



Universidade de Brasília

**ESTUDO TEÓRICO DA OTIMIZAÇÃO DA
MAGNETO-HIPERTERMIA INDUZIDA POR
NANOPARTÍCULAS E NANOCOMPÓSITOS
MAGNÉTICOS.**

Letícia de Oliveira Massa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação *stricto sensu* em Física, orientada pelo Prof. Dr. Qu Fanyao e aprovada em 24 de junho de 2011.

UnB
Brasília
2011

*“[Cristo], em quem todos os tesouros da
sabedoria e do conhecimento estão ocultos.”*

Colossenses 2:3

A meus pais José Massa e Cecilda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por permitir a realização desse curso e me dar força e sabedoria necessárias.

Agradeço à minha família pelo carinho e apoio. Aos meus queridos pais, José e Cacilda, pela confiança e incentivo. Ao meu irmão Fábio, sua esposa Carla e seu filho Vítor pela acolhida quando da minha chegada em Brasília, agradecimento extensivo ao meu irmão Cássio, aos tios César e Nilda e aos primos Júlio, Thiago, Milena e aos agregados.

Ao meu orientador, prof. Qu Fanyao, com quem trabalho desde meados da graduação na UFU, agradeço pela solicitude com que sempre contribuiu tanto para a realização desse trabalho quanto para a minha formação.

A todos os professores e colegas do instituto de Física da UnB, pela calorosa recepção e por todo o tempo que passamos juntos, discutindo física e toda sorte de outras coisas também! É difícil agradecer a cada um nominalmente, pois são muitos, mas vale a pena arriscar, ainda que a custo de esquecer de pessoas importantes: Marcos, Fabão, Camila, William, Pedro Henrique, Evandro (que seria de nossos computadores sem o Vavá!), Brunno, Mirian, Pedro Dias, Leandro, Sofia, Alexandre, Ednardo e irmãos, Nádia, Queila, Cléver, Fábio Nakagomi, Juliano, Ataídes... A sua companhia faz a fama fria de Brasília parecer uma piada.

Aos colegas e professores do Núcleo de Física Aplicada, pela sua enriquecedora presença. É muito agradável aprender com pessoas que não medem esforços para compartilhar o que sabem. Ao Leonardo Castro, em especial, pela ajuda com o método Monte Carlo e ao prof. Paulo Souza, pela ajuda com a revisão do cap. 2 deste trabalho.

Aos meus amados irmãos em Cristo, por todo o suporte vital durante esse tempo.

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação, Thalles e Sandra, pela contínua disposição em ajudar.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Nanopartículas magnéticas apresentam muitas propriedades fascinantes. Por exemplo, seu tamanho é controlável, variando de poucos nanômetros a dezenas, podem ser cobertas com materiais orgânicos ou inorgânicos como metais ou moléculas biológicas para fazê-las interagir ou ligarem-se a uma entidade biológica, podem ser manipuladas por um gradiente de campo externo e podem gerar calor em um campo magnético alternado. Portanto, nanopartículas magnéticas oferecem atrativas aplicações em potencial na biomedicina, como tratamentos de hipertermia, separação magnética, entrega dirigida de drogas e agentes de contraste para imageamento por ressonância magnética (MRI). Neste trabalho, voltamos a nossa atenção para mecanismos de aquecimento e fatores que influenciam as nanopartículas sujeitas a campos magnéticos alternados, a fim de aumentar a eficiência da magneto-hipertermia. Muitos fatores, como a amplitude e frequência do campo magnético alternado, tamanho das nanopartículas magnéticas, forma e estados de dispersão, tratamento da superfície e concentração de nanopartículas magnéticas são parâmetros que influenciam a magneto-hipertermia. A fim de investigar propriedades de um conjunto de nanopartículas, como filmes finos de multicamadas, nanocompósitos e ferrofluidos, desenvolvemos um código FORTRAN baseado no método Monte Carlo. O sucesso desse código foi verificado pela comparação de nossos resultados numéricos com soluções analíticas para o modelo de Ising bi- e tridimensional. Aplicamos também o método Monte Carlo em sistemas magnéticos descritos pelo modelo de Stoner-Wolfarth para obter loops de histerese e sua dependência com a temperatura. Também derivamos expressões analíticas de fatores de demagnetização e campos demagnetizantes em corpos elipsoidais (esferas e elipsoides) e não elipsoidais (cilindros e prismas retangulares), para estudar os efeitos da forma na magneto-hipertermia. Além disso, desenvolvemos um método versátil para obter os campos demagnetizantes de nanopartículas com estrutura *core-shell*, sendo apresentados os resultados correspondentes. Finalmente, a perda de energia por ciclo de um campo magnético linearmente polarizado e a taxa de perda específica (SLP, *Specific Loss Power*) de partículas esféricas e esferoidais foram estudadas por meio da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) considerando a anisotropia de forma. Encontramos que a liberação de calor é fortemente dependente da forma das nanopartículas e da sua orientação em relação ao campo magnético aplicado. A SLP de nanopartículas de geometria esférica é maior que a de partículas esferoidais.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, magneto-hipertermia, Monte Carlo, dinâmica da magnetização.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (MNPs) present many fascinating properties. For instance, they have controllable sizes ranging from a few nanometres up to tens of nanometres, they can be coated with either organic or inorganic materials such as metals or biological molecules to make them interact with or bind to a biological entity, they can be manipulated by an external magnetic field gradient and they can generate heat in an alternating magnetic field. Therefore MNPs offer many attractive potential applications in biomedicine such as hyperthermia treatments, magnetic separation, drug delivery and magnetic resonance imaging (MRI) contrast enhancement. In this work, we focus our attention on the heating mechanism and influencing factors of MNPs in alternating magnetic fields in order to improve the efficiency of magneto-hyperthermia. As known, many factors such as the amplitude and frequency of alternating magnetic field, magnetic particle sizes, shape and dispersion state, surface treatment and the concentrations of MNPs influence hyperthermia. With the investigation of magnetic properties of an assemble of MNPs in view, such as multi-layered thin films, nanocomposites and ferrofluids, we have developed a FORTRAN code based on Monte Carlo method. The success of this code has been verified by comparison of our computation results with analytical solutions of the bi- and tridimensional Ising models. We have applied the Monte Carlo method also to magnetic systems described by the Stoner-Wolfarth model to obtain the hysteresis loops and its dependence with the temperature. Also, we have derived the analytical expressions of demagnetizing factors and demagnetizing fields in ellipsoidal (spherical and ellipsoidal MNPs) and non-ellipsoidal (cylinders and rectangular prisms) bodies. In addition, we have developed a versatile method to obtain demagnetizing factors and demagnetizing fields of MNPs with core/shell structures, and the corresponding results are presented. Finally, the energy loss per cycle of linearly polarized magnetic field and specific loss power (SLP) of spherical and spheroidal particles have also been studied by means of Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) equation taking into account the uniaxial and form anisotropies. We find that the heat output is strongly dependent on the shape of MNPs and orientation of the particles in relation to the applied field. The SLP of NMPs with spherical geometries is greater than that of the spheroidal particles.

Keywords: magnetic nanoparticles, magneto-hyperthermia, Monte Carlo, magnetization dynamics.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS MAGNÉTICOS	4
2.1 Diamagnetismo e paramagnetismo	4
2.2 Ferromagnetismo	8
2.3 Termos de energia nos ferromagnetos	10
2.3.1 Interação de troca	10
2.3.2 Anisotropia cristalina	12
2.3.3 Energia magnetostática	14
2.4 Domínios magnéticos	17
2.5 Efeitos de dimensionalidade reduzida	19
2.5.1 Superparamagnetismo	19
3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS NÃO INTERAGENTES - ESTUDOS MONTE CARLO	21
3.1 Algoritmo de Metropolis	22
3.1.1 Estados de equilíbrio	22
3.1.2 Estados metaestáveis	24
3.2 Modelo de Ising	25
3.2.1 Modelo de Ising bidimensional	26
3.2.2 Modelo de Ising tridimensional	30
3.3 Modelo de Stoner-Wolfarth	30
4 CAMPO MAGNÉTICO E FATORES DE DEMAGNETIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS UNIFORMEMENTE MAGNETIZADAS	39
4.1 Nanopartículas uniformes	42
4.1.1 Esfera	42
4.1.2 Elipsoide	46
4.1.3 Cilindro	52
4.1.4 Prisma retangular	56
4.2 Nanocompósitos com estrutura <i>core-shell</i>	60
4.2.1 Esfera	60

4.2.2	Cilindro	62
4.2.3	Prisma retangular	64
5	DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO E MAGNETO-HIPERTERMIA	66
5.1	Precessão magnética	67
5.2	Equações de Landau-Lifshitz e Landau-Lifshitz-Gilbert	70
5.3	Magneto-hipertermia: efeitos da geometria	72
5.3.1	Nanopartículas esféricas	73
5.3.2	Nanopartículas esferoidais	78
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	APÊNDICE - TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO	92

