

Lucas Enéas de Rezende

# **Expoentes Críticos no *Modelo Núcleo/Casca* Nanomagnético**

Brasília

30 de janeiro de 2018

Lucas Enéas de Rezende

## **Expoentes Críticos no Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito

Brasília

30 de janeiro de 2018

---

Rezende, Lucas Enéas de  
RR467e Expoentes Críticos no Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético/  
Lucas Enéas de Rezende; orientador Paulo Eduardo de Brito.  
- - Brasília, 2018.  
117 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)  
- - Universidade de Brasília, 2018.

1. Nanopartículas Magnéticas. 2. Modelo Núcleo/Casca. 3. Expoentes Críticos.  
4. Modelo de Ising. 5. Método de Monte Carlo. I. Brito, Paulo Eduardo de, orient.  
II. Título.

---

Lucas Enéas de Rezende

## **Expoentes Críticos no Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 30 de janeiro de 2018:

---

**Presidente/Orientador**

Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito  
Fup/UnB

---

**Titular**

Prof. Dr. Diego Oliveira Nolasco da Silva  
Universidade Católica de Brasília

---

**Titular**

Prof. Dr. Ismael Victor de Lucena Costa  
Fup/UnB

---

**Suplente**

Prof. Dra. Renata Aquino da Silva de  
Souza  
Fup/UnB

Brasília

30 de janeiro de 2018

*Em memória dos professores da Universidade Federal do Tocantins:  
Dr. Claudemiro Godoy do Nascimento e Dr. Sérgio Jacintho Leonor.*

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito, meu orientador. Professor competente, cientista conceituado, ético, paciente, profissional, bem-humorado e, o mais importante, humano.

Aos professores da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Dr. Eudes Antônio e Dr. Kalled Sulaiman que durante a licenciatura em matemática me inspiraram, com seus exemplos de vida, a fazer esta pós graduação.

À Tatiane Matias, por dois motivos: Primeiro pelo apoio na elaboração dos desenhos deste trabalho; em segundo plano, pela paciência frente aos nossos compromissos devido às horas de estudo.

À toda equipe da pós graduação em Ciência de Materiais, incluindo professores e técnicos administrativos, sempre competentes e dispostos a ajudar.

Aos colegas da Celg Distribuição S/A e de curso, Fábria e Edivaldo. Obrigado pela ajuda com as matérias mais difíceis.

*A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.*

Albert Einstein

# Resumo

Diariamente, o conhecimento científico rompe barreiras e umas delas diz respeito ao tamanho dos materiais utilizados em aplicações tecnológicas. Nesse sentido, partículas formadas por apenas algumas centenas de átomos já são fabricadas e utilizadas em diversas áreas, como por exemplo, em eletrônica com armazenamento de dados ou medicina para tratamento de tumores por hipertermia. Nessa perspectiva, conhecer as propriedades destas nanoestruturas é essencial para a gerência completa de sua utilidade e, dentre seus aspectos mais relevantes, a magnetização possui um lugar de destaque, pois produz efeitos com as mais variadas aplicações. Desse modo, o presente trabalho propõe estudar as transições de fase para um modelo específico de nanopartícula magnética (NPM) formada por um núcleo ferromagnético coberto com material que possui propriedades magnéticas diferenciadas do centro. A essa construção dá-se o nome de "Modelo Núcleo/Casca de Nanopartícula Magnética". Para este propósito, calcula-se o expoente crítico  $\beta$  ligado diretamente a magnetização do sistema.

**Palavras-chaves:** Modelo Núcleo/Casca. Modelo de Ising. Método de Monte Carlo. Nanotecnologia. Expoentes Críticos.

# Abstract

Everyday, scientific knowledge breaks barriers and one of them regard to the size of materials used in technological applications. In this sense, particles formed by only a few hundred atoms are already manufactured and used in various areas, such as in electronics with data storage or medicine for treatment of tumors with hyperthermia. From this perspective, knowing the properties of these nanostructures is essential for the complete management of their utility and, among its most relevant aspects, magnetization has a important pride place, because it produces effects with the most varied applications. In this way, the present work proposes to study the phase transitions for a specific model magnetic nanoparticle (MNP) formed by a ferromagnetic core covered with material that has magnetic properties differentiated from the center. This construction is called "Magnetic Nanoparticle Core / Shell Model." For this purpose, the critical exponent  $\beta$ , connected directly to the magnetization of the system, is calculated.

**Keywords:** Core/shell Model. Ising Model. Monte Carlo Method. Nanotechnology. Critical Exponents.

# Sumário

	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>PRINCÍPIOS EM TERMODINÂMICA E MECÂNICA ESTATÍSTICA</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
1.1.1	Notação Histórica	13
<b>1.2</b>	<b>O Equilíbrio Termodinâmico</b>	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>Do que Trata a Mecânica Estatística</b>	<b>15</b>
<b>1.4</b>	<b>Conceitos Preliminares em Mecânica Estatística</b>	<b>15</b>
1.4.1	Microestado	15
1.4.2	Macroestado do Sistema	15
1.4.3	<i>Ensemble</i> Estatístico	16
1.4.4	Média de <i>Ensemble</i>	16
1.4.5	Função Distribuição de Boltzmann	17
1.4.6	Parâmetro de Ordem	17
1.4.7	Magnetização ( $m$ )	18
1.4.8	Expoentes Críticos	19
<b>1.5</b>	<b>Variáveis Macroscópicas</b>	<b>22</b>
1.5.1	Energia Média do Sistema ( $\bar{E}$ )	22
1.5.2	Capacidade Térmica ( $C$ )	23
1.5.3	Magnetização Média do Sistema ( $\bar{m}$ )	24
1.5.4	Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ )	26
<b>2</b>	<b>O MODELO DE ISING</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>27</b>
2.1.1	Notação Histórica	27
<b>2.2</b>	<b>Formulação do Modelo de Ising</b>	<b>28</b>
2.2.1	O Modelo de Ising Aplicado em Sistemas Magnéticos	29
2.2.2	Solução Exata do Modelo de Ising em uma Dimensão	31
2.2.3	Aproximação de Campo Médio para o Modelo de Ising	33
<b>2.3</b>	<b>Solução Computacional do Modelo de Ising em Duas Dimensões</b>	<b>42</b>
<b>3</b>	<b>MÉTODO DE MONTE CARLO E ALGORITMO DE METROPOLIS</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>46</b>
3.1.1	Notação Histórica	47
<b>3.2</b>	<b>Método de Monte Carlo em Mecânica Estatística</b>	<b>48</b>
3.2.1	Processos de Markov	50

3.2.2	Equação Mestra . . . . .	50
3.2.3	Ergodicidade . . . . .	51
3.2.4	Algoritmo de Metropolis . . . . .	52
3.2.5	O Método de Monte Carlo Aplicado ao Modelo de Ising . . . . .	54
<b>4</b>	<b>APLICAÇÃO DO MODELO DE ISING EM SISTEMAS NANOMAGNÉTICOS NÚCLEO/CASCA . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução . . . . .</b>	<b>59</b>
4.1.1	Notação Histórica . . . . .	60
4.1.2	Nanopartículas Magnéticas (NPMs) . . . . .	61
4.1.3	Descrição, Detalhamento e Características do Modelo . . . . .	62
<b>4.2</b>	<b>Simulação do Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético em Duas Dimensões (2D) . . . . .</b>	<b>63</b>
4.2.1	Análise das Estruturas em Duas Dimensões . . . . .	63
<b>4.3</b>	<b>Simulação do Modelo <i>Core/Shell</i> em Duas Dimensões . . . . .</b>	<b>67</b>
4.3.1	Construção do Modelo Núcleo/Casca . . . . .	68
4.3.2	Influência da Relação entre Quantidade de Partículas Núcleo/Casca . . . . .	72
4.3.3	Aplicação de Campo Magnético Externo . . . . .	75
4.3.4	Expoente Crítico . . . . .	78
<b>4.4</b>	<b>Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético em 3 Dimensões (3D) . . . . .</b>	<b>90</b>
4.4.1	Análise das Estruturas em Três Dimensões . . . . .	90
<b>4.5</b>	<b>Simulação do Modelo <i>core/shell</i> em Três Dimensões . . . . .</b>	<b>92</b>
4.5.1	Construção do Modelo Núcleo/Casca em Três Dimensões . . . . .	92
4.5.2	Variação de Intensidades de Momentos Magnéticos Individuais . . . . .	95
4.5.3	Influência da Relação entre Quantidade de Partículas Núcleo/Casca em Três Dimensões . . . . .	97
4.5.4	Aplicação de Campo Magnético Externo . . . . .	100
4.5.5	Expoente Crítico . . . . .	102
	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>110</b>
	<b>APÊNDICES . . . . .</b>	<b>112</b>
	<b>APÊNDICE A – PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DO MODELO NÚCLEO/CASCA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS . . . . .</b>	<b>113</b>

# Introdução

Com o avanço da capacidade de processamento dos computadores atuais, a computação científica para simulação de comportamentos físicos de materiais ganhou grande visibilidade devido sua eficiência e menor custo financeiro se comparadas as experiências em laboratórios. Assim, este trabalho objetiva reproduzir computacionalmente as propriedades magnéticas de uma nanopartícula no modelo núcleo/casca (*core/shell*) para a definição do expoente crítico ligado a magnetização dos sistemas, podendo então, saber como estas estruturas magnéticas heterogêneas se comportam nas proximidades de sua temperatura crítica.

Para isso, primeiramente, faz-se uma revisão bibliográfica de toda teoria termodinâmica com o aprofundamento dos conceitos da mecânica estatística que fornecem a matemática para os cálculos das grandezas físicas envolvidas. Ainda no primeiro capítulo, mostra-se o conceito de expoentes críticos e explica seu sentido físico.

Na segunda parte do trabalho, detalha-se o modelo escolhido para a simulação computacional. A primeira seção deixa clara a utilização abrangente do modelo de Ising trazendo exemplos de aplicações em várias áreas. A ideia central e a formulação matemática estão contidas mais a frente, cujas grandezas: magnetização, energia, susceptibilidade magnética e calor específico foram determinadas analiticamente e vários desenhos ilustram as características do modelo em um ferromagneto com formação cristalina quadrada. A resolução analítica em uma dimensão também é abordada e as aproximações da teoria de campo médio são desenvolvidas e comentadas salientando sua importância. Na última seção do capítulo, desenvolve-se um algoritmo para aplicação do modelo de forma exata e compara o gráfico da susceptibilidade magnética com o resultado analítico descoberto em 1944 por Lars Onsager, ambos obtendo uma temperatura crítica de  $2.26 (J/k_b)$  para o tipo de rede citado acima.

O terceiro capítulo traz o desenvolvimento da ideia por trás do método de Monte Carlo. Esse é um método estatístico com amostras devidamente selecionadas de acordo com as condições energéticas mais relevantes ao sistema estudado. Sua aplicação neste trabalho é essencial devido às grandes possibilidades de configurações estabelecidas pelo modelo de Ising. Primeiramente, faz-se uma adequação do método utilizando os preceitos da mecânica estatística e, a partir daí, explicita os conceitos de *Processo de Markov* e ergodicidade, este último, sendo característica necessária do sistema para aplicação do modelo. A matemática aparece com o desenvolvimento da equação mestra e do princípio do balanço detalhado, esses determinam como as cadeias de *Markov* se comportam e definem a probabilidade de estados no sistema de

Ising. Por último, define-se o algoritmo de Metropolis e gera-se um algoritmo para aplicação computacional baseado em suas prescrições.

O quarto e último capítulo traz a aplicação de todo o conhecimento adquirido nos capítulos anteriores, além de desenvolver a teoria necessária para o entendimento do comportamento das Nanopartículas Magnéticas (NPM's). Junto ao detalhamento da construção do modelo núcleo/casca simples (uma casca), também desenvolveu-se uma nanoestrutura com 4 materiais diferentes em duas e três dimensões, sendo formada por um núcleo e 3 camadas, na tentativa de simular uma a perda de intensidade dos momentos magnéticos individuais dos elementos da NPM. Desta forma, com o modelo descrito computacionalmente, efetuou-se as medidas das grandezas físicas apresentadas no segundo capítulo para comparação com outros modelos construtivos de nanoestruturas. A partir daí, foram feitas variações nos parâmetros constituintes da NPM e nas temperaturas para o estudo de seus comportamentos frente às mudanças, para isso, gráficos comparativos foram elaborados e analisados. Para a determinação principal deste trabalho, imprimiu-se as curvas de magnetização de cada transição de fase do modelo e, por meio de metodologia computacional, efetuou-se os ajustes das mesmas baseados na definição de expoente crítico como uma função potência.

Para exemplo de aplicação, o apêndice "A" mostra um programa em linguagem "C" usado para simular o modelo *core/shell* de nanopartícula magnética com uma casca.

No início de cada capítulo, fala-se um pouco das histórias de vida dos cientistas envolvidos nas descobertas e no desenvolvimento dos modelos aqui apresentados. Assim, toma-se conhecimento das dificuldades encontradas e a superação de cada uma delas para proporcionar a evolução de nossa sociedade. Todos nós, desde o trabalhador braçal até o cientista mais renomado, temos um papel a cumprir diante a falta de oportunidades e a exploração social, portanto, contar essas histórias significa estimular a curiosidade dos leitores e, quem sabe, despertar o interesse de tantos outros pela ciência e pelos estudos.

Todas as simulações foram elaboradas utilizando linguagem de programação "C", os desenhos utilizando o aplicativo *Adobe Illustrator* e os gráficos foram realizados utilizando o "GNUPLOT".

# 1 Princípios em Termodinâmica e Mecânica Estatística

## 1.1 Introdução

Este capítulo deseja fornecer uma teoria básica para compreensão dos sistemas físicos analisados neste trabalho estudando termodinâmica e mecânica estatística, ambas em equilíbrio.

Em um segundo momento, traz-se os conceitos básicos da termodinâmica. Na subseção (1.4.6), define-se a magnetização como o parâmetro de ordem escolhido para visualização dos resultados e os expoentes críticos como a melhor forma de medição dos mesmos.

Na (1.3) descreve-se o objeto de estudo da mecânica estatística no intuito de estabelecer uma conexão entre aspectos científicos teóricos e práticos.

Em seguida, na seção (1.4), explora-se os conceitos fundamentais da mecânica estatística necessários ao entendimento e ao desenvolvimento do modelo de Ising, com o propósito de tomar ciência dos detalhes do processo de construção do modelo em questão. A definição e sentido físico da magnetização e dos expoentes críticos são realizados na subseções (1.4.7) e (1.4.8), respectivamente.

Por fim, realiza-se a ligação entre os aspectos microscópicos dos sistema e suas grandezas medidas macroscopicamente na seção (1.5), nela aparecem os conceitos de energia e magnetização média do sistema.

### 1.1.1 Notação Histórica

Por muito tempo, a termodinâmica se baseou unicamente em observações experimentais e desconsiderava os aspectos internos dos sistemas físicos, assim, os resultados não determinavam um modelo específico para a organização interna da matéria. Assim, a mecânica estatística nasceu da necessidade de explicar as propriedades físicas termodinâmicas da matéria macroscópica baseando-se na dinâmica do estado microscópico do sistema, ou seja, as propriedades de materiais volumosos são estudadas como um reflexo de padrões de comportamento das menores partículas dos materiais.

O termo *Mecânica Estatística* foi cunhado por James Clerk Maxwell em 1879 após início de seus estudos sobre cinética dos gases onde a quantidade muito grande de partículas torna impossível a análise do sistema por vias determinísticas clássicas e,

a partir daí, obteve-se a interpretação da segunda lei da termodinâmica baseada nas características dos menores elementos do sistema, a construção do conceito de livre caminho de uma molécula de gás e a demonstração do teorema de equipartição de energia. Em outro momento, pode-se citar os estudos de Einstein sobre movimento *Browniano*, radiação de corpo negro e calor específico dos sólidos, sendo esses últimos aplicados em física quântica [6, pág.538].

Ludwig Boltzmann nasceu em 1844 e morreu em Viena no ano de 1906, dentre suas maiores realizações, consta o conceito de *ensemble* estatístico dando base teórica para a conexão entre a entropia e o número de estados prováveis do sistema através de uma constante que leva o seu nome.

Baseado nas descobertas de Boltzmann, J. Willard Gibbs propôs um método que, dentro de sistema em equilíbrio termodinâmico, está generalizado através de uma função de distribuição de probabilidades. Em 1902, publicou seu livro chamado *Princípios Elementares em Mecânica Estatística* onde relatou novos conceitos, como por exemplo, *ensemble grand-canônico* e desenvolveu o *Potencial de Gibbs*, este último, de grande importância no estudo de mudanças de fase na matéria.

## 1.2 O Equilíbrio Termodinâmico



Figura 1 – L. Boltzmann (1844 - 1906)

Dados dois sistemas com temperaturas distintas separados por uma barreira termicamente isolada (adiabática), ao retirar-se a barreira, os dois conjuntos interagem e trocam energia, desta forma, um cede calor ao outro até que a temperatura se estabilize em uma nova conjuntura, dita equilibrada termicamente. Porém, o equilíbrio termodinâmico também abrange o equilíbrio mecânico das partículas internas. Logo, equilíbrio termodinâmico é a estabilidade térmica e mecânica do sistema fazendo com que todas as variáveis macroscópicas permaneçam inalteradas [8, pág.03].

## 1.3 Do que Trata a Mecânica Estatística

A Mecânica Estatística preocupa-se em estabelecer uma conexão entre os estados microscópicos da matéria e suas grandezas medidas macroscopicamente, como por exemplo, temperatura, magnetização e energia. Para calcular estas grandezas conforme a teoria clássica, necessita-se das velocidades e posições de cada partícula do sistema estudado e, para isto, o modelo é montado baseado em um sistema com um número de equações de movimento proporcional à quantidade de elementos do sistema, ou seja, para aplicações reais este número é da ordem de  $N = 10^{23}$ . Deste modo, resolver este modelo, mesmo computacionalmente, torna-se inviável. Assim, uma forma para resolver o problema é realizar médias em intervalos de tempo determinados em locais específicos do sistema na tentativa de igualar os intervalos de tempo e posição das medidas experimentais. Neste sentido, a Mecânica Estatística propõe uma média aritmética de todas as configurações possíveis do sistema físico estudado, chamada média de *ensemble*.

Neste trabalho, leva-se em consideração as simplificações da Mecânica Estatística em equilíbrio termodinâmico, assim tem-se o postulado fundamental:

*"Em um sistema fechado, com energia fixa, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis [21, pág.56]."*

Essa suposição tem efeito direto na modelagem do sistema físico, uma vez que, gera um novo sub-conjunto do sistema baseado em probabilidades de ocorrência e possibilita uso de ferramentas estatísticas para melhor manipular os microestados mais importantes para as relações com as variáveis macroscópicas.

## 1.4 Conceitos Preliminares em Mecânica Estatística

### 1.4.1 Microestado

Classicamente, dado um sistema físico, um microestado constitui-se do arranjo de suas partículas em um determinado instante, ou seja, é uma fotografia do sistema com o momento e localização de cada elemento, dessa forma, pode-se calcular as posições e velocidades naquele instante possibilitando a previsão do arranjo no momento seguinte. Em Mecânica Quântica, esse arranjo é dado pela função de onda do sistema.

### 1.4.2 Macroestado do Sistema

Conjunto das variáveis que se pode medir macroscopicamente, como por exemplo, temperatura, magnetização e energia, mas que dependem diretamente do estado

microscópico do sistema. Esta relação é dada de tal forma que, cada microestado reflete um macroestado, porém o caminho inverso não é possível, pois uma medida realizada macroscopicamente pode ter vários microestados correspondentes que levam àquele resultado.

### 1.4.3 *Ensemble* Estatístico

Conjunto de sub-sistemas microscópicos que levam às mesmas características macroscópicas do sistema físico. Em outras palavras, é o conjunto de todos os arranjos entre as partículas do sistema que produzem as mesmas grandezas medidas experimentalmente. Em física Quântica, é calculado levando em consideração a probabilidade do microestado estar acessível naquele instante a depender dos parâmetros macroscópicos estipulados, ou seja, a depender das variáveis aplicadas externamente, o sistema tem mais ou menos chances acontecer.

### 1.4.4 Média de *Ensemble*

Dada uma grandeza a ser calculada, pode-se encontrar a média de *ensemble* sobre todas as configurações possíveis do mesmo.

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n A(\alpha) \quad (1.1)$$

onde:

- $\bar{A}$  é a grandeza em questão;
- $\alpha$  é a representação dos sub-sistemas do *ensemble*;
- $A(\alpha)$  representa um sub-sistema da grandeza em um determinado instante;

Analogamente, pode-se reescrever esta equação utilizando preceitos da Mecânica Quântica.

$$\bar{A} = \sum_{mi} A_{mi} p_{mi} \quad (1.2)$$

onde:

- $mi$  é a representação dos microestados do sistema;

- $p_{mi}$  é o peso estatístico do microestado, ou seja, a probabilidade daquele microestado acontecer dadas as condições do sistema;

#### 1.4.5 Função Distribuição de Boltzmann

O peso estatístico citado na seção anterior chama-se *Função Distribuição de Boltzmann*. Sua interpretação física está ligada com a determinação do conjunto universo de todas as possibilidades energéticas em que o sistema pode ocorrer e que possibilita a reprodução das variáveis macroscópicas através dos microestados do sistema.

Esse conjunto universo é chamado *função partição*, dado por:

$$Z = \sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}} \quad (1.3)$$

Onde  $E_{mi}$  é a energia individual de cada estado e  $\beta = \frac{1}{k_b T}$ <sup>1</sup>.

Desta maneira, a probabilidade de um microestado ocorrer frente ao conjunto universo de todos os microestados energéticos é:

$$p_{mi} = \frac{e^{-\beta E_{mi}}}{Z} \quad (1.4)$$

Chamada, *função Distribuição de Boltzmann*.

#### 1.4.6 Parâmetro de Ordem

Landau, na década de 1930, instituiu o conceito de parâmetro de ordem ( $\psi$ ) [21]. Este conceito determina índices definidos nos limites da criticalidade (*para Temperaturas próximas às críticas*) para determinadas transições. O parâmetro de ordem pode ser entendido como uma variável termodinâmica necessária para a descrição da fase ordenada do sistema, para nosso estudo, a fase ferromagnética. Em outras palavras, parâmetro de ordem é a grandeza física que se altera drasticamente quando acontece a transição de fase, assim, medir essa grandeza se torna uma boa forma de acompanhar, prever e diagnosticar as propriedades da transição. Seguem exemplos de grandezas que servem como parâmetro de ordem para alguns sistemas físicos e suas transições de fase [21, pág. 293].

<sup>1</sup> Não confundir com o expoente crítico ( $\beta$ ) da seção (1.4.8)

- A diferença entre os volumes específicos da fase líquida e gasosa ( $v_G - v_L$ ) para os fluidos simples<sup>2</sup>;
- A polarização espontânea de um material ferroelétrico;
- A resistência elétrica de um super-condutor que diminui bruscamente na temperatura crítica;

Dentre vários, estamos interessados na magnetização em sistemas magnéticos. Ela servirá de parâmetro de ordem para nosso estudo e indicará as propriedades relevantes a serem estudadas nos próximos capítulos.

#### 1.4.7 Magnetização ( $m$ )

O aumento da temperatura ( $T$ ) de um sólido está ligado diretamente com as vibrações de seus átomos [3, pág.468]. Assim, devido a liberdade dos momentos magnéticos atômicos, cria-se aleatoriedade na ordenação dos *spins* gerando desalinhamento dos momentos devido a aplicação energética, tal estado chamamos de paramagnético. Por outro lado, abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica ( $T_c$ ), os momentos magnéticos tendem a se alinhar causando a transição da fase paramagnética para ferromagnética. As figuras (2) e (3) representam uma estrutura cristalina tridimensional em seu estado paramagnético e ferromagnético, respectivamente (as setas indicam a orientação dos *spins*).

Portanto, a temperatura se relaciona com a magnetização da seguinte forma:

$$\begin{cases} m = \sum_i \bar{S}_i \neq 0, & \text{se } T < T_c \\ m = \sum_i \bar{S}_i = 0, & \text{se } T > T_c \end{cases}$$

Para uma substância ferromagnética, independente da temperatura - acima ou abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ) - sempre haverá uma magnetização desde que aplicado um campo magnético externo ( $H$ ), este fenômeno varia proporcionalmente com o aumento da temperatura. Por outro lado, se mantivermos a temperatura fixa e variarmos o campo magnético externo, temos duas situações: Para  $T > T_c$ , a magnetização ( $m$ ) desaparece baseado na relação  $m = \chi H$ , ou seja, de forma linear; e a outra, caso  $T < T_c$ , o material continua apresentando uma *magnetização remanente* ou

<sup>2</sup> Fluidos com características macroscópicas homogêneas, isotrópicos, com relações químicas inertes, descarregados, suficientemente grandes com apenas um componente na ausência de campo externos, sejam eles, elétricos, magnéticos ou gravitacionais [21, pág.61].

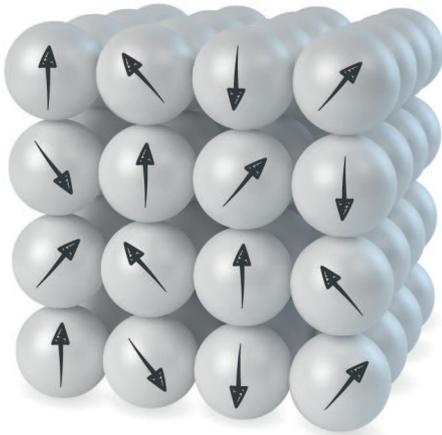


Figura 2 – Estrutura em três dimensões com *spins* aleatórios (substância em estado paramagnético)



Figura 3 – Estrutura em três dimensões com *spins* alinhados (substância ferromagnética).

espontânea ( $m^*$ ) mesmo após a cessação do campo externo [8, pág.277]. Desta forma, a relação muda para:

$$m = m^* \chi H \quad (1.5)$$

Onde a magnetização espontânea ( $m^*$ ) e a susceptibilidade ( $\chi$ ) dependem apenas da temperatura.

A figura (4) mostra a relação entre a magnetização e a temperatura. Nota-se o decaimento da magnetização quando  $T \rightarrow T_c$ .

#### 1.4.8 Expoentes Críticos

Após definido o parâmetro de ordem, precisa-se de uma ferramenta matemática para medir seu comportamento nos limites da criticalidade, ou seja, quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica ( $T \rightarrow T_c$ ). Logo, a análise da expressão (1.6) faz-se necessária.

$$\eta = \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^\epsilon \quad (1.6)$$

onde  $\eta$  é a grandeza que se deseja analisar frente à temperatura.

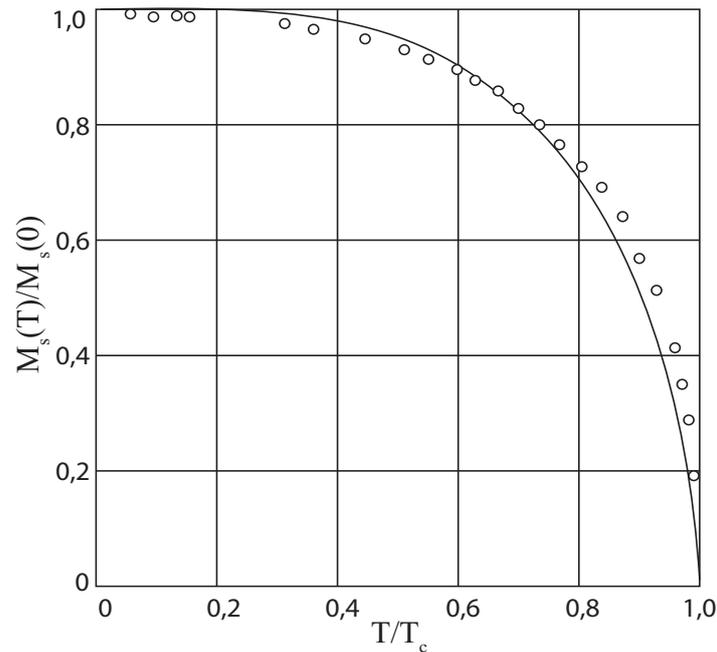


Figura 4 – Saturação da magnetização do níquel em função da temperatura, juntamente com a curva teórica para  $spin = 1/2$  com a teoria do campo médio. Os valores experimentais são de P.Weiss e R.Forrer, *Ann Phys.* 5,153 (1996), [14, pág.451]. Na seção (2.2.3) aprofunda-se no conceito e aplicação da teoria de campo médio.

A figura (4) mostra valores experimentais para a magnetização do níquel em função da temperatura, ao analisar, percebe-se que o comportamento do parâmetro de ordem gera uma curva com decaimento na forma de uma função potência com concavidade voltada para baixo, logo, pode-se encontrar o expoente da equação (1.6) que melhor representa o comportamento apresentado pela magnetização nos limites da temperatura crítica. Este expoente ajustado chama-se expoente crítico, dado por:

$$\varepsilon = \frac{\ln(\eta)}{\ln \left[ \left( \frac{T-T_c}{T_c} \right) \right]} \quad (1.7)$$

Assim, pode-se definir, baseado em teorias clássicas utilizando estruturas cristalinas, alguns expoentes críticos mais importantes para o estudo de materiais ferromagnéticos.

**Expoente crítico do parâmetro de ordem de transição ( $\beta$ ):** Está relacionado com a magnetização do sistema nas proximidades da temperatura crítica. Sabendo que a magnetização se anula em  $T_c$ , pode-se formular, matematicamente:

$$\psi = m^*(T, H \rightarrow 0_+) \propto B(-t)^\beta \quad (1.8)$$

Onde:

$$t = \frac{(T - T_c)}{T_c};$$

$$T < T_c;$$

$B$  é um fator de proporcionalidade.

Neste caso, o expoente crítico ( $\beta$ ) tem valores experimentais próximos a  $1/3$  com campo magnético tendendo a zero pela direita. Na seção (2.2) verifica-se o bom resultado do modelo de Ising, pois alcança um valor simulado de  $\beta = 5/16$ , o qual é bem próximo ao encontrado experimentalmente.

**Expoente crítico da Susceptibilidade Magnética ( $\gamma$ ):** A susceptibilidade magnética é a variação do parâmetro de ordem em relação ao campo externo aplicado com temperatura constante:

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T \quad (1.9)$$

Em outras palavras, a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) mostra como a magnetização responde a estímulos de campo magnético [21, pág.303] e se comporta de acordo com a relação:

$$\chi(T, H = 0) \propto \begin{cases} C_+ t^{-\gamma}, & \text{se } (T > T_c) \\ C_- (-t)^{-\gamma}, & \text{se } (T < T_c) \end{cases}$$

Esse comportamento gera o expoente crítico ( $\gamma$ ) positivo que mostra o decaimento da magnetização nas proximidades do ponto crítico.

**Expoente crítico relacionado ao calor Específico ( $\alpha$ ):** Produz o expoente crítico relacionado com a energia média do sistema:

$$c = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (1.10)$$

Em análise análoga à susceptibilidade magnética, tem-se:

$$c(H = 0) \propto \begin{cases} A_+ t^{-\alpha}, & \text{se } (T > T_c) \\ A_- (-t)^{-\alpha}, & \text{se } (T < T_c) \end{cases}$$

Desta forma, gera-se um expoente crítico ( $\alpha$ ) positivo mostrando o decaimento divergente muito fraco, pois experimentalmente,  $\alpha$  está muito próximo de zero.

## 1.5 Variáveis Macroscópicas

A partir de agora, pode-se entender os fenômenos macroscópicos de um sistema físico em equilíbrio utilizando os conceitos anteriores e, para fazer uma análise microscópica dos sistemas físicos, alguns fatores devem ser levados em consideração para a definição dos modelos, entre eles [21, pág.42]:

1. conjunto de especificação dos estados microscópicos do sistema (ensemble estatístico);
2. hipótese simplificadora do modelo baseado em teorias estatísticas e probabilísticas;
3. classificação como quântico, clássico ou semi-clássico;
4. tipo de partículas e forma de interação entre as mesmas;
5. presença de campo magnético externo;
6. efeitos produzidos medidos no meio macroscópico;

### 1.5.1 Energia Média do Sistema ( $\bar{E}$ )

A energia média total ( $\bar{E}$ ) é dada pela soma da energia individual de cada configuração ( $E_{mi}$ ) multiplicada pela probabilidade de cada microestado energético ( $p_{mi}$ ).

$$\bar{E} = \sum_{mi} E_{mi} p_{mi} \quad (1.11)$$

Substituindo (1.4) em (1.11), temos:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{mi} E_{mi} e^{-\beta E_{mi}}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (1.12)$$

A equação (1.12) estabelece a relação entre o conjunto universo de possibilidades de estados energéticos do sistema (*função partição*) e a temperatura considerando a variação entre eles. Percebe-se que, caso haja diminuição do número estados possíveis com o aumento da temperatura (*derivada negativa*), a energia do sistema aumenta.

Analogamente, pode-se calcular a energia quadrática média.

