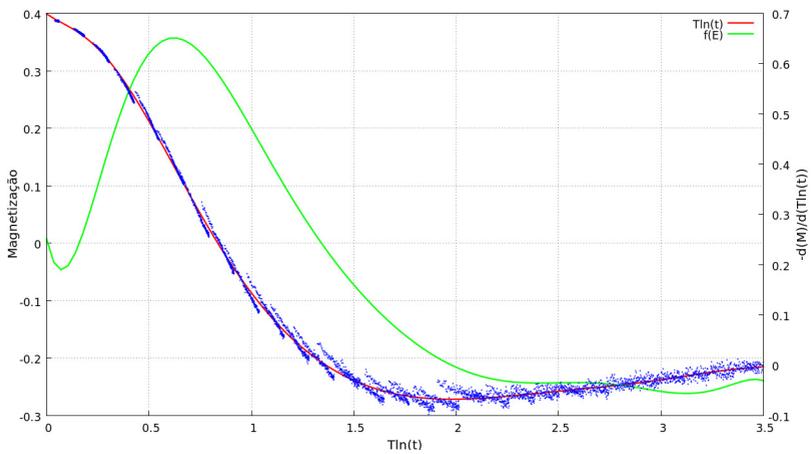


Figura 34 – Eixos alinhados - $H_{ex} = -0.2$ - Magnetização versus $T \ln(t)$, em verde a distribuição de energia, $f(E)$.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Analizamos a relaxação térmica de nanopartículas magnéticas através de simulações de Monte Carlo. O sistema estudado consiste em um conjunto de nanopartículas não interagentes, monodomínio, e com anisotropia uniaxial. Com os dados obtidos nas simulações traçamos as curvas da magnetização como função da variável de escala $T \ln(t)$. O motivo pelo qual essa lei foi utilizada consiste no fato de que, como mencionado, os tempos envolvidos nos experimentos de relaxação magnética são muito longos, sendo difícil de se obter informações relevantes do sistema estudado.

Através dessa lei de escala as medidas da magnetização como função da temperatura para um dado tempo são equivalentes às medidas da magnetização como função de $\ln(t)$ para uma temperatura fixa. Portanto, fazer o uso desse método significa obter informações sobre o sistema que, através de experimentos normais, jamais seriam factíveis, pois o método permite extrapolar o comportamento da relaxação em direção ao equilíbrio para tempos inacessíveis do ponto de vista experimental.

Nas simulações realizadas a campo nulo, as curvas apresentadas mostram que quando o eixos de anisotropia estão alinhados com o campo de saturação, o decaimento da magnetização, a partir do momento em que o campo é retirado, acontece de forma suave em direção ao novo estado de equilíbrio. Entretanto quando os eixos estão desalinhados, imediatamente após o campo de saturação ser retirado uma relaxação muito rápida acontece, fazendo com que a magnetização inicial do sistema caia a metade do seu valor inicial. Esta relaxação “ultra-rápida” também acontece na presença de campo externo.

Verificamos uma forte dependência das distribuições das barreiras de energia com o campo magnético externo. Os gráficos mostraram que o campo externo privilegia uma direção do espaço, fazendo com que uma

magnetização líquida apareça na direção desse campo. Verificamos que o pico das distribuições de energia se desloca na direção do campo crescente.

Como sugestão para realização de novos trabalhos nessa linha de pesquisa, seria interessante acrescentar interações entre partículas como, por exemplo, as interações dipolares. Além dessas interações, podemos adicionar outras formas de anisotropia, como por exemplo, a anisotropia cúbica e estudar o efeito dessas anisotropias na distribuição das barreiras de energia do sistema. Investigar o comportamento da relaxação magnética sob a influência de um campo externo oscilante seria uma outra sugestão para dar continuidade a esta pesquisa.

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, n. 826, p. 599–642, 1948.
- 2 NÈEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. v. 5, p. 99, 1949.
- 3 BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, v. 130, p. 1677–1686, 1963.
- 4 POU DYAL, N.; LIU, J. P. Advances in nanostructured permanent magnets research. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 4, p. 043001, 2013.
- 5 NOBRE-LÓPEZ, M. B.; 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.
- 6 DEATSCH, A. E.; EVANS, B. A. Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 354, n. 0, p. 163 – 172, 2014.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 GUIMARÃES, A. P. *NanoScience and Technology*. [S.l.]: Springer, 2009. 229 p.
- 10 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 4, p. S120, 1959.
- 11 AHARONI, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2007.