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Desenho esquemático da histerese na curva $M \times H$	9
2.2 Esquema de uma rede cristalina hexagonal. Nesses cristais, o eixo c é geralmente um eixo de fácil magnetização.	13
2.3 Rede cúbica simples. As setas mostram direções cristalográficas privilegiadas pela anisotropia cúbica.	14
2.4 Representação esquemática da carga magnética superficial em uma partícula magnetizada em uma configuração monodomínio (a) e multidomínio (b). A configuração (b) é mais favorável, já que cargas de sinais opostos tendem a se atrair.	18
2.5 Esquema de uma parede de domínio de largura L_D . Essa grandeza depende do balanço entre as energias magnetostática, de troca e anisotrópica.	18
2.6 (a) Energia de anisotropia em função do ângulo θ entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização. Quanto mais próxima a energia térmica $k_B T$ aproxima-se da barreira ΔE , mais livre a partícula estará para se mover, caracterizando o regime superparamagnético, cuja curva $M \times H$ é mostrada em (b).	20
3.1 Fluxograma de um passo Monte Carlo no algoritmo de Metropolis.	23
3.2 Perfil de energia esquemático para uma partícula com um possível estado metaestável. As transições 1 e 2 são igualmente prováveis no algoritmo de Metropolis, fazendo necessária a imposição de restrição sobre os passos MC para descrição adequada da relaxação do sistema.	24
3.3 Esquema dos spins no modelo de Ising para uma rede bidimensional. Os spins em destaque interagem com o spin destacado em verde, sendo a força da interação medida pela constante J na eq. (3.5).	26
3.4 Comparação entre a solução exata de Yang (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para a magnetização no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$. Observa-se que o sistema apresenta magnetização espontânea para $T < T_c$. Os parâmetros utilizados no cálculo estão indicados na figura.	28
3.5 Comparação entre a solução exata de Onsager (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para a energia no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$	29

3.6	Comparação entre a solução exata de Onsager (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para o calor específico no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$. Há uma singularidade característica de transições fase de primeira ordem em $T = T_c$	29
3.7	Resultados da simulação Monte Carlo para a magnetização no modelo de Ising 3D, com $\mathcal{H} = 0$. Observe que o sistema apresenta magnetização espontânea para $T < T_c$. Os parâmetros utilizados no cálculo estão indicados na figura. . .	30
3.8	Diagrama de uma partícula no modelo de Stoner-Wolfarth.	31
3.9	Perfil da energia livre de uma nanopartícula, calculado pelo modelo de Stoner-Wolfarth, para diferentes valores de campo magnético aplicado.	32
3.10	Curvas de histerese obtidas por Stoner-Wolfarth para campo magnético orientado em diferentes direções em relação ao eixo de fácil magnetização \hat{c} (STONER; WOHLFARTH, 1948).	33
3.11	Astroide de Stoner-Wolfarth no plano H_{\parallel}, H_{\perp}	34
3.12	Curva de histerese para um conjunto de partículas com eixo fácil aleatoriamente orientado, para $T = 0$. Os valores $M_r = 0,5M$ e $H_c = 0,48H_K$ obtidos por Stoner-Wolfarth (STONER; WOHLFARTH, 1948) foram adequadamente reproduzidos.	37
3.13	Curva de histerese para um conjunto de partículas com eixo fácil aleatoriamente orientado, para diferentes temperaturas $t = k_B T / 2KV$. A área do loop é reduzida com o aumento da temperatura, até as partículas atingirem o estado superparamagnético.	38
4.1	(a) Superfície gaussiana e (b) circuito utilizados para obtenção das condições de contorno para os campos \mathbf{B} e \mathbf{H}	40
4.2	Coordenadas esféricas.	43
4.3	Linhas do campo \mathbf{H} de uma esfera uniformemente magnetizada.	45
4.4	Diagrama esquemático de um elipsoide com semieixos a, b e c	46
4.5	Esferoides prolato (a) e oblato (b).	51
4.6	(a) Diagrama esquemático de um cilindro de altura h e raio a com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo do seu eixo de simetria. (b) Representação das coordenadas utilizadas nos cálculos.	52
4.7	Campo gerado pelas cargas magnéticas nas regiões interior e exterior do cilindro. As componentes y do campo geradas pela base superior e inferior sempre subtraem-se, enquanto as componentes z somam-se no interior e subtraem-se no exterior.	54
4.8	Módulo do campo magnético na direção z no eixo central de cilindros de vários aspectos L/R diferentes. Valores para $\sigma_m = 1A/m$	55
4.9	Componentes x e y do campo magnético em um ponto fora do plano yz	56

4.10	Diagrama esquemático de um prisma retangular de lados $2a$, $2b$ e $2c$ com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo da direção z . A origem do sistema de coordenadas encontra-se no centro do prisma.	57
4.11	Diagrama esquemático de uma nanopartícula esférica com estrutura <i>core-shell</i>	60
4.12	Linhas do campo \mathbf{H} de uma esfera <i>core-shell</i> , com a magnetização do <i>shell</i> paralela à do <i>core</i> e metade em magnitude. Pode-se ver claramente que as linhas de campo surgem das regiões em que a carga magnética superficial $\mathbf{M} \cdot \hat{n}$ é não nula.	62
4.13	Diagrama esquemático de um cilindro com estrutura <i>core-shell</i>	63
5.1	Diferentes comportamentos de dipolos elétricos (a) e magnéticos (b) ao interagirem com campos externos.	68
5.2	Componentes do momento magnético de módulo $\mu = 1 \text{ A m}^2$ precessando em torno do campo magnético $\mathbf{H} = H \hat{x}$, para condição inicial $\boldsymbol{\mu}(t = 0) = (0,0,1)$. A componente paralela ao campo não sofre variação.	69
5.3	Representação esquemática dos termos envolvidos na equação de Landau-Lifshitz.	70
5.4	Dinâmica da magnetização de uma esfera sob o campo magnético alternado \mathbf{H}_a ao longo da direção x , para $\alpha = 0$. O movimento da magnetização é puramente precessional. As condições iniciais são $\mathbf{m}(t = 0) = (0,0,1)$ e a frequência do campo alternado é 200 MHz.	76
5.5	Dinâmica da magnetização de uma esfera sob o campo magnético alternado \mathbf{H}_a ao longo da direção x , com $\alpha = 1$. As condições iniciais são $\mathbf{m}(t = 0) = (0,0,1)$ e a frequência do campo alternado é 200 MHz.	76
5.6	Densidade de calor liberado por uma nanopartícula esférica de maghemita por ciclo do campo magnético aplicado, em função da frequência de oscilação do campo, para diferentes constantes de amortecimento e amplitudes de campo magnético aplicado. Nesta figura, $M_s = 414 \text{ kA/m}$	77
5.7	Nanopartículas cujo eixo paralelo à direção do campo é um eixo de fácil magnetização não admitem soluções em que a magnetização varia periodicamente, tornando a dissipação de calor nula. A magnetização inicial foi tomada como $\mathbf{m} = (0,0,1)$. Nestes gráficos, $M_s = 414 \text{ kA/m}$, $H_a^0 = 10 \text{ kA/m}$, $f = 1 \text{ GHz}$, $\alpha = 1,25$ e $p = 1,2$	81
5.8	Soluções periódicas são admitidas por partículas cuja direção paralela ao campo aplicado não é um eixo fácil. Duas condições iniciais diferentes, $\mathbf{m}(1) = (1,0,0)$ (linhas coloridas) e $\mathbf{m}(2) = (0,0,1)$ (linhas pretas), entram no mesmo regime oscilatório após poucas oscilações do campo externo. Nestes gráficos, $M_s = 414 \text{ kA/m}$, $H_a^0 = 10 \text{ kA/m}$, $f = 1 \text{ GHz}$, $\alpha = 1,25$ e $p = 1,2$	82

5.9	Energia liberada pela nanopartícula esferoidal em função da frequência de oscilação do campo externo para vários diferentes valores da constante de amortecimento α a diferentes amplitudes H_a^0 para um esferoide oblato (a) e prolato (b). Nestas figuras, $p = 1,1$	83
5.10	Energia liberada em função da frequência de oscilação do campo externo de uma nanopartícula de maghemita para diferentes razões $p = a/c$. Nesta figura, $\alpha = 1$	85
5.11	Potência de perda específica (SLP) em função da frequência de oscilação do campo externo de uma nanopartícula de maghemita para diferentes razões $p = a/c$. Nesta figura, $\alpha = 1$	85
5.12	Perda de energia em função da frequência e da forma da nanopartícula. A quantidade de calor liberado aumenta à medida que o esferoide aproxima-se da geometria de uma esfera. A intensidade do campo magnético aplicado é $H_a^0 = 10$ kA/m.	86

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Susceptibilidade magnética para algumas substâncias (LIDE, 2003). Valores no SI.	4