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_{mi} E_{mi}^2 p_{mi} = \frac{\sum_{mi} E_{mi}^2 e^{-\beta E_{mi}}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ \overline{E^2} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \end{aligned} \quad (1.13)$$

### 1.5.2 Capacidade Térmica (C)

Capacidade térmica é a variação da energia média do sistema pela variação da temperatura, ou seja, determina a energia suficiente para o sistema elevar sua temperatura em uma unidade.

$$C = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{H=0} \quad (1.14)$$

Dados:

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{Z} \right)}{\partial \beta} = -\frac{\sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}}}{\sum_{mi} e^{-2\beta E_{mi}}} \quad (1.15)$$

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = (-E_{mi} e^{-\beta E_{mi}})^2 \quad (1.16)$$

Então, aplica-se  $\left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)$  em (1.14):

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial \left( \frac{1}{k_b T} \right)}{\partial T} \frac{\partial \left( -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)}{\partial \beta} = \quad (1.17)$$

Substitui-se (1.15) em (1.17)

$$\left( \frac{1}{k_b T^2} \right) \left[ \left( \frac{\sum_{mi} -E_{mi} e^{-\beta E_{mi}}}{\sum_{mi} -E_{mi} e^{-2\beta E_{mi}}} \right) \sum_{mi} -E_{mi} e^{-2\beta E_{mi}} - \frac{1}{\sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}}} (E_{mi}^2 e^{-\beta E_{mi}}) \right] =$$

$$\left( \frac{1}{k_b T^2} \right) \left[ \frac{1}{(\sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}})^2} \left( \sum_{mi} E_{mi} e^{-\beta E_{mi}} \right)^2 - \frac{1}{\sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}}} (E_{mi}^2 e^{-\beta E_{mi}}) \right]$$

Faz-se (1.16) em (1.18)

$$C = \left( \frac{1}{k_b T^2} \right) \left[ \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right] \quad (1.18)$$

Da equação (1.13).

$$C = k_b \beta^2 \left( \bar{E}^2 - \overline{E^2} \right) \quad (1.19)$$

Assim, a capacidade térmica se comporta, estatisticamente, como variância [21, pág.25] e mostra em qual temperatura acontece a transição de fase do sistema, uma vez que tende a divergir no ponto da temperatura de transição quando a dimensionalidade da rede cresce. Esse comportamento deve-se ao gasto energético da transição de fase, ou seja, a energia é consumida para efetivar a transição ao invés de elevar a temperatura. Mais detalhes encontram-se na seção (2.3).

### 1.5.3 Magnetização Média do Sistema ( $\bar{m}$ )

A magnetização média de um sistema físico é a soma das magnetizações de cada microestado ( $m_{mi} = \sum_i S_i$ ) levando em consideração a probabilidade de ocorrência daquela configuração dada por ( $p_{mi} = \frac{e^{\beta E_{mi}}}{Z}$ ). A energia de cada configuração da rede no modelo de Ising é dada por:

$$E_{mi} = -J \sum_{(ij)} S_i S_j - H m_{mi} \quad (1.20)$$

Mais a frente, na seção (2.2.1), aprofunda-se esse conceito. Assim,

$$\bar{m} = \sum_{mi} m_{mi} p_{mi} = \sum_{mi} m_{mi} \frac{e^{-\beta E_{mi}}}{\sum_{mi} e^{-\beta E_{mi}}} = \sum_{mi} m_{mi} \frac{e^{\beta(-J \sum_{i,j} S_i S_j - H m_{mi})}}{\sum_i e^{\beta(-J \sum_{i,j} S_i S_j - H m_{mi})}} \quad (1.21)$$

Faz-se  $\sum_{(i,j)} S_i S_j = A$ .

$$\bar{m} = \sum_{mi} m_{mi} p_{mi} = \sum_{mi} m_{mi} \frac{e^{\beta(-A - H m_{mi})}}{\sum_i e^{\beta(-A - H m_{mi})}} \quad (1.22)$$

Com a função partição da seguinte forma:

$$Z = \sum_i e^{\beta(A - H m_{mi})} = \sum_i e^{-\beta A} e^{-\beta H m_{mi}} \quad (1.23)$$

deriva-se a função partição em respeito ao campo magnético,

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = - \sum_i \beta m_{mi} e^{\beta(-A - H m_{mi})}$$

Multiplica-se a equação acima por  $-\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z}$ .

$$-\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{\sum_i m_{mi} e^{\beta(-A - H m_{mi})}}{Z} = \sum_{mi} m_{mi} p_{mi}$$

Portanto, da equação (1.21), tem-se:

$$\bar{m} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \quad (1.24)$$

### 1.5.4 Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ )

A susceptibilidade magnética a temperatura constante é dada pela equação (1.25):

$$\chi = \left( \frac{\partial \bar{m}}{\partial H} \right)_T \quad (1.25)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \left( -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \right)}{\partial H} \right] &= -\frac{1}{\beta} \left[ -\beta^2 \frac{\sum_{mi} m_{mi}^2 e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}}{\sum_{mi} e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}} - \left( -\beta \frac{\sum_{mi} m_{mi} e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}}{\sum_{mi} e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}} \right)^2 \right] = \\ &= \beta \left[ \frac{\sum_{mi} m_{mi}^2 e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}}{Z} - \left( \frac{\sum_{mi} m_{mi} e^{-\beta A - \beta H m_{mi}}}{Z} \right)^2 \right] \\ \chi &= \beta (\overline{m^2} - \bar{m}^2) \quad (1.26) \end{aligned}$$

Fisicamente, a susceptibilidade magnética mostra a capacidade que o sistema tem de se magnetizar enquanto está sob o efeito de um campo magnético externo. Considera-se a susceptibilidade magnética como um parâmetro de medição da magnetização do material, uma vez que pode-se visualizar seu comportamento divergente no limite da transição de fase.

## 2 O Modelo de Ising

### 2.1 Introdução

Objetiva-se neste capítulo analisar a aplicação de um modelo matemático capaz de prever a transição de fase em diversos tipos de sistemas físicos, em particular, sistemas magnéticos. A aplicação do modelo de Ising neste trabalho justifica-se devido à sua simplicidade em relação a outros modelos e aos bons resultados encontrados em experiências já realizadas.

Na seção (2.2), detalha-se todo o Modelo dando ênfase às características do sistema físico aplicado, à explicação do tipo de problema a ser resolvido, à matemática envolvida no processo e aos aspectos físicos e simplificações que tornam o estudo efetivo. A resolução do modelo para sistemas unidimensionais encontra-se na subseção (2.2.2) e na subseção (2.2.3) consta toda a teoria de campo médio para o modelo de Ising.

Por fim, na seção (2.3), descreve-se o algoritmo completo para a solução exata do modelo de Ising em duas dimensões e analisa o resultado gráfico do programa desenvolvido em linguagem "C" para o cálculo do calor específico em redes com número de partículas variando entre 4 e 20.

#### 2.1.1 Notação Histórica

O "*Modelo de Ising*", também conhecido como "*Modelo de Lenz-Ising*", foi desenvolvido por Ernst Ising (1900-1998) em sua tese de doutorado, intitulada "*Contribution to the Theory of Ferromagnetism*", por sugestão do professor Dr. Wilhelm Lenz (1888-1957). Primeiramente, o modelo foi idealizado por Lenz para descrever o comportamento microscópico de sistemas magnéticos com intuito de prever os parâmetros acerca das transições de fases nos mesmos e, em 1925, Ising publicou um artigo onde resolveu, com exatidão, seu modelo utilizando um sistema unidimensional [2, pág.885], mas não encontrou transição de fases, o que lhe ocasionou certa decepção. Mesmo assim, Lars Onsager em 1944, após verdadeiro esforço matemático, encontrou uma solução analítica para o modelo em duas dimensões com interações entre primeiros vizinhos sem aplicação de campo magnético externo [21, pág.317]. Somente em 1949, Ising recebeu reconhecimento acadêmico e, desde 1969, cerca de 16.000 publicações citaram seu modelo matemático para resolução de inúmeros problemas em diversas áreas da ciência [15, pág.01].

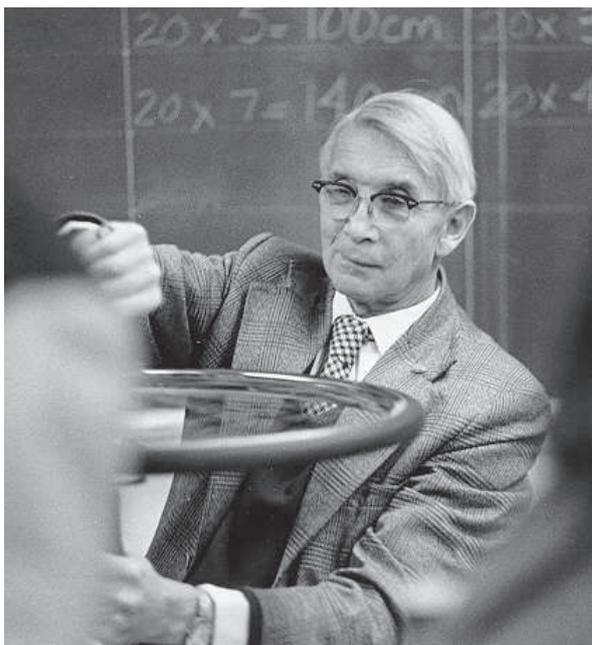


Figura 5 – Biography of Ernst Ising (1900 - 1998)

Ernst Ising, nascido em Colônia na Alemanha no dia 10 de maio de 1900, iniciou seus estudos em matemática e física na Universidade de Göttingen em 1919 [2, 885]. Após o término de seu doutorado, Ising mudou-se para Berlim e trabalhou em um escritório de patentes e, insatisfeito, começou a lecionar. Em 1930 casou-se com Johanna Ehmer, médica que conheceu em Berlim. Com a ascensão de Hitler ao poder em 1933, cidadãos judeus foram depostos de seus cargos públicos e perseguidos, assim, Ising perdeu seu emprego e, após um ano desempregado, voltou a lecionar em *Caputh* na Alemanha.

Após ser interrogado pela polícia secreta nazista (Gestapo) em 1939, Ising e sua esposa, foram para Luxemburgo onde lutavam para sobreviver com muita dificuldade. Somente em 1947, dois anos após a segunda guerra mundial, o casal foi para os Estados Unidos e lá, Ising voltou a lecionar, primeiro em *State Teacher's College em Minot - North Dakota* e depois na *Universidade de Bradley em Peoria - Illinois* onde se aposentou em 1976 [15, pág.08]. Em 1953 obteve cidadania americana e alterou seu nome para Ernest. Em 1951, após investigação realizada por Valentin Telegdi a pedido de Wolfgang Pauli, com intuito de descobrir a localização de físicos sobreviventes, Ising escreveu a Pauli e obteve a resposta:

*"Caro Senhor Ising, muito obrigado pela sua carta, estou muito feliz por saber que você superou o 'Hitlerei'<sup>a</sup> vivo e que você tem um trabalho ..."* [15].

<sup>a</sup> 'Hitlerei' significa "Fascismo Hitleriano ou culto Hitlerista"

Professor Dr. Ernest Ising morreu no dia 11 de maio de 1998 em sua residência, Peoria (Illinois), um dia após seu aniversário de 98 anos [12, pág.4].

## 2.2 Formulação do Modelo de Ising

De forma clássica, a aplicação do modelo de Ising segue as seguintes características em relação ao comportamento das partículas / moléculas do sistema:

1. Cada partícula do sistema assume apenas duas posições / estados;
2. A interação entre os elementos acontece entre primeiros vizinhos (*curto alcance*);
3. Os componentes estão presos em seus sítios; e
4. As condições de contorno podem assumir periodicidade ou não.

Esta representação simplificada do sistema tem grande força e consegue ser aplicada, basicamente, em sistemas físicos arranjados em estruturas regulares, como por exemplo [2, pág.01]:

- Sistemas magnéticos, com *spins* orientados (*up ou down*);
- Misturas com dois tipos de moléculas; e
- Sistemas organizados em sítios com ausência (*estado desocupado*) ou presença (*estado ocupado*) de partícula.

### 2.2.1 O Modelo de Ising Aplicado em Sistemas Magnéticos

Para utilizarmos o modelo de Ising, no contexto deste trabalho, considera-se um sistema físico ferromagnético com ausência ou presença de campo magnético. A magnetização servirá de parâmetro de ordem para verificação da transição de fase e apenas três fatores são relevantes para a determinação dos expoentes críticos [21, pág.316].

- Dimensionalidade do sistema físico (*uma, duas ou três dimensões*);
- Dimensionalidade do parâmetro de ordem; e
- Interação microscópica entre as partículas (*curto ou longo alcance*).

Como exemplo simples, pode-se utilizar a representação generalizada de uma rede quadrada bidimensional de *spins*. Essa reproduz cada estado ( $S_i = 0, 2, \dots, N - 1$ ) indicando-os por um sinal de energia positiva (+) para *spin up* ou negativa (-) para *spin down*. A partir daí, conforme descrição do modelo, têm-se dois estados energéticos para cada *spin* e  $N$  sítios na rede, obtendo-se  $2^N$  diferentes configurações do sistema. A figura (7) mostra este esquema e evidencia a forma de interação das partículas entre seus primeiros quatro vizinhos no centro no sistema, ou seja, fora das bordas.

Já a descrição da interação das partículas, localizadas nas bordas da rede, é realizada imaginando o sistema com periodicidade, ou seja, a rede configura-se para se comportar em ciclos e, desta forma, as bordas se relacionam conforme esquema

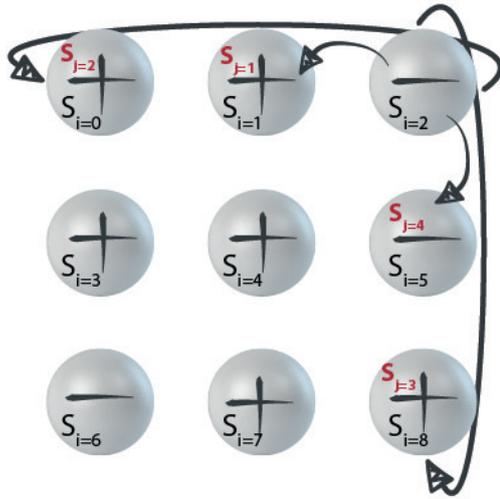


Figura 6 – Representação da interação de uma partícula localizada na borda do sistema com seus primeiros vizinhos em uma rede bidimensional. Configuração com energia total  $E = -2J - 3H$ .

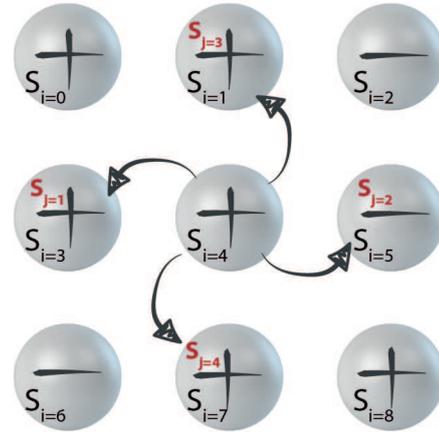


Figura 7 – Representação da interação de uma partícula localizada no centro do sistema com seus primeiros vizinhos em uma rede bidimensional. Configuração com energia total  $E = -2J - 3H$ .

da figura (6), ou seja, as bordas interagem simulando um toro. Na mesma figura, vê-se o sistema representado por uma matriz ( $M_{n_x \times n_y} = M_{3 \times 3}$ ) com  $N = 9$ , portanto,  $2^9$  configurações possíveis. Nesse modelo, assume-se que  $S_i$  representa os sítios da rede cristalina (*regular*) com -  $S_i = 0, 1, 2, \dots, 8$  - que são valores de *spins* aleatórios valendo  $E$  para *spin up* e  $-E$  para *spin down*. Assim, calcula-se a energia total de cada configuração de acordo com o hamiltoniano que define o modelo de Ising.

$$\hat{H} = E = -J \sum_{(ij)} S_i S_j - H \sum_{i=0}^{N-1} S_i \quad (2.1)$$

A interação entre a partícula com *spin* ( $S_i$ ) e seus primeiros vizinhos com *spin* ( $S_j$ ) determina a primeira parte do hamiltoniano com a soma sendo realizada sobre todos os elementos da rede. A energia ( $J$ ) é interpretada como o termo quântico de troca de natureza coulombiana<sup>1</sup> [21, pág.316]. A segunda parte refere-se à magnetização proporcional a uma possível aplicação de campo magnético externo ( $H$ ).

Como exemplo, pode-se calcular a energia da configuração dos sistemas representados nas figura (6) e (7) imaginando-a como uma matriz de ordem  $n_x \times n_y$  e

<sup>1</sup> Para definição completa sobre o termo de troca, vide [11, pág.14] e [23, pág.16]).

assumindo que a energia de cada interação é negativa ( $-1$ ) quando ambas partículas tem *spins* iguais e, energia positiva ( $+1$ ), quando os *spins* das partículas interagentes são diferentes [2, pág.01].

Para a primeira parte do hamiltoniano considera-se a interação com cada *spin* sem repetição, assim:

$$\sum_{ij} S_{i=0} = S_{i=0}[S_{j=1} + S_{j=2} + S_{j=3} + S_{j=4}] = (-1) + (-1) + 1 + 1 = 0$$

$$\sum_{ij} S_{i=1} = S_{i=1}[S_{j=2} + S_{j=3} + S_{j=4}] = +1 + (-1) + (-1) = -1$$

$$\sum_{ij} S_{i=2} = S_{i=2}[S_{j=3} + S_{j=4}] = +1 + (-1) = 0$$

$$\sum_{ij} S_{i=3} = S_{i=3}[S_{j=1} + S_{j=2} + S_{j=4}] = +1 + (-1) + 1 = +1$$

$$\sum_{ij} S_{i=4} = S_{i=4}[S_{j=2} + S_{j=4}] = +1 + (-1) = 0$$

$$\sum_{ij} S_{i=5} = S_{i=5}[S_{j=4}] = +1$$

$$\sum_{ij} S_{i=6} = S_{i=6}[S_{j=1} + S_{j=2}] = +1 + 1 = +2$$

$$\sum_{ij} S_{i=7} = S_{i=7}[S_{j=2}] = -1$$

$$\text{Logo, } -J \sum_{(ij)} S_i S_j = -2J.$$

A segunda parte do hamiltoniano assume o valor,

$$-H \sum_{i=0}^{N-1} S_i = -H(6E_i - 3E_i) = -3H$$

Assim, a energia total da configuração é  $E = -2J - 3H$ .

### 2.2.2 Solução Exata do Modelo de Ising em uma Dimensão

Em uma dimensão, pode-se considerar a rede como um vetor. Por convenção, as interações entre os *spins* dão-se de forma única sempre com os vizinhos da direita, ou seja para  $i = j$ , temos  $S_j = S_{i+1}$ , e a condição periódica dada por  $S_{j=N-1} = S_{i=0}$ . A figura (8) detalha o sistema.

Desta forma, o hamiltoniano pode ser escrito de acordo com a equação (2.2) abaixo.

$$\hat{H} = -J \sum_{i=0}^{N-1} S_i S_{i+1} - H \sum_{i=0}^{N-1} S_i \quad (2.2)$$

Através de algum esforço matemático, prova-se que, para as condições periódicas de contorno acima relatadas a função partição toma a seguinte forma.

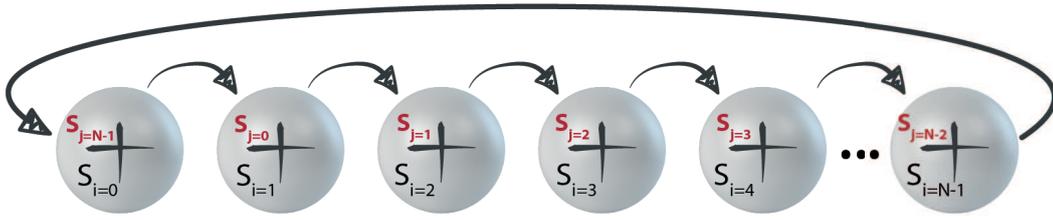


Figura 8 – Representação de uma rede unidimensional de *spins* ( $S_i = 0, 1, \dots, N - 1$ ) totalmente ordenado positivamente com energia  $E_1 = JN$ . As partículas interagem com seus vizinhos da direita (*interação de curto alcance*) e a seta externa indica a condição de contorno periódica do sistema, ou seja, a interação da última partícula ( $N - 1$ ) com a primeira ( $S_{i=0}$ ).

$$Z_N = \sum_{S_i} e^{\beta J \sum_{i=0}^{N-1} S_i S_{i+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{i=1}^{N-1} (S_i + S_{i+1})} \quad (2.3)$$

Utilizando a técnica da matriz de transferência [21, pág.320] chega-se à função energia livre por partícula no limite termodinâmico, ou seja, para  $N \rightarrow \infty$ .

$$f(T, H) = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\beta J} \cosh(\beta H) + [e^{2\beta J} \cosh^2(\beta H) - 2 \sinh(2\beta J)]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2.4)$$

A magnetização por *spin* é dada por

$$m(T, H) = -\frac{\partial f}{\partial H} = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) se anula na ausência de campo magnético, assim, o modelo de Ising unidimensional não tem transição de fase. Essa falta de magnetização espontânea tem relação com a variação de energia necessária para se obter um estado desordenado de *spins* no sistema.

Por exemplo, a figura (8) representa um sistema em estado ordenado positivo com  $N$  sítios e energia  $E_1 = -J(-N) = JN$ . Em um segundo momento, analisa-se a figura (9), nela representa-se uma rede unidimensional com dois domínios diferentes (*um domínio positivo e outro negativo*) com energia  $E_2 = -J \left[ -\left(\frac{N}{2} - 2\right) - \left(\frac{N}{2} - 2\right) \right] = J(N - 4)$ . Ao comparar os dois sistemas, tem-se uma variação energia

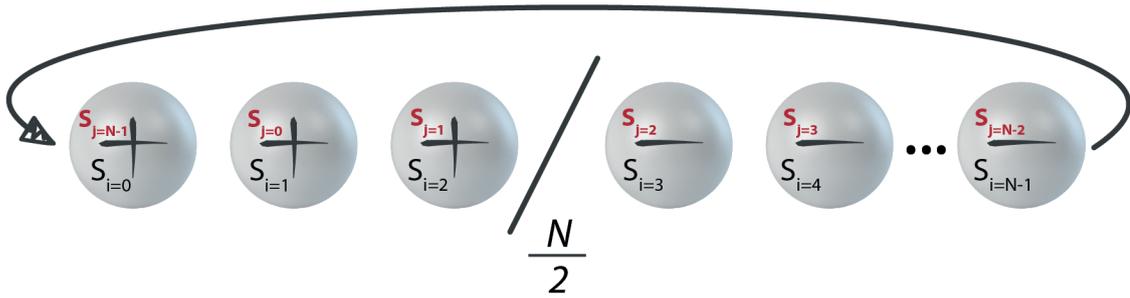


Figura 9 – Representação de uma rede unidimensional de *spins* ( $S_i = 0, 1, \dots, N - 1$ ) com condições de contorno periódicas e energia total  $E_2 = J(N - 4)$  configurada em dois domínios distintos. As interações entre elementos com *spins* diferentes acontecem em  $i = 2$  e  $i = N - 1$ .

$$\Delta E = E_2 - E_1 = J(N - 4) - JN$$

$$\Delta E = -4J \tag{2.6}$$

A variação de energia ( $\Delta E$ ) é extremamente pequena, pois, a energia  $E_2$  é calculada considerando apenas as interações entre os dois domínios do sistema, assim, a rede se torna reduzida (para efeito de cálculo) a dois componentes com *spins* diferentes interagindo no meio e nas bordas da rede, ou seja, em apenas dois pontos conforme ilustra a figura (9). Desse modo, o aumento de temperatura necessária para desordenar a rede é irrelevante para o meio macroscópico fazendo com que a temperatura crítica do modelo de Ising unidimensional esteja muito próxima do zero absoluto [20, pág.478]. Seguindo o raciocínio, para redes em duas e três dimensões, tem-se as interações entre os domínios dadas em vários pontos proporcionalmente ao número de elementos da rede nos formatos de linhas (sistemas bidimensionais) e superfícies (sistemas tridimensionais). Dessa forma, surge maior variação de energia entre os microestados e, conseqüentemente, aparecem as transições de fases perceptíveis em temperaturas bem definidas.

### 2.2.3 Aproximação de Campo Médio para o Modelo de Ising

Para descrever um sistema físico, é necessário entender seu funcionamento microscópico e, para isto, é necessário conhecer os potenciais de cada partícula e como se dá a interação entre as mesmas. Determinar estes indicadores é fundamental para a modelagem matemática do comportamento macroscópico do sistema. A teoria de

campo médio se baseia na ideia de substituição dos potenciais de interação individuais entre os componentes de um sistema por um valor médio agindo em apenas uma partícula. As figuras (10) e (11) ilustram a diferença entre as interações em um sistema real e a rede idealizada pela teoria de campos médio. As setas representam as correlações<sup>2</sup> enquanto as esferas representam as partículas.

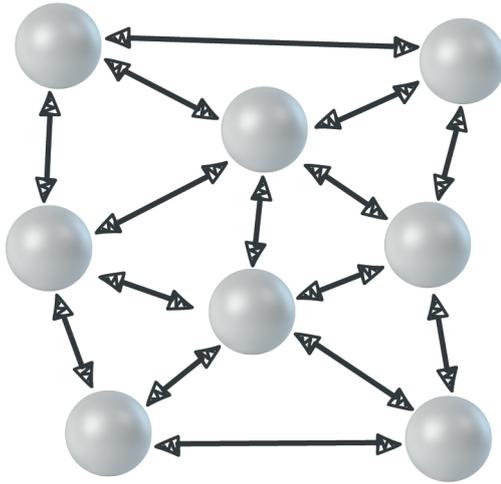


Figura 10 – Representação da interação entre partículas em um sistema real.

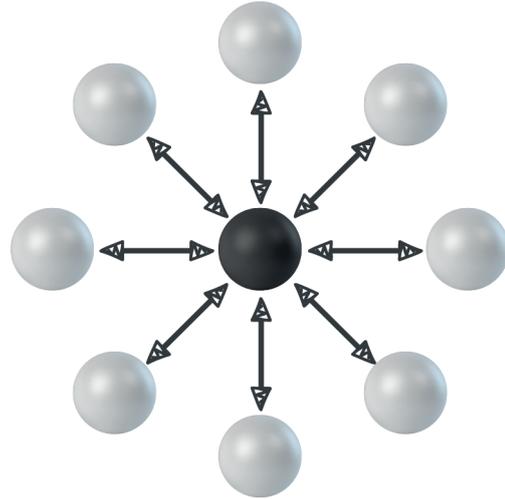


Figura 11 – Representação do modelo esquemático proposto para interação entre partículas na teoria de campo médio.

Esse modelo gera um valor de potencial médio aplicado na partícula selecionada, apenas (representada pela esfera escura). Desta forma, o parâmetro de ordem toma a forma:

$$\psi = \bar{\psi} + (\psi - \bar{\psi}) \quad (2.7)$$

onde  $(\psi - \bar{\psi} \approx 0)$ . Tal aproximação está justificada pela teoria de renormalização e encontra-se com detalhe em [20, pág.539] [17, pág.35].

A formulação generalizada para aproximação de campo médio é dada pela teoria de Bragg-Williams. Esta considera o modelo de Ising para um ferromagneto com anisotropia uniaxial<sup>3</sup> e se baseia na construção da equação de energia livre em função da magnetização com valor de magnetização por *spin* fixo<sup>4</sup>.

<sup>2</sup> Funções de correlação são medidas estatísticas de variáveis aleatórias que dependem da distância entre as partículas e do tempo entre as interações. Mais detalhes em [5, pág.123-132].

<sup>3</sup> Ferromagnetos Anisotrópicos tendem a alinhar seus momentos magnéticos em uma direção satisfatória para o estado de menor energia.

<sup>4</sup> *spin* igual a 1/2 para este modelo.

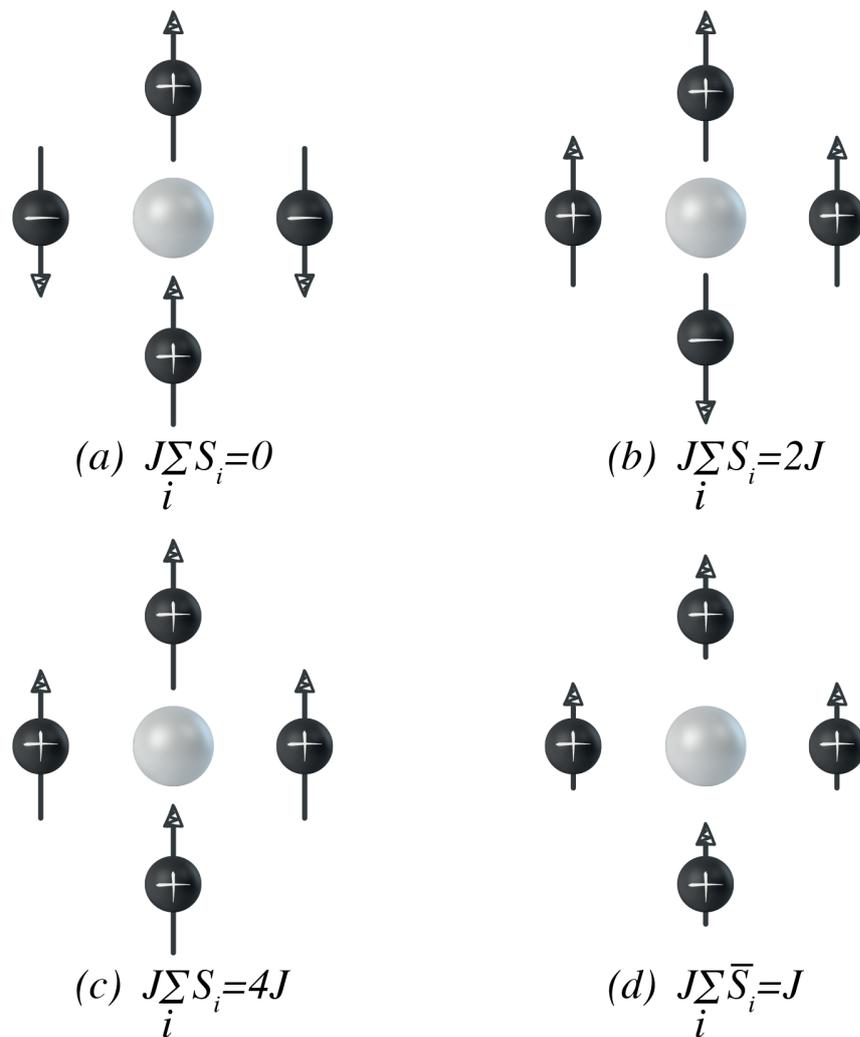


Figura 12 – Comparação da ideia de interação entre partículas numa configuração definida, para efeito do cálculo energético, entre a análise da interação real e a teoria de campo médio. Adaptado de [5, pág.149].

Agora, a figura (12) mostra como é realizado o cálculo da energia de configuração de um determinado sítio. Nas sub-figuras (a),(b) e (c), o cálculo é realizado de acordo com o modelo de Ising já explicado na seção (2.2.1), por outro lado, a sub-figura (d) representa a energia de interação média utilizando a aproximação de campo médio. A discrepância entre modelos é bem visualizada comparando as figuras (c) e (d), onde as disposições entre os *spins* são iguais e a energia calculada é consideravelmente diferente.

Dado como parâmetro de ordem, a magnetização em valor absoluto (adimensional) é a porcentagem do número de partículas de um determinado *spin* em relação com o total de partículas do sistema ( $N$ ).

$$m = \sum_i S_i = \frac{N_+ - N_-}{N} \quad (2.8)$$

Onde:

- $N_+$  é o número de partículas com *spin up*;
- $N_-$  é o número de partículas com *spin down*; e
- $N = N_+ + N_-$

Daí decorre,

$$\begin{cases} N_+ = \frac{N(m+1)}{2} \\ N - N_+ = \frac{N(1-m)}{2} \end{cases} \quad (2.9)$$

A entropia é definida como o logaritmo natural da combinação de todas as configurações possíveis do sistema,

$$S = \ln \binom{N}{N_+} = \ln \left( \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} \right)$$

$$S = \ln \left[ \frac{N!}{[N(1+m)/2]![N(1-m)/2]!} \right]$$

Logo, a entropia por partícula, ou seja, a entropia em função da contribuição magnética de cada *spin*.

$$\frac{S}{N} = s(m) = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+m)\ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m)\ln(1-m)$$

Ao relacionar a entropia com a temperatura, obtém-se a contribuição energética relacionada a entropia. Essa contribuição é a energia calculada a partir da relação entre a temperatura e a entropia do sistema.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Através de análise dimensional verifica-se a medida de energia da contribuição entrópica ( $TS$ ).

$$TS = T \left[ \ln 2 - \frac{1}{2}(1+m)\ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m)\ln(1-m) \right]$$

$$TS = T \ln 2 - \frac{1}{2} [(1+m)\ln(1+m) - (1-m)\ln(1-m)]$$

Agora, de acordo com o modelo de Ising na ausência de campo externo, a energia é dada por:

$$E = -J \sum_{ij} S_i S_j$$

O cálculo exato da energia no modelo de Ising a partir de duas dimensões se torna uma tarefa matemática complexa, uma vez que, são consideradas as contribuições energéticas de todas as interações de curto alcance. Daí a necessidade da aplicação da aproximação relatada na equação (2.7), através desta, calcula-se a interação magnética das partículas considerando a média de todas as suas interações e, portanto, obtém-se a energia aproximada pela teoria de campo médio.

$$E = -J \sum_{ij} S_i S_j = -J \sum_{ij} \overline{S_i S_j} + (S_i S_j - \overline{S_i S_j}) \approx -J \sum_{ij} \overline{S_i S_j}$$

$$E \approx \sum_{ij} \overline{S_i S_j}$$

Então, aproxima-se  $\overline{S_i} \approx \overline{S_j}$  independente da posição, logo.

$$E = -J \sum_{ij} m^2 = -\frac{1}{2} J N z m^2$$

onde  $z = 2d$  é o número de primeiros vizinhos para um modelo  $d$  – dimensional baseado na idéia de um hipercubo<sup>6</sup>, deste modo, o número de primeiros vizinhos para uma rede quadrada com  $d = 2$ , é  $z = 2d = 4$ .

A partir daí, pode-se calcular a energia livre de Bragg-Williams em função da temperatura e magnetização.

<sup>6</sup> a ideia do hipercubo baseia-se na infinidade e simetria de suas dimensões, ou seja, para teoria de campo médio é relevante, pois a aproximação considera todas as interações regulares - o fator multiplicador 2 deve-se ao quadrado ser o menor hipercubo possível, ou seja, duas dimensões.