- 12 PREJEAN, J.; SOULETIE, J. Two-level-systems in spin glasses : a dynamical study of the magnetizations below TG, application to CuMn systems. *Journal de Physique*, v. 41, n. 11, p. 1335–1352, 1980.
- 13 ROCHA, J. F. M. *Origens e Evolução das Ideias da Física*. [S.l.]: EDUFBA, 2011.
- 14 GILBERT, W. *De Magnete*. [S.l.]: English translation by P. Fleury Mottelay (New York: Dover Publications), 1958.
- 15 ROBINSON, A. P. *SQUID Magnetometry of Magnetic Nanoparticle Systems*. Tese (Doutorado) — University of Bristol, 2005.
- 16 MAXWELL, J. *Treatise on Electricity and Magnetism*. 3. ed. [S.l.]: New York: Dover Publications, 1954. 3rd edition(1891), 2vols.,reprint.
- 17 THORNTON, S. T.; MARION, J. B. *Dinâmica Clássica de Partículas e Sistema – Tradução da 5a edição norte-americana - See more at*. 2. ed. [S.l.]: CENGAGE, 2011.
- 18 LANGEVIN, P. Magnétisme et théorie des électrons. *Ann. chim. et phys*, n. 5, p. 289, 1905.
- 19 MORRISH, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc, 1965.
- 20 IGLESIAS, O. *Time Dependent Processes in Magnetic Systems*. Tese (Doutorado) — Universitat de Barcelona, 2002.
- 21 SALINAS, S. R. *Introdução à Física Estatística*. 2. ed. [S.l.]: São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2008.
- 22 COEY, J. *Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 23 KENNARD, E. H. Shape of the domains in ferromagnetics. *Phys. Rev.*, v. 55, p. 312–314, 1939.
- 24 JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l.]: Chapman and Hall, 1998.
- 25 BROWN, W. F. Virtues and weaknesses of the domain concept. *Rev. Mod. Phys.*, v. 17, p. 15–19, 1945.

- 26 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Ukrainian Physico-Technical Institute, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*, v. 169, n. 14, p. 14–22, 2008.
- 27 KITTEL, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, v. 70, p. 965–971, 1946.
- 28 CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2008.
- 29 GUBIN, S. P. *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- 30 FIGUEIREDO, W.; SCHWARZACHER, W. Magnetic relaxation and thermal properties of a two-dimensional array of dipolar-coupled nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 27, p. 276203, 2007.
- 31 COWBURN, R. P. et al. Single-domain circular nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, p. 1042–1045, 1999.
- 32 VARGAS, J. et al. 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.
- 33 O’HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials - Principles and Applications*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc, 2003. 767 p.
- 34 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.
- 35 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.
- 36 AHARONI, A. Possibility of domain wall nucleation by thermal agitation. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 3, p. 1324–1325, 1962.
- 37 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.

- 38 HUBER, D. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, v. 1, n. 5, p. 482–501, 2005.
- 39 TANNOUS, C.; GIERALTOWSKI, J. A Stoner–Wohlfarth model redux: Static properties. *Physica B: Condensed Matter*, v. 403, n. 19–20, p. 3563 – 3570, 2008.
- 40 LABARTA, A. et al. Magnetic relaxation in small-particle systems: $T\ln(t/\tau)$ scaling. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 10240–10246, 1993.
- 41 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.
- 42 LANDAU, D.; BINDER, K. *A guide to Monte-Carlo Simulations in Statistical Physics*. 3. ed. [S.l.]: Cambridge, 2009.
- 43 T., T.; OLIVEIRA, M. J. D. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. 1.ed.. ed. [S.l.]: São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2001.
- 44 NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. [S.l.]: Clarendon Press - Oxford, 2001.
- 45 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1087, 1953.
- 46 NUNES, J. P. P.; BAHIANA, M.; BASTOS, C. S. M. Magnetization curves as probes of Monte Carlo Simulation of nonequilibrium states. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 056703, 2004.
- 47 SERANTES, D. Superparamagnetism and Monte Carlo simulations. *The Open Surface Science Journal*, v. 4, p. 71–84, 2012.
- 48 GRANQVIST, C.; BUHRMAN, R. Log-normal size distributions of ultrafine metal particles. *Solid State Communications*, v. 18, n. 1, p. 123 – 126, 1976.
- 49 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.
- 50 GARANIN, D. A.; KACHKACHI, H. Surface contribution to the anisotropy of magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 065504, Feb 2003.

-
- 51 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 ELOI, J.-C. et al. Effective energy barrier distributions for random and aligned magnetic nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Aguardando publicação.
- 53 VICTORA, R. H. Predicted time dependence of the switching field for magnetic materials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 63, p. 457–460, Jul 1989.
- 54 BERKOV, D. On the concept of the magnetic viscosity: analytical expression for the time dependent magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 111, n. 3, p. 327 – 329, 1992.