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	– Significado (unidade SI)
M	– magnetização (A/m)
H	– campo magnético (A/m)
χ	– susceptibilidade magnética (1)
μ_0	– permeabilidade magnética do vácuo (N/A ²)
μ	– momento magnético (A m ²)
k_B	– constante de Boltzmann (J/K)
T	– temperatura (K)
μ_B	– magneton de Bohr (A m ²)
β	– $1/k_B T$ (J ⁻¹)
T_c	– temperatura de Curie (K)
M_s	– magnetização de saturação (A/m)
H_c	– campo coercivo (A/m)
m	– versor na direção da magnetização (1)
H_m	– campo magnetostático (A/m)
φ	– potencial escalar magnético (A)
B	– indução magnética (T)
N	– tensor de demagnetização (1)
N_x, N_y, N_z	– fatores de demagnetização (1)
\hat{c}	– direção do eixo fácil (1)
K	– densidade de energia anisotrópica (J/m ³)
H_K	– campo de anisotropia (A/m)
ρ_m	– densidade de carga magnética volumétrica (A/m ²)
σ_m	– densidade superficial de carga magnética (A/m)
ω_L	– frequência de Larmor (rad/s)
\mathcal{E}	– densidade de energia livre (J/m ³)
γ_L	– constante giromagnética efetiva (m/As)
λ	– fator de amortecimento na equação LL (m/As)
α	– constante de amortecimento na equação LLG (1)
E_z	– energia de Zeeman (J)
E_d	– energia de demagnetização (J)
H_a	– campo aplicado (A/m)
H_d	– campo de demagnetização (A/m)
$\Delta\mathcal{E}$	– densidade de energia liberada por ciclo, por volume de material magnético (J/m ³)
f	– frequência de oscilação do campo externo (Hz)
ρ	– densidade de massa (kg/m ³)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Após o grande sucesso na fabricação de memórias magnéticas com alta eficiência, nanopartículas magnéticas apresentam-se como protagonistas de um futuro promissor na biomedicina. Elas oferecem possibilidades atrativas, primeiramente devido ao seu tamanho, que vai de poucos a dezenas de nanômetros, tornando-as comparáveis a células (10-100 μm), vírus (20-450 nm), proteínas (5-50 nm) ou mesmo genes (2 nm de largura e 10-100 nm de comprimento) (PANKHURST et al., 2003). Além disso, podem ser recobertas com moléculas biológicas, para que interajam ou liguem-se a tecidos específicos, tornando possível dirigi-las por meio de interações químicas.

Por serem magnéticas, essas nanopartículas interagem com campos magnéticos externos. Podem, por exemplo, ser dirigidas a uma direção específica por um gradiente de campo. Associando-se isso ao fato de tecidos humanos serem penetráveis por campos externos, abre-se caminho para muitas aplicações envolvendo transporte ou imobilização de nanopartículas magnéticas, ou entidades biológicas magneticamente marcadas. Assim, podem ser utilizadas para entrega dirigida de drogas ou átomos de radionuclídeos para determinada região do corpo.

Ao serem submetidas a campos magnéticos alternados, as nanopartículas magnéticas podem apresentar efeitos de aquecimentos apreciáveis, devidos a perdas durante o processo de reversão da magnetização. O aumento de temperatura promovido encontra aplicações em técnicas, como o endurecimento de adesivos, em química, como polímeros termossensíveis (SCHMIDT, 2005), e também na biomedicina, em terapia contra o câncer por hipertermia, entrega dirigida de drogas com partículas magnéticas termossensíveis e aplicação de catéteres magneticamente controláveis (HERGT et al., 2006).

Especificamente no tratamento de câncer, esse tipo de terapia representa um grande avanço pois as terapias convencionais de quimio e radioterapia apresentam o inconveniente de distribuir sistemicamente a droga administrada, destruindo, além das células cancerosas, células saudáveis, e causando uma série de efeitos colaterais indesejáveis. As primeiras experiências de magneto-hipertermia utilizando nanopartículas magnéticas foram conduzidas por Gilchrist (GILCHRIST et al., 1957), que aplicou nanopartículas de Fe_2O_3 de 20 - 100 nm de diâmetro em linfonodos animais doentes para estudar o aquecimento produzido pelas nanopartículas em contraste com o aquecimento provocado diretamente nos tecidos pelo campo magnético oscilante por correntes induzidas ou por aquecimento diamagnético.

Em linhas gerais, o objetivo da magneto-hipertermia para terapia contra o câncer é elevar a temperatura local do tumor para cerca de 42 °C por cerca de 30 minutos ou mais. O grande desafio reside em evitar aquecimentos coincidentes por processos periféricos, como as correntes induzidas, e ainda assim entregar a quantidade de calor suficiente para eliminar células malignas. Campos magnéticos de amplitude ou frequência muito elevadas podem promover aquecimentos indesejáveis e levar o paciente a óbito. Além disso, respostas corporais a campos de alta frequência incluem estimulação de músculos periféricos e esquelétricos, possível estimulação cardíaca ou arritmia. Frequências clinicamente aceitáveis encontram-se na faixa de 0,05-1,2 MHz e amplitudes, na faixa de 0-15 kA/m.

Os materiais mais utilizados são os óxidos de ferro (magnetita, Fe_3O_4 e maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), devido à combinação de suas propriedades magnéticas com sua biocompatibilidade. Partículas com núcleo de ferro metálico e cobertura de óxidos de ferro também são reportadas na literatura (ZHANG et al., 2010).

A substituição dos tratamentos convencionais pela magneto-hipertermia, apesar de admitida, não é necessária para que essa nova técnica tenha um papel importante no tratamento do câncer. A sua combinação com terapias convencionais aumenta a eficiência do tratamento (WUST et al., 2002; ISSELS, 2008), podendo-se diminuir a dose original de drogas administrada ao paciente, diminuindo assim os efeitos colaterais indesejáveis. As pesquisas nessa área estão já na fase estudos clínicos (MAIER-HAUFF et al., 2007), e empresas atuando tanto de síntese de nanopartículas quanto de desenvolvimento de equipamentos estão ativas no mercado (MAGFORCE..., 2011).

Em todas as aplicações supracitadas, é vantajoso atingir o aumento de temperatura necessário com o mínimo possível de nanopartículas magnéticas. Portanto, a potência específica de perda do material magnético aplicado (SLP, do inglês *Specific Loss Power*), definida como a potência de aquecimento por unidade de massa de material magnético, deve ser suficientemente alta. Para isso, as propriedades do material como tamanho das partículas, magnetização de saturação, anisotropia cristalina e forma devem ser cuidadosamente consideradas a fim de maximizar a eficiência.

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas de partículas de geometria esférica e elipsoidal utilizando o método Monte Carlo (MC) e a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), bem como campos de demagnetização de partículas de geometria elipsoidal (esferas e elipsóides) e não-elipsoidal (cilindros e prismas retangulares). A dissertação está organizada como se segue: no capítulo 2, discutimos as propriedades gerais dos materiais magnéticos. No capítulo 3, mostramos o método Monte Carlo e sua aplicação no cálculo de curvas de magnetização para nanopartículas magnéticas que apresentam efeitos

de anisotropia cristalina ou de forma. No capítulo 4, calculamos o campo de demagnetização, bem como o tensor de demagnetização para partículas de diversas geometrias, a fim de abrir caminho para consideração de nanocompósitos magnéticos com estrutura *core-shell* na geração de calor. No capítulo 5, discutimos a dinâmica da magnetização de partículas esféricas e esferoidais bem como a geração de calor utilizando-se ambas. Finalmente, apresentamos as conclusões e perspectivas do nosso trabalho.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES DOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

Neste capítulo discutiremos propriedades magnéticas de materiais magnéticos na forma *bulk* bem como efeitos de dimensionalidade reduzida.

2.1 Diamagnetismo e paramagnetismo

Podemos classificar os materiais de acordo com a resposta que apresentam ao serem submetidos a um campo magnético externo. Essa resposta é medida pela magnetização \mathbf{M} apresentada pelo material sob um campo aplicado \mathbf{H} . Podemos relacionar essas duas grandezas da seguinte forma:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.1)$$

onde χ é a *susceptibilidade magnética* do material, comumente chamada de *susceptibilidade*, somente. Em sua forma mais geral, χ é um tensor, reduzindo-se para um escalar no caso de materiais magnéticos isotrópicos. Como \mathbf{M} e \mathbf{H} compartilham as mesmas unidades no SI, essa grandeza é adimensional.

Materiais classificados como *diamagnéticos* têm susceptibilidade magnética negativa e bem próxima de zero, ou seja, ao ser aplicado um campo externo, o material se magnetiza fracamente e em direção contrária à do campo aplicado. Valores típicos de χ estão entre -10^{-6} e -10^{-3} , e a susceptibilidade de alguns materiais é mostrada na tabela 2.1.

Substância	Fórmula Química	$\chi_m/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Alumínio	Al	51,8
Magnésio	Mg	41,1
Água (l, 273K)	H ₂ O	-39,7
Carbono (Diamante)	C	-18,5
Carbono (Grafite)	C	-18,8
Cobre	Cu	-17,1
Dióxido de Carbono	CO ₂	-66,0
Silício	Si	-9,8

Tabela 2.1 - Susceptibilidade magnética para algumas substâncias (LIDE, 2003). Valores no SI.

A origem desse comportamento se deve a momentos magnéticos induzidos pelo campo externo. Materiais diamagnéticos são compostos por átomos ou moléculas cujos

momentos magnéticos líquidos, ou totais, são nulos e por isso não apresentam nenhum tipo de magnetização na ausência de campos externos. Ao ser aplicado um campo \mathbf{H} , contudo, momentos magnéticos são induzidos e, pela lei de Lenz, estão em sentido oposto ao campo indutor. Portanto, observa-se uma magnetização total, oposta ao campo aplicado. Esse tipo de comportamento é pouco dependente da temperatura.