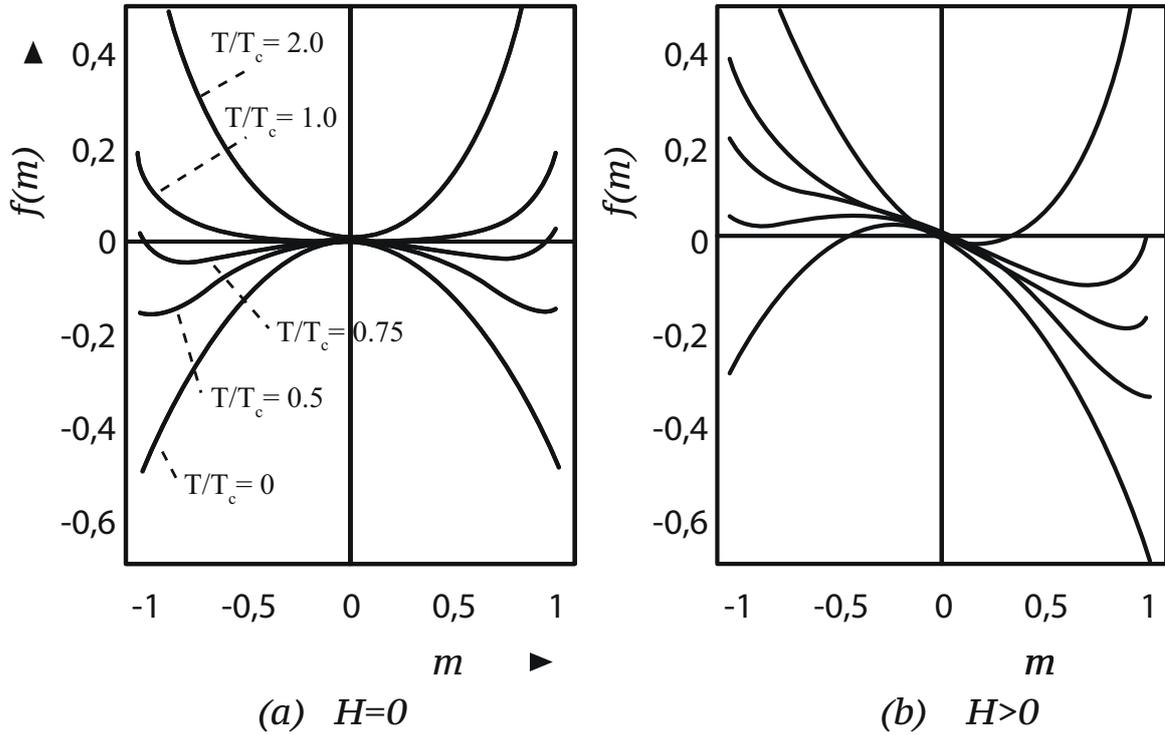


Figura 13 – A energia livre de Bragg-Williams em função da magnetização (parâmetro de ordem) para várias relações  $T/T_c$ . Gráfico adaptado de [5, pág.147]

$$f(T, m) = \frac{[E - TS]}{N}$$

$$f(T, m) = -\frac{1}{2}Jzm^2 + \frac{1}{2}T[(1 + m)\ln(1 + m) - (1 - m)\ln(1 - m)] - T\ln 2$$

A figura (13) mostra o gráfico da energia de Bragg-Williams para várias porcentagens de temperatura em relação a temperatura crítica ( $T/T_c$ ). Nela fica claro a reflexão dos valores no eixo da energia de Bragg-Williams para magnetização no intervalo de  $[-1,1]$ <sup>7</sup>, pois, fixada a temperatura, tem-se:

$$f(-m)_T = -\frac{1}{2}Jz(-m^2) + \frac{1}{2}T[(1 + (-m))\ln(1 + (-m)) - (1 - (-m))\ln(1 - (-m))] - T\ln 2$$

$$f(-m)_T = -\frac{1}{2}Jzm^2 + \frac{1}{2}T[(1 - m)\ln(1 - m) - (1 + m)\ln(1 + m)] - T\ln 2 = f(m)_T$$

<sup>7</sup> magnetização dada em valor absoluto conforme equação (1.24).

Ou seja,  $f(T, m)$  é uma função par justificando a reflexão do gráfico em relação ao eixo vertical. O valor de magnetização negativo significa o alinhamento dos *spins* em uma determinada direção (*spin down*) e positivo na direção contrária (*spins up*). Para magnetização nula, o sistema está desmagnetizado, ou seja, desordenado em sua fase paramagnética.

Segue a análise do gráfico da figura (13) para cada relação de temperatura.

**Para  $(T/T_c) > 0$ :** A energia é positiva com comportamento parabólico com concavidade voltada para cima, ou seja, possui apenas um mínimo que coincide com magnetização nula. Assim, a derivada da energia em relação a magnetização será nula somente em  $m = 0$ , o que implica que o sistema está em equilíbrio energético<sup>8</sup>, mas sem magnetização espontânea.

**Para  $(T/T_c) < 0$  e  $f(T, m) < 0$ :** Observa-se dois pontos de mínimo valor de energia com magnetização diferente de zero, sendo que, quanto mais a temperatura se aproxima de zero, ou seja,  $(T/T_c \rightarrow 0)$  mais a magnetização se efetiva por completo ( $m \rightarrow \pm 1$ ).

O sentido físico para  $\left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)_T = 0$  é a verificação dos pontos de mínimos energéticos, pois nestes pontos, tem-se as transições de fases do sistema para aquela determinada temperatura, uma vez que, o alinhamento dos *spins* diminui a energia do sistema em materiais ferromagnéticos. Este fenômeno é atribuído a energia de troca entre as partículas cuja variação de energia eletrostática resulta que *spins* paralelos favorecem uma energia mínima de troca [5] e [11].

A partir de agora, pode-se calcular a temperatura crítica do modelos de Ising utilizando a aproximação de campo médio. Primeiro, expande-se a equação (2.2.3) (entropia por partícula) em uma série de Taylor.

$$S(m) = \ln 2 \left[ \frac{1}{1!} \frac{\partial s}{\partial m} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 s}{\partial m^2} m^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 s}{\partial m^3} m^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 s}{\partial m^4} m^4 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n s}{\partial m^n} m^n \right]$$

A derivada de uma função par resulta em uma função ímpar, logo pode-se desconsiderar as derivadas de ordem ímpar, pois a função derivada de  $s(m)$  deve ser par.

Dados:

<sup>8</sup> Entende-se por sistema equilibrado energeticamente aquele que está em seu estado de menor energia.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial m}\right)_{m=0} = -\frac{1}{2} [\ln(1+m) - \ln(1-m)] = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial m^2}\right)_{m=0} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(1+m)} + \frac{1}{(1-m)} \right]_{m=0} = -1$$

$$\left(\frac{\partial^3 s}{\partial m^3}\right)_{m=0} = -\frac{1}{2} \left[ -\frac{1}{(1+m)^2} + \frac{1}{(1-m)^2} \right]_{m=0} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^4 s}{\partial m^4}\right)_{m=0} = - \left[ \frac{2}{(1+m)^3(1-m)^3} \right]_{m=0} = -2$$

Substituindo as derivadas na equação (2.2.3), tem-se:

$$S(m) = \ln 2 - \frac{1}{2}m^2 - \frac{1}{12}m^4$$

Assim, a energia livre toma a forma:

$$\begin{aligned} f(T, m) &= \left( \frac{E - TS}{N} \right) = -\frac{1}{2}Jzm - T \left[ \ln 2 - \frac{1}{2}m^2 + \frac{1}{12}m^4 \right] \\ &= -T \ln 2 + \frac{1}{2}Tm^2 - \frac{1}{12}Tm^4 - \frac{1}{2}Jzm^2 \\ &= -T \ln 2 + \frac{1}{12}Tm^4 + \left[ \frac{1}{2}m^2(T - Jz) \right] \end{aligned}$$

Onde,  $T_c = Jz$  é a temperatura crítica na aproximação de campo médio.

A energia do modelo de Ising com aplicação de campo magnético externo, tem a forma.

$$E = -J \sum_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (2.10)$$

Aproxima-se pela teoria de campo médio,

$$E = -Jm^2 - Hm \quad (2.11)$$

Então, a energia de Bragg-Williams toma a forma:

$$f(T, m) = \left( \frac{E - TS}{N} \right) = -\frac{1}{2}Jzm - Hm - T [(1 + m)\ln(1 + m) + (1 - m)\ln(1 - m)]$$

A equação de estado, ou seja, a relação entre o estado energético e a magnetização com temperatura constante, mede a variação da energia com relação a magnetização.

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = H$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = -Jzm + \frac{1}{2}T \left[ (1 + m) \frac{1}{(1 + m)} + \ln(1 + m) \right] + \left[ (1 - m) \frac{1}{(1 - m)} - \ln(1 - m) \right]$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = -Jzm + \frac{1}{2}T [\ln(1 + m) - \ln(1 - m)]$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = -Jzm + \frac{1}{2}T \left[ \ln \left( \frac{1 + m}{1 - m} \right) \right]$$

Da definição de tangente hiperbólica inversa [24, pág.239].

$$\tanh^{-1}(m) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 + m}{1 - m} \right), \quad -1 < m < 1$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)_T = -Jzm + \frac{1}{2}T \tanh^{-1}(m) = H$$

$$\tanh^{-1}(m) = \frac{H + Jzm}{T}$$

$$m = \tanh\left(\frac{H + Jzm}{T}\right)$$

Como  $Jz = T_c$ , temos a equação de Curie-Weiss.

$$m = \tanh\left(\frac{H + T_c m}{T}\right)$$

Onde,  $(H + T_c m)$  é a contribuição de potencial médio calculado utilizando o conceito da teoria de campo médio somado ao campo externo aplicado [5, pág.148]. Este campo atua individualmente nos sítios e surge da interação do campo externo com a energia de troca. Esta energia é produzida por pelos elétrons com *spins* apostos que coabitam em um mesmo orbital [11, pág.14] [23, pág.16].

## 2.3 Solução Computacional do Modelo de Ising em Duas Dimensões

Em 1936, Sir Rudolf Peierls escreveu o artigo chamado “On Ising’s Model of Ferromagnetism” [19, pág.471-476], onde demonstrou, com argumentos simples, que o modelo de Ising apresentava magnetização espontânea em duas e três dimensões. Já na década de 1940, Lars Onsager através de grande esforço matemático, resolveu exatamente o modelo de Ising considerando duas dimensões e acabou chegando a mesma conclusão apresentada por Peierls [1]. O desenvolvimento da demonstração realizada por Onsager está fora do escopo deste trabalho, porém, computacionalmente pode-se calcular com exatidão um sistema de Ising em duas dimensões através do algoritmo (1).

Como já discutido nas seções anteriores, o intuito do modelo de Ising é determinar em quais condições um sistema com características ferromagnéticas muda sua ordenação de *spins*, em outras palavras, dadas as características do material, precisa-se saber em qual temperatura ocorre a transição da fase paramagnética para a fase ferromagnética. Uma forma de medir essa temperatura utiliza o cálculo da

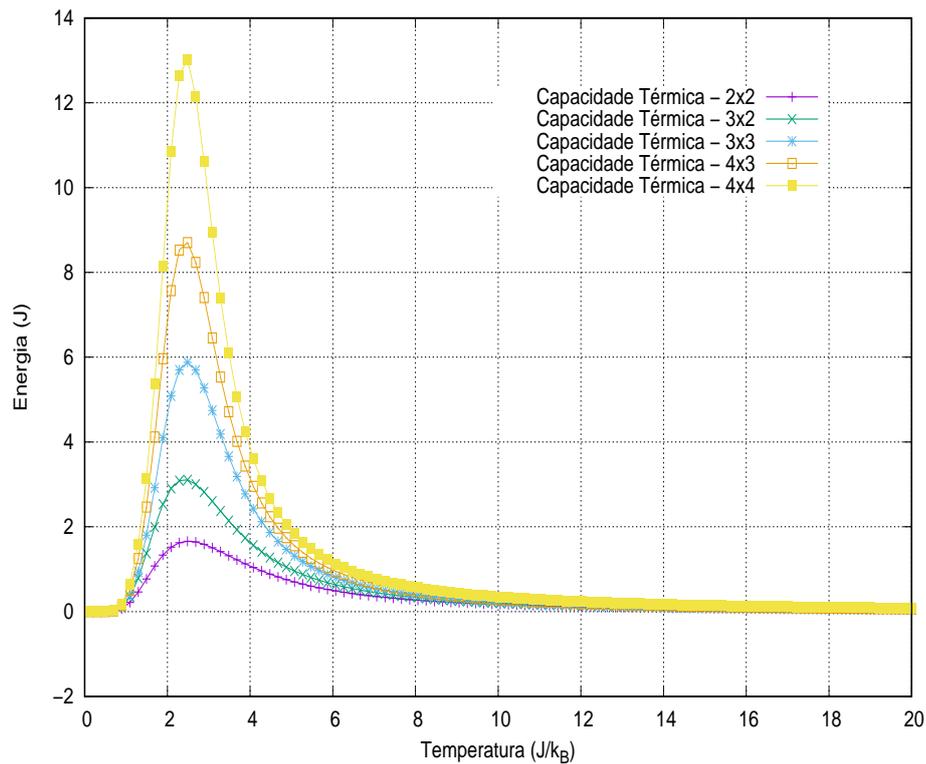


Figura 14 – Capacidade Térmica do Sistema *versus* Temperatura. Divergência mostra o ponto onde ocorre a transição de fase.

capacidade térmica. Conforme conceituado na seção (1.5.2), utiliza-se a energia do sistema calculada computacionalmente utilizando o modelo Ising. Para esta simulação, considerou-se o sistema apresentado por Lars Onsager em 1944, ou seja, uma rede quadrada com interação de curto alcance entre os quatro primeiros vizinhos e  $J = 1$ . Resultando aproximadamente na temperatura crítica de 2.269 onde a energia é dada em termos da energia de troca ( $J$ ) e a temperatura em função de ( $J/k_B$ ). Este resultado garante a eficácia do algoritmo apresentado, pois reproduz o valor demonstrado por Lars Onsager.

O gráfico da figura (14) mostra o comportamento da capacidade térmica em relação a temperatura. Nota-se um comportamento com tendência divergente nas proximidades da temperatura crítica quando o tamanho da rede cresce ( $N \rightarrow \infty$ ). Esta divergência tem origem no gasto energético envolvido no processo de transição de fase, ou seja, o sistema gasta muita energia para assegurar a transição enquanto a temperatura não sofre acréscimo.

**Algoritmo 1:** algoritmo para Modelo de Ising em Rede Quadrada**Entrada:**INTEIRO  $m, n$ : Tamanho da rede (Primeiro e Segundo Eixo da Matriz)INTEIRO  $t_1$  : Temperatura InicialINTEIRO  $t_2$  : Temperatura FinalINTEIRO  $nt$  : Número de TemperaturasINTEIRO  $seed$  : Semente do Gerador de Números AleatóriosREAL  $J$  : Termo de TrocaREAL  $H$  : Campos Magnético ExternoREAL  $MM$  : Momento Magnético Individual dos ElementosREAL  $prob$ : Probabilidade para aceitação da troca de  $spin$ **Saída:**Arquivo: Temperatura, Campo Magnético,  $E_1/Nm$ ,  $E_2/Nm$ ,  $M_1/Nm$ ,  $M_2/Nm$ ;

```

1 início
2    $A[0 : m, 0 : n]$ 
3    $dt \leftarrow (t_2 - t_1) / nt$ 
4   para  $i \leftarrow 0$  a  $m$ ; faça
5     para  $j \leftarrow 0$  a  $n$ ; faça
6       se  $(ran1(\&seed) < prob)$  então
7          $A[i][j] = MM$ 
8       senão
9          $A[i][j] = -MM$ 
10  para  $it \leftarrow 0$  a  $nt$ ; faça
11     $temp \leftarrow t_1 + it * dt$ 
12     $E_1 \leftarrow 0.0$ ;
13     $E_2 \leftarrow 0.0$ ;
14     $M_1 \leftarrow 0.0$ ;
15     $M_2 \leftarrow 0.0$ ;
16     $soma \leftarrow 0.0$ ;
17     $mag \leftarrow 0.0$ ;
18     $z \leftarrow 0.0$ ;
19    para  $i \leftarrow 0$  a  $m$ ; faça
20      para  $j \leftarrow 0$  a  $n$ ; faça
21         $soma \leftarrow$ 
22           $soma + A[i][j] * (A[mod((i + 1), m)][j] + A[i][mod((j + 1), n)]);$ 
23           $mag \leftarrow mag + A[i][j];$ 
24           $Energia \leftarrow (-J * soma - H * mag) / (MM * NN);$ 
25           $z \leftarrow z + exp(-Energia / temp);$ 
26           $E_1 \leftarrow Energia / z;$ 
27           $E_2 \leftarrow (Energia * *2) / z;$ 
           $M_1 \leftarrow M_1 + mag;$ 
           $M_2 \leftarrow M_2 + (mag * *2);$ 

```

.

## 3 Método de Monte Carlo e Algoritmo de Metropolis

### 3.1 Introdução

No capítulo anterior, relatou-se todos os procedimentos para a aplicação do modelo de Ising. Na subseção (2.2.1), tem-se o exemplo de um sistema representado por uma matriz com  $N = 9$  elementos de ordem ( $M_{n_x \times n_y} = M_{3 \times 3}$ ) com  $2^N$  configurações possíveis e interação entre os quatro primeiros vizinhos. Se utilizássemos um supercomputador com velocidade na ordem de pentaflops<sup>1</sup> e considerando somente um cálculo para cada configuração do sistema levaríamos um tempo ( $t_s$ ) para simulação, dado por:

$$t_s = \frac{2^9}{10^{15} s^{-1}} \approx \frac{10^{2.71}}{10^{15} s^{-1}} \approx 5.13 \times 10^{-13} \text{segundos} \quad (3.1)$$

Porém, esta simplificação não representa os sistemas físicos em geral, pois mesmo em uma nanoestrutura em duas dimensões formada por uma rede com 100 elementos, gasta-se o tempo para simulação de:

$$t_s = \frac{2^{100}}{10^{15} s^{-1}} \approx \frac{10^{30.1}}{10^{15} s^{-1}} \approx 1.26 \times 10^{15} \text{segundos} \approx 40 \times 10^7 \text{anos} \quad (3.2)$$

Ou seja, aplicando o método de Ising de forma exata em uma rede nanométrica com aplicações reais levaríamos cerca de 40 milhões de anos para simular o sistema utilizando os computadores mais avançados da atualidade.

Deste modo, objetiva-se neste capítulo, relatar o desenvolvimento de uma ferramenta capaz de diminuir o esforço matemático do processo sem embutir erro considerável ao resultado final, sendo assim, o método de Monte Carlo aplicado juntamente às prescrições do algoritmo de Metropolis, encaixa-se perfeitamente no propósito de nosso estudo.

Método de Monte Carlo é uma técnica de amostragem estatística [9, pág.01] que destina-se às mais diversas aplicações, desde a física nuclear até simulações de

<sup>1</sup> Pentaflops é uma medida de ciclos dos processadores atuais e equivale a  $10^{15}$  pontos flutuantes por segundo.

crescimento populacional de organismos vivos na biologia, passando por estudos em química, medicina e telecomunicações. A ideia central baseia-se em duas frentes a depender do tipo de processo estudado: A probabilística parte de números aleatórios escolhendo um caminho que simula diretamente o sistema físico e faz um prognóstico do comportamento desses números; A determinística serve para problemas sem relação direta com dados aleatórios, mas que podem ser entendidos como tal e resolvidos com aproximações [13, pág.3-4]. O algoritmo de Metropolis, em sua essência, é uma adaptação do método de Monte Carlo com excelente aplicação à mecânica estatística em equilíbrio [22, pág.191]. A seção (3.2) relaciona todos os conceitos importantes que sustentam a aplicabilidade do método, tais como a definição de ergodicidade e cadeia de Markov, além da descrição da base matemática por trás do processo de amostragem através da equação mestra e princípio do balanço detalhado. O algoritmo de Metropolis está definido e esclarecido na subseção (3.2.4).

A última seção (3.2.5) mostra um algoritmo para aplicação do método de Monte Carlo para simulação de uma estrutura esférica com a utilização dos parâmetros de Ising.

### 3.1.1 Notação Histórica



Figura 15 – John Neumann (1903 - 1957)

O termo "*Método de Monte Carlo*" foi idealizado por Nicholas Metropolis em 1949 em referência a cidade de Monte Carlo, famosa por seus cassinos. Em 1946, Stan Ulam utilizava análise combinatória na tentativa de calcular as chances de obter êxito em jogos com cartas, especificamente, um jogo chamado "*Canfield Solitaire*", o qual possui baixíssimas chances de êxito. Depois de algum tempo e esforço em vão, pensou em uma solução numérica baseada na contagem das jogadas certas dentre várias jogadas aleatórias. Instantaneamente, prostrou-se a imaginar aplicações do método em física nuclear

e elementos de física matemática [9, pág.01]. Porém, há vários relatos de estudos utilizando métodos numéricos semelhantes anteriores a este momento, como por exemplo: Tentativas empíricas de aproximação do valor da constante  $\pi$  na segunda metade do

século XIX; os estudos de Lord Kelvin sobre a equação de Boltzmann 1901 [18, pág.23]; e as pesquisas com fins didáticos da *"British Statistical Schools"* que, mesmo de forma não sistematizada, apresentava ideia semelhante [13, pág.8].

O primeiro tratamento científico do Método de Monte Carlo como ferramenta de pesquisa aconteceu durante a segunda guerra mundial, onde o trabalho conjunto de John Von Neumann e do próprio Stan Ulam, envolveu uma simulação direta de problemas probabilísticos com difusão de *neutrons* em materiais físséis <sup>2</sup> Em 1948, Harris e Herman Kahn sistematizaram as técnicas de redução de variância idealizada por Neumann e Ulam, acarretando em menor índice de erro em cada passo do processo. O método ganhou popularidade após a guerra com o desenvolvimento de mais aplicações envolvendo, também, problemas determinísticos e, posteriormente, foram aproximados auto-valores para equação de Schrödinger.

O algoritmo de Metropolis foi pensado originalmente por Nicholas Metropolis e seus companheiros de pesquisa em um artigo datado de 1953 intitulado *"Equation of States Calculations by Fast Computing Machines"* para resolver problemas relativos a sistema de gases de esfera rígida bidimensional [16, pág.01].

Para o propósito deste trabalho, o método de monte Carlo com o algoritmo de Metropolis será utilizado para determinar uma amostra do sistema magnético no modelo de Ising.

## 3.2 Método de Monte Carlo em Mecânica Estatística

Conforme seção (3.1), para valores de  $N \rightarrow \infty$ , o cálculo exato do modelo de Ising se torna inviável, logo, uma forma de minimizar esforços aparece na utilização métodos de cálculos numéricos com amostragem do conjunto universo de possibilidades do sistema. A elaboração da amostra deve possuir critérios bem definidos de acordo com a probabilidade de acontecimento das condições energéticas das várias configurações possíveis do sistema, uma vez que, várias configurações possuem a mesma energia.

Desta forma, reduz-se a quantidade de microestados do sistema e calcula-se uma nova média baseada nesta amostra, assim a equação (1.11) toma sua forma análoga.

$$\overline{E}_M = \frac{1}{M} \sum_{mi=1}^M E_{mi} \quad (3.3)$$

<sup>2</sup> Materiais que sustentam uma reação em cadeia de fissão nuclear liberando grandes quantidades de energia [7, pág.15]. Tais materiais podem ser usados como combustíveis em reatores nucleares.

Onde  $M$  é o número de microestados da amostra.

O método de Monte Carlo é, justamente, a ideia por trás da escolha dos critérios para a definição do conjunto de amostra.

Seguindo o raciocínio, tem-se a função de distribuição das probabilidades (função de distribuição de Boltzmann (1.4)) dada a partir da amostra.

$$p_{mi} = \frac{e^{-\beta E_{mi}}}{\sum_{mi=1}^M e^{-\beta E_{mi}}} \quad (3.4)$$

logo, a energia média da amostra:

$$\overline{E}_M = \sum_{mi=1}^M E_{mi} p_{mi} = \sum_{mi=1}^M E_{mi} \frac{e^{-\beta E_{mi}}}{\sum_{mi=1}^M e^{-\beta E_{mi}}} \quad (3.5)$$

A partir de agora, pode-se definir os critérios para aplicação do método de Monte Carlo. A ideia é partir de um microestado inicial arbitrário e efetuar uma sequência e/ou trajetória abrangente de transições randômicas e calcular suas energias. Esta trajetória deve ser realizada de forma que cada microestado seja sorteado, pelo menos uma vez, em média. Para essa finalidade, faz-se uso do "Processo de Markov" [18, pág.32]. Deste modo, tem-se a seguinte situação: Dado um sistema no estado  $y_0$ , gera-se um novo estado  $y$ , representado por  $(y_0 \rightarrow y)$  com probabilidade de mudança de estado  $P(y_0 \rightarrow y)$  sendo que há duas condições necessárias para aplicação deste modelo, sendo:

1. Os microestados não mudam o tempo todo;
2. A interação entre os estados envolvidos na transição não dependem do restante da configuração.

Satisfeitas estas condições, tem-se que todas as transições possíveis tem a mesma probabilidade, ou seja, o sistema tem suas transições equiprováveis, assim:

$$\sum_{y_0} P(y_0 \rightarrow y) = 1 \quad (3.6)$$

Se aplicarmos repetidamente o processo relatado, cria-se a *Cadeia de Markov* de estados iniciados em  $y_0$  chegando em  $y$  gerando outros posteriores.

Para o modelo de Ising, entende-se por transição, a troca de *spins* de uma mesma partícula. Deste modo, inicialmente, o sistema terá valores desequilibrados, porém, com o passar do "tempo e evolução da trajetória", as configurações se comportam de acordo com a teoria da mecânica estatística em equilíbrio [21, pág424]. Assim, pode-se descobrir o valor das variações de energia entre os estados de *spins* e calcular a probabilidade dessa variação acontecer dependendo de uma condição inicial, em outras palavras, precisa-se saber o estado (*up ou down*) de um microestado ( $y$ ) em um determinado momento ( $t$ ) baseado numa condição inicial anterior ( $y_0$ ) num momento inicial anterior ( $t_0$ ). Assim, o sistema se torna dinâmico com a inclusão da variável temporal e, isto só é possível, se sistema for dito ergódico, ou seja, qualquer de seus estados pode ser atingido a partir de qualquer outro. Uma consequência disto é que uma média temporal, com o passar do "tempo"(transições), gera o mesmo resultado de uma média realizada sobre os microestado dada pela equação (3.5). Estas condições levam a equação de probabilidade condicional.

$$P(y, t) = \sum_{y_0} P(y, t|y_0, t_0)P(y_0, t_0) \quad (3.7)$$

Onde  $P(y, t|y_0, t_0)$  é a probabilidade de encontrarmos o microestado  $y$  no instante  $t$  dado que era  $y_0$  no instante  $t_0$ .

### 3.2.1 Processos de Markov

Dado um evento aleatório  $y_i$  acontecendo em determinado momento  $t_i$ .

Se a sequência  $(y_1, t_1), (y_2, t_2), (y_3, t_3), \dots, (y_n, t_n)$  está em ordem cronológica temporal, ou seja, se  $(t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n)$  e cada evento depende apenas do seu estado anterior, então temos o sistema de Ising se comportando como um processo *Markoviano*.

Para aplicação ao modelo de Ising, estas variáveis são os microestados (configurações) do sistema.

### 3.2.2 Equação Mestra

Determina como os processos Markovianos se comportam com a evolução do tempo.

Dados:

$P(y, t)$ : probabilidade de encontrarmos o microestado  $y$  no instante  $t$ ;

$\sum_{y_0} P(y_0, t)w(y_0 \rightarrow y)$ : probabilidade de mudança do microestado de  $y_0$  para  $y$ ;

$\sum_{y_0} P(y, t)w(y \rightarrow y_0)$ : probabilidade de mudança do microestado de  $y$  para  $y_0$ ;

Assim:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{y_0} [P(y_0, t)w(y_0 \rightarrow y) - P(y, t)w(y \rightarrow y_0)] \quad (3.8)$$

Porém, em processos baseados na teoria da mecânica estatística em equilíbrio o sistema tem uma trajetória de probabilidades dos acontecimentos dos microestados que o leva ao equilíbrio termodinâmico conforme a equação de Boltzmann, desta forma,  $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ .

Logo, as probabilidades de trocas de eventos (microestados) é igual nas duas direções.

$$P(y_0, t)w(y_0 \rightarrow y) = P(y, t)w(y \rightarrow y_0)$$

$$\frac{P(y_0, t)}{P(y, t)} = \frac{w(y \rightarrow y_0)}{w(y_0 \rightarrow y)} \quad (3.9)$$

A equação acima é chamada de *Princípio do Balanço Detalhado* e, fisicamente, diz que numa situação de equilíbrio o número de transições nas duas direções é o mesmo independentemente do tempo. Esta condição é necessária para a ergodicidade do sistema.

### 3.2.3 Ergodicidade

Quando efetua-se uma série de transições entre microestados de um sistema físico e observa-se que todos tem a mesma probabilidade de serem acessados a partir de uma configuração anterior, diz-se que este sistema é ergódico.

*“Uma consequência importante da ergodicidade é que uma média temporal sobre um tempo suficientemente longo, dá o mesmo resultado que uma média de ensemble [22, pág.192]”.*

Desta forma, após um tempo definido, tem-se a nova forma da equação do *Princípio do Balanço Detalhado*.

$$P(y_0, t \rightarrow \infty)w(y_0 \rightarrow y) = P(y, t \rightarrow \infty)w(y \rightarrow y_0) \quad (3.10)$$

Essa avaliação é necessária, pois conforme já mencionado, o método de Monte Carlo exige médias temporais e, deve-se ter cuidado ao elaborar o algoritmo para aplicação computacional, devido ao tempo necessário para que um número adequado de transições (trajetória) seja alcançada, desta forma, até que essa trajetória estabilize, as medições das grandezas macroscópicas não deverão ser realizadas. Este número de transições é chamado de "tempo de relaxação".

Pela teoria da mecânica estatística em equilíbrio, o sistema obedece a função distribuição de probabilidades de Boltzmann considerando a variação entre os microestados [22, pág.189].

$$\frac{w(y \rightarrow y_0)}{w(y_0 \rightarrow y)} = e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)} \quad (3.11)$$

Em análise da equação (3.11), deduz-se que, quanto mais transições ocorrerem para um microestado  $y$ , maior será sua probabilidade de ocorrência.

### 3.2.4 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis é uma visão particular do método de Monte Carlo baseada na teoria da mecânica estatística em equilíbrio e proporciona um meio de encontrar os valores de grandezas macroscópicas a partir de *ensemble microcanônico*, tendo como domínio a temperatura ( $T$ ).

Para isto, é necessário uma análise das condições advindas da equação do princípio do Balanço detalhado (PBD).

- O sistema deve ser ergódico, isso significa que qualquer microestado tem possibilidades de ser acessado de qualquer lugar do sistema a partir de uma sequência de transições iniciadas anteriormente;
- O sistema deverá ter comportamento estatístico de acordo com uma curva normal de probabilidade dada pela função de distribuição de Boltzmann, ou seja, as transições tenderão ao equilíbrio térmico com o passar do tempo, deste modo, a média temporal se igualará a média de amostragem por *ensemble* [22, pág.184].

Assim, deve-se escolher um valor de transição  $w(y \rightarrow y_0)$  que satisfaça a equação (3.11)

$$\frac{w(y \rightarrow y_0)}{w(y_0 \rightarrow y)} = e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)} \Rightarrow w(y \rightarrow y_0) = e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)} w(y_0 \rightarrow y) \quad (3.12)$$

Deste modo, se escolhermos um valor aleatório para a função distribuição de Boltzmann, pode-se definir um valor energético mínimo para escolha dos microestados importantes para a amostragem.

No algoritmo de Metropolis, essa decisão é tomada com a seguinte regra:

$$w(y \rightarrow y_0) = \begin{cases} e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)}, & \text{para } (E_{y_0} - E_y) > 0; \\ 1, & \text{para } (E_{y_0} - E_y) < 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

Assim, a função distribuição de Boltzmann serve como fator de ponderação e parâmetro de tomada de decisão para escolha dos microestados participantes da amostra.

Em síntese, o algoritmo efetua uma sequência / trajetória de escolhas arbitrárias de transições de microestados em momentos diferentes. Assim, o tempo evolui e cada escolha tem calculada sua probabilidade de acontecer baseada nas condições acima.

Então, partindo de um microestado  $y$  no instante  $t$ , tem-se o algoritmo de Metropolis:

1. Escolhe-se um microestado  $y$  com possibilidade de que o sistema encontre-se em um microestado anterior  $y_0$ , com probabilidade  $P(y \rightarrow y_0)$ ;
2. Caso a energia do estado  $y$  for menor ou igual a do estado  $y_0$ , ou seja, se a mudança de *spin* diminuir a energia do sistema, então aceita-se a transição a avança para o item 4, caso contrário, se  $(E_{y_0} > E_y)$ , então segue para o terceiro passo;
3. Dado  $\Delta E = (E_{y_0} - E_y) > 0$ , escolhe-se um número  $r$  no intervalo  $[0, 1]$ ; Se  $r \leq e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)}$ , aceita-se a transição, caso contrário, se  $r > e^{-\beta(E_{y_0} - E_y)}$ , rejeita-se a transição e encerra o ciclo retornando ao primeiro item;
4. Calcula-se as grandezas de interesse e grava-se os resultados encerrando o ciclo;
5. Efetua-se as médias das grandezas macroscópicas gravadas.

Logo, a amostra será dada pela subtração do total de configurações possíveis menos as configurações com pouca probabilidade de ocorrência descartadas no procedimento número 3.

Cada passo de Monte Carlo ( $P_{MC}$ ) Corresponde ao número de escolhas aleatórias igual ao número de microestados da amostra, logo, cada elemento da rede será sorteado uma vez, em média. A partir daí, a cada passo de Monte Carlo, calcula-se as variáveis macroscópicas.