Os materiais *paramagnéticos*, ou paramagnetos, também apresentam susceptibilidade próxima de zero, contudo de sinal positivo. Valores típicos dessa grandeza estão entre 10^{-6} e 10^{-1} .

Ao contrário do que ocorre no diamagnetismo, os átomos ou moléculas que compõem os paramagnetos apresentam momento magnético intrínseco. Contudo, devido a efeitos de agitação térmica, eles se orientam aleatoriamente, e a sua soma total é nula. Quando aplicado um campo externo, os momentos magnéticos tendem a se orientar paralelamente ao campo aplicado, a fim de diminuir a energia de Zeeman, tornando a magnetização total do material paralela ao campo externo.

Os momentos magnéticos que compõem os paramagnetos podem ser considerados não interagentes. Suponhamos, então, uma amostra contendo N momentos magnéticos não interagentes, representados cada um por um vetor no centro de uma esfera de raio unitário. Queremos conhecer o número de momentos magnéticos dN com ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ em relação a um campo magnético \mathbf{H} quando este é aplicado na amostra. Na ausência de campo aplicado, os momentos magnéticos terão orientação aleatória e dN será proporcional à área dA da casca esférica compreendida entre θ e $\theta + d\theta$, sendo $dA = 2\pi \sin\theta d\theta$. Quando o campo for aplicado, cada partícula terá energia dada por:

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu H \cos\theta, \quad (2.2)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$ é a permeabilidade magnética do vácuo e $\boldsymbol{\mu}$ é o momento magnético da partícula. Assim, a probabilidade de se encontrar um momento entre θ e $\theta + d\theta$ será proporcional ao fator de Boltzmann $\exp(-E/k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O número de partículas dN nessa orientação é proporcional a dA multiplicada por $\exp(-E/k_B T)$, o que nos leva a:

$$dN = 2\pi K \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta. \quad (2.3)$$

A constante de proporcionalidade K é determinada pela condição:

$$\int_0^\pi dN = N, \quad (2.4)$$

ou seja, a soma de todos os momentos magnéticos dentro da esfera de raio unitário deve ser igual ao número total de partículas. Integrando a eq. (2.3), teremos:

$$K = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \frac{N}{4\pi \sinh\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right)}. \quad (2.5)$$

A contribuição dos momentos compreendidos entre θ e $\theta + d\theta$ para a magnetização do sistema é proporcional à sua projeção na direção do campo magnético. Assim, somando todas as contribuições, teremos:

$$M = \int_0^{2\pi} dN \mu \cos \theta \quad (2.6)$$

$$= \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \frac{N \mu}{4\pi \sinh\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right)} \int_0^\pi \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (2.7)$$

$$= N \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

onde $\mathcal{L}(x)$ é a função de Langevin:

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (2.9)$$

No limite de baixos campos, ou altas temperaturas, em que $\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \rightarrow 0$, podemos expandir a função de Langevin e obter para M :

$$M = \frac{N \mu^2 \mu_0 H}{3 k_B T}. \quad (2.10)$$

Calculando a susceptibilidade magnética (eq. (2.1)), encontramos a lei de Curie:

$$\chi = \frac{N \mu^2 \mu_0}{3 k_B T}, \quad (2.11)$$

em que a susceptibilidade magnética varia com o inverso da temperatura do material.

Se o momento magnético for quântico, não poderá assumir qualquer valor contínuo, mas será quantizado. Cada partícula terá um momento magnético $\mu = g \mu_B J$, onde g é o fator giromagnético, μ_B é o magneton de Bohr e J é o número quântico do momento an-

gular total. A projeção do momento angular na direção do campo magnético, comumente chamada J_z , pode assumir $2J + 1$ valores, a saber $J_z = -J, -(J - 1), \dots, J - 1, J$, limitando também o momento magnético de cada partícula a $2J + 1$ possibilidades. A energia livre de Helmholtz F do sistema é dada por (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta g \mu_B H J_z}, \quad (2.12)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Esse somatório é uma série geométrica, que é facilmente somada, dando-nos:

$$e^{-\beta F} = \frac{e^{\beta g \mu_B H (J+1/2)} - e^{-\beta g \mu_B H (J+1/2)}}{e^{\beta g \mu_B H / 2} - e^{-\beta g \mu_B H / 2}}. \quad (2.13)$$

A magnetização do sistema pode ser facilmente obtida derivando-se F com respeito a H , de onde obtemos:

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} g \mu_B \beta B_J \left(\frac{g \mu_B J H}{k_B T} \right), \quad (2.14)$$

onde $B_J(x)$ é a função de Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{2J + 1}{2J} \operatorname{cotgh} \left(\frac{2J + 1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh} \left(\frac{1}{2J} x \right). \quad (2.15)$$

A magnetização descrita pela função de Brillouin tende ao comportamento descrito pela função de Langevin quando $J \rightarrow \infty$ e $\hbar \rightarrow 0$ (conseqüentemente, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \rightarrow 0$), ou seja, no limite em que os momentos magnéticos passam novamente a se comportar classicamente.

Podemos expandir a função de Brillouin no limite de baixos campos e altas temperaturas, obtendo a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3 k_B T}, \quad (2.16)$$

que também obedece à lei de Curie.

Ainda que as duas magnetizações obtidas para o caso do momento magnético clássico e quântico conduzam à lei de Curie para valores pequenos de $\mu_0 \mu H / k_B T$, a descrição quântica descreve satisfatoriamente resultados experimentais, pois o paramagnetismo é um fenômeno essencialmente quântico. No entanto, a expressão da magnetização que

engloba a função de Langevin descreve muito bem alguns sistemas físicos com momentos magnéticos grandes, tais como o superparamagnetismo, do qual falaremos mais adiante.

2.2 Ferromagnetismo

Nem todo comportamento magnético pode ser descrito pela eq. (2.1), em que a magnetização é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado. Nos materiais classificados como *ferromagnéticos*, observa-se o surgimento de magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica T_c , chamada de temperatura de Curie. Mais precisamente, essa é a chamada *fase ferromagnética* desses materiais, pois em temperaturas superiores a T_c , geralmente é observado o paramagnetismo.

Nos ferromagnetos, os momentos magnéticos do interior da amostra tendem a se alinhar, a fim de reduzir a energia de troca, que discutiremos na seção 2.3.1.

A susceptibilidade magnética desses materiais pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.17)$$

onde C é a constante de Curie. Essa lei vale para temperaturas acima da temperatura crítica T_c . Abaixo dela, onde o comportamento ferromagnético é exibido, a susceptibilidade não pode ser descrita por uma lei simples, pois, em geral, depende do histórico da amostra. Essa dependência dá origem ao que chamamos de *histerese magnética*.

Um fenômeno histerético é qualquer evento cujo resultado não depende somente das condições atuais do experimento, mas também do histórico da amostra. No caso de histerese magnética, a magnetização do material não depende somente da condição a que a amostra está submetida, mas também do histórico de condições a que foi submetida antes de chegar ao estágio atual. A curva $M \times H$ para um ferromagneto, ilustrada na Fig. 2.1, exhibe esse tipo de propriedade.

A curva de histerese é obtida para a amostra inicialmente desmagnetizada. O campo magnético aplicado é então gradativamente aumentado até que a amostra atinja um valor máximo de magnetização chamado de *magnetização de saturação* M_s . Esse estado corresponde ao alinhamento de todos os momentos magnéticos que compõem a amostra com o campo externo. A curva correspondente a esse processo está representada no diagrama pela linha pontilhada, e é chamada de curva virgem. O processo continua ao reduzir-se gradativamente a magnitude do campo aplicado, com conseqüente diminuição da magnetização. No ponto em que $H = 0$, a amostra ainda apresenta magnetização não

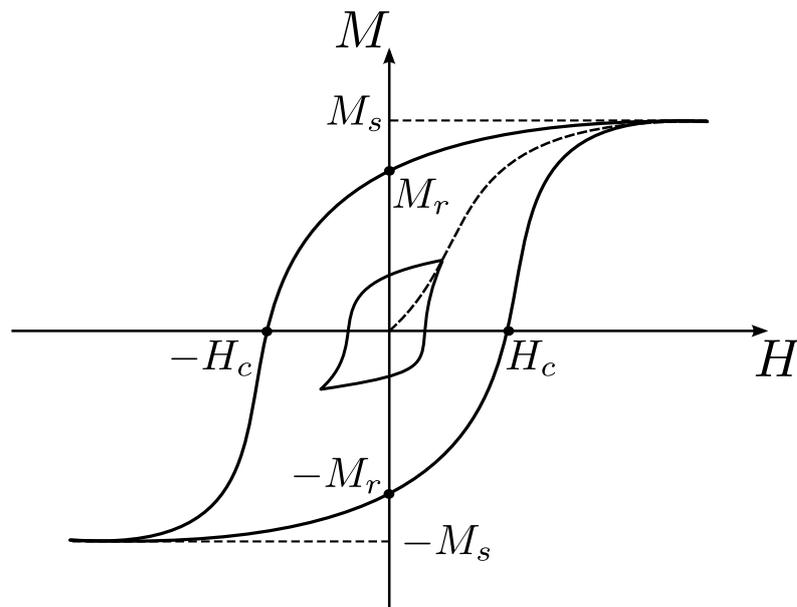


Figura 2.1 - Desenho esquemático da histerese na curva $M \times H$.

nula, denominada *magnetização remanente*, M_r . Esse comportamento é uma manifestação da interação ferromagnética entre os momentos magnéticos que compõem a amostra, sendo-lhes energeticamente favorável permanecerem alinhados entre si. Quando o campo magnético é aplicado na direção oposta à inicial, pode-se destruir a magnetização remanente na amostra. O campo necessário para desmagnetizar o material é chamado *campo coercivo* ou *coercitivo*, simbolizado por H_c . O processo continua até que a magnetização de saturação seja atingida em sentido oposto à inicial. Em seguida, o módulo do campo magnético aplicado diminui até zero. Finalmente, aplica-se o campo no sentido inicial, até que a amostra atinja novamente a magnetização de saturação e o loop se feche.

Observa-se que, para um mesmo valor de campo \mathbf{H} aplicado, é possível medir valores diferentes de magnetização, dependendo do histórico da medida. Isso caracteriza uma curva histerética, conforme discutido anteriormente.

A Fig. 2.1 também apresenta um loop não saturado, chamado de loop menor, representado pelo loop interior na Fig. 2.1. Ele é obtido quando a amplitude do campo aplicado não é suficiente para atingir a saturação da amostra. Entre um loop menor e um loop saturado (loop exterior na Fig. 2.1) existem infinitos outros loops, que são selecionados de acordo com o valor máximo de campo magnético externo aplicado.

2.3 Termos de energia nos ferromagnetos

2.3.1 Interação de troca

A interação de troca surge quando a interação coulombiana entre os elétrons é tratada sob o ponto de vista da mecânica quântica. A equação de Schrödinger para o i -ésimo elétron que interage com os núcleos de um material e com outros $N - 1$ elétrons pode ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{ion}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida, m_e a massa do elétron, e a sua carga e $\psi_i(\mathbf{r})$ a função de onda do i -ésimo elétron na posição \mathbf{r} . U^{ion} é o potencial gerado pelos núcleos, e tem a forma

$$U^{ion}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (2.19)$$

onde Z é o número atômico e \mathbf{R} é a posição dos núcleos, sendo a soma se estendida sobre todos os núcleos envolvidos. O conjunto de equações representado por (2.18) é conhecido como *equações de Hartree*. Tais equações falham em representar a forma com que um elétron específico interage com os outros $N - 1$ elétrons do sistema, pois descrevem a sua interação com o campo gerado pela média sobre as posições dos outros elétrons. A fim de representar a função de onda exata do sistema, Ψ , podemos propor como solução o produto das funções de um elétron. O princípio de exclusão de Pauli requer que a função de onda troque de sinal quando um par de coordenadas eletrônicas é trocado, ou seja:

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_is_i, \dots, \mathbf{r}_js_j, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_js_j, \dots, \mathbf{r}_is_i, \dots, \mathbf{r}_Ns_N), \quad (2.20)$$

onde foram incluídas as coordenadas de spin s_i dos elétrons. A fim de satisfazer essa exigência, a função de onda total Ψ pode ser formada a partir do determinante de Slater das funções de onda de um elétron (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2s_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_Ns_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2s_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_Ns_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \psi_N(\mathbf{r}_1s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2s_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_Ns_N) \end{vmatrix}. \quad (2.21)$$

Utilizando o princípio variacional para calcular o hamiltoniano para a função de onda do i -ésimo elétron, chegamos à equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{ion}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

conhecida como *equações de Hartree-Fock*. Esta equação difere da eq. (2.18) por um termo extra no lado esquerdo, conhecido como *termo de troca*. Se multiplicarmos a equação por $\psi_i^*(\mathbf{r})$ e integrarmos sobre \mathbf{r} , teremos a seguinte expressão para as auto-energia ε_i :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^s + \varepsilon_i^{e-c} + \varepsilon_i^{e-e}, \quad (2.23)$$

onde ε_i^s é a energia cinética do elétron livre, ε_i^{e-c} é a energia de interação do elétron i com os núcleos e ε_i^{e-e} é a energia de interação elétron-elétron, dada por:

$$\varepsilon_i^{e-e} = \sum_j \left[\int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.24)$$

O primeiro termo de ε_i^{e-e} representa a interação coulombiana de um par de elétrons, somada sobre todos os elétrons. O segundo não corresponde a nenhum análogo clássico. Contudo, é originada do potencial coulombiano, único termo de interação entre elétrons considerado, juntamente com o uso do determinante de Slater, devido à exigência do princípio de exclusão de Pauli, e recebe o nome de *integral de troca*.

A parte dependente do spin da interação de troca pode ser descrita pelo modelo de Heisenberg. A energia de interação toma a forma:

$$E_{ij} = -J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.25)$$

onde \mathbf{S}_i (\mathbf{S}_j) denota o operador de spin da partícula i (j) e J_{ij} é a integral de troca. Essa integral depende da sobreposição das funções de onda das duas partículas e, por isso, cai rapidamente com a distância entre elas. É procedimento comum considerar essa constante nula, exceto entre primeiros vizinhos, em vários tipos de cálculos de estado sólido.

A integral de troca é positiva em materiais ferromagnéticos, privilegiando, portanto, o alinhamento entre spins. Por isso, a baixas temperaturas, onde os efeitos de desordem

térmica são menos expressivos, surge a magnetização espontânea, característica desse tipo de material.

2.3.2 Anisotropia cristalina

A facilidade ou dificuldade de se magnetizar um material em uma direção preferencial é chamada anisotropia magnética. Um de seus tipos é a anisotropia cristalina, em que essa quebra de simetria direcional é causada pelo arranjo cristalino do material. A origem física desse efeito é a interação entre os orbitais eletrônicos e o spin do elétron, denominada interação spin-órbita. Os orbitais são moldados pelos campos elétricos da rede cristalina e interagem com o spin eletrônico, que é influenciado pela simetria da rede, adotando uma ou mais direções preferenciais de alinhamento, fortemente relacionadas aos eixos cristalinos. Essa preferência direcional é expressa por um termo de energia dependente da direção.

A contribuição do termo de anisotropia cristalina é geralmente menor que a contribuição do termo de troca, nos ferromagnetos. Contudo, enquanto este diz respeito somente à direção *entre* os spins interagentes, aquele é capaz de dizer em que direção do espaço eles “apontarão”. Assim, enquanto a magnitude de \mathbf{M} é determinada predominantemente pela interação de troca, sua direção é determinada pelo termo anisotrópico.

Apesar de ser possível calcular a interação spin-órbita por métodos de primeiros princípios, a sua precisão é inadequada de modo que as expressões para a energia de anisotropia cristalina são propostas fenomenologicamente. O procedimento padrão baseia-se em expandir esse termo em séries de potências que incluam as simetrias do cristal, e os coeficientes são extraídos de dados experimentais. Os tipos mais importantes de anisotropia cristalina serão apresentados a seguir.

Anisotropia uniaxial

Medidas da magnetização em cristais hexagonais mostram que esse tipo de material pode ser mais facilmente magnetizado na direção do eixo c do que nas direções contidas no plano ab (Fig. 2.2). Além disso, há simetria em relação a esse plano. Portanto, a densidade de energia anisotrópica uniaxial w_u pode ser expandida em uma série de potências pares, dependentes somente do ângulo θ entre a magnetização e o eixo c :

$$w_u = -K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta = -K_1 m_z^2 + K_2 m_z^4, \quad (2.26)$$

onde a direção é z paralela ao eixo c e $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ é o vetor unitário que aponta na direção da magnetização. Os coeficientes K_1 e K_2 são constantes dependentes da temperatura, cujos valores são obtidos experimentalmente (AHARONI, 2000).

Em princípio, a expansão da eq. (2.26) poderia apresentar termos de ordens maiores, contudo isso não é necessário nos materiais ferromagnéticos conhecidos. Além disso, $|K_2| \ll |K_1|$, o que dá ainda mais suporte para a expansão em séries, já que os termos de ordens maiores apresentarão contribuições menores. Esses coeficientes podem assumir tanto valores negativos quanto positivos. Em sua maioria, os cristais hexagonais têm o eixo c como um eixo de fácil magnetização, o que implica em $K_1 > 0$. Entretanto, em alguns cristais dessa geometria, essa é uma direção de difícil magnetização, também chamada de eixo duro, e a direção do eixo c passa a ser um eixo duro, com $K_1 < 0$. O aumento da temperatura tende a diminuir a magnitude da anisotropia cristalina, fazendo-a desaparecer na temperatura de Curie.