Depois do processo de amostragem, a magnetização e a energia média do sistema tomam as seguintes formas:

$$\bar{E} = \overline{E(t)} = \frac{1}{P_{MC}} \sum_{t=1}^{P_{MC}} m(t) \quad (3.14)$$

$$\bar{E} = \overline{E(t)} = \frac{1}{P_{MC}} \sum_{t=1}^{P_{MC}} E(t) \quad (3.15)$$

onde: ( $P_{MC}$ ) e ( $t$ ) são, respectivamente, os passos de Monte Carlo e seus contadores.

De (1.19) e (1.26), tem-se a capacidade térmica e a susceptibilidade magnética como medida de variância.

$$C = k_b \beta^2 (\overline{E^2} - \bar{E}^2) \quad (3.16)$$

$$\chi = \beta (\overline{m^2} - \bar{m}^2) \quad (3.17)$$

### 3.2.5 O Método de Monte Carlo Aplicado ao Modelo de Ising

A partir de agora, pode-se aplicar o método de Monte Carlo prescrito pelo algoritmo de Metropolis para definição das grandezas físicas em redes maiores a exemplificadas no segundo capítulo, desta forma, segue o algoritmo da simulação computacional utilizada para descrever o modelo de nanopartícula magnética esférica com formação cristalina cúbica e condições de contorno aperiódicas medindo 75 sítios de diâmetro. Para melhor entendimento e aplicabilidade, o algoritmo encontra-se dividido em três partes: sub-rotina 1; sub-rotina 2; sub-rotinas 3; e programa principal.

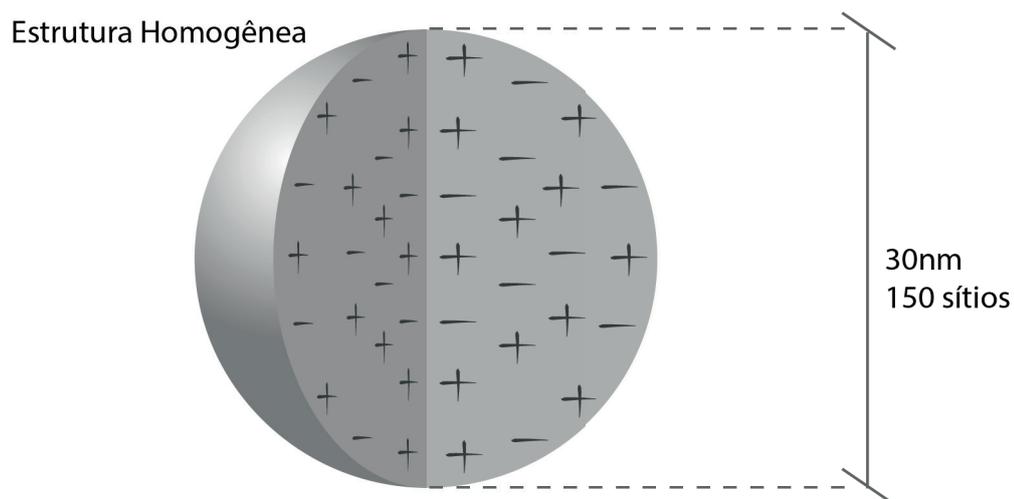


Figura 16 – Representação de um nanogrão com propriedades magnéticas. Os sinais de positivo e negativo na estrutura interna identificam os *spins up e down*, respectivamente.

A figura (16) ilustra os parâmetros da simulação.

A primeira sub-rotina está no algoritmo (2) e calcula a energia do sistema.

---

**Algoritmo 2:** Sub-rotina para Cálculo da Energia do Sistema

---

**Entrada:**

REAL Matriz:  $A[-m : m, -n : n, -p : p]$

INTEIRO NN :

INTEIRO m,n,p : primeiro, segundo e terceiro eixos da matriz

INTEIRO i,j,k : contadores para os eixos

REAL J : Termo de Troca

REAL H : Campos Magnético Externo

REAL MM : Momento Magnético Individual dos Elementos

REAL soma: somatório as interações entre spins

REAL mag : somatório dos momentos magnéticos individuais

**Saída:**

$Energia \leftarrow (-J * soma - H * mag) / (MM * NN);$

1 **inicio**

2     soma  $\leftarrow$  0;

3     mag  $\leftarrow$  0;

4     **para** i  $\leftarrow$  -m a m; **faça**

5         **para** j  $\leftarrow$  -n a n; **faça**

6             **para** k  $\leftarrow$  -p a p; **faça**

7                 soma  $\leftarrow$

                  soma +  $A[i][j][k] * (A[i + 1][j][k] + A[i][j + 1][k] + A[i][j][k + 1]);$

                  mag  $\leftarrow$  mag +  $A[i][j][k];$

---

O algoritmo (3) é a sub-rotina que diz respeito a magnetização.

A terceira sub-rotina está no algoritmo (4) e faz uma varredura em toda a estrutura com o propósito de efetuar o procedimento de inversão em todos *spins* da rede garantindo que o algoritmo perpassasse por todas as configurações possíveis.

O programa principal descrito no algoritmo (5) cuida da condições de contorno, da execução do Método de Monte Carlo e da impressão dos arquivos de dados. Para o alcance do tempo de relaxação [18, pág.32], foi incluído no programa a variável *Ne* (número de equilíbrio), esta faz a varredura *Ne* vezes antes do início das medições.

Para criar a condição de contorno esférica, todas as partículas fora do raio  $R_1$  foram consideradas com valor zero.

**Algoritmo 3:** Sub-rotina para Cálculo da Magnetização do Sistema**Entrada:**REAL Matriz :  $A[-m : m, -n : n, -p : p]$ INTEIRO NN :  $m * n * p$ INTEIRO m,n,p : primeiro, segundo e terceiro eixos da matrizINTEIRO i,j,k : contadores para os eixosREAL MM : Momento Magnético Individual dos Elementos**Saída:**

soma / (MM \* NN)

1 **inicio**

```

2   soma ← 0;
3   para i ← -m a m; faça
4     para j ← -n a n; faça
5       para k ← -p a p; faça
6         soma ← soma + A[i][j][k];

```

**Algoritmo 4:** Sub-rotina Varredura do Sistema**Entrada:**REAL Matriz:  $A[-m : m, -n : n, -p : p]$ INTEIRO m,n,p : primeiro, segundo e terceiro eixos da matrizREAL del :  $E_y - E_{y_0}$  Variação de energia Antes e depois da troca de *spin*REAL J : Termo de TrocaREAL viz: somatório da interação entre todos os vizinhosREAL H : Campos Magnético ExternoREAL temp: Temperatura**Saída:**

temp

1 **inicio**

```

2   viz ← 0.0; para i ← -m a m; faça
3     para j ← -n a n; faça
4       para k ← -p a p; faça
5         viz = A[i + 1][j][k] + A[i][j + 1][k] + A[i][j][k + 1] + A[i - 1][j][k] +
6           A[i][j - 1][k] + A[i][j][k - 1];
7         del = 2.0 * J * viz * A[i][j][k] + 2 * H * A[i][j][k]; se del <= 0.0;
8           então
9             A[i][j][k] = -A[i][j][k];
10          senão
11            (ran1(&seed) < exp(-del/temp)) A[i][j][k] = -A[i][j][k];

```

**Algoritmo 5:** Programa Principal**Entrada:**INTEIRO m,n,p: primeiro, segundo e terceiro eixo da matrizINTEIRO Nm : Número de MedidasINTEIRO Nv : Número de VarredurasINTEIRO t1 : Temperatura InicialINTEIRO t2 : Temperatura FinalINTEIRO nt : Número de TemperaturasINTEIRO seed : Semente do Gerador de Números AleatóriosREAL J : Termo de TrocaREAL H : Campos Magnético ExternoREAL MM : Momento Magnético Individual dos ElementosREAL prob: Probabilidade para aceitação da troca de *spin***Saída:**

Arquivo: Temperatura, Campo Magnético, E1/Nm, E2/Nm, M1/Nm, M2/Nm;

```

1 inicio
2   R1 = m;
3   NN =  $\frac{(4\pi R_1^3)}{3}$ ;
4   A[-m : m, -n : n, -p : p]
5   dt ← (t2 - t1)/nt
6   para i ← -m - 1 a m + 1; faça
7     para j ← -n - 1 a n + 1; faça
8       para k ← -p - 1 a p + 1; faça
9         se  $\sqrt{(i * i) + (j * j) + (k * k)} \geq R_1$  então
10          | A[i][j][k] = 0.0;
11        senão
12          | A[i][j][k] = ((ran1(&seed) < prob)?MM; -MM);
13   para it ← 0 a nt; faça
14     temp ← t1 + it * dt para ie ← 0 a Ne; faça
15       Subrotina:Varredura no Sistema
16       E1 ← 0.0;
17       E2 ← 0.0;
18       M1 ← 0.0;
19       M2 ← 0.0;
20       para im ← 0 a Nm; faça
21         para iv ← 0aNv; faça
22           Subrotina:Varredura do Sistema
23           E ← Subrotina:Energia;
24           E1 ← E1 + E
25           E2 ← E2 + (E * *2)
26           Mag ← Subrotina:Magnetizacao;
27           M1 ← M1 + mag
28           M2 ← M2 + (Mag * *2)

```

## 4 Aplicação do Modelo de Ising em Sistemas Nanomagnéticos Núcleo/Casca

### 4.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, discorreu-se sobre aspectos da teoria geral da mecânica estatística e do magnetismo, além de estudar os modelos para simulação computacional mais adequados ao objetivo deste trabalho. Os conceitos citados valem para as mais variadas aplicações e tipos de materiais. Porém, a medida que as dimensões da matéria diminuem, leva-se em conta alguns aspectos que modificam as características magnéticas do sistema e provocam alterações nas grandezas físicas a serem medidas. Desta forma, este capítulo propõe conceituar e analisar as características e comportamentos de nanopartículas magnéticas bidimensionais em formato circular e tridimensional esférico, primeiramente, em uma estrutura cristalina única e, posteriormente, uma estrutura no modelo núcleo/casca (*core/shell*).

Todo este desenvolvimento objetiva calcular a transição de fase ferromagnética em estruturas heterogêneas tipo núcleo/casca através do cálculo do expoente crítico ligado diretamente a magnetização do sistema ( $\beta$ ).

Inicialmente, relata-se um breve histórico sobre o desenvolvimento de partículas nanomagnéticas e os atores importantes em suas descobertas. Logo após, as subseções (4.1.2) e (4.1.3), definem e descrevem as nanopartículas magnéticas (NPMs) de acordo com o objetivo deste trabalho.

A seguir, na seção (4.2) constrói-se computacionalmente, utilizando a teoria de Ising e o método de Monte Carlo, um modelo de nanopartícula magnética homogênea em duas dimensões com formações cristalinas quadrada e hexagonal. A partir daí, aplica-se toda teoria estudada nos capítulos anteriores com o cálculo das grandezas físicas importantes para validação do algoritmo e método utilizado.

Com todas as informações necessárias adquiridas, na seção (4.3), simula-se uma nanopartícula magnética no modelo núcleo/casca (*core/shell*) em duas dimensões e repete-se todas as medidas, em paralelo, cria-se uma estrutura fictícia com 3 camadas a fim de simular algumas características físicas das NPMs encontradas experimentalmente que podem, em baixas temperaturas, alterar a curva de histerese e magnetização do sistema. Mais a frente, na subseção (4.3.4), calcula-se o expoente crítico  $\beta$  para as redes bidimensionais simuladas no modelo núcleo/casca fazendo ajustes nas curvas de magnetização.

Por fim, na seção (4.4) repete-se todos os procedimentos para simulação de uma nanopartícula magnética em três dimensões e faz-se uma análise das curvas de magnetização e histerese comparando-as com o modelo de NPM simples e justificando as diferenças dos valores encontrados para cada aspecto construtivo da nanoestrutura.

Todos os algoritmos utilizados nas simulações foram realizados em linguagem de programação “C”, as figuras elaboradas utilizando o *Adobe Illustrator*, enquanto os gráficos e seus ajustes foram simulados com o uso do aplicativo “GNU PLOT”.

#### 4.1.1 Notação Histórica

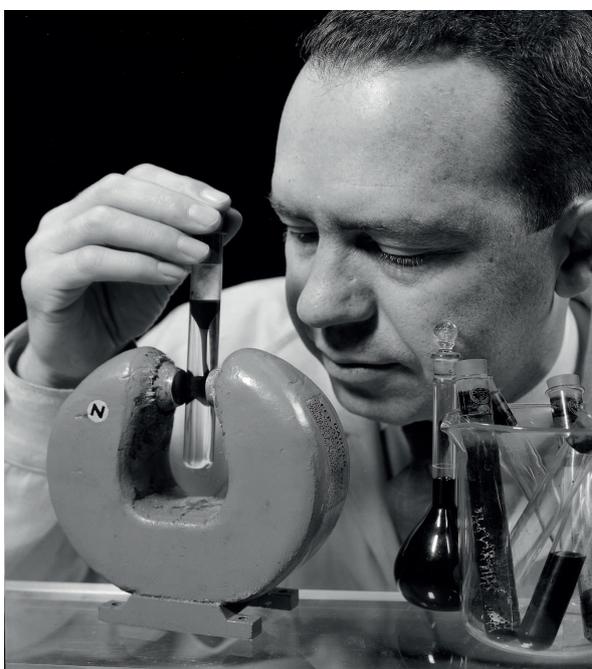


Figura 17 – Steve Papell (1918 - 2015)

No final da década de 1950, cientistas conceituados, como por exemplo, Richard P. Feynman, previam e idealizavam uma tecnologia baseada em partículas formadas por apenas algumas dezenas de átomos, no qual, as aplicações poderiam seguir em diversas áreas, entre elas, biotecnologia, medicina e eletrônica.

Mesmo sendo complexo formar as condições experimentais necessárias para criar estruturas nesta ordem dimensional devido sua natureza coloidal [10, pág.273], já no início do século XXI, avanços significativos começaram a surgir para criação de Nanopartículas Magnéticas

(NPMs) com o desenvolvimento de processos inovadores viabilizando formas de produzir estas estruturas individualmente com características bem definidas.

Uma famosa aplicação das NPMs é a fabricação de ferrofluidos, ideia tida inicialmente pelo cientista da Agência Espacial Americana (NASA) Solomon Stephen Papell "Steve" e patentada em 1963. Esta consiste no espalhamento de grãos com propriedades magnéticas em um fluido, assim desta forma, seria possível controlá-lo na ausência de gravidade através da aplicação de campos magnéticos externos. Porém, uma dificuldade encontrada foi a oxidação das NPMs devido às suas interações com outras partículas, o que gera uma tendência de agrupamento das mesmas. No intuito de contornar o problema, pode-se recobrir a estrutura com uma casca protetora dando origem uma estrutura heterogênea chamada de modelo núcleo/casca de nanopartículas magnéticas.

### 4.1.2 Nanopartículas Magnéticas (NPMs)

Justamente por seu tamanho reduzido, sistemas nanomagnéticos possuem uma série de características que as diferem de estruturas de maior volume e as tornam importantes para aplicações tecnológicas. Cientificamente, são consideradas nanoestruturas sistemas com, pelo menos, uma dimensão na casa de nanômetros ( $10^{-9}$  metros), ou seja, o tratamento está em escala atômica. Neste sentido, a utilização da Mecânica Estatística e Física Quântica são essenciais para explicações do comportamento das nanoestruturas.

As Nanopartículas Magnéticas são sistemas esféricos formados por grãos com diâmetro na ordem de nanômetros e suas características dependem de diversos fatores, como tipo de estrutura cristalina, organização atômica e tamanho da rede.

Em uma estrutura supostamente infinita não há alteração na configuração cristalina do material, já em um sistema finito, porém volumoso, verifica-se alterações no comportamento magnético devido a quebra dos parâmetros cristalinos e número de interações entre os átomos nas bordas da amostra, mas não há interferência considerável nas medidas de grandezas termodinâmicas macroscópicas. Contudo, se considerarmos um sistema nanomagnético, a quantidade de partículas situadas nas bordas da estrutura é, particularmente, elevada em relação ao restante do nanosistema o que acarreta alterações em seu comportamento magnético.

Para situações onde as dimensões da NPM estão abaixo de um determinado *diâmetro crítico* ( $d_c$ ), as propriedades mudam radicalmente e aparecem características únicas de materiais com este tamanho, como por exemplo, o superparamagnetismo (SPM). A organização interna de materiais ferromagnéticos se compõe em domínios com valores de spin rigidamente alinhados dentro de cada um deles, ou seja, dentro de cada domínio tem-se uma magnetização saturada devido a quebra de simetria de translação em pequenas regiões, porém a magnetização total macroscópica é nula para temperaturas acima da temperatura crítica devido às várias direções de magnetização que estes domínios assumem. Este fenômeno está diretamente ligado a dois conceitos quânticos, são eles, energia de troca e anisotropia. O SPM aparece quando a nanopartícula é tão pequena que só resta um domínio na nanoestrutura, assim, não há possibilidade de magnetização espontânea deste monodomínio. O diâmetro crítico pode ser calculado, para cada material, através da relação [10, pág.279].

$$R_c \approx \frac{9\sqrt{\frac{KnJS^2}{a}}}{m_0M_{SAT}^2} \quad (4.1)$$

onde:

$K$  é a constante de anisotropia uniaxial;  
 $J$  é termo de troca;  
 $S$  é o spin do átomo;  
 $n$  é o tipo de estrutura cristalina ( $n = 1$  para redes cúbicas simples);  
 $a$  é o parâmetro de rede;

Assim, neste trabalho, estamos interessado em nanopartículas com diâmetros acima do crítico para calcularmos as propriedades magnéticas e seus expoentes críticos na ausência de campo magnético externo.

Uma característica importante das NPMs advém da possibilidade de sua cobertura com materiais que possuem características diferentes, ou seja, pode-se combinar estruturas magnéticas com certas características no núcleo enquanto recoberta com outro material com propriedades magnéticas diferenciadas na borda ou, até mesmo, materiais com características não magnéticas.

Para este tipo de construção dá-se o nome de "*Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético*".

#### 4.1.3 Descrição, Detalhamento e Características do Modelo

Para a simulação da estrutura das nanopartículas utilizaremos o modelo de Ising e suas simplificações juntamente com o método de Monte Carlo e algoritmo de Metropolis.

As simulações são em duas e três dimensões, com as seguintes características:

- Condições de contorno aperiódica: A rede possui tamanho finito, ou seja, nas bordas do sistema há uma quebra da estrutura cristalina do material que deve ser considerada devido ao tamanho reduzido da estrutura;
- Estrutura: Formato circular para simulações em duas dimensões e esférico para o modelo em 3D;
- O material da casca possui a mesma formação cristalina do centro: Para diferenciação das propriedades, foi utilizado a variação das intensidades do momento magnéticos nas cascas ( $i_c$ ) e núcleo ( $i_n$ );
- Distância entre elementos da estrutura:  $2\text{\AA}$ (*angstroms*);
- Diâmetro da rede: Aproximadamente 15 nanômetros;
- A magnetização dada pela relação entre *spins up* e *down*, ou seja, gera um número adimensional que determina a porcentagem de *spins up* frente aos *spins down*;

- A energia é dada em termos da energia de troca ( $J$ );
- A temperatura tem dimensão relacionada pela energia de troca e a constante de boltzmann ( $J/k_b$ );
- Não são consideradas interações entre nanopartículas;

Conforme visto no segundo capítulo, o modelo de Ising utiliza o momento magnético dos elementos da estrutura igual a uma unidade. Durante toda a subseção (4.2), este valor será utilizado para explicação do método e validação do algoritmo programado. Porém, para a diferenciação entre os momentos da casca e núcleo no modelo *core/shell* utiliza-se, a partir da seção (4.3),  $i_n$  igual a 2 e  $i_c$  variando entre 0.25% e 0.75% do momento magnético do núcleo.

No intuito de simular um possível amortecimento acentuado das curvas de magnetização de um sistema núcleo/casca, idealizou-se uma estrutura fictícia com três cascas e realizou-se as mesmas medições sobre elas com o propósito de verificar e identificar possíveis alterações nos expoentes críticos do sistema núcleo/casca simples.

## 4.2 Simulação do Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético em Duas Dimensões (2D)

A cada dia, a espessura dos materiais criados para aplicações tecnológicas vai diminuindo ao ponto de assemelharem com estruturas em duas dimensões, como por exemplo, filmes super finos que adquirem propriedades especiais devido suas dimensões [4, pág.05].

Deste modo, vale a pena o estudo do comportamento de estruturas em 2D e, também, leva-se em consideração, uma aproximação possível e de baixo custo computacional do modelo em três dimensões.

Assim várias possibilidades de configuração destes sistemas são possíveis e permitem a comparação dos efeitos das variações nos parâmetros com resultados já estabelecidos, desta forma, testa-se a confiabilidade do método escolhido.

### 4.2.1 Análise das Estruturas em Duas Dimensões

A figura (18) ilustra as condições de contorno circular do modelo.

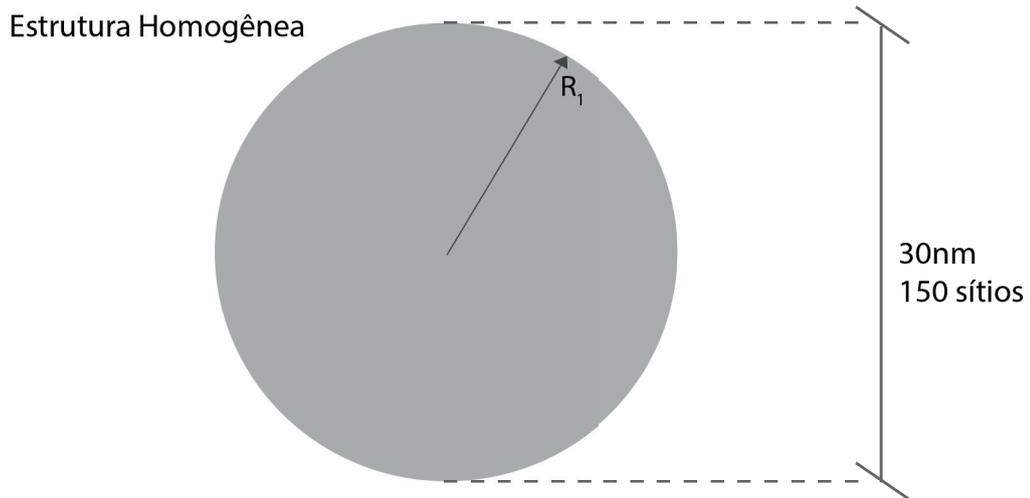


Figura 18 – Representação de uma partícula nanomagnética circular homogênea em duas dimensões com diâmetro de 30 nanômetros equivalentes 150 sítios.

A figura (19) mostra o corte interno das estruturas quadrada e hexagonal no intuito de visualizar a relação de vizinhança dos elementos de cada estrutura. Esta interfere diretamente na relação energética do sistema acarretando em variações das propriedades magnéticas da nanoestrutura e, conseqüentemente, altera a temperatura crítica e a curva de histerese das mesmas.

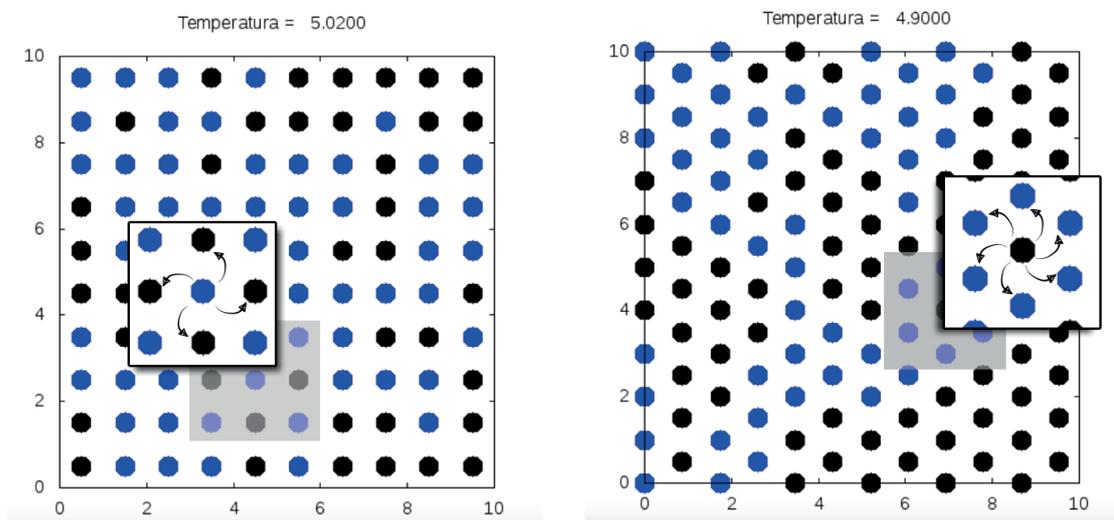


Figura 19 – Ampliação das estruturas internas das redes Quadrada e hexagonal. O recorte da parte interna indica a interação de um elemento da rede com seus quatro primeiros vizinhos na rede quadrada e seis interações de vizinhança na rede hexagonal.

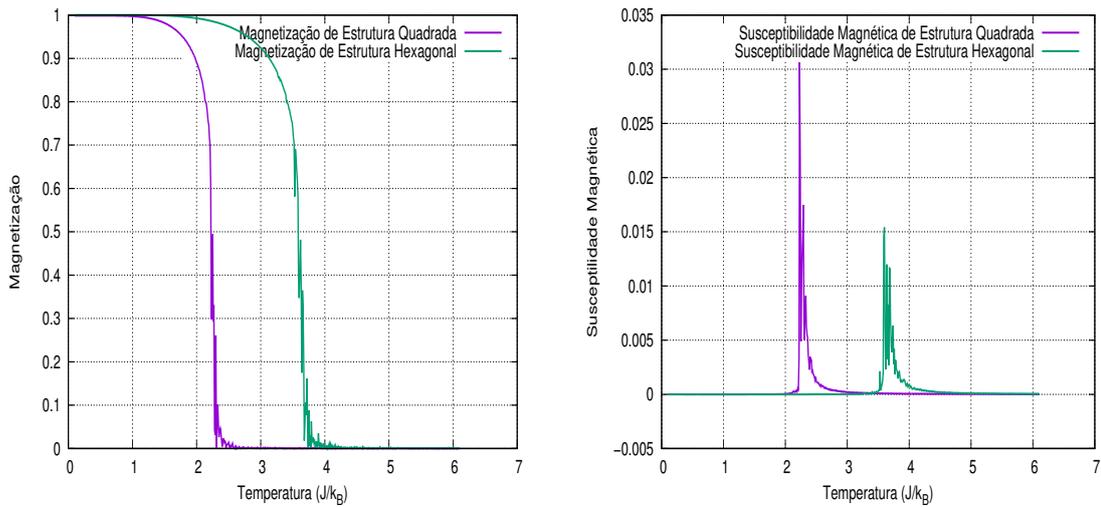


Figura 20 – Curvas de Magnetização e Susceptibilidade magnética para comparação das grandezas entre redes Quadrada e hexagonal. O pico de susceptibilidade marca o temperatura crítica de cada sistema.

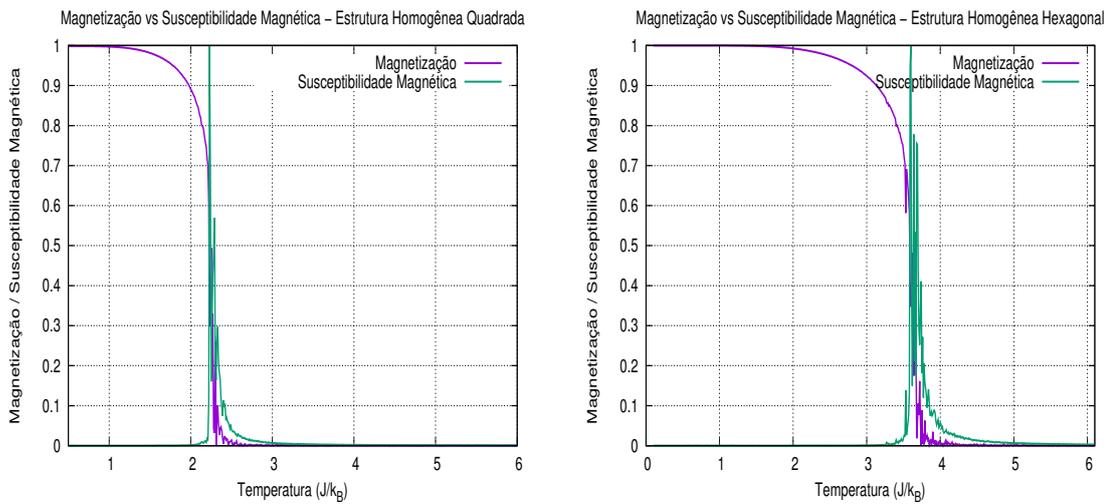


Figura 21 – Curva “Magnetização vs Susceptibilidade Magnética” em redes Quadrada e hexagonal. Verifica-se o decaimento da magnetização coincidente ao pico de susceptibilidade magnética na temperatura aproximada de 2.26 e 3.59 ( $J/k_B$ ), respectivamente.

A gráfico na figura (20) deixa claro o rápido crescimento da magnetização nas proximidades de uma temperatura considerada crítica ( $T_c$ ). Esta tem valor crescente de acordo com o aumento do número de vizinhos interagentes no cristal. Na figura (21) nota-se uma divergência da susceptibilidade magnética coincidente ao ponto de transição de fase do sistema, ou seja, na temperatura de drástica variação da magnetização, desse modo, o máximo da susceptibilidade magnética ocorre nas temperaturas críticas

de cada modelo. Este fenômeno está relacionado à rápida variação da magnetização frente a temperatura, conforme já citado na subseção (1.5.4).

Análogo à relação entre magnetização e susceptibilidade magnética, tem-se uma análise da energia frente a capacidade térmica, pois a energia cresce rapidamente nos pontos críticos fazendo que o calor específico do sistema altere drasticamente nos pontos em questão. Isto é devido ao gasto energético da transição, ou seja, a energia consumida no ponto crítico é devida a transição de fase e não ao aumento de temperatura, conforme subseção (1.5.2).

Desta forma, visualizando os picos de susceptibilidade magnética e calor específico chega-se a uma temperatura crítica de 2.26 para redes quadradas e 3.59 para hexagonais. Os cálculos analíticos realizados por Onsager para rede quadrada bidimensional resultaram em uma temperatura crítica bem definida no valor de  $2/\ln(1 + \sqrt{2}) \approx 2.269 J/k_b$  e representam um marco na história do estudo das teorias de transições de fase, uma vez o modelo Ising foi o pioneiro na descrição bem sucedida de sistemas físicos através de suas estruturas microscópicas [21, pág.317]. Portanto, este resultado serve para validar o método computacional utilizado.

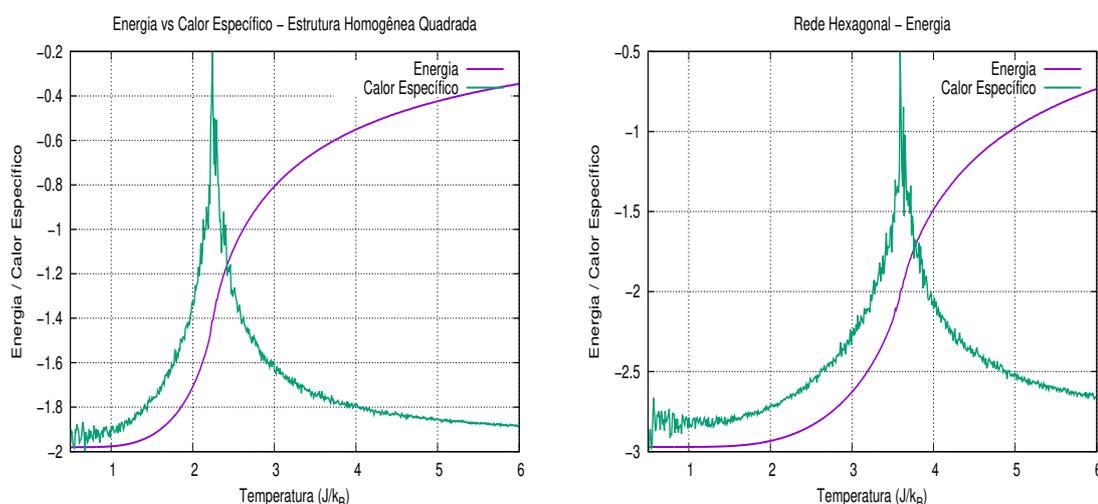


Figura 22 – Curva “Energia vs Calor específico” em redes Quadrada e hexagonal. Verifica-se o crescimento da energia coincidente ao pico de calor específico na temperatura aproximada de 2.26 e 3.59 ( $J/k_b$ ), respectivamente

O gráficos da figura (23), mostram o comportamento da magnetização quando aplicado um campo magnético externo para várias temperaturas. Com uma análise mais detalhada, nota-se que, para temperaturas cada vez menores a partir de  $T_c$  o campo magnético necessário para magnetizar / desmagnetizar a estrutura se torna cada vez menor e a magnetização ocorre drasticamente neste ponto.

Com relação a influência da organização interna da rede, quanto mais interações

entre vizinhos, mais difícil fica a inversão dos *spins* da rede e, conseqüentemente, é necessária a aplicação de um campo magnético maior para a magnetização ou desmagnetização do material, ou seja, a rede apresenta maior coercitividade.

Para temperaturas superiores a  $T_c$  as curvas de magnetização e desmagnetização se sobrepõem, ou seja, fisicamente não há remanência e, conseqüentemente, há perda das propriedades ferromagnéticas do material. Este fenômeno está ilustrado na figura (23) onde a curva referente a temperatura 3.1 na rede quadrada não tem magnetização remanente, pois a temperatura crítica para esta rede quadrada é, aproximadamente,  $2.26 (j/k_b)$ .