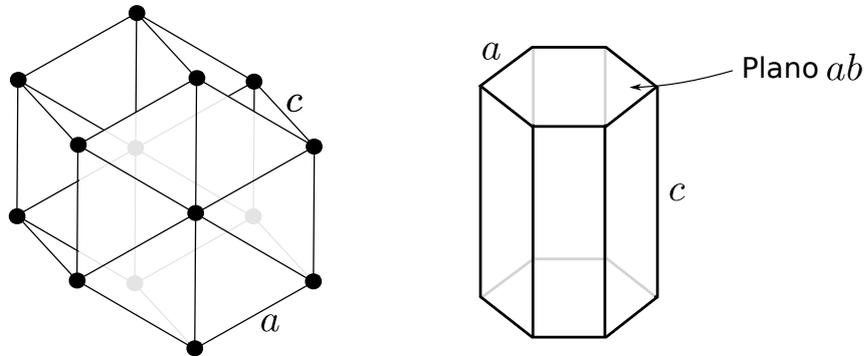


Figura 2.2 - Esquema de uma rede cristalina hexagonal. Nesses cristais, o eixo c é geralmente um eixo de fácil magnetização.

Anisotropia cúbica

Em cristais cúbicos (Fig. 2.3), os eixos x , y e z são equivalentes, considerando-se que coincidem com os eixos cristalográficos. Novamente excluímos potências ímpares e notamos que a combinação de mais baixa ordem possível, $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$, é somente um vínculo. Portanto, nossa expansão começa a partir da quarta potência de \mathbf{m} e pode ser escrita:

$$w_c = K_1(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 \quad (2.27)$$

$$= -\frac{1}{2} K_1 (m_x^4 + m_y^4 + m_z^4) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2, \quad (2.28)$$

onde w_c é a densidade de energia anisotrópica. Os coeficientes K_1 e K_2 também dependem da temperatura, e podem ter qualquer sinal. Para o ferro (Fe), por exemplo, $K_1 > 0$, logo (100) são eixos fáceis. Já o níquel (Ni) tem $K_1 < 0$, e portanto o eixo de fácil magnetização está na direção (111).

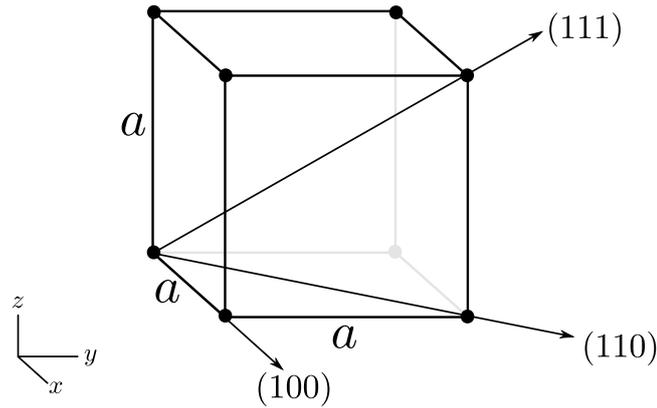


Figura 2.3 - Rede cúbica simples. As setas mostram direções cristalográficas privilegiadas pela anisotropia cúbica.

Se a magnetização \mathbf{M} é uniforme em toda a amostra, a energia anisotrópica é obtida diretamente por meio da multiplicação da densidade de energia pelo volume da amostra. Contudo, se \mathbf{M} for dependente da posição, a energia anisotrópica E_{ani} é dada pela integral:

$$E_{ani} = \int w dV, \quad (2.29)$$

onde w representa w_u , w_c ou até mesmo outra densidade de energia anisotrópica pertinente.

2.3.3 Energia magnetostática

A energia magnetostática é de fundamental importância em ferromagnetos. É originada pelas interações clássicas entre dipolos magnéticos e é o termo responsável pela formação dos domínios magnéticos, que serão discutidos na próxima seção. Considerando um material contínuo, podemos deduzir a energia magnetostática diretamente das equações de Maxwell. De fato, em um material livre da ação de correntes livres ou de deslocamento, temos:

$$\nabla \times \mathbf{H}_m = 0, \quad (2.30)$$

onde \mathbf{H}_m denota o campo magnetostático. A eq. (2.30) é válida mesmo que as correntes livres ou de deslocamento não sejam nulas, pois o efeito delas pode ser traduzido por um outro campo magnético que se superpõe ao campo \mathbf{H}_m . O gradiente de um campo escalar satisfaz essa equação, e, por convenção, adicionamos um sinal negativo, obtendo:

$$\mathbf{H}_m = -\nabla\varphi, \quad (2.31)$$

onde φ é o *potencial escalar magnético*.

Das equações de Maxwell, temos também:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.32)$$

onde \mathbf{B} é a indução magnética, valendo a relação¹:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_m + \mathbf{M}). \quad (2.33)$$

Substituindo as eqs. (2.31) e (2.33) em (2.32), obtemos:

$$\nabla^2 \varphi = \begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{M} & \mathbf{r} \in \Omega \\ 0 & \mathbf{r} \notin \Omega. \end{cases} \quad (2.34)$$

onde \mathbf{r} denota a posição e Ω é a região delimitada pelo corpo magnetizado. A eq. (2.34) pode ser resolvida diretamente para muitos casos de interesse, sendo alguns deles discutidos no capítulo 4. Uma vez resolvida essa equação, $\varphi(\mathbf{r})$ é conhecido em todo o espaço, e podemos determinar \mathbf{H}_m utilizando a eq. (2.31). A energia magnetostática E_m é obtida pela integral

$$E_m = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_m \, dV. \quad (2.35)$$

Geralmente, o campo dentro de um corpo ferromagnético uniformemente magnetizado não é uniforme. Contudo, se e somente se a superfície do corpo é de segundo grau², o campo interno é uniforme (AHARONI, 2000). Como elipsoides são as únicas superfícies de segundo grau que não se estendem até o infinito, e por isso podem ser realizados praticamente, eles são de grande valia no estudo do magnetismo. Dedicaremos-lhes um pouco mais de atenção a seguir.

Em coordenadas cartesianas, um elipsoide é definido pela seguinte equação:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, \quad (2.36)$$

onde a , b e c são seus semieixos. É conveniente expressar o campo magnetostático dentro

¹Continuamos aqui desconsiderando efeitos de correntes livres ou de deslocamento.

²Uma superfície de grau n é definida por um polinômio de grau n .

do elipsoide como:

$$\mathbf{H}_m = -\mathbb{N} \cdot \mathbf{M}, \quad (2.37)$$

onde \mathbb{N} é o *tensor de demagnetização*. Em elipsoides, esse tensor é diagonal cujas componentes são constantes chamadas de *fatores de demagnetização*, e pode ser expresso por:

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Esse tensor é restringido pelo vínculo:

$$\text{tr}(\mathbb{N}) = 1, \quad (2.39)$$

e por isso somente dois dos seus três elementos diagonais são independentes. Essa é uma propriedade extremamente útil para determinar esses fatores, especialmente se aliadas a condições de simetria. Numa esfera, que é um elipsoide com os três semieixos iguais, sabemos por simetria que todos os três fatores de demagnetização devem ser iguais, e pelo vínculo estabelecido pela eq. (2.39), devem ser iguais a $1/3$. Num cilindro infinito, em que não há descontinuidade superficial na direção z , $N_z = 0$. Novamente por simetria temos $N_x = N_y$ e, portanto, $N_x = N_y = 1/2$.

Substituindo a eq. (2.37) em (2.35), obtemos:

$$E_m = \frac{1}{2} V M_s^2 (N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2), \quad (2.40)$$

onde V é o volume do elipsoide, M_s é o módulo da magnetização e m_i ($i = x, y, z$) são as componentes do versor $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_s$. A eq. (2.40) mostra que os campos magnetostáticos funcionam como uma forma de anisotropia, favorecendo ou desfavorecendo a magnetização em uma determinada direção. Esse termo é comumente chamado de *anisotropia de forma*, pois o tensor N depende da geometria do corpo considerado.

Para um esferoide, em que dois dos três semieixos são iguais, por exemplo $a = b \neq c$, teremos $N_x = N_y$ e poderemos escrever:

$$E_m = \frac{1}{2} V M_s^2 (N_x (m_x^2 + m_y^2) + N_z m_z^2) = \frac{1}{2} V M_s^2 (N_z - N_x) m_z^2 + \text{const}, \quad (2.41)$$

pois $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$. Nesse caso, vemos que o termo de anisotropia de forma é escrito de maneira similar ao primeiro termo da anisotropia cristalina uniaxial definido na eq. (2.26),

mesmo com diferentes origens físicas, reforçando a relação desse termo como um tipo de anisotropia.

Apesar de ter sido apresentada no estudo do campo de demagnetização de um elipsoide, a eq. (2.37) é geral, valendo para um corpo de natureza qualquer ou ainda para um sistema composto de mais de um corpo magnético (TANDON, 2004; SKOMSKI et al., 2007). O tensor \mathbb{N} assumirá a forma adequada a fim de reproduzir o campo demagnetizante no interior do(s) material(is).

2.4 Domínios magnéticos

Para compreender a formação de domínios magnéticos num ferromagneto, é útil escrever a solução da eq. (2.34) em sua forma integral (REITZ et al., 1962):

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(- \int \frac{\nabla' \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int \frac{\hat{n} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' \right). \quad (2.42)$$

Essa solução é muito elucidativa para análises qualitativas se comparada com a equação de Poisson para um problema eletrostático. Identificando-se o termo $-\nabla \cdot \mathbf{M}$ com uma densidade volumétrica de carga magnética ρ_m e $\hat{n} \cdot \mathbf{M}$ com uma densidade superficial de carga magnética $\sigma_m(\mathbf{r})$, $\varphi(\mathbf{r})$ é o potencial escalar por elas gerado. Obviamente, essa é apenas uma analogia, já que cargas magnéticas livres nunca foram encontradas na natureza, contudo nos permite analisar que tipo de configuração é preferencialmente formada pela energia magnetostática.

Sabemos, da eletrostática, que cargas de mesmo sinal se repelem. Assim, quaisquer cargas magnéticas de mesmo sinal no interior do material tenderão a se repelir, o que significa que tenderão a se acumular na superfície, o mais longe possível umas das outras. O comportamento esperado é que a densidade de carga magnética se anule no interior do material.

É possível também compreender porque uma estrutura multidomínio é mais favorável. Será energeticamente mais favorável para as cargas magnéticas superficiais se polos de sinais opostos puderem se unir. Assim, uma configuração como a que é mostrada na Fig. 2.4-(b) será mais conveniente que a configuração da Fig. 2.4-(a), pois estando próximos os polos de sinais opostos, a energia magnetostática é reduzida. Apesar de ilustrada para uma partícula elipsoidal, essa conclusão é válida para quaisquer outras geometrias. Portanto, podemos entender que a formação de domínios magnéticos num ferromagneto é promovida pela minimização da energia magnetostática.

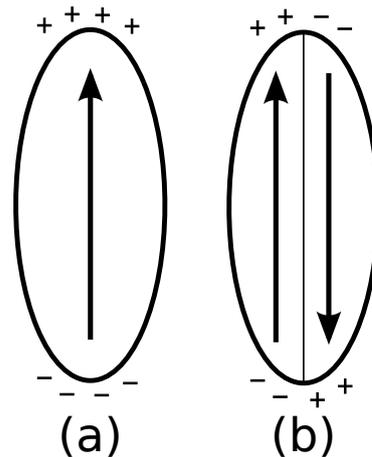


Figura 2.4 - Representação esquemática da carga magnética superficial em uma partícula magnetizada em uma configuração monodomínio (a) e multidomínio (b). A configuração (b) é mais favorável, já que cargas de sinais opostos tendem a se atrair.

Entretanto, há um custo para a formação desses domínios, pois a configuração de equilíbrio será dada pela minimização da energia *total*, e não somente do termo magnetostático. O termo de energia de troca, por exemplo, se opõe à mudança na direção dos spins. Contudo, se feita muito suavemente, essa mudança de direção pode ser energeticamente favorável para esse termo, pois trata-se de uma interação de curto alcance. Assim, surgem as chamadas *paredes de domínio*, regiões entre os domínios magnéticos em que os spins mudam gradativamente de direção, como ilustrado na Fig. 2.5. É importante notar que a anisotropia cristalina opõe-se a essa mudança gradativa, pois os mínimos de energia se encontram ao longo de um determinado eixo, penalizando qualquer outra direção. Assim, a largura das paredes de domínio dependem do balanço das contribuições energéticas magnetostática, anisotrópica e de troca.

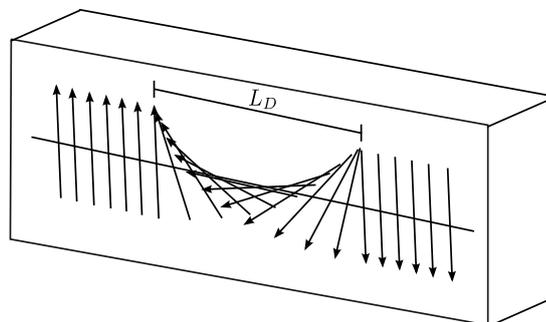


Figura 2.5 - Esquema de uma parede de domínio de largura L_D . Essa grandeza depende do balanço entre as energias magnetostática, de troca e anisotrópica.

2.5 Efeitos de dimensionalidade reduzida

Se um material ferromagnético for muito pequeno, a energia magnetostática total, que é a integração da densidade de energia magnetostática em todo o volume do corpo magnetizado, diminuirá, e a energia de troca, uma interação de curto alcance, como foi discutido anteriormente, se tornará mais relevante. Assim, é possível que a formação de domínios magnéticos não seja energeticamente mais vantajosa que uma configuração *monodomínio*, em que todos os spins são paralelos.

Nanopartículas magnéticas são objetos interessantes justamente por esse efeito. Trabalhos teóricos sobre nanopartículas de cobalto mostram que o diâmetro crítico, abaixo do qual as nanopartículas apresentam estrutura monodomínio, é $D_c = 34$ nm (AHARONI, 2000). O diâmetro crítico em nanopartículas de magnetita, material altamente visado para aplicações em magneto-hipertermia, é de 20 nm (GUPTA; GUPTA, 2005).

Por serem estruturas monodomínio, o momento magnético total das nanopartículas é maximizado, em virtude da ausência de domínios em direções contrárias que desfavorecem a soma total dos momentos magnéticos da amostra.

2.5.1 Superparamagnetismo

A temperaturas suficientemente altas, é possível encontrar nanopartículas monodomínio no chamado *estado superparamagnético* (SPM). A física do superparamagnetismo se encontra no tempo de relaxação da magnetização total das partículas:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.43)$$

onde τ_0 é estimado entre 10^{-10} – 10^{-12} s no regime não interagente. A barreira de energia ΔE para o giro do spin pode ser originada por efeitos intrínsecos ou extrínsecos como anisotropia cristalina ou de forma, ambas discutidas em seções anteriores. Tomaremos o caso mais simples, em que a anisotropia é uniaxial, onde $\Delta E = KV$, onde K é a densidade de energia anisotrópica e V é o volume da partícula. Para este caso, podemos escrever sua energia livre como:

$$E = -KV \cos^2 \theta. \quad (2.44)$$

Os mínimos de energia são encontrados em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, sendo essa função simétrica em relação ao eixo perpendicular ao eixo de fácil magnetização (Fig. 2.6-(a)). Ao reduzir-se o volume das partículas, a barreira de energia KV se aproximará cada vez mais da ener-

gia térmica $k_B T$, tornando o momento magnético da partícula cada vez mais livre para oscilar livremente entre as duas configurações de energia mínima, devido a flutuações térmicas. Nesse caso, não é a partícula em si que gira, mas os spins acoplados que giram coerentemente dentro da partícula, como um momento magnético gigante flutuando, caracterizando o superparamagnetismo. A curva $M \times H$ desse estado preserva o formato sigmoidal dos ferromagnetos, contudo mostra-se anisterética, conforme se observa na Fig. 2.6-(b).

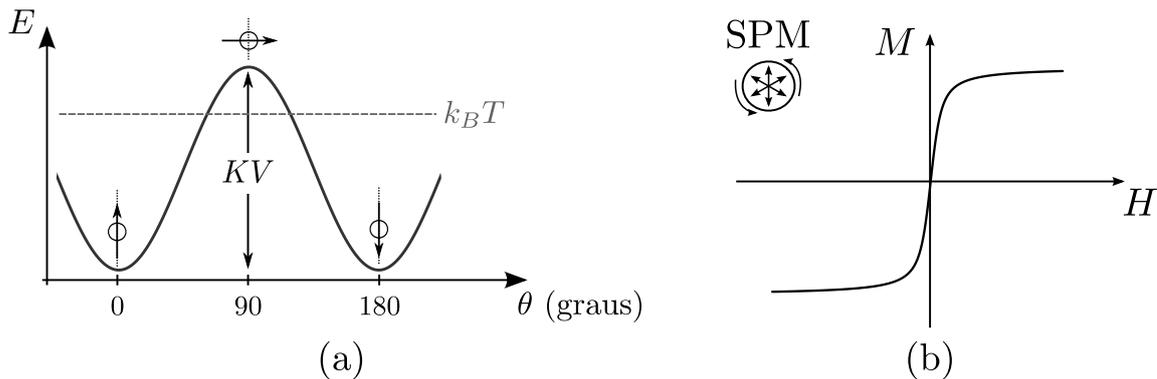


Figura 2.6 - (a) Energia de anisotropia em função do ângulo θ entre o momento magnético da partícula e o eixo de fácil magnetização. Quanto mais próxima a energia térmica $k_B T$ aproxima-se da barreira ΔE , mais livre a partícula estará para se mover, caracterizando o regime superparamagnético, cuja curva $M \times H$ é mostrada em (b).

É importante observar também que o superparamagnetismo não depende somente do tamanho das partículas, mas também do tempo de medida t_m da técnica experimental utilizada. Se $t_m \ll \tau$, o giro do momento magnético é mais rápido que a janela temporal do experimento, e as nanopartículas exibirão um comportamento superparamagnético. Caso contrário, se $t_m \gg \tau$, o tempo não será suficiente para que o momento magnético faça o seu giro e as partículas estarão no estado chamado *estado bloqueado*. A *temperatura de bloqueio* T_B é definida no estado intermediário entre esses casos, onde $t_m = \tau$.