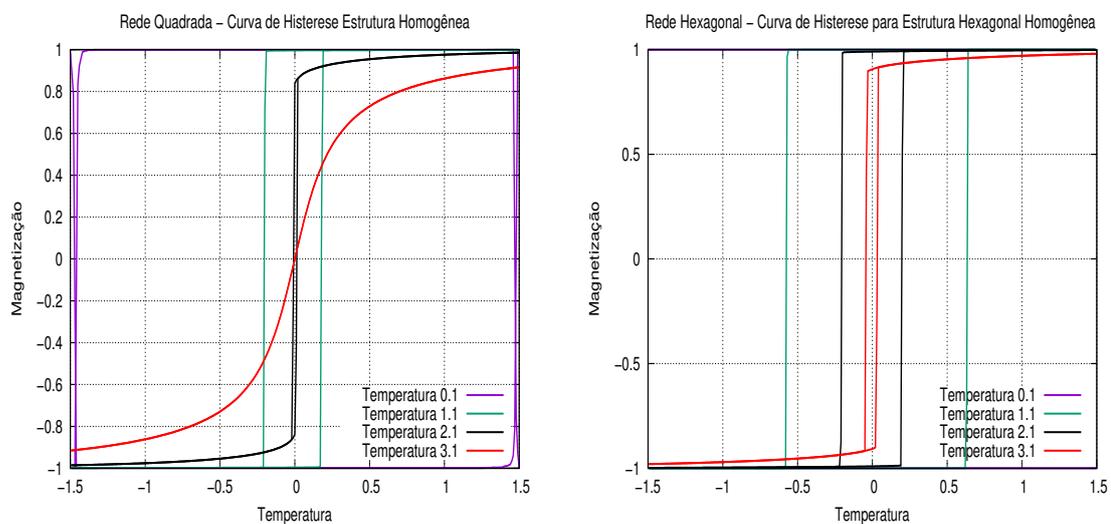


Figura 23 – Curva de Histerese para várias temperaturas em estruturas Quadrada e Hexagonal

### 4.3 Simulação do Modelo *Core/Shell* em Duas Dimensões

A partir de agora pode-se efetuar variações nos parâmetros das estruturas e verificar seu comportamento diante das mudanças. Para isto, apresenta-se as seguintes propostas:

- Inclusão de uma ou mais cascas à estrutura com intensidades de momentos magnéticos diferenciados do núcleo;
- Variação progressiva da largura da casca;
- Aplicação de campo magnético externo;
- Cálculo do Expoente Crítico ( $\beta$ ) ligado ao parâmetro de ordem;

Com isto, pode-se entender:

1. A interação entre diferentes materiais na mesma nanoestrutura;
2. A influência da quantidade de elementos da casca e do núcleo sobre a estrutura em geral;
3. Como os momentos magnéticos individuais dos elementos da nanoestrutura se comportam com aplicação de campo magnético externo;
4. Medir a queda da magnetização frente ao aumento da temperatura.

#### 4.3.1 Construção do Modelo Núcleo/Casca

As figura (24) ilustra a primeira proposta.

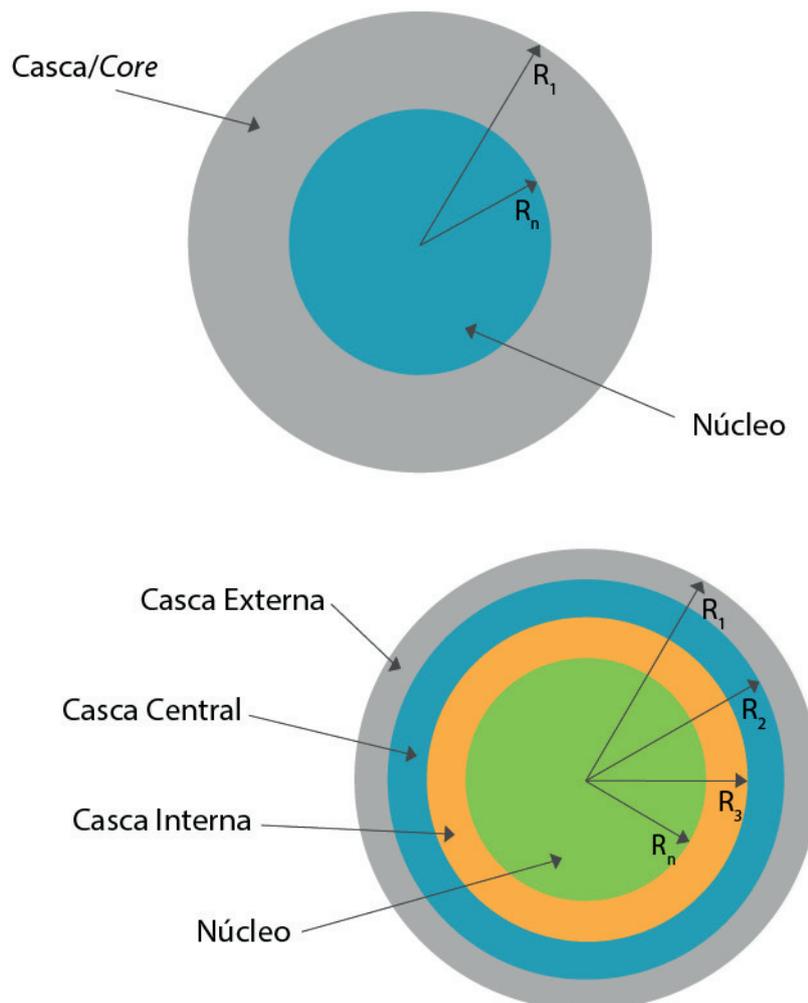


Figura 24 – Representação do modelo *core/shell* em duas dimensões com uma e três cascas indicando os raios total ( $R_1$ ), casca externa ( $R_2$ ), central ( $R_3$ ), interna e raio do núcleo ( $R_n$ ). Cada raio termina no limite de cada camada da estrutura

As simulações foram repetidas, agora comparando as estruturas homogênea e núcleo/casca. Nos gráficos da figura (25) estão as magnetizações com os seguintes parâmetros.

Para estrutura homogênea:

1. Momento magnético igual a 2;
2. Círculo com diâmetro de 150 sítios da rede.

Para estrutura com uma casca:

1. Momento magnético da casca igual a 75% do momento magnético do núcleo;
2. Largura da casca igual a 30 sítios da rede;
3. Círculo com diâmetro de 150 sítios da rede.

Para estrutura com três cascas:

1. Momento magnético da casca externa igual a 50% do momento magnético do núcleo;
2. Momento magnético da casca central meio igual a 70% do momento magnético do núcleo;
3. Momento magnético da casca interna igual a 90% do momento magnético do núcleo;
4. Largura de cada casca igual a 10 sítios da rede;
5. Círculo com diâmetro de 150 sítios da rede.

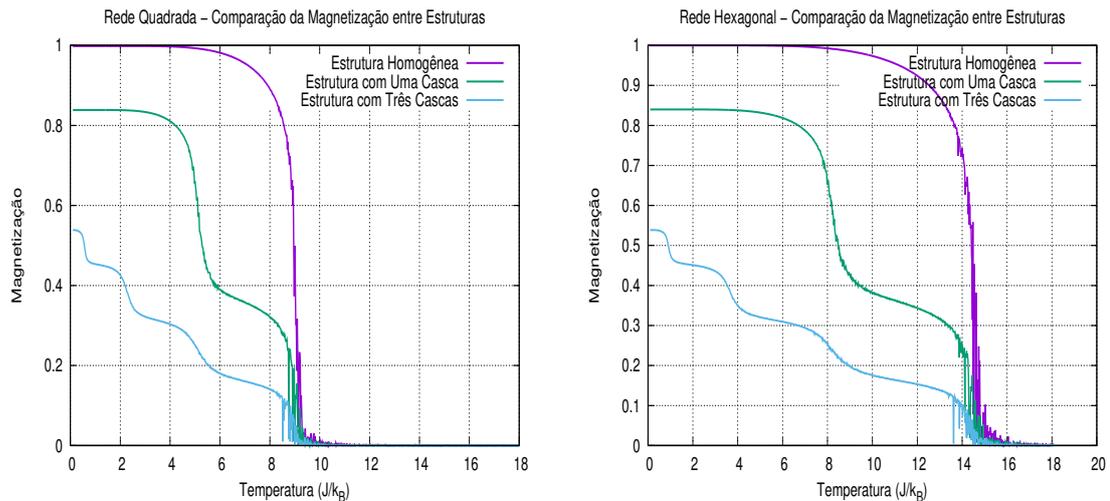


Figura 25 – Curvas de magnetização para a simulação de uma NPM com formações cristalinas Quadrada e hexagonal. Inclusão do modelo núcleo/casca com uma e três bordas para comparação do comportamento do parâmetro de ordem.

A partir dos gráficos das figura (25), vê-se o aparecimento de uma ondulação no comportamento da magnetização da estrutura com uma casca. Esta provém do alinhamento dos elementos da casca em uma temperatura diferente a do núcleo, nota-se também que, cada momento magnético tem sua temperatura de transição bem definida, ou seja, cada sub-estrutura do sistema magnetiza em uma temperatura típica do momento magnético de seus elementos, exceto por uma variação decorrente do modelo utilizado, uma vez que considera-se apenas as interações de curto alcance entre as partículas, as relações entre elementos com propriedades físicas diferentes acontecem somente nas fronteiras de cada casca e/ou núcleo, logo estas condições se assemelham com as condições de contorno aperiódicas em um sistema de Ising estudadas no segundo capítulo.

Outro aspecto visível está relacionado à estrutura com 3 cascas, onde as várias ondulações provocam um amortecimento na curva de magnetização. Cada onda refere-se a transição de fase em cada casca e, novamente, altera a magnetização da estrutura como um todo.

Estas características podem ser melhor visualizadas através dos gráficos das figuras (26) e (27) para estruturas quadrada e hexagonal, respectivamente.

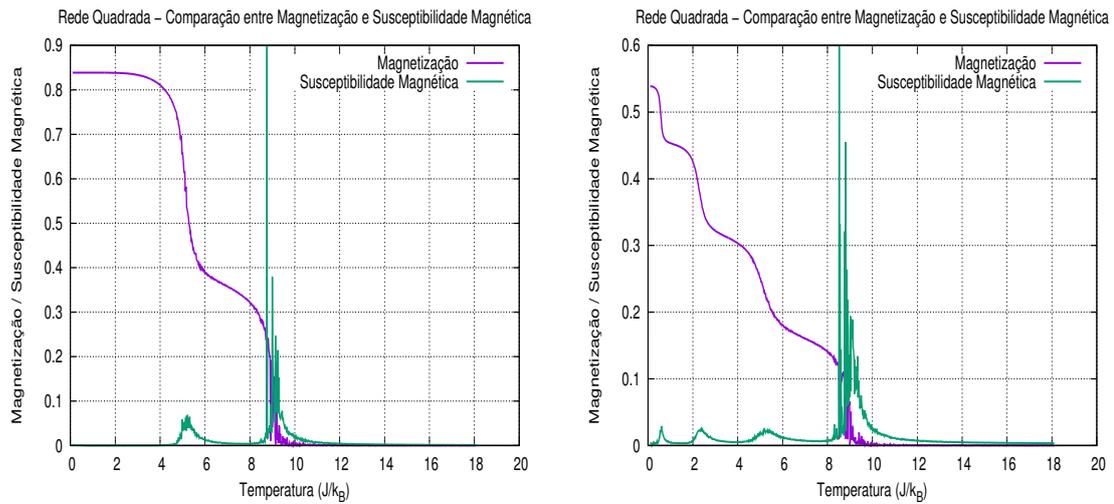


Figura 26 – Curvas *Magnetização vs Susceptibilidade Magnética* para a simulação de uma NPM com formação cristalina quadrada. O pico de susceptibilidade magnética coincide com magnetização de cada casca da estrutura. O gráfico da esquerda refere-se a uma estrutura com uma casca, enquanto que o quadro da direita mostra um sistema com três camadas.

Desta forma, observa-se as seguintes aproximações para as temperaturas de transição de uma rede quadrada:

- Momento magnético do núcleo igual a 2.0:  $8.98 J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca interna igual a 1.5:  $4.98 J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca central igual 1.0:  $2.15 J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca externa igual 0.5:  $0.58 J/k_b$ ;

Para redes hexagonais, tem-se as referidas temperaturas de transição:

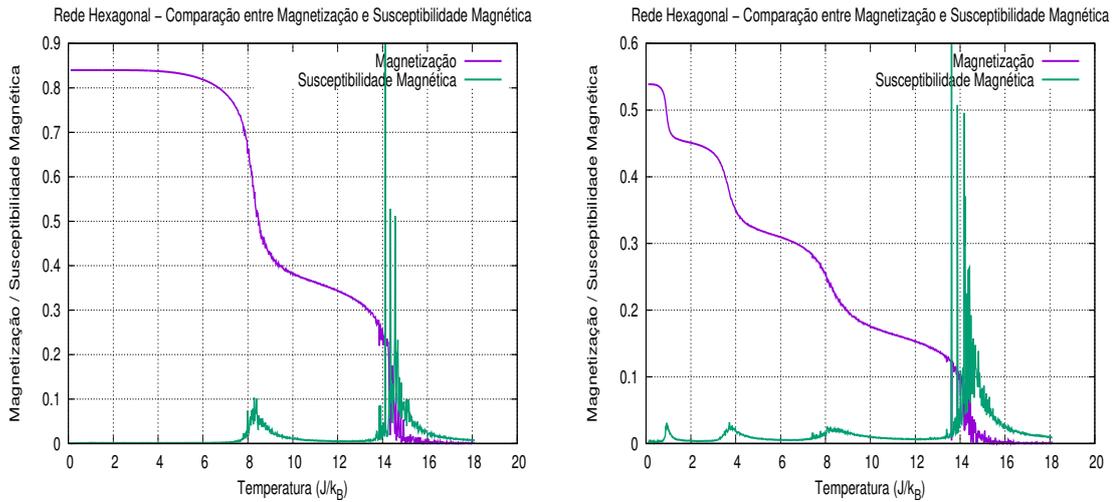


Figura 27 – Curvas Magnetização vs Susceptibilidade Magnética para a simulação de uma NPM com formação cristalina Hexagonal. O pico de susceptibilidade magnética coincide com magnetização de cada casca da estrutura.

- Momento magnético do núcleo igual a 2.0:  $14.12 J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca interna igual a 1.5:  $7.92J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca central igual 1.0:  $3.49 J/k_b$ ;
- Momento magnético da casca externa igual 0.5:  $0.94 J/k_b$ ;

#### 4.3.2 Influência da Relação entre Quantidade de Partículas Núcleo/Casca

Para efetivar a segunda análise, varia-se a largura das cascas sem alterar o diâmetro da estrutura. Primeiramente, é necessário a verificação da relação entre o número de elementos do núcleo e da casca.

O número de elementos em cada sub-estrutura é estabelecido pela relação entre área da casca e distância entre os elementos da estrutura ( $d_e$ ) ao quadrado, assim, encontramos o número de elementos total e a quantidade de elementos de cada casca através das relações:

$$N_{et} = \frac{\pi R_1^2}{d_e^2}$$

$$N_{ee} = \frac{\pi}{d_e^2} (R_1^2 - R_2^2)$$

$$N_{ec} = \frac{\pi}{d_e^2} (R_2^2 - R_3^2)$$

$$N_{ei} = \frac{\pi}{d_e^2} (R_3^2 - R_n^2)$$

$$N_{en} = \frac{\pi R_n^2}{d_e^2}$$

Onde:

$N_{et}$  : número total de elementos;

$N_{ee}$  : número de elementos da casca externa;

$N_{ec}$  : número de elementos da casca central;

$N_{ei}$  : número de elementos da casca interna;

$N_{en}$  : número de elementos do núcleo;

O raio da nanopartícula simulada é medido em unidades de sítios. Os gráficos da figura (28) e (29) compara as variações de largura de cascas para uma estrutura com diâmetro de 150 sítios.

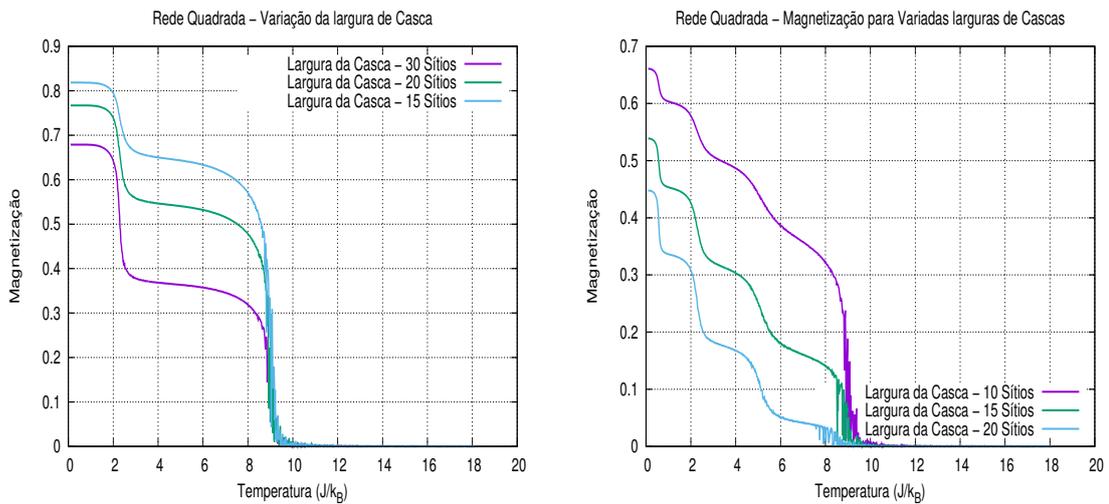


Figura 28 – Efeitos da variação da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em duas dimensões em rede quadrada com intensidade de momento magnético 1.0 para a casca e 2.0 para o núcleo.

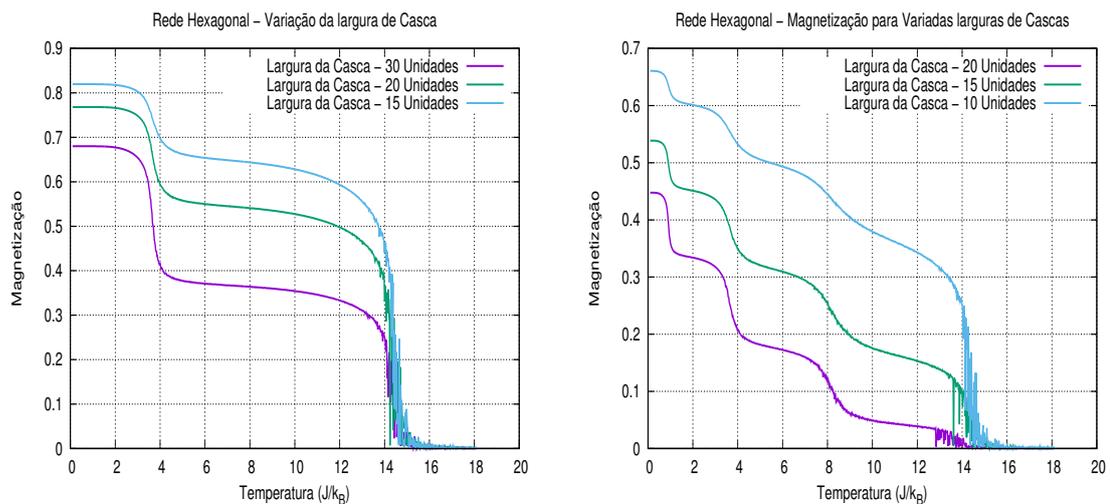


Figura 29 – Efeitos da variação da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em duas dimensões em rede hexagonal com intensidade de momento magnético 1.0 para a casca e 2.0 para o núcleo.

Os gráficos mostram que a relação entre o número de partículas do núcleo e da casca reflete na curva de magnetização de modo a suavizá-la, porém não altera as temperaturas críticas do núcleo e da casca da estrutura de modo significativo, pois nota-se que as temperaturas de transição estão relacionadas com as interações energéticas do sistema e esta pequena variação é referente as condições de contorno não periódicas em formato circular da nanoestrutura que produzem uma quebra da formação cristalina nas bordas da rede acarretando na diminuição de interações nos contornos na NPM.

Outro parâmetro visível refere-se ao sensível crescimento da susceptibilidade magnética de acordo com o aumento do número de elementos da casca. Desta forma, conclui-se que há uma suavização da transição da magnetização da casca de acordo com a largura da cobertura.

As ilustrações da relação entre magnetização e susceptibilidade magnética na figuras (30) e (31) mostram os picos de susceptibilidade magnética nas mesmas temperaturas críticas para todas as estruturas independente da largura da casca.

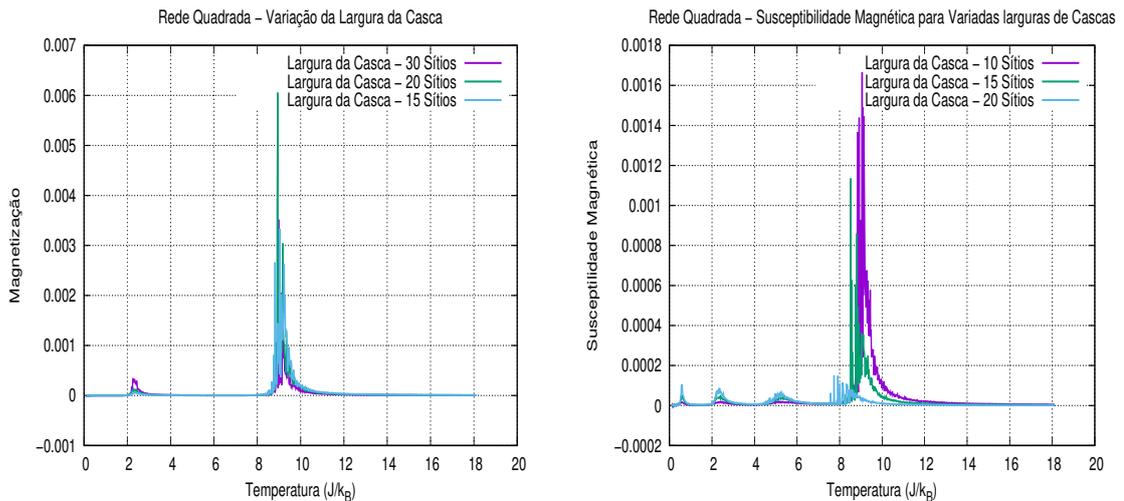


Figura 30 – Susceptibilidade magnética para variações da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em duas dimensões em rede quadrada com intensidade de momento magnético 1.0 para a casca e 2.0 para o núcleo.

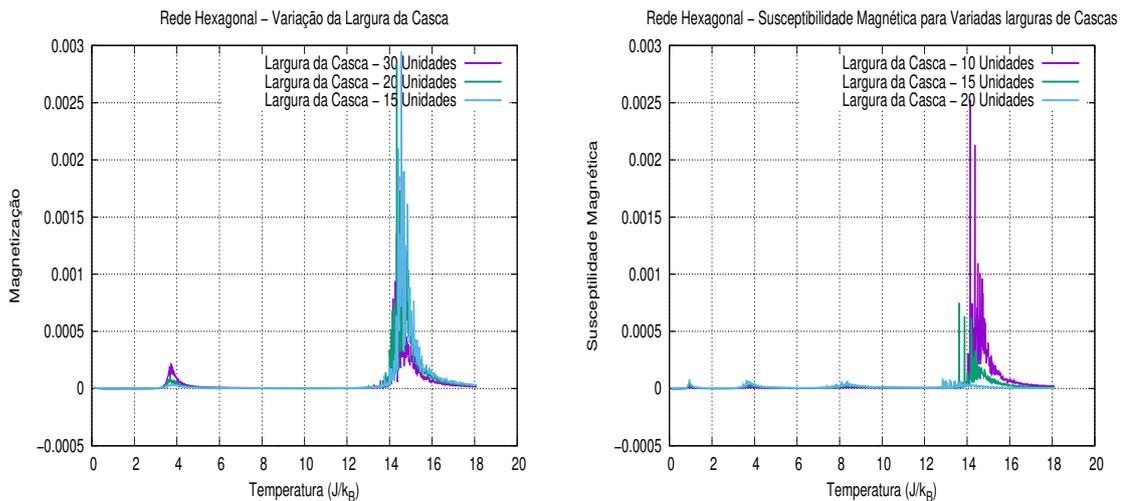


Figura 31 – Susceptibilidade magnética para variações da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em duas dimensões em rede hexagonal com intensidade de momento magnético 1.0 para a casca e 2.0 para o núcleo.

#### 4.3.3 Aplicação de Campo Magnético Externo

Nossa terceira análise refere-se a aplicação de um campo magnético externo às estruturas com uma e três cascas abaixo da temperatura crítica.

Para estruturas heterogêneas, aparecem ondulações caracterizando a influência da diferença de materiais no modelo.

As figuras (32) e (33) ilustram como estas características ondulatórias para aparecem em estruturas com uma casca para formações cristalinas quadrada e hexagonal.

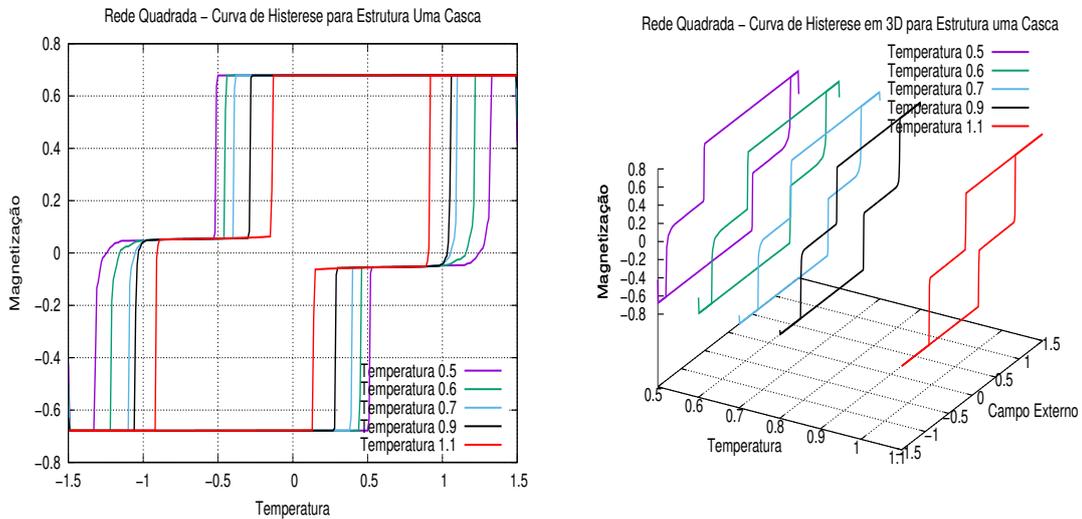


Figura 32 – Curvas de histerese para estrutura com uma casca em rede quadrada. A estrutura em questão tem casca com momento magnético igual a 1.0 e largura de 30 sítios, respectivamente.

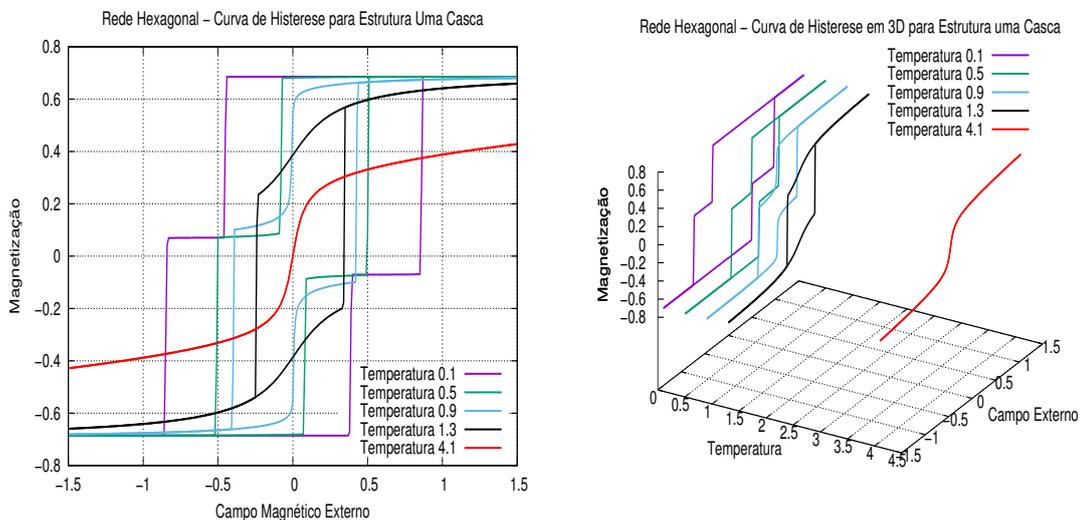


Figura 33 – Curvas de histerese para estrutura com uma casca em rede hexagonal. A estrutura em questão tem casca com momento magnético de 1.0 e largura de 30 sítios, respectivamente.

No modelo com três cascas aparecem várias ondulações conforme observa-se nas figuras (34) (35), porém diferentemente do caso da curva de magnetização a campo nulo, o número de ondas pode divergir da quantidade de transições de fase do sistema, desta forma, uma explicação razoável para as ondulações percebidas

experimentalmente a baixas temperaturas no modelo núcleo/casca visto na figura (36), advém da perda gradativa de intensidade dos momentos magnéticos ao longo da rede [11, pág.38] podendo ser interpretadas como uma variação da magnetização do material em camadas.

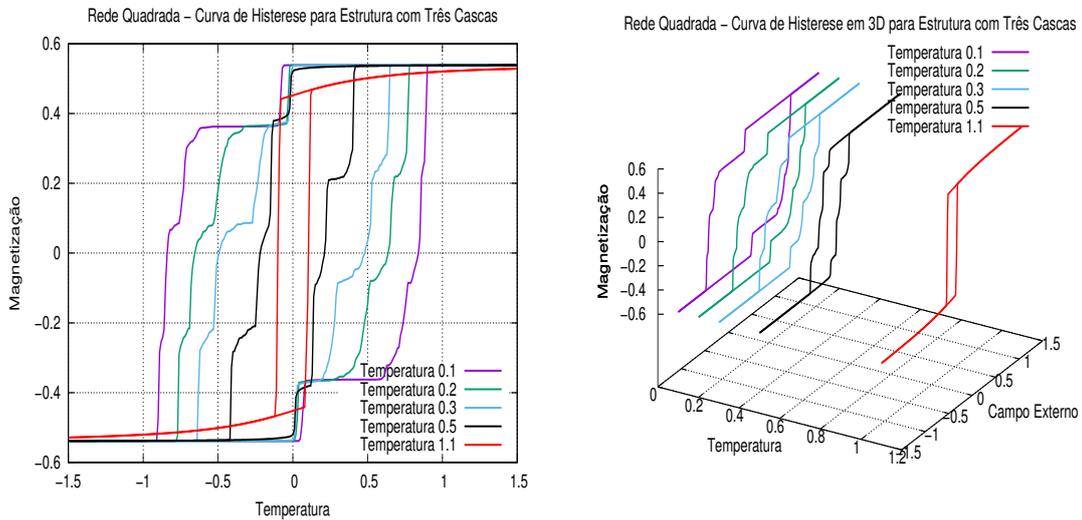


Figura 34 – Curvas de histerese para estrutura com três cascas em rede quadrada. A estrutura em questão tem camadas com momentos magnéticos igual a 0.5, 1.0 e 1.5 e largura de 15 sítios cada, respectivamente.

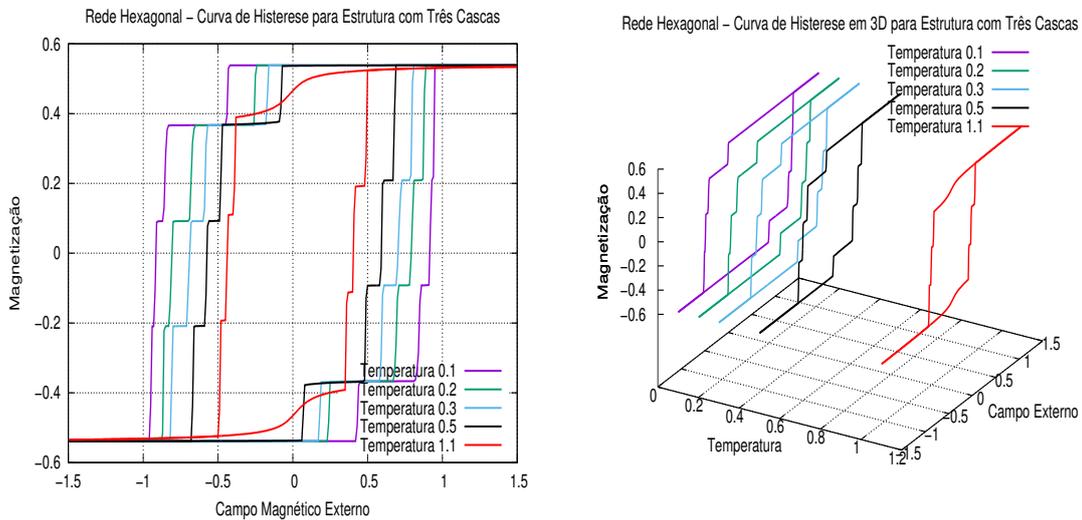


Figura 35 – Curvas de histerese para estrutura com três cascas em rede hexagonal. A estrutura em questão tem camadas com momentos magnéticos de 0.5, 1.0 e 1.5 e largura de 15 sítios cada, respectivamente.

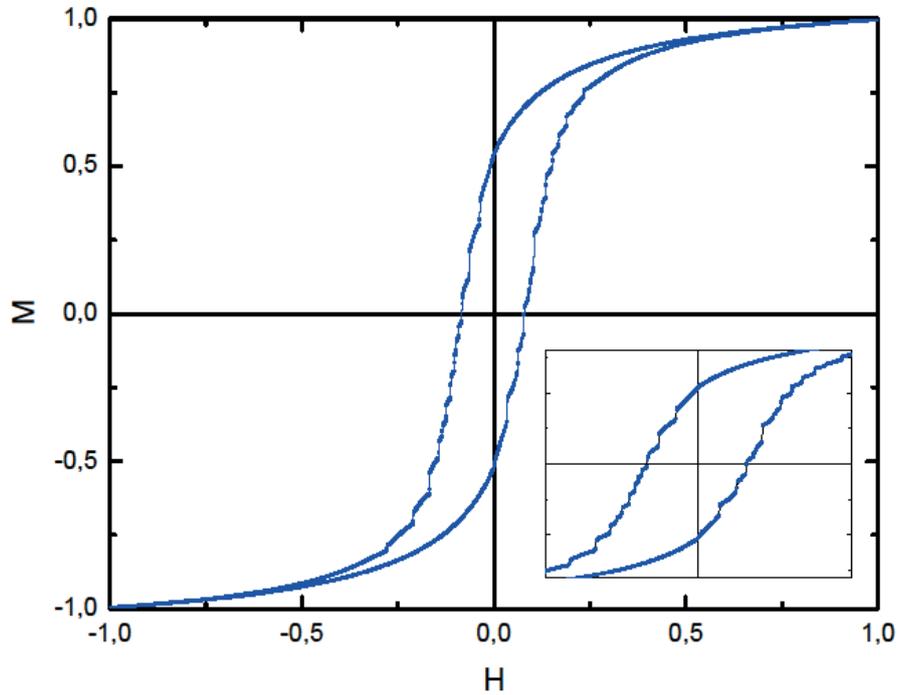


Figura 36 – Ciclo de histerese de uma nanopartícula *core/shell* com núcleo de ferita de cobalto e casca de maghemita com diâmetro de 3 nanômetros ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) submetida a temperatura de 2K, RT3 FC (7 Tesla) [11, pág.29].

#### 4.3.4 Expoente Crítico

Nossa última análise para redes bidimensionais trata da taxa com que o parâmetro de ordem cresce com a diminuição da temperatura. Para esta medida, nosso método consiste em recortar o gráfico de cada situação específica e, nas proximidades da transição, aplicar o ajuste da curva através da equação de definição dos expoentes críticos citada na subseção (2.2.1).

$$\eta = \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^\varepsilon \quad (4.2)$$

Partindo da temperatura inicial igual a zero, a equação que relaciona o expoente crítico diretamente ao parâmetro de ordem ( $\psi$ ) toma a seguinte forma:

$$\psi \propto B \left[ - \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) \right]^\beta \quad (4.3)$$

Onde  $B$  é o fator de proporcionalidade da relação.

A variação de temperatura tida como próxima a  $T_c$  é o domínio da função ajustada, dada por:

$$\Delta = T - T_c \quad (4.4)$$

Assim, verifica-se como a transição de fase acontece nas proximidades do ponto crítico.

Conforme já citado, a magnetização no modelo *core/shell* possui duas transições de fase em temperaturas distintas: uma referente aos momentos magnéticos localizados no núcleo (primeira transição) e outra devido aos elementos da casca (segunda transição). Neste sentido, este trabalho tem o propósito de determinar os expoentes críticos em cada situação e verificar como o comportamento da magnetização no modelo *core/shell* difere dos valores tradicionais.

A tabela (1) mostra os valores do expoente crítico  $\beta$  para várias teorias [21, pág.318].

Expoente	Landau	Ising (2D)	Ising (3D)	Experimentos
$\beta$	0.5	0.125	$\approx 0.3125$	0.3 - 0.35

Tabela 1 – Valores para o expoente crítico  $\beta$  de acordo com várias teorias e experiências.

As figuras (37) e (38) mostram os gráficos das magnetização para estrutura de rede quadrada e hexagonal. O gráfico da esquerda ilustra o comportamento da magnetização para várias intensidades de momentos magnético dos elementos da casca e o gráfico da direita mostra o parâmetro de ordem variando a depender da largura das coberturas. Ambas estão comparadas à magnetização numa estrutura homogênea.

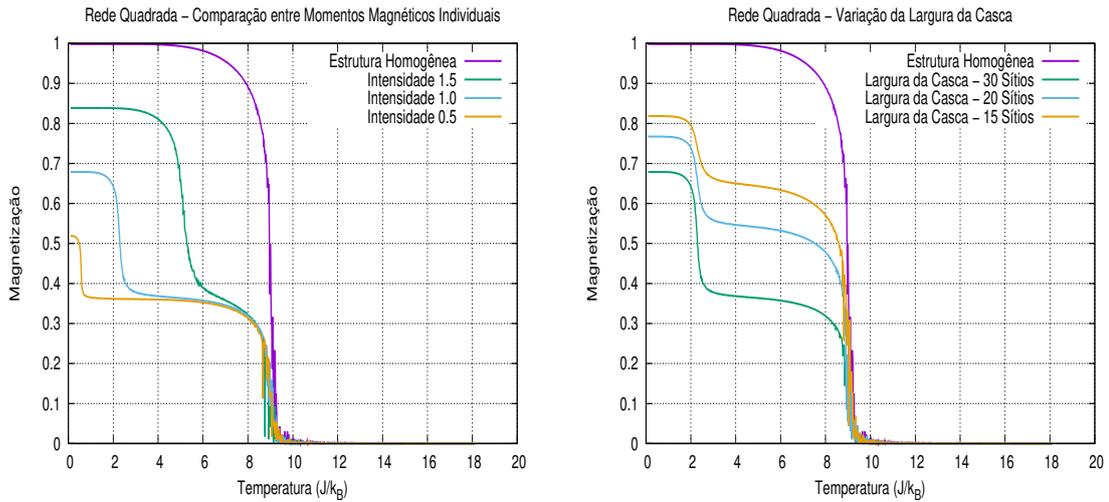


Figura 37 – Comparação da magnetização para vários momentos magnéticos e largura das cascas em uma rede quadrada.

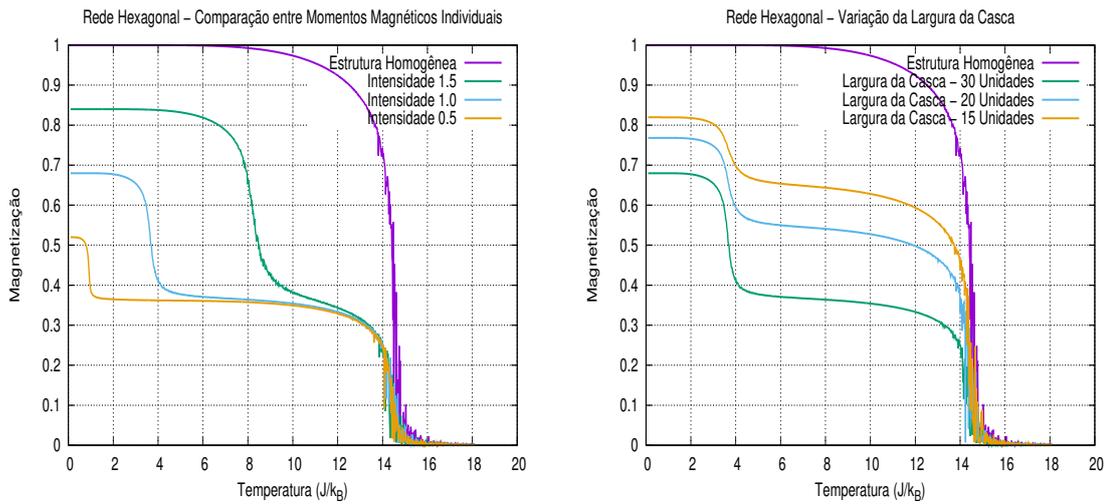


Figura 38 – Comparação da magnetização para vários momentos magnéticos e largura das cascas em uma rede hexagonal.

Para efeito de comparação, as figuras (39) e (40) ilustram os ajustes de curva para simulação de uma estrutura homogênea aproximando da temperatura crítica com dois valores distintos. Este procedimento visa chegar a um valor para variação  $\Delta = T - T_c$  adequado para os ajustes.

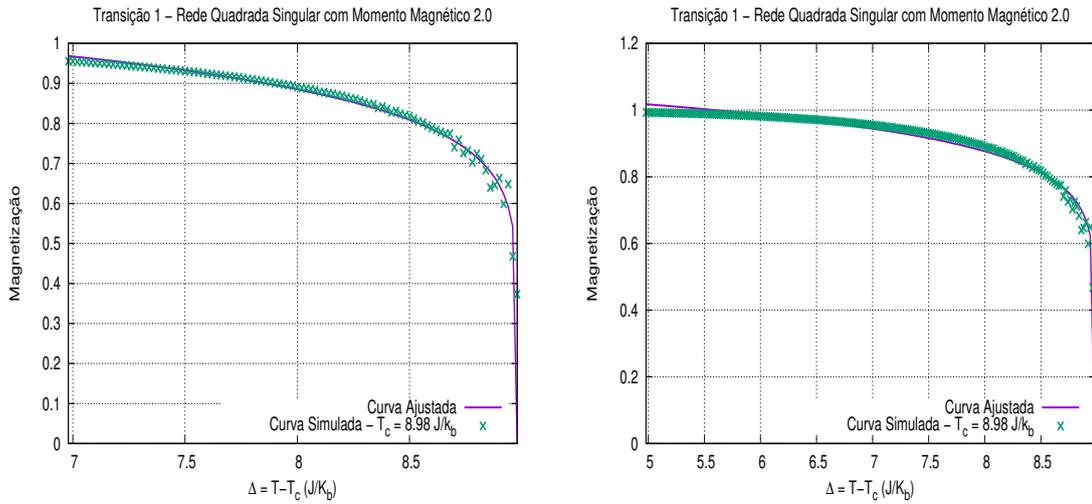


Figura 39 – Ajuste de curva para estrutura quadrada homogênea com variação de  $\Delta = T - T_c$ . O gráfico da esquerda simula a medição com  $\Delta = 2.0$ , enquanto o gráfico da direita expõe  $\Delta = 4.0$ .

Para rede hexagonal, tem-se a figura (40) com os mesmos parâmetros para estrutura homogênea.

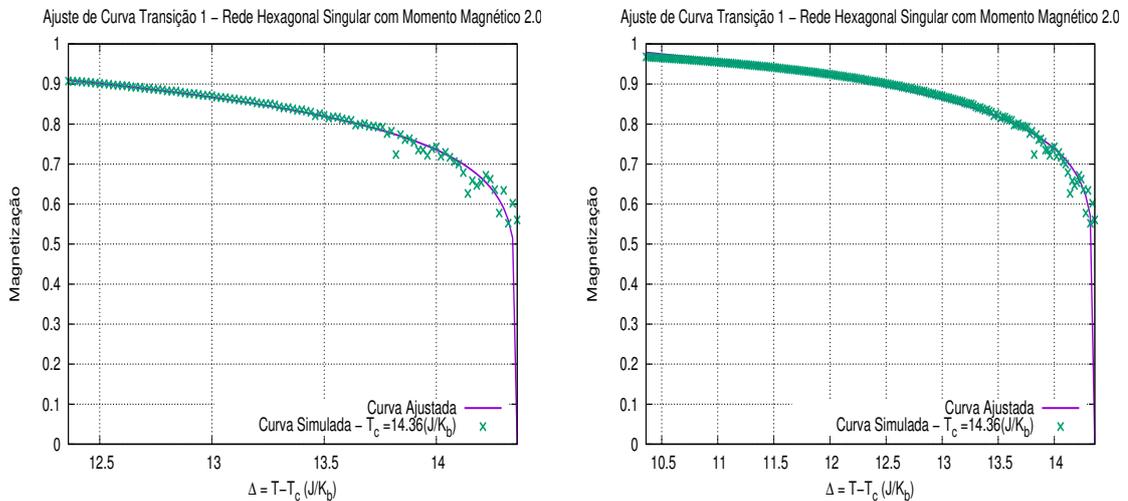


Figura 40 – Ajuste de curva para estrutura hexagonal homogênea com variação de  $\Delta = T - T_c$ . O gráfico da esquerda simula a medição com  $\Delta = 2.0$ , enquanto o gráfico da direita está exposto com  $\Delta = 4.0$ .

A tabela (2) compila os valores expoentes críticos  $\beta_Q$  e  $\beta_H$  encontrados para os ajuste de estruturas homogêneas quadrada e hexagonal, respectivamente.

Expoente/ $\Delta$	$\Delta = 2.0$	$\Delta = 4.0$
$\beta_Q$	$0.1259 \pm 0.0059$	$0.1062 \pm 0.0029$
$\beta_H$	$0.1238 \pm 0.0092$	$0.1169 \pm 0.0042$

Tabela 2 – Valores dos expoentes críticos para sistemas homogêneos simulados a partir do modelo de Ising para redes bidimensionais. As variações de temperaturas próximas às críticas dadas por  $\Delta = 2.0$  e  $\Delta = 4.0$ .

De acordo com a tabela (2), o resultado para  $\Delta = 2.0$  reflete com exatidão os valores teóricos do modelo de Ising 2D, portanto este é um valor adequado para as próximas simulações.

Deste modo, repete-se o procedimento para ajuste de curva da primeira transição na estrutura núcleo/casca, ou seja, relacionada ao núcleo.

Para as medições realiza-se a variação da intensidade de momento magnético e largura da casca, desta forma, os gráficos da figura (41) e (42) mostram as curvas ajustadas para primeira transição em rede quadrada e hexagonal com camada externa de 30 sítios.

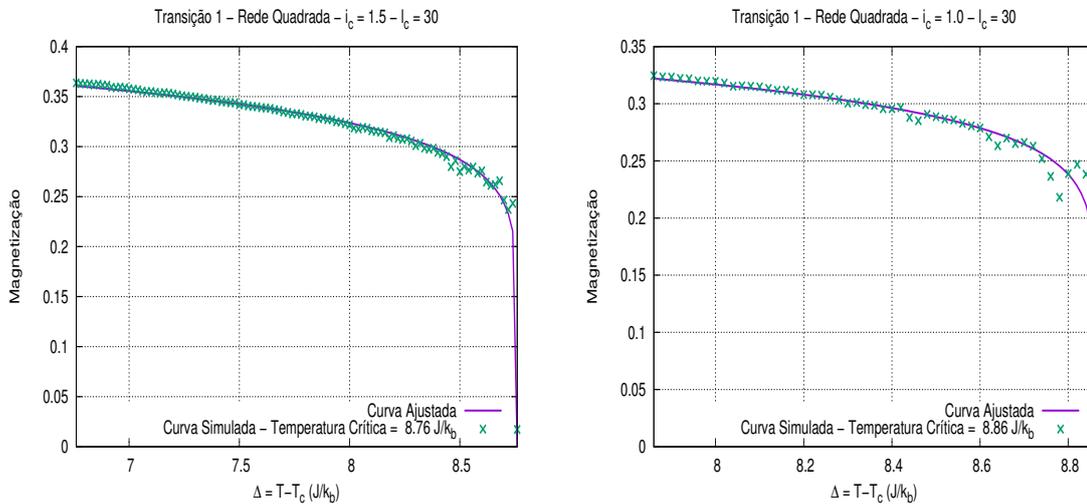


Figura 41 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 30 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

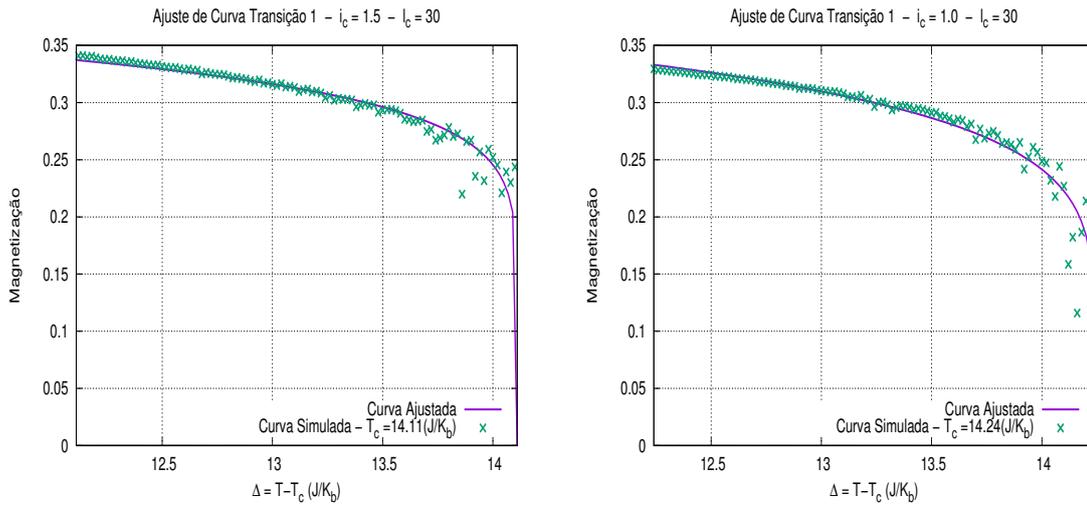


Figura 42 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 30 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

Agora, refaz-se o procedimento de acordo com as figuras (43) e (44), desta vez, com largura de cobertura de 25 sítios.

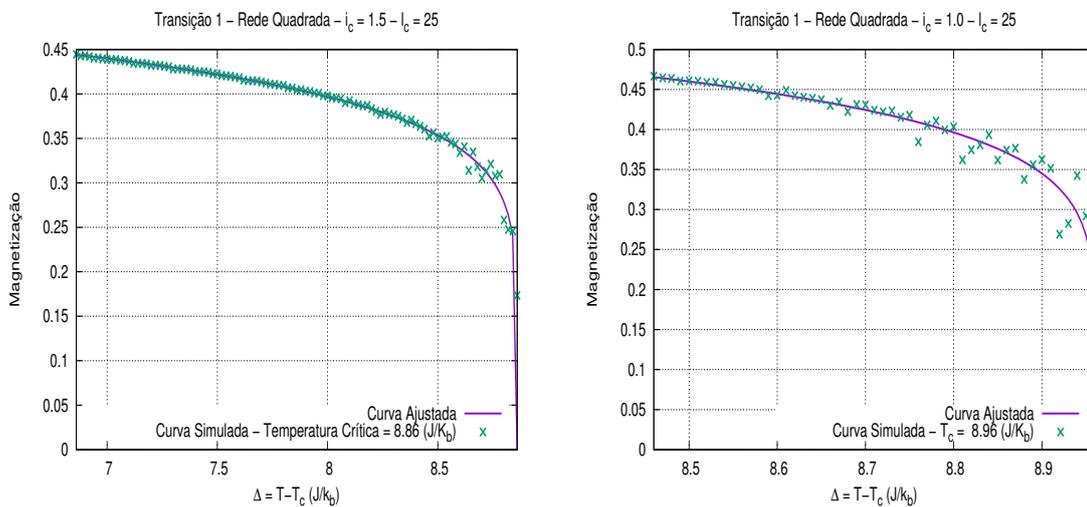


Figura 43 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 25 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

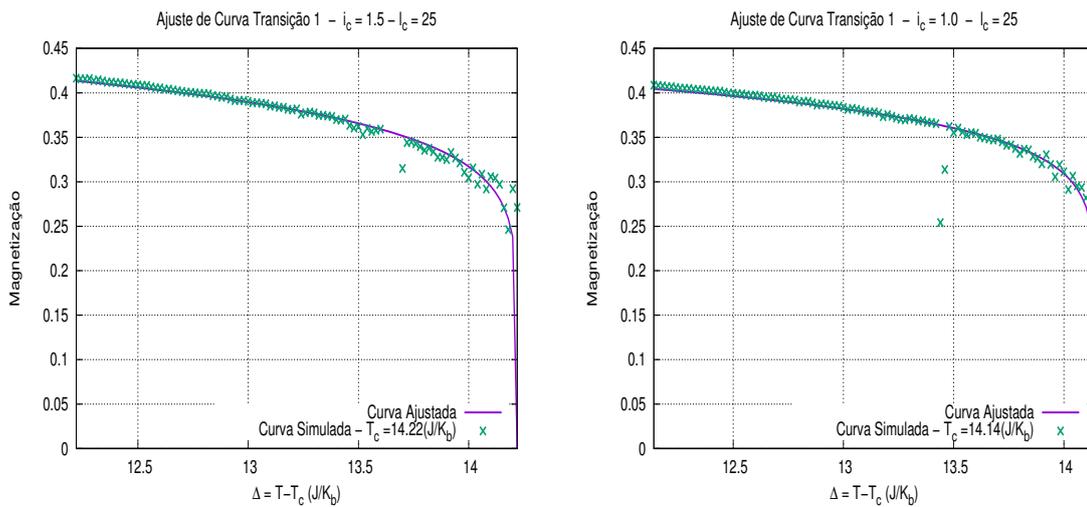


Figura 44 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 25 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

Os resultado para 20 unidades de largura de casca ( $l_c = 20$ ) estão nas figuras (45) e (46).

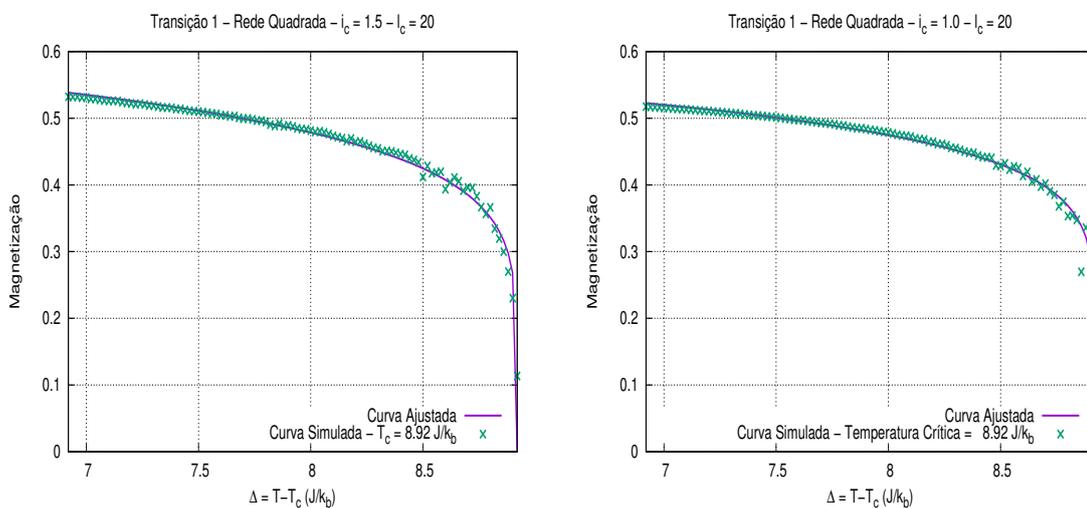


Figura 45 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

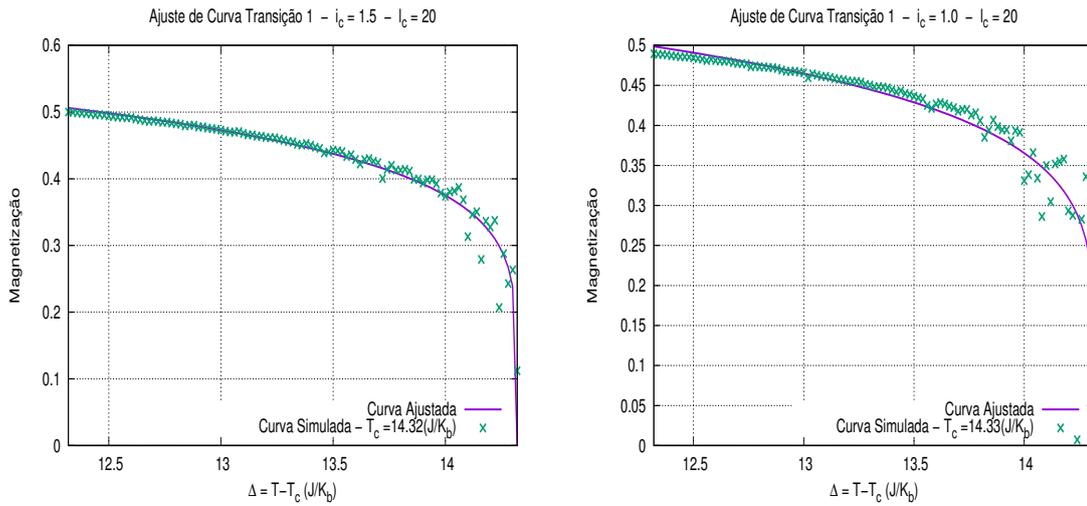


Figura 46 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

As tabelas (3) e (4) organizam os dados ajustados dos expoentes críticos da primeira transição para rede quadrada e hexagonal, respectivamente..

$i_c/l_c$	30 Sítios	25 Sítios	20 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.1121 \pm 0.0018$	$0.1331 \pm 0.0059$	$0.1517 \pm 0.0038$
$i_c = 1.0$	$0.1073 \pm 0.0136$	$0.1411 \pm 0.0519$	$0.1239 \pm 0.0067$

Tabela 3 – Medições de expoentes críticos para primeira transição em rede bidimensional quadrada.

$i_c/l_c$	30 Sítios	25 Sítios	20 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.1094 \pm 0.0037$	$0.1201 \pm 0.0101$	$0.1636 \pm 0.0054$
$i_c = 1.0$	$0.1516 \pm 0.0106$	$0.1013 \pm 0.0049$	$0.1668 \pm 0.0106$

Tabela 4 – Medições de expoentes críticos para primeira transição em rede bidimensional hexagonal.

Os valores dos expoentes encontrados nas tabelas divergem da teoria, porém, a visualização dos gráficos mostra a qualidade final do ajuste, isto significa que, mesmo com a suavização da curva de magnetização provocada pela inclusão das camadas na

estrutura, o comportamento da primeira transição continua regido pela equação de definição dos expoentes críticos.

Agora, adota-se os mesmos procedimentos para análise da segunda transição, ou seja, a magnetização da casca.

As figuras (47), (48),(49), (50),(51) e (52) mostram as curvas de magnetização ajustadas para a segunda transição de fases do modelo núcleo/casca.

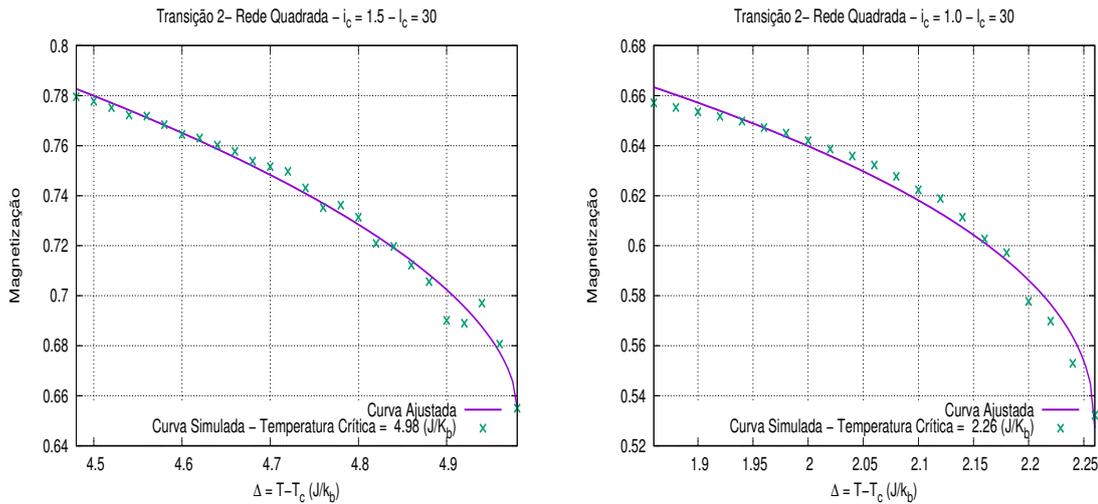


Figura 47 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 30 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

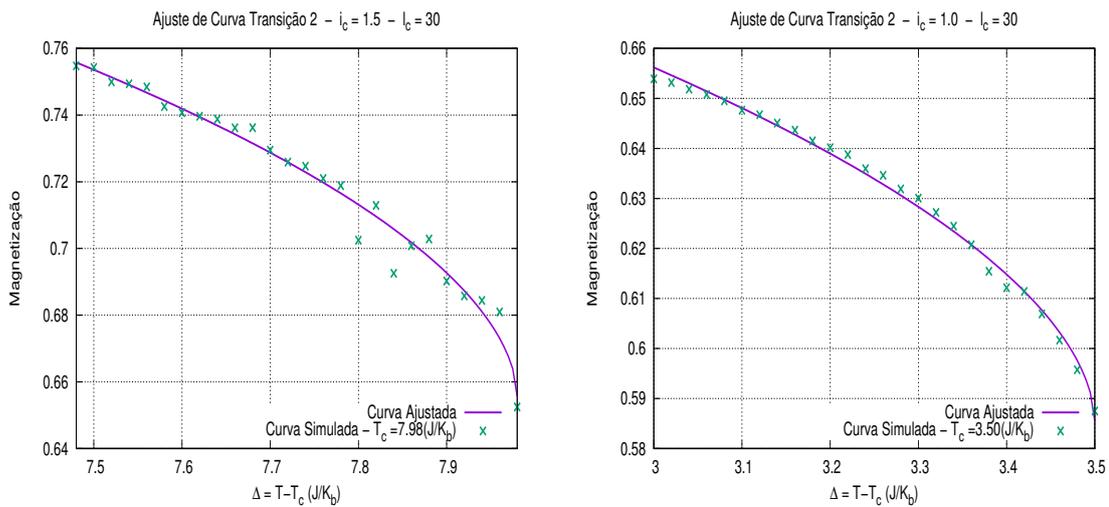


Figura 48 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 30 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

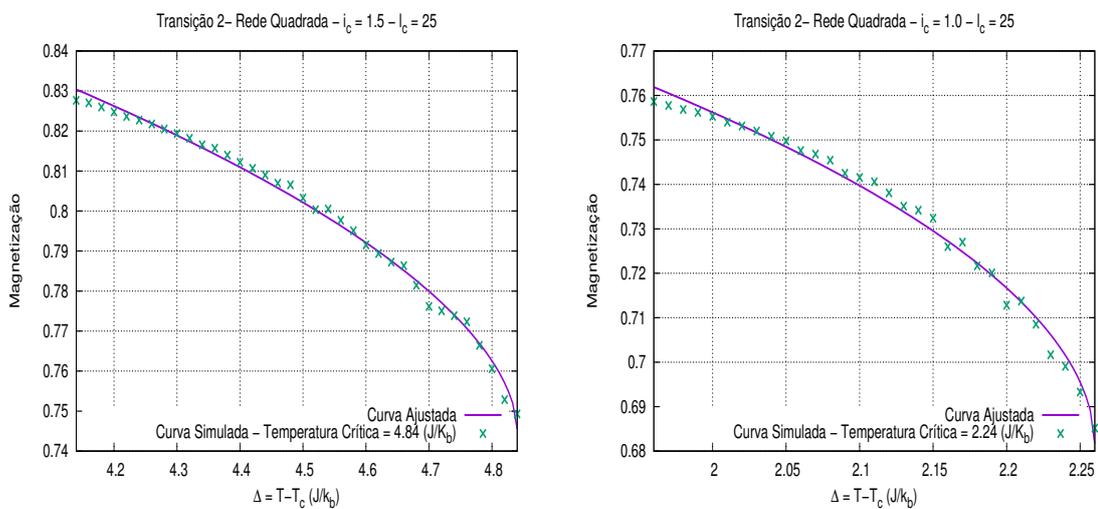


Figura 49 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 25 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

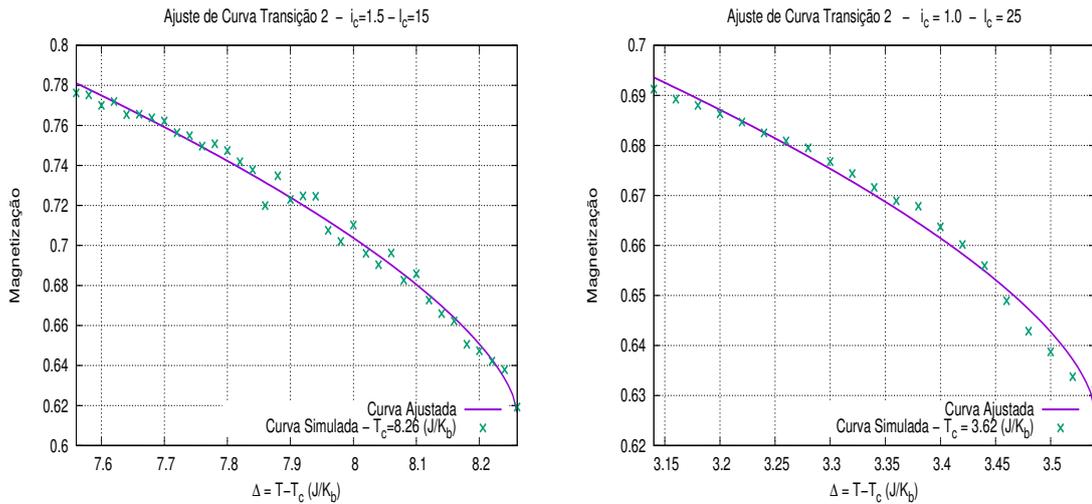


Figura 50 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 25 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

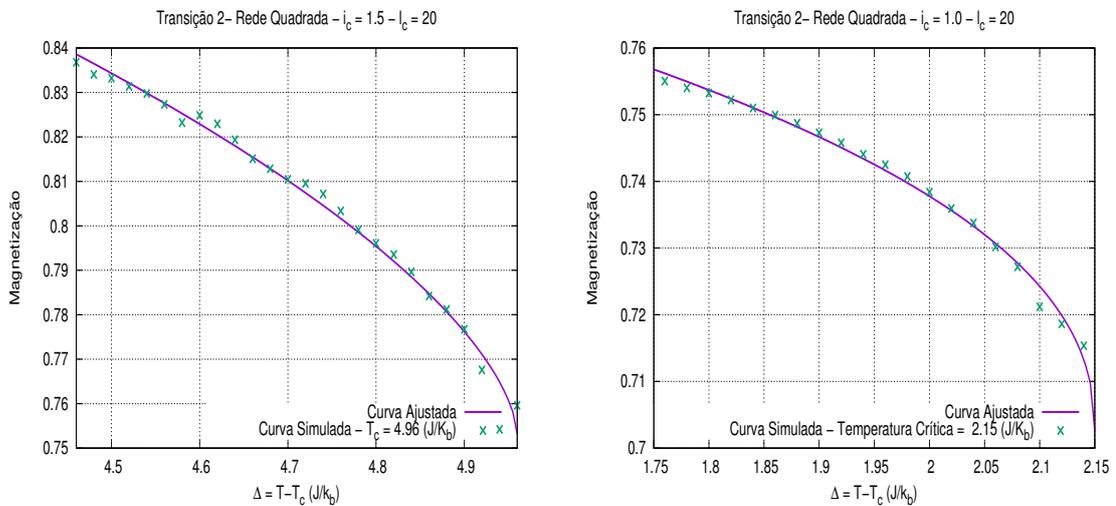


Figura 51 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede quadrada com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

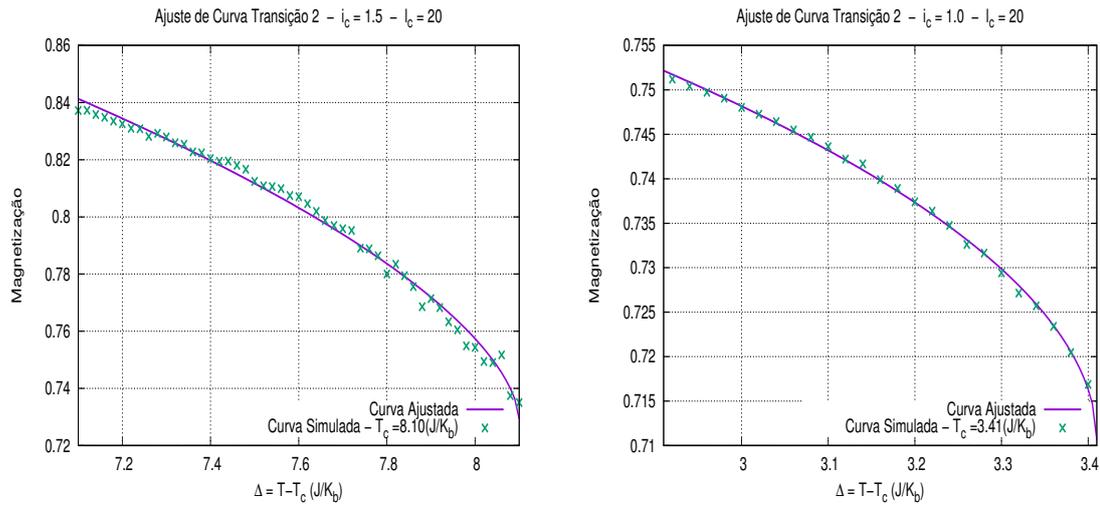


Figura 52 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede hexagonal com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

As tabelas (5) e (6) organizam os dados ajustados dos expoentes críticos da segunda transição para rede quadrada e hexagonal, respectivamente.