Os processos físicos que causam o redirecionamento do momento magnético das nanopartículas relacionam-se com transferência energética e podem ser utilizados para geração de calor. Eles formam a base para a realização da magneto-hipertermia, que é o aquecimento provocado por essas nanopartículas ao serem submetidas a campos magnéticos externos oscilantes. Esses processos serão discutidos no capítulo 5.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS NÃO INTERAGENTES - ESTUDOS MONTE CARLO

A mecânica clássica trata com excelência o problema de dois corpos interagindo por meio de uma força central. Utilizando-se uma transformação de coordenadas, é possível torná-lo um problema equivalente ao de um único corpo em que uma partícula efetiva está sujeita a um campo de interação das duas partículas originais, para vários potenciais de interação distintos (GOLDSTEIN et al., 2002). Porém, a complicação aumenta enormemente quando uma terceira partícula é adicionada ao sistema e, para casos de mais de três partículas, soluções fechadas são possíveis somente para casos muito particulares.

Surpreendentemente, ao caminharmos para o outro extremo, ou seja, um sistema de muitas partículas, digamos da ordem de 10^{23} , entramos no campo da mecânica estatística, em que os problemas passam novamente a ter soluções possíveis e até mesmo simples, baseadas em métodos especialmente desenvolvidos para esses fins.

A grande dificuldade encontra-se em resolver problemas em que o número de partículas envolvidas está entre esses dois limites. São problemas em que as equações diferenciais da mecânica clássica não apresentam soluções diretas, contudo a aplicação da mecânica estatística não é razoável. Em tais casos, lança-se mão de métodos estocásticos, dentre os quais figura o método Monte Carlo (MC), desenvolvido por Neumann, Ulam e Metropolis na década de 40 para estudos de espalhamento de nêutrons (METROPOLIS; ULAM, 1949). O nome foi escolhido pelos criadores do método em referência ao cassino de Monte Carlo, no principado de Mônaco, já que a técnica faz uso extensivo de números aleatórios.

Em 1953, Metropolis *et al* publicaram um estudo de fluidos fazendo uso desse método (METROPOLIS et al., 1953). O objetivo do trabalho, como eles mesmos explicitam em seu artigo, era “*descrever um método geral, apropriado para computadores eletrônicos rápidos, para calcular propriedades de qualquer substância que possa ser considerada como composta de moléculas individuais interagentes*”. É evidente que a capacidade de cálculo dos computadores cresceu espantosamente desde aquela época até os dias de hoje, tornando o método descrito por Metropolis ainda mais apropriado para ser executado nas máquinas modernas. De fato, esse método se tornou bastante difundido, sendo utilizado em diferentes tipos de cálculo.

A seguir, decreveremos o algoritmo de Metropolis para cálculos de médias estatísticas para sistemas em estados de equilíbrio termodinâmico e também para sistemas em estados de equilíbrio metaestável.

3.1 Algoritmo de Metropolis

3.1.1 Estados de equilíbrio

No algoritmo de Metropolis, novas configurações do sistema são geradas a partir de um dado estado, utilizando-se uma probabilidade de transição que depende da diferença de energia entre os estados final e inicial considerados. A sequência de estados produzida segue um caminho temporal, mas o tempo, neste caso, é referido como “tempo Monte Carlo”, não um tempo determinístico. Para modelos relaxacionais, a dependência temporal do comportamento é descrita pela equação:

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

onde $P_n(t)$ é a probabilidade do sistema de, no instante t , estar no estado n e $W_{m \rightarrow n}$ é a taxa de transição de m para n . No equilíbrio, $\frac{\partial P_m(t)}{\partial t} = 0$ e os dois termos no lado direito da eq. (3.1) são iguais. O resultado dessa afirmação é conhecido como *balanço detalhado*:

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

A probabilidade do n -ésimo estado ocorrer em um sistema canônico é dada por:

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

onde E_n é a energia do n -ésimo estado, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e Z é a função de partição. Essa probabilidade é geralmente desconhecida, devido à dificuldade de se somarem todos os termos envolvidos na função de partição. Contudo, esse obstáculo pode ser superado gerando-se uma cadeia de Markov de estados, ou seja, gerando-se estados que dependam somente do estado anterior. Se produzirmos o n -ésimo estado a partir do m -ésimo, a probabilidade relativa será uma razão das duas probabilidades individuais e o denominador se cancelará. Somente a diferença de energia $\Delta E = E_n - E_m$ será necessária para obtermos a probabilidade relativa entre os estados m e n .

Qualquer taxa de transição $W_{m \rightarrow n}$ que satisfaça o balanço detalhado é aceitável para implementação do método. A primeira escolha de taxa de transição utilizada na física estatística foi feita por Metropolis e pode ser expressa por:

$$W_{m \rightarrow n} = \min [1, e^{-\Delta E/k_B T}], \quad (3.4)$$

onde $\min[a,b]$ significa o mínimo valor entre a e b . Assim, o algoritmo de Metropolis pode ser resumido nos seguintes passos:

- [a] Geração de um estado inicial, geralmente aleatório.
- [b] Geração de uma configuração aleatória n , a partir da configuração anterior m .
- [c] Aceitação da configuração n se $\Delta E = E_n - E_m < 0$. Se $\Delta E > 0$, executam-se os passos a seguir:
 - [c1] Geração de um número aleatório $z \in [0,1]$.
 - [c2] Aceitação da configuração n se $z < \min[1, e^{-\Delta E/k_B T}]$.
- [d] Retorna ao passo [b], até que um critério de parada pré-estabelecido seja satisfeito.

A configuração n é dita aceita quando passa a fazer parte da cadeia de Markov das configurações geradas. Nesse caso, as propriedades do sistema são determinadas e adicionadas à média estatística a ser calculada. O conjunto de passos [b] e [c] é chamado de *passo Monte Carlo* e é representado no fluxograma da Fig. 3.1.

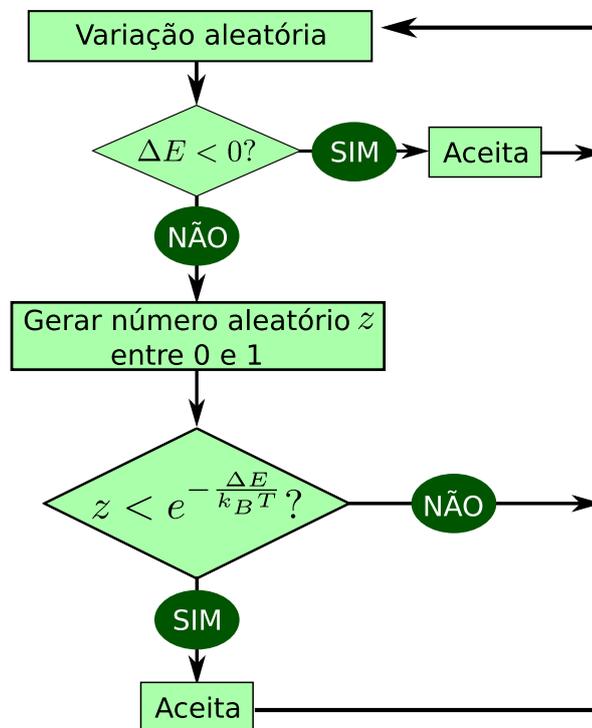


Figura 3.1 - Fluxograma de um passo Monte Carlo no algoritmo de Metropolis.

3.1.2 Estados metaestáveis

Apesar de não ser originalmente desenhado para cálculo de propriedades físicas em estados metaestáveis dos sistemas considerados, é possível utilizar MC para obter informações a respeito desses estados do sistema (NUNES et al., 2004; NOWAK et al., 2000; RUSSELL; UNRUH, 2006; SALAZAR-ALVAREZ et al., 2008).

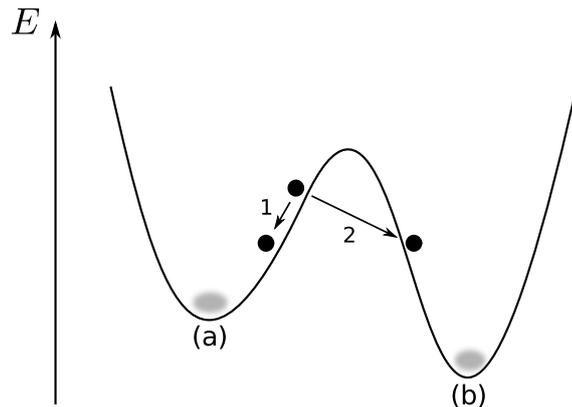


Figura 3.2 - Perfil de energia esquemático para uma partícula com um possível estado metaestável. As transições 1 e 2 são igualmente prováveis no algoritmo de Metropolis, fazendo necessária a imposição de restrição sobre os passos MC para descrição adequada da relaxação do sistema.

Determinadas propriedades físicas correspondem a sequências de estados de não-equilíbrio do sistema e, portanto, dependem da taxa de variação dos parâmetros de controle. Podemos citar, por exemplo, as curvas de FC-ZFC (do inglês *field cooled* e *zero-field cooled*), que dependem da taxa de variação da temperatura. Isso significa que