$i_c/l_c$	30 Sítios	25 Sítios	20 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.5416 \pm 0.0035$	$0.5606 \pm 0.0213$	$0.6199 \pm 0.0043$
$i_c = 1.0$	$0.4402 \pm 0.0034$	$0.5138 \pm 0.0266$	$0.4405 \pm 0.0046$

Tabela 5 – Medições de expoentes críticos para segunda transição em rede bidimensional quadrada.

$i_c/l_c$	30 Sítios	25 Sítios	20 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.5427 \pm 0.0048$	$0.6412 \pm 0.0333$	$0.6006 \pm 0.0243$
$i_c = 1.0$	$0.5460 \pm 0.0224$	$0.6281 \pm 0.0485$	$0.5093 \pm 0.0174$

Tabela 6 – Medições de expoentes críticos para segunda transição em rede bidimensional hexagonal.

Através dos gráficos de ajustes da segunda transição, verifica-se a necessidade de adequação de  $\Delta = T - T_c$  para um valor cada vez mais próximo de zero. Em outras palavras, o alinhamento dos *spins* da casca obedece a função de definição dos expoentes críticos somente para valores muito próximos a temperatura crítica.

## 4.4 Modelo Núcleo/Casca Nanomagnético em 3 Dimensões (3D)

O estudo deste modelo em 3 dimensões toma uma considerável importância devido a semelhança estrutural com as nanopartículas atuais utilizadas em aplicações reais. Desta maneira, simulou-se uma nanopartícula esférica com formação cristalina cúbica e repetimos os procedimentos utilizados na seção anterior.

### 4.4.1 Análise das Estruturas em Três Dimensões

Primeiramente, faz-se uma análise do sistema homogêneo simulado em 3D para validação do algoritmo programado e posterior comparação com os valores encontrados em estruturas *core/shell*. Computacionalmente, a esfera foi simulada utilizando uma matriz de três dimensões onde todos os valores definidos fora do raio ( $R_1$ ) foram anulados.

O desenho da figura (53) ilustra as condições de contorno e construção do modelo de uma nanopartícula magnética sólida homogênea. O corte transversal mostra a estrutura interna.

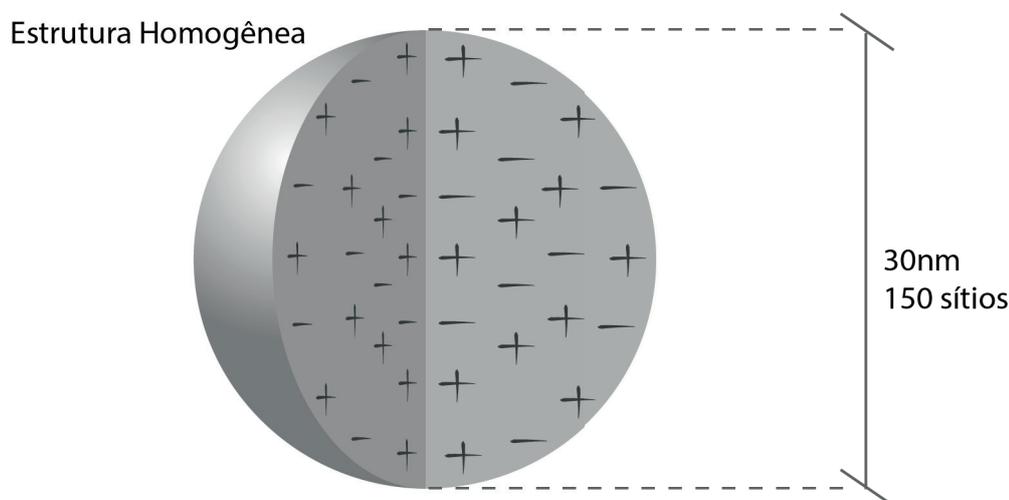


Figura 53 – Representação de uma partícula nanomagnética esférica sólida sem cobertura com 15 nanômetros de diâmetro equivalentes a 75 sítios da rede. Os sinais no interior da partícula representam os *spins up e down*.

O gráficos da figuras (54) mostram os comportamentos da magnetização em comparação à susceptibilidade magnética e os valores da energia frente ao calor específico do sistema, ambas para uma estrutura homogênea. Em comparação com as redes bidimensionais, conforme esperado, houve aumento da temperatura de transição devido à quantidade e forma das interações entre vizinhos do sistema.

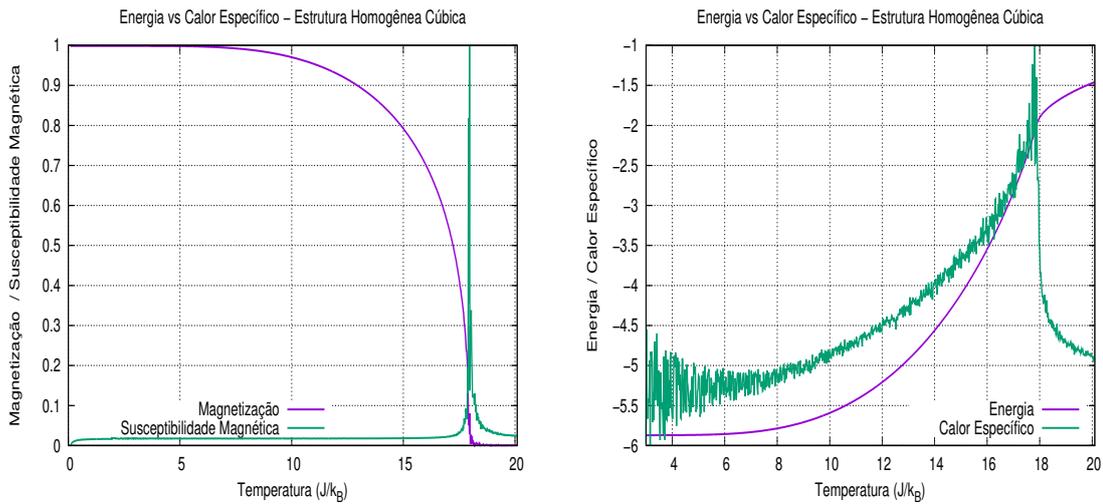


Figura 54 – A direita, tem-se as curvas de Magnetização e Susceptibilidade magnética; A esquerda, a comparação entre energia e calor específico. Os picos de susceptibilidade magnética e calor específico coincidem com a variação abrupta na magnetização e energia, desta forma, marcam o temperatura crítica de cada sistema, neste caso, dada por 17.87 ( $J/k_b$ ). O momento magnético individual dos elementos do sistema igual a 2.

Continuando na análise da rede cúbica homogênea, aplica-se um campo magnético ao sistema e imprime a curva de histerese, conforme figura (55).

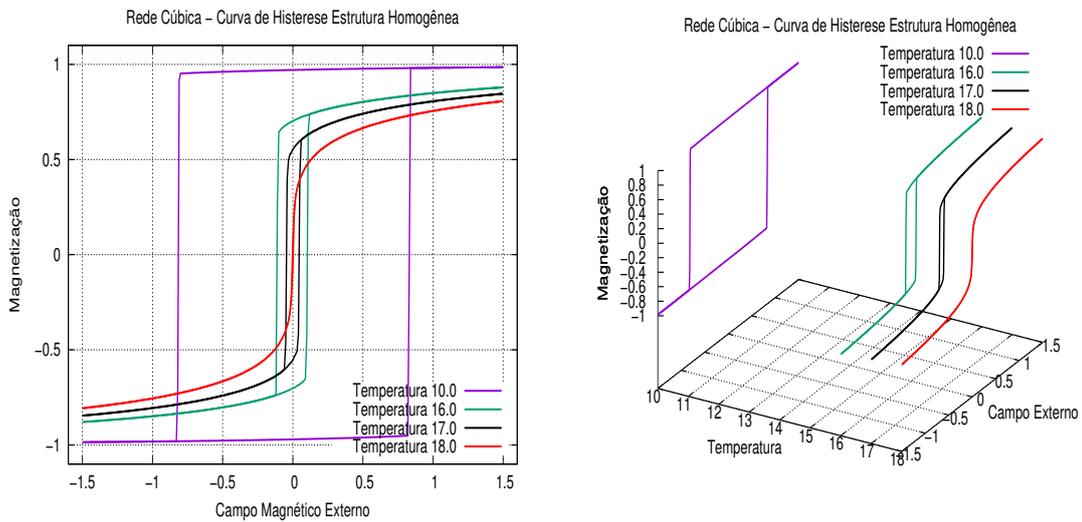


Figura 55 – Curva de histerese magnética para rede cúbica em estrutura esférica homogênea.

Vê-se que a dureza magnética do material aumenta com a temperatura, analogamente às redes em duas dimensões.

## 4.5 Simulação do Modelo *core/shell* em Três Dimensões

A construção e análise das estruturas objetivam o entendimento dos seguintes parâmetros:

- Relação de interação entre as propriedades dos materiais do núcleo e casca;
- Relação de proporcionalidade entre a quantidade de elementos da casca e do núcleo e sua influência sobre a estrutura em geral;
- Relação entre uma campo magnético externo e os momentos magnéticos individuais dos elementos da nanoestrutura;
- Relação entre o expoente crítico e a caracterização da magnetização do sistema.

Para isto, os seguintes procedimentos serão tomados:

1. Montagem da estrutura *core/shell* com diferenciação do momentos magnéticos do núcleo em relação à casca;
2. Simulação do aumento e diminuição do número de elementos em cada sub-estrutura;
3. Aplicação de campo magnético externo;
4. Ajuste de curva da magnetização para determinação do expoente crítico ( $\beta$ ) referente ao parâmetro de ordem;

### 4.5.1 Construção do Modelo Núcleo/Casca em Três Dimensões

Os desenhos das figuras (56) e (57) ilustram as condições de contorno e construção do modelo com uma e três cascas. Os cortes transversais mostram as estruturas internas e as posições núcleo/casca da NPMs.

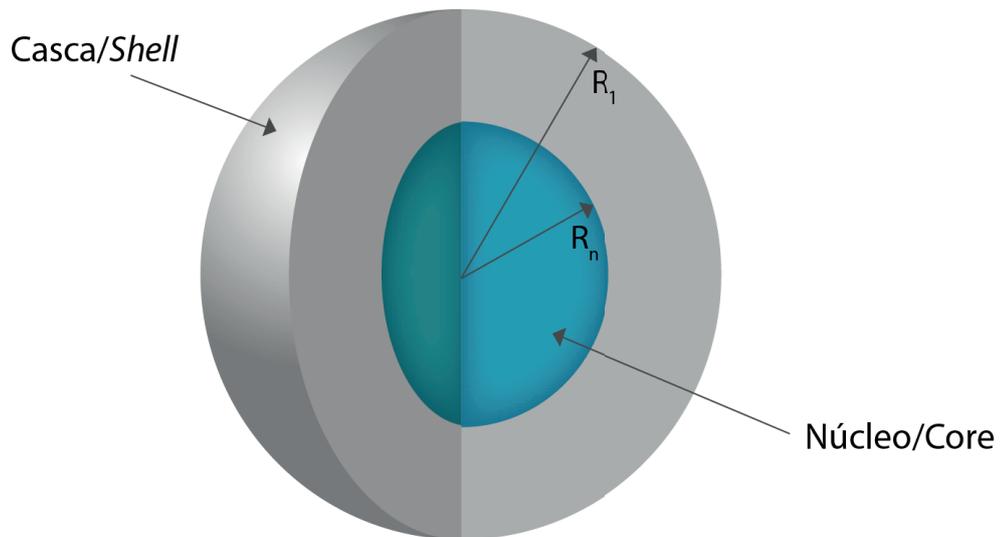


Figura 56 – Representação de uma partícula nanomagnética esférica com uma cobertura. Os raios são representados por  $(R_1)$  e  $(R_n)$ , raios do total e do núcleo, respectivamente.

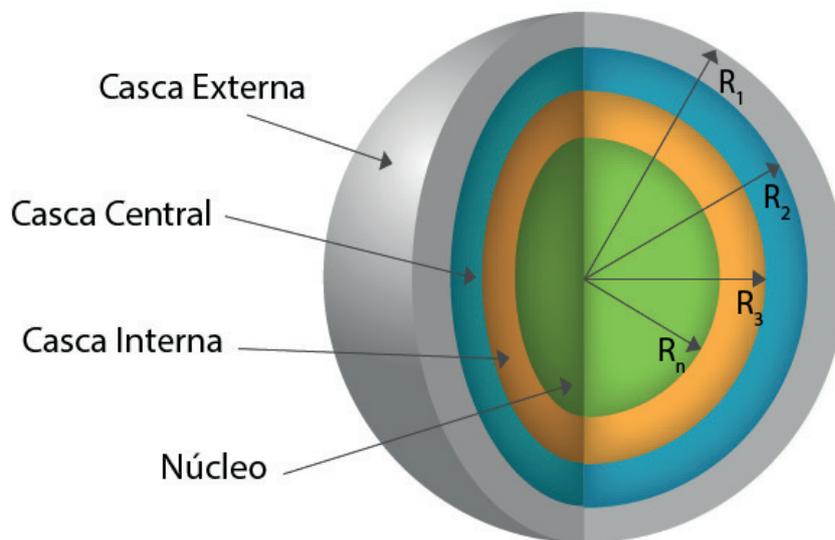


Figura 57 – Representação de uma partícula nanomagnética esférica com 3 coberturas. Os raios são representados por  $(R_1)$ ,  $(R_2)$ ,  $(R_3)$  e  $(R_n)$ .

Já na figura (58), tem-se a forma de interação das vizinhanças de cada elemento da rede.

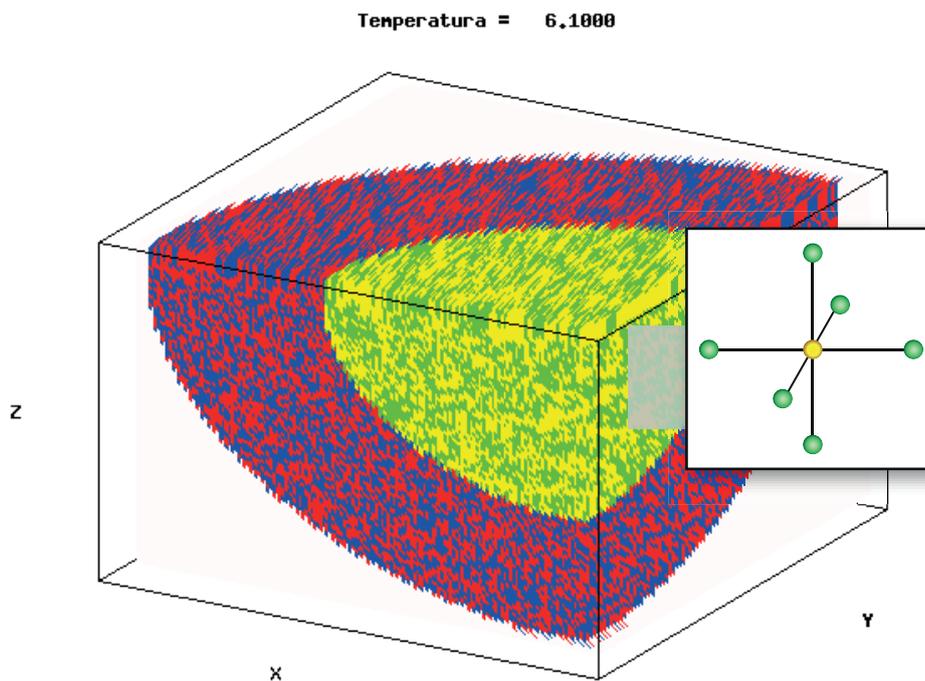


Figura 58 – Simulação computacional com recorte de 1/8 de uma NPM núcleo/casca. A ampliação da figura mostra a organização das interações entre primeiros seis vizinhos na rede cúbica.

A simulação em três dimensões de uma rede cúbica adquire características próprias relevantes para o estudo, sendo que:

- Reflete diretamente nas propriedades físicas, uma vez que, a energia do sistema aumenta juntamente com a quantidade de interações entre os vizinhos da rede;
- Possui seis vizinhos imediatos, porém suas interações ganham mais força, em comparação a rede hexagonal, devido sua organização em três dimensões contemplar trocas energéticas entre seus elementos em todas as direções;
- O número de elementos contidos em cada sub-estrutura (casca) do modelo cresce com fator de  $R^3$ , assim, a relação entre quantidade de elementos casca/núcleo deve ser montada de modo a obter resultados visíveis e mensuráveis;

Análogo ao capítulo anterior, as simulações aconteceram com as seguintes variações:

- No momento magnético individuais dos elementos;
- No número de sub-estruturas;

- Na relação entre número de elementos entre casca/núcleo;
- No Campo magnético externo aplicado;

#### 4.5.2 Variação de Intensidades de Momentos Magnéticos Individuais

A primeira simulação em três dimensões contará com comparação entre estruturas com momentos magnéticos individuais da casca de diversos valores.

A figura (59) compara a curva de magnetização das estruturas com uma e três cascas contendo 30 sítios de largura. Os momentos magnéticos aplicados aos elementos das cascas são:

Para estrutura com uma casca:

- Núcleo: 2.0;
- Casca: 1.5 (equivalente a 75% do momento nuclear ou;
- Casca: 1.0 (equivalente a 50% do momento nuclear ou;
- Casca: 0.5 (equivalente a 25% do momento nuclear).

Para estrutura com três cascas:

- Núcleo: 2.0;
- Casca interna: 1.5 (equivalente a 75% do momento nuclear e;
- Casca central: 1.0 (equivalente a 50% do momento nuclear e;
- Casca externa: 0.5 (equivalente a 25% do momento nuclear).

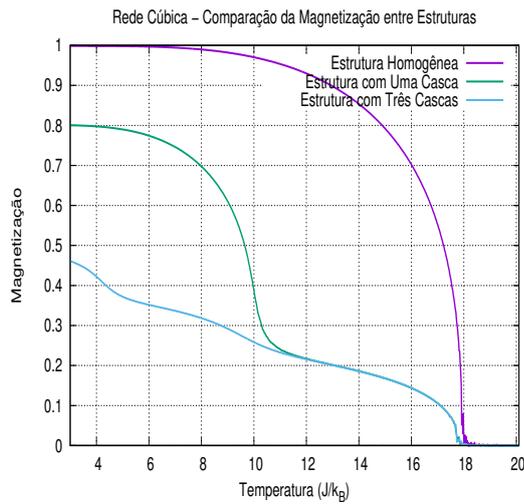


Figura 59 – Comparação da curva de magnetização entre estruturas homogênea, uma casca e três cascas.

Novamente, nota-se a suavização da curva de magnetização com aparecimento de ondas referentes a magnetização gradual de cada sub-estrutura em temperaturas diferentes.

A figura (60) traz as curvas comparativas de *Magnetização vs Susceptibilidade magnética* e *Energia vs Calor Específico* para as estruturas *core/shell* simples (uma casca).

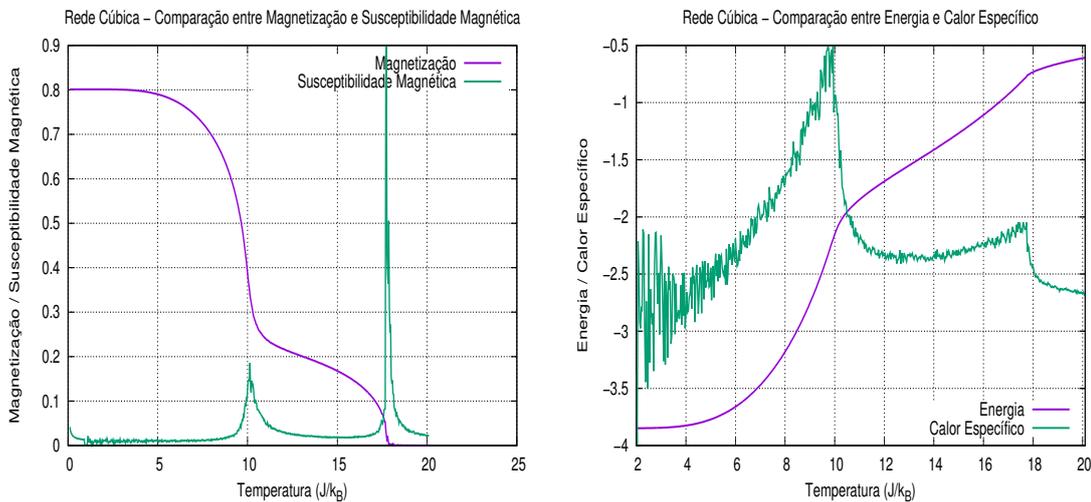


Figura 60 – Ao lado esquerdo, encontram-se a curva de magnetização comparada à susceptibilidade magnética, enquanto que ao lado direito, tem-se a energia comparada ao calor específico.

A figura (61) repete a comparação *Magnetização vs Susceptibilidade Magnética* e *Energia vs Calor Específico* para as estruturas *core/shell* com 3 cascas.

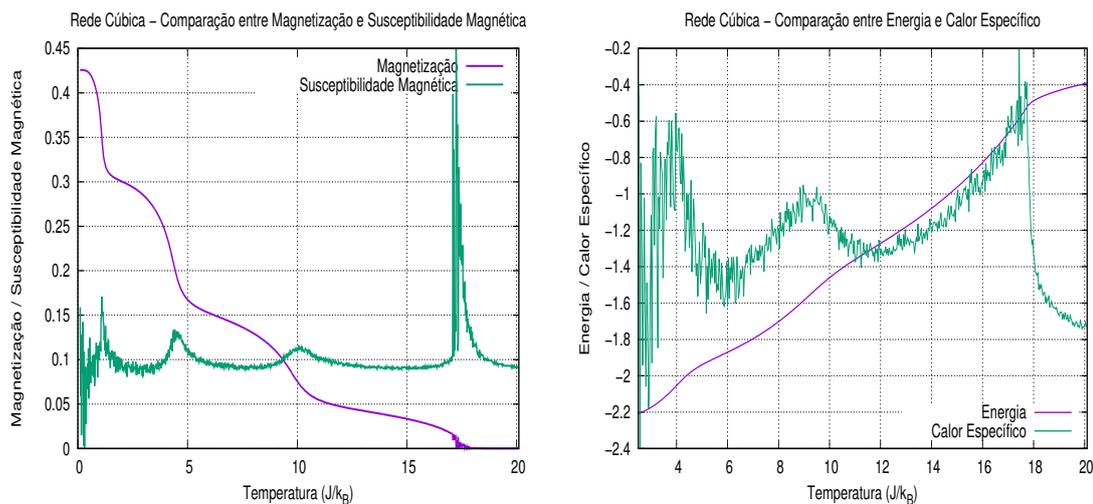


Figura 61 – Ao lado esquerdo, encontram-se a curva de magnetização comparada à susceptibilidade magnética, enquanto que ao lado direito, tem-se a energia comparada ao calor específico para estruturas com 3 cascas.

Da visualização dos gráficos, tem-se as seguintes temperaturas de transição:

- Momento magnético do núcleo igual a 2.0: 17.87  $J/k_B$ ;
- Momento magnético da casca interna igual a 1.5: 10.13  $J/k_B$ ;
- Momento magnético da casca central igual 1.0: 4.53  $J/k_B$ ;
- Momento magnético da casca externa igual 0.5: 1.13  $J/k_B$ ;

Assim, observa-se que a intensidade do momento magnético dos elementos estão com uma temperatura crítica bem definida Isto implica que a determinação do local da transição neste modelo está ligada diretamente aos fatores já conhecidos: interação entre os elementos e intensidade dos momentos magnéticos.

#### 4.5.3 Influência da Relação entre Quantidade de Partículas Núcleo/Casca em Três Dimensões

A figura (62) mostra o esquema com a divisão das cascas em seus respectivos raios em relação ao raio total da nanopartícula.

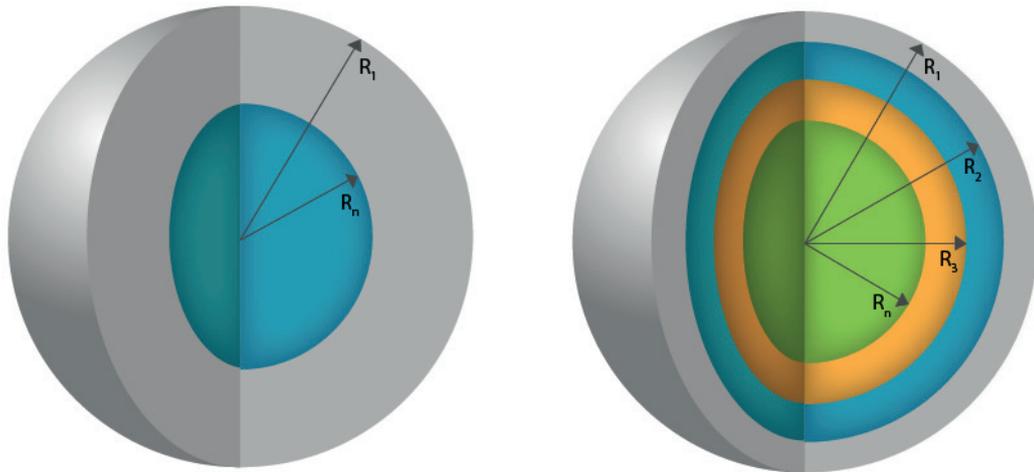


Figura 62 – Representação de Nanopartícula Magnética com uma e três camadas, respectivamente.

A diferença do número de partículas entre as camadas da estrutura ganha importância extra em relação às redes bidimensionais, pois as redes em três dimensões ganham aspectos de superfícies, assim o acréscimo de elementos em cada sub-estrutura cresce com o raio a um expoente igual a 3. A matemática deste aspecto está relacionada nas equações a seguir.

$$N_{et} = \frac{4\pi R_1^3}{3d_e^3}$$

$$N_{ee} = \frac{4\pi}{3d_e^3} (R_1^3 - R_2^3)$$

$$N_{ec} = \frac{4\pi}{3d_e^3} (R_2^3 - R_3^3)$$

$$N_{ei} = \frac{4\pi}{3d_e^3} (R_3^3 - R_n^3)$$

$$N_{en} = \frac{4\pi R_n^3}{3d_e^3}$$

Onde:

$N_{et}$  : número total de elementos;

$N_{ee}$  : número de elementos da casca mais externa;

$N_{ec}$  : número de elementos da casca central;

$N_{ei}$  : número de elementos da casca mais interna;

$N_{en}$  : número de elementos do núcleo;

O raio da nanopartícula simulada é medido em unidades de sítios. Os gráficos da figura (63) compara as variações de largura de cascas para uma estrutura com diâmetro de 75 sítios.

Como visto na subseção (4.3.2), a quantidade de elementos da cada camada altera a magnetização geral do sistema provocando a suavização acentuada da curva a depender da relação entre o número de partículas do núcleo e das cascas, conforme pode-se visualizar nos gráficos da figura (63).

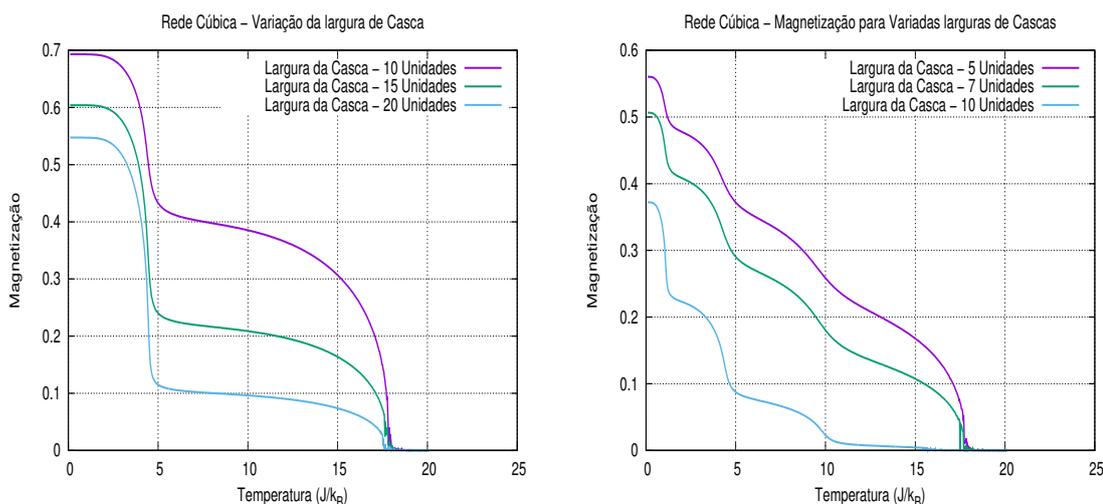


Figura 63 – Efeitos da variação da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em rede cúbica com uma e três camadas. Intensidades de momento magnético 0.5, 1.0 e 1.5 para a casca e 2.0 para o núcleo.

Em NPMs com uma casca, conforme o aumento do número de elementos da camada, sua contribuição para a magnetização geral da estrutura tende a crescer. Análogo a redes em 2 dimensões, a relação entre o número de partículas do núcleo e da casca reflete na curva de magnetização de modo a suavizá-la.

Com relação às temperaturas críticas nesta comparação, os gráficos da figura (64) mostram os picos de susceptibilidade magnética em temperaturas críticas próximas para cada intensidade de momento magnético independente da largura da casca, ou

seja, a variação do ponto crítico advém da quantidade de elementos interagentes nas fronteiras de cada camada/núcleo.

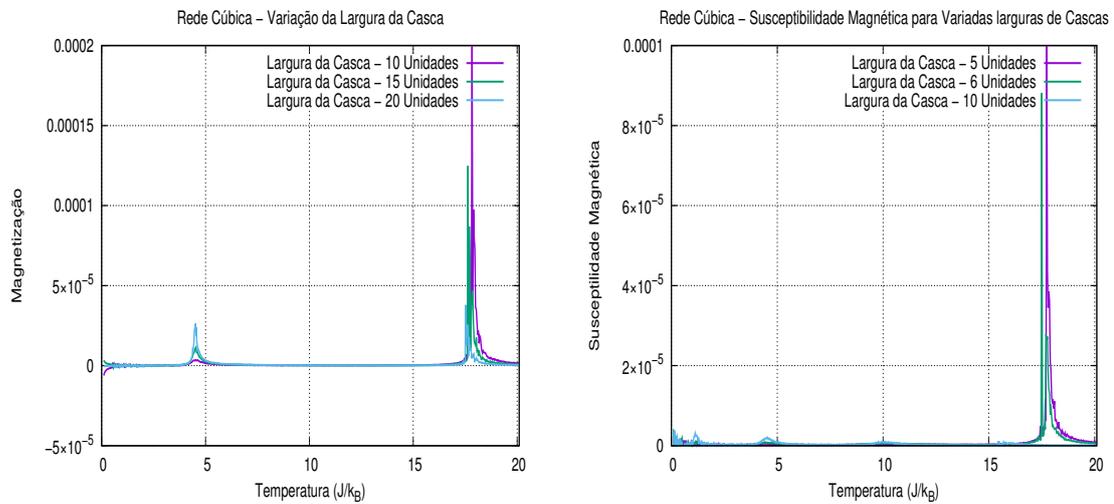


Figura 64 – Susceptibilidade magnética para variações da quantidade de elementos na estrutura núcleo/casca em três dimensões em rede cúbica com intensidades de momento magnético 0.5, 1.0 e 1.5 para a casca e 2.0 para o núcleo.

#### 4.5.4 Aplicação de Campo Magnético Externo

As curvas de histerese da figura (65) mostram o comportamento da nanoestrutura frente a aplicação de um campo magnético externo para estruturas com uma casca. Análogo ao comportamento da magnetização em estruturas em duas dimensões, apareceram ondulações em valores específicos para cada variável analisada. Estas variáveis são relativas as intensidades de momento magnético e largura de cada camada.

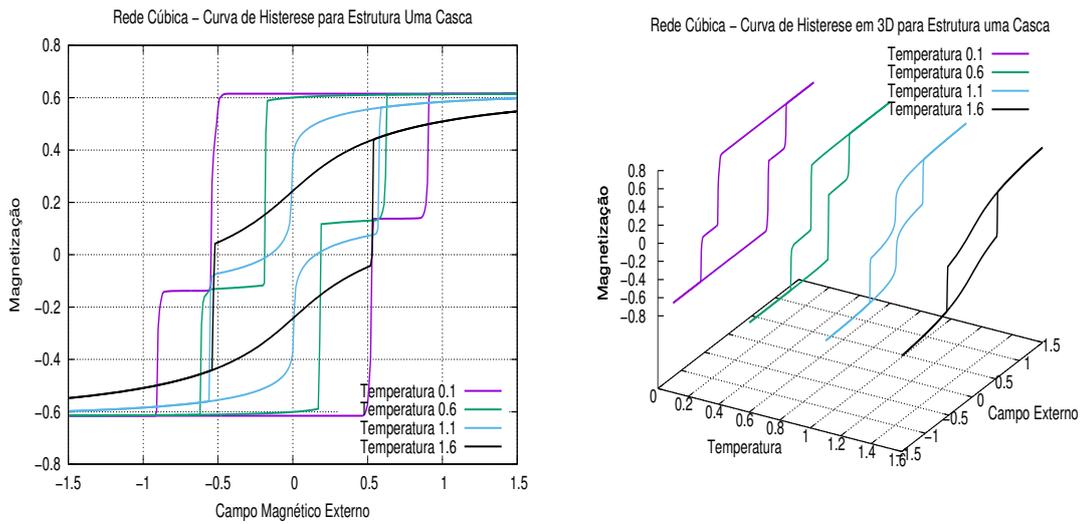


Figura 65 – Curvas de histerese para estrutura com uma casca em rede cúbica. A estrutura em questão tem casca com momento magnético 1.0 e largura de 15 sítios, respectivamente.

Já a figura (66) traz a simulação da curva de histerese de uma NPM com três cascas para várias temperaturas.

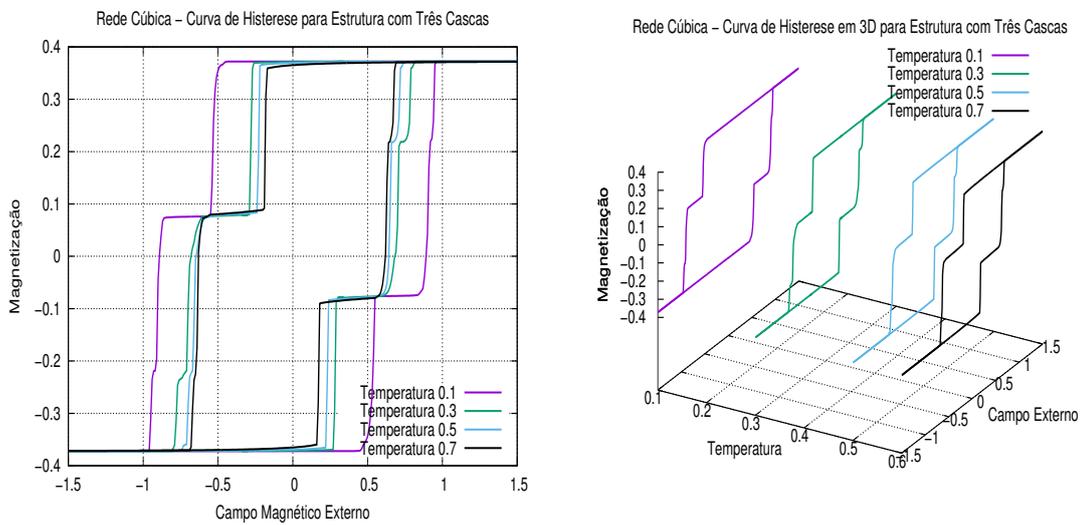


Figura 66 – Curvas de histerese para estrutura com três cascas em rede cúbica. A estrutura em questão tem cascas com momentos magnéticos 0.5 (externa), 1.0 (central) e 1.5 (interna) e largura de 10 sítios.

Novamente, em baixas temperaturas, surgem várias ondulações na curva de histerese em estruturas com três camadas. Neste sentido, a mudança de fase nestas temperaturas sofreria alterações fazendo com que os expoentes críticos tomassem outros valores.

### 4.5.5 Expoente Crítico

Na intenção de atingir o objetivo primordial deste estudo, seguem os ajustes de curvas para determinação dos expoentes críticos simulados para Nanopartículas Magnéticas em três dimensões.

O método aplicado é análogo ao aplicado na subseção (4.3.4).

Logo abaixo, retomando a tabela (1) com os valores de expoentes críticos, tem-se o valor de 0.3125 para expoentes simulados a partir do modelo de Ising em três dimensões. Este número encontra-se dentro da janela de valores encontrados experimentalmente.

Expoente	Landau	Ising (2D)	Ising (3D)	Experimentos
$\beta$	0.5	0.125	$\approx 0.3125$	0.3 - 0.35

Para análise do comportamento da magnetização dentro dos modelos estudados. A figura (67) mostra o gráfico comparativo entre as magnetizações dos três tipos de nanoestruturas exemplificadas. Este gráfico possibilita a visualização das transições para cada modelo e serve para avaliarmos os resultados dos ajustes realizados.

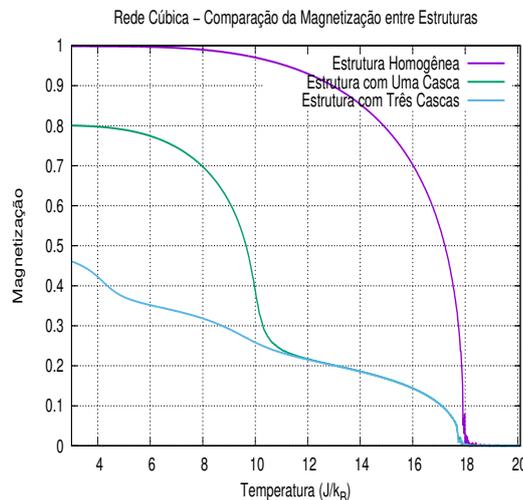


Figura 67 – Comparação da magnetização entre as estruturas homogênea, núcleo/casca simples e core/shell com três camadas.

No intuito de validar o algoritmo utilizado para a impressão das curvas, o gráfico na figura (68) ilustra o ajuste de curva para simulação de uma estrutura homogênea para dois valores,  $\Delta_1 = 2.0$  e  $\Delta_2 = 4.0$ .

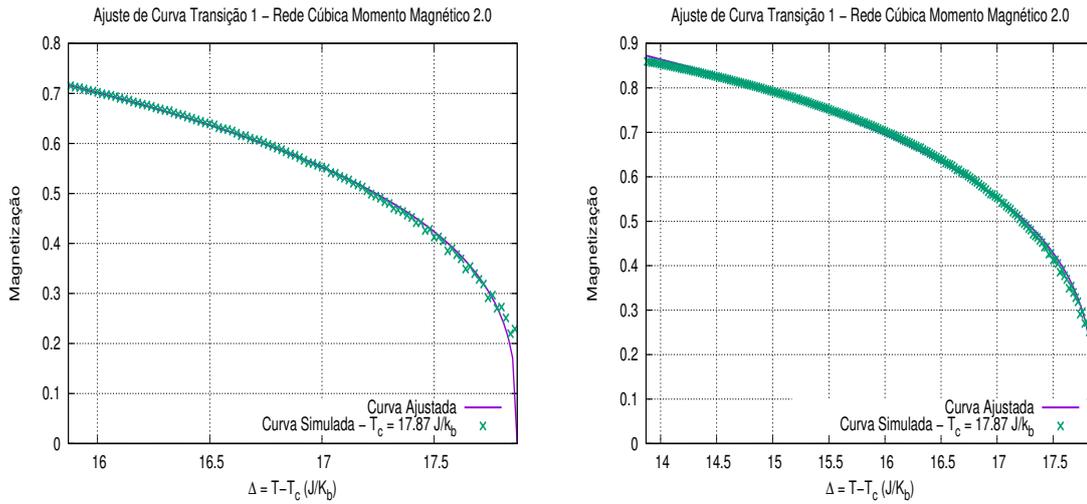


Figura 68 – Ajuste de curva para estrutura homogênea.  $\Delta_1 = 2.0$  para gráfico da esquerda e  $\Delta_2 = 4.0$  para a curva da direita.

Obtendo-se:

$$\beta_{\Delta_1} = 0.3115 \pm 0.0023 \text{ para } \Delta_1 = 2.0;$$

$$\beta_{\Delta_2} = 0.2989 \pm 0.0014 \text{ para } \Delta_2 = 4.0$$

Novamente, o valor do expoente para  $\Delta_1 = 2.0$  confirma com exatidão a teoria de Ising, onde a tabela (1) traz um valor de 0.3125 para simulações utilizando três dimensões.

O próximos ajustes são referentes ao alinhamento dos elementos do núcleo, desta maneira, repete-se o procedimento para ajuste de curva da primeira transição na estrutura núcleo/casca.

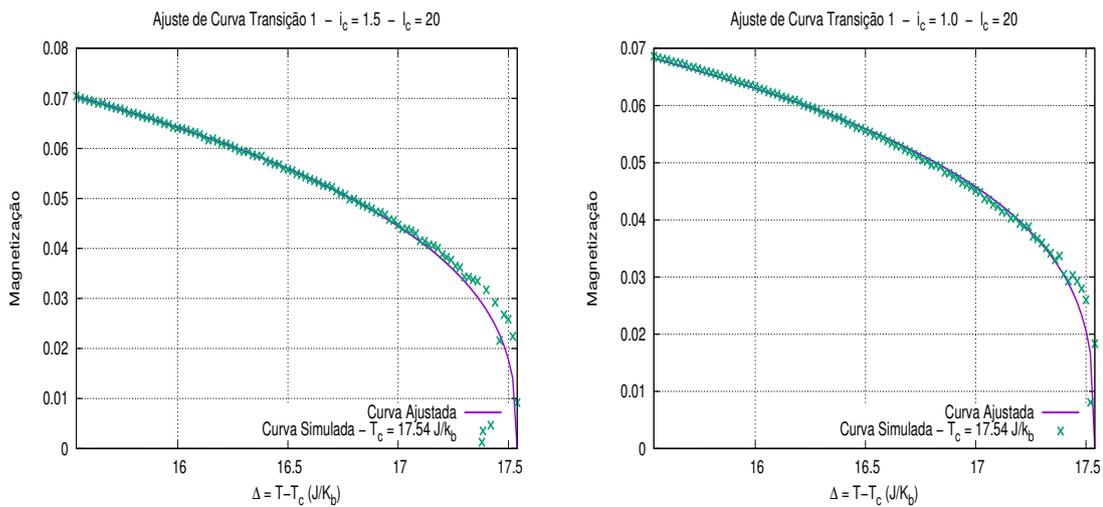


Figura 69 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

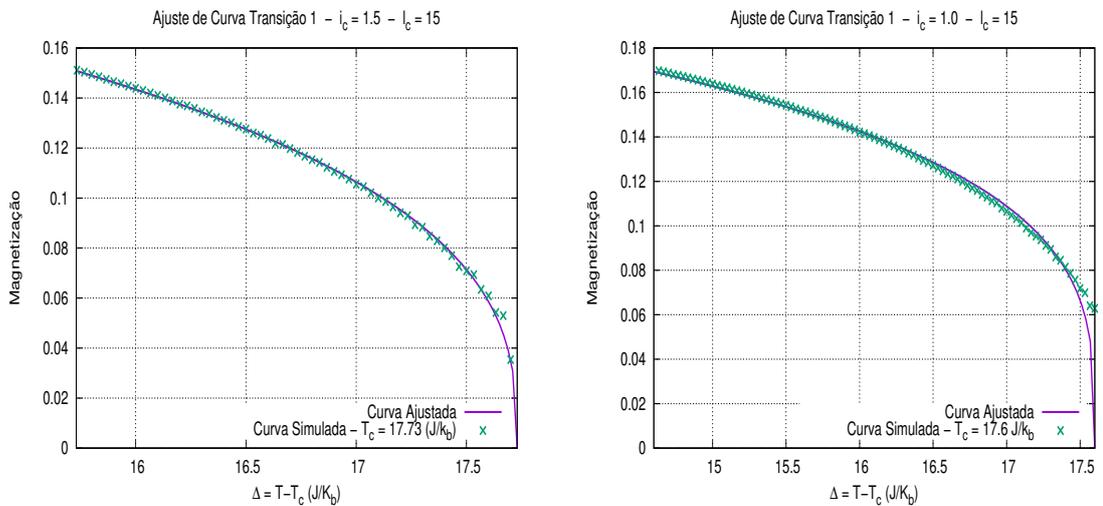


Figura 70 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da camada externa e largura de 15 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

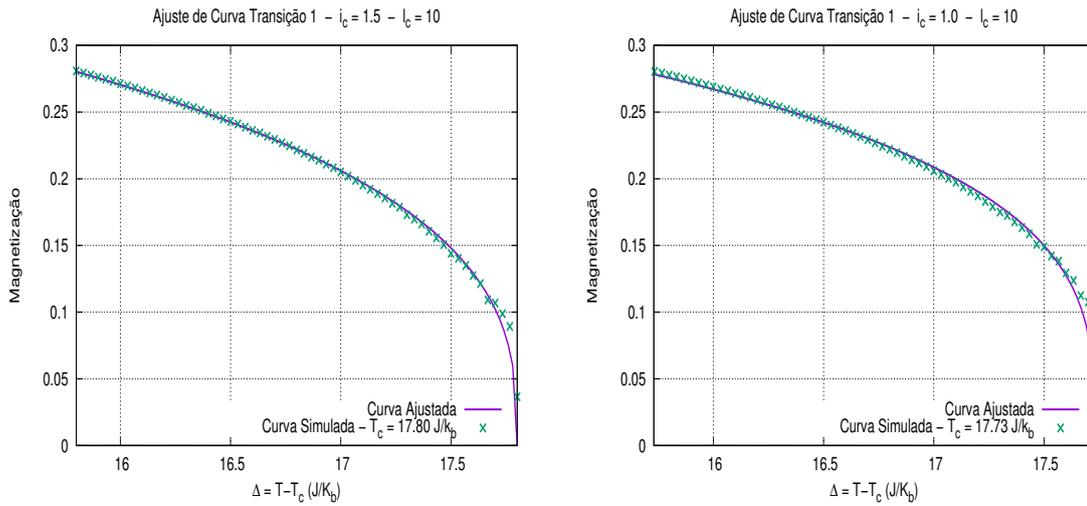


Figura 71 – Ajuste de curva da primeira transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 10 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

A tabela (7) abaixo relaciona os valores dos expoentes em relação as respectivas larguras de casca ( $l_c$ ) e momentos magnéticos da casca ( $i_c$ ) com  $\Delta = 2.0$ .

$i_c/l_c$	20 Sítios	15 Sítios	10 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.3500 \pm 0.0126$	$0.3461 \pm 0.0023$	$0.3362 \pm 0.0057$
$i_c = 1.0$	$0.3050 \pm 0.0068$	$0.2747 \pm 0.0087$	$0.2861 \pm 0.0037$

Tabela 7 – Expoentes críticos para primeira transição em rede tridimensional cúbica.

Os valores para expoentes críticos da tabela (7) mostram que, tanto a largura das cascas quanto o momento magnético influenciam nos valores do expoente crítico para a primeira transição. Porém, estes continuam próximos dos valores tabelados para o modelo de Ising em três dimensões com estrutura homogênea.

O próximo ajuste diz respeito a segunda transição de fase, ou seja, o alinhamento dos *spins* da casca.

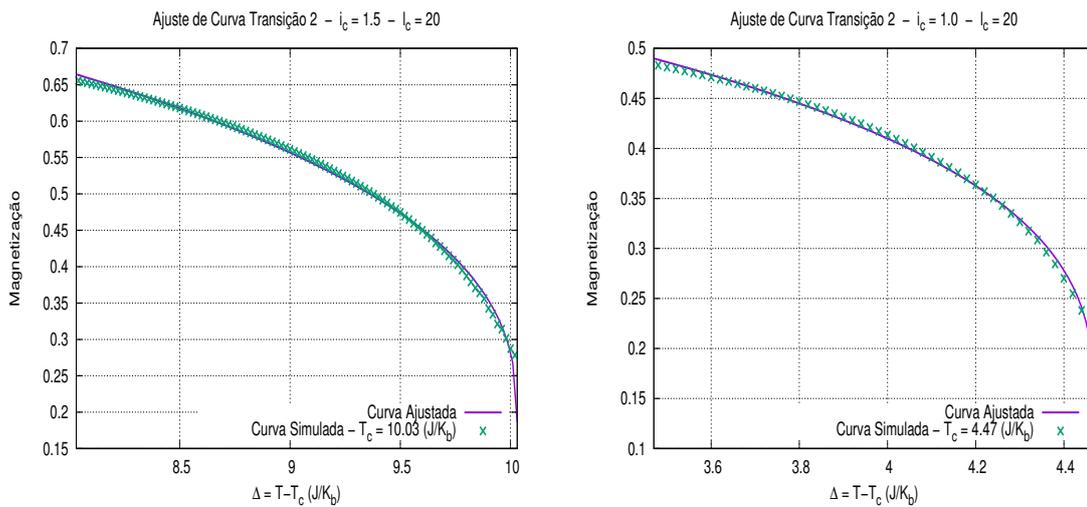


Figura 72 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 20 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

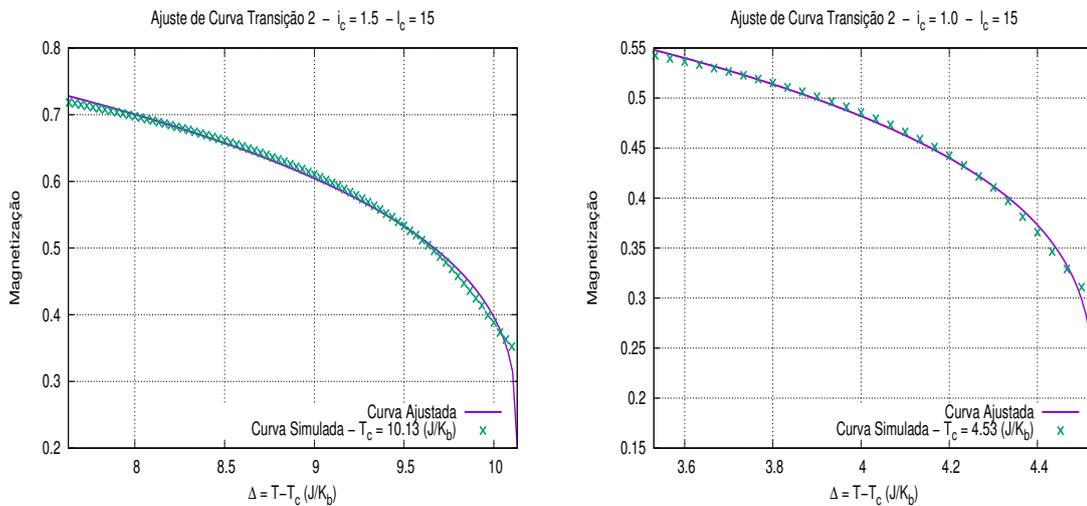


Figura 73 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da camada externa e largura de 15 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com momentos magnéticos da casca de 1.5 e, o gráfico da esquerda, momento de 1.0.

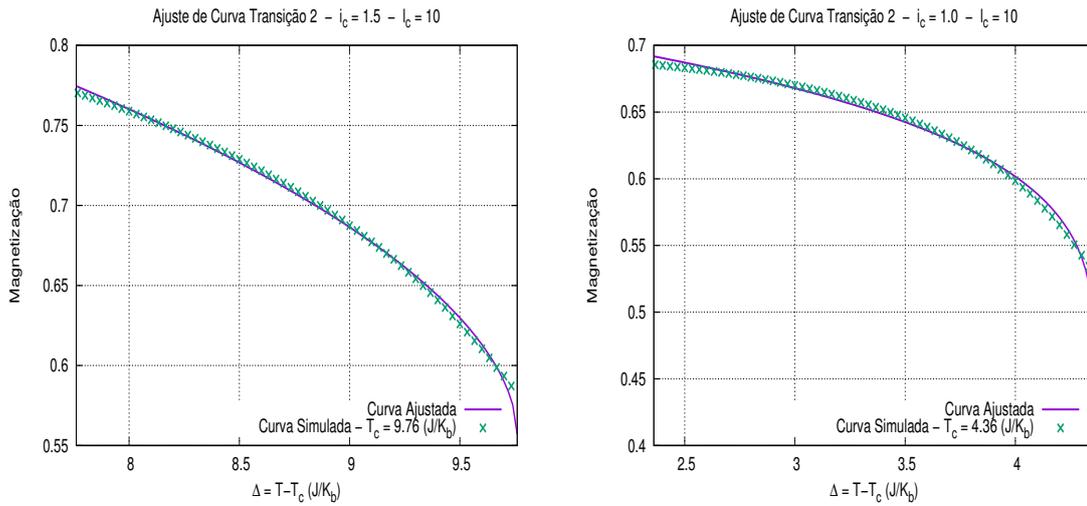


Figura 74 – Ajuste de curva da segunda transição para estrutura núcleo casca em rede cúbica com variação dos momentos magnéticos individuais dos elementos da casca e largura da casca com 10 sítios. O gráfico da direita refere-se a uma estrutura com  $i_c = 1.5$  e, o gráfico da esquerda,  $i_c = 1.0$ .

A tabela (8) relaciona os valores dos expoentes em relação as respectivas larguras de casca ( $l_c$ ) e momentos magnéticos da casca ( $i_c$ ) com  $\Delta$  variando entre 0.5 e 3.0.

$i_c/l_c$	20 Sítios	15 Sítios	10 Sítios
$i_c = 1.5$	$0.3847 \pm 0.0098$	$0.3373 \pm 0.0015$	$0.5384 \pm 0.0196$
$i_c = 1.0$	$0.3319 \pm 0.0148$	$0.2984 \pm 0.0027$	$0.2549 \pm 0.0021$

Tabela 8 – Expoentes críticos para segunda transição em rede tridimensional cúbica.

Os valores para os expoentes da segunda transição divergem consideravelmente dos valores teóricos, porém, continuam com comportamento divergente baseado na definição dos expoentes críticos da equação (1.6), conforme pode-se visualizar nos gráficos de ajustes das curvas nas figuras (72), (73) e (74).

# Conclusão

O objetivo deste trabalho foi o estudo das transições de fase em sistemas núcleo/casca nanomagnéticos através da análise do expoente crítico ( $\beta$ ) ligado diretamente à magnetização do sistema.

Inicialmente, cercou-se de conceitos e fundamentos básicos em mecânica estatística e física computacional para servir de embasamento teórico às simulações computacionais.

Logo após, verificou-se que, para os modelos de NPM, ocorreram mais de uma transição de fase por estrutura. Estas transições estão caracterizadas por ondulações em suas curvas de magnetização, deste modo, houve a necessidade de calcular o expoente crítico para cada uma delas.

Com o propósito de simular ondulações percebidas experimentalmente na curva de histerese de uma NPM núcleo/casca de ferrita de cobalto e cobertura de maghemita com diâmetro de 3 nanômetros, projetou-se uma nanopartícula magnética fictícia formada por quatro sub-estruturas com momentos magnéticos diferentes, sendo um núcleo mais 3 camadas. Assim, verificou-se um amortecimento acentuado no comportamento da magnetização em função da temperatura e campo magnético externo, respectivamente. Esta suavização gerou, em baixas temperaturas, ondulações na curva de histerese semelhantes às observações encontradas experimentalmente. Portanto, essas perturbações podem ser interpretadas como uma variação da magnetização do material em camadas.

Por fim, efetuou-se os ajustes das curvas nas proximidades da temperatura crítica para a estrutura com uma camada variando todos os parâmetros construtivos do sistema, concluindo-se que:

1. A primeira transição em redes bidimensionais: Possui comportamento de acordo com a teoria esperada para simulações em duas dimensões, porém, os valores dos expoentes críticos divergem sutilmente da teoria baseada no modelo de Ising amortecendo a magnetização em temperaturas próximas às críticas;
2. A segunda transição em redes bidimensionais: Se comporta de acordo com a equação de definição dos expoentes críticos somente em temperaturas muito próximas à transição e seus valores tendem a maior suavização da curva de magnetização;
3. A primeira transição em rede tridimensional: Apresentou expoente crítico bem

definido e próximo à teoria já consolidada;

4. A segunda transição em rede tridimensional: Apresentou expoente crítico com considerável variação a depender dos parâmetros simulados, porém, mantém a característica de comportamento baseada em uma função potência.

## Referências

- [1] S. M. Bhattacharjee and A. Khare. Fifty years of the exact solution of the two-dimensional ising model by onsager. *Current science*, 69(10):816–821, 1995.
- [2] S. G. Brush. History of the lenz-ising model. *Reviews of modern physics*, 39(4):883, 1967.
- [3] W. Callister. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução* . Grupo Gen-LTC, 2000.
- [4] R. L. Camilo. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para Uso como Material Híbrido em Nanotecnologia*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [5] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge university press, 2000.
- [6] M. D. Coutinho-Filho. Reflexões sobre o desenvolvimento da mecânica estatística: Um tributo a ludwing boltzmann (1844-1994). *Química Nova*, 17(6):536, 1994.
- [7] T. D. M. DA SILVA. *Contribuição ao Transporte de Materiais Físseis na Armazenagem em Trânsito*. PhD thesis, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005.
- [8] M. J. de Oliveira. *Termodinâmica*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [9] R. Eckhardt. Stan ulam, john von neumann, and the monte carlo method. *Los Alamos Science*, 15(131-136):30, 1987.
- [10] E. Francisquine, J. Schoenmaker, and J. A. Souza. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, page 269, 2014.
- [11] C. R. Frazão and P. E. d. Brito. Modelo de ising em sistemas núcleo/casca nanomagnéticos. 2014.
- [12] L. Fry. *The isings and the 20th century*, 1991.
- [13] J. Hammersley. *Monte Carlo Methods*. Springer Science & Business Media, 1979.
- [14] C. Kittel. *Introdução à Física de Estado Sólido*. Guanabara Dois, 5 edition, 1978.
- [15] S. Kobe. Ernst ising 1900-1998. *Brazilian Journal of Physics*, 30(4):649–654, 2000.

- [16] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [17] E. Miranda. Transições de fase e o grupo de renormalização. *Unicamp, São Paulo*, 2005.
- [18] M. Newman and G. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics chapter 1-4*. Oxford University Press: New York, USA, 1999.
- [19] R. Peierls. Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 32, pages 471–476. Cambridge University Press, 1936.
- [20] J. Rogel-Salazar. *Statistical mechanics, 3rd edn.*, by rk pathria and pd beale: Scope: textbook. level: postgraduate or advanced undergraduate, 2011.
- [21] S. R. Salinas. *Introdução a Física Estatística Vol. 09*. Edusp, 3 reimpressão. 2 edition, 2013.
- [22] C. Scherer. *Métodos Computacionais da Física*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [23] O. A. S. Sobreiro. Estrutura eletrônica e estados de spin na série  $la1-xrxcoo3$ . 2015.
- [24] J. Stewart. *Cálculo*. 6a edição. São Paulo: Cengage Learning, page v1, 2011.

# Apêndices

APÊNDICE A – Programa para Simulação  
do Modelo Núcleo/Casca de Nanopartículas  
Magnéticas

```
=====
Programa em Linguagem "C" para simulação de uma Nanopartícula Magnética
em três dimensões com formação cristalina cúbica e uma casca
=====
```

```
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include "nrutil.c"
#include "ran1.c"
#define sq32 0.866025403784439
#define PI 3.14159265358979

long int seed=-1;

//SUB-ROTINA PARA CÁLCULO DA ENERGIA DO SISTEMA

double energia(float ***A,int NN, int m,int n, int p, double J,double H,double MM)
{
int i,j,k;
double soma,energy,mag;
soma= 0.;
mag = 0.;
for (i=-m;i<=m;i++)
for (j=-n;j<=n;j++)
for (k=-p;k<=p;k++)
{
soma += A[i][j][k]*(A[i+1][j][k] + A[i][j+1][k] + A[i][j][k+1]);
mag += A[i][j][k];
}
energy = (-J*soma-H*mag)/((double)(MM*NN));
return energy;
}

//SUB-ROTINA PARA CÁLCULO DA MAGNETIZAÇÃO DO SISTEMA

double magnetizacao(float ***A,int NN, int m,int n,int p,double MM)
{
```

```

int i,j,k;
double soma;
soma=0.;
for (i=-m;i<=m;i++)
for (j=-n;j<=n;j++)
for (k=-p;k<=p;k++)
soma += A[i][j][k];
return soma/((double)(MM*NN));
}

```

//SUB-ROTINA PARA TOMADA DE DECISÃO

```

void varredura(float ***A,int m,int n,int p, double J,double H,double temp)
{
int i,j,k,viz;
double del;

for(i=-m;i<=m;i++)
for(j=-n;j<=n;j++)
for(k=-p;k<=p;k++)
{
viz= A[i+1][j][k] + A[i][j+1][k] + A[i][j][k+1] + A[i-1][j][k] + A[i][j-1][k] + A[i][j][k-1];
del = 2.*J*viz*A[i][j][k]+2*H*A[i][j][k];

if ( del <= 0. ) A[i][j][k] = -A[i][j][k];
else if (ran1(& seed) < exp(-del/temp)) A[i][j][k] = -A[i][j][k];
}
}

```

//PROGRAMA PRINCIPAL

```

int main(int argc, char* argv[])
{
int i,j,k,it,nt=600,Nm=1000,Ne=10,Nv=3,im,iv,ie,viz,NN;
int m=37,n=37,p=37;
double E1,E2,M1,M2,R2,R1,del,E,Mag,Am,J=1.0,MM=2.0;
double t,t2=0.1,t1=6.1,dt=-0.05,lb=30.0;
double h=0.0,prob=0.5,x=0,y=0;

```

```
float ***A,borda-externa=0.5;
FILE *fp;
char nome[100];

if (argc>1) m=atoi(argv[1]); // NÚMERO DE ELEMENTOS DO EIXO 'X'
if (argc>2) n=atoi(argv[2]); // NÚMERO DE ELEMENTOS DO EIXO 'Y'
if (argc>3) p=atoi(argv[3]); // NÚMERO DE ELEMENTOS DO EIXO 'Z'
if (argc>4) Nm=atoi(argv[4]); // NÚMERO DE MEDIDAS DAS GRANDEZAS
if (argc>5) Ne=atoi(argv[5]); // TEMPO DE RELAXAÇÃO
if (argc>6) Nv=atoi(argv[6]); // VARREDURAS SEM MEDIÇÃO
if (argc>7) t1=atof(argv[7]); // TEMPERATURA INICIAL
if (argc>8) t2=atof(argv[8]); // TEMPERATURA FINAL
if (argc>9) nt=atoi(argv[9]); // NÚMERO DE TEMPERATURAS
if (argc>10) seed=atoi(argv[10]); // SEMENTE DE NÚMEROS ALEATÓRIOS
if (argc>11) J=atof(argv[11]); // TERMO DE TROCA
if (argc>12) h=atof(argv[12]); // CAMPO EXTERNO
if (argc>13) prob=atof(argv[13]); // PROBABILIDADE DE ACEITAÇÃO
if (argc>14) lb=atof(argv[14]); // LARGURA DA CASCA
if (argc>15) borda-externa=atof(argv[15]); // MOMENTO MAGNÉTICO DA CASCA
if (argc>16) MM=atof(argv[16]); // MOMENTO MAGNÉTICO DO NÚCLEO
if (argc>17) strcpy(nome,argv[17]); else strcpy(nome,"parametros-rede-cubica-3D.dat");

R1 = (double)(m);
R2 = (double)(R1-1.0*lb);
NN = ceil((4*PI * (R1*R1*R1)/3));

A=f3tensor(-m-1,m+1,-n-1,n+1,-p-1,p+1);

fp = fopen(nome,"w");

dt=(t2-t1)/(1.0*nt);

for(i=-m-1;i<=m+1;i++)
for(j=-n-1;j<=n+1;j++)
for(k=-p-1;k<=p+1;k++)
{
if(sqrt((i*i)+(j*j)+(k*k))>= R1) A[i][j][k] = 0;
```

```
else if(sqrt((i*i)+(j*j)+(k*k))>=R2) A[i][j][k] = (borda-externa * ((ran1(& seed)<prob) ?
MM : -MM));
else A[i][j][k] = ((ran1(& seed) < prob) ? MM : -MM) ;
}

// LOOP SOBRE nt TEMPERATURAS
for(it=0;it<=nt;it++)
{
t=t1+it*dt;
for (ie=0; ie<Ne; ie++)
varredura(A,m,n,p,J,h,t);

E1=0.;
E2=0.;
M1=0.;
M2=0.;

// LOOP SOBRE Nm MEDIDAS
for(im=0;im<Nm;im++)
{
for (iv=0; iv<Nv; iv++) varredura(A,m,n,p,J,h,t) ;
E = energia(A,NN,m,n,p,J,h,MM);
E1 += E;
E2 += E*E;
Mag = magnetizacao(A,NN,m,n,p,MM);
M1 += Mag;
M2 += Mag*Mag;
} // FIM DO LOOP SOBRE AS MEDIDAS

fprintf(fp,"%f %f %f %f %f %f %f %f", t, h, E1/(float)Nm, E2/(float)Nm, M1/(float)Nm,
M2/(float)Nm);
} // FIM DO LOOP SOBRE AS TEMPERATURAS
fclose(fp);
}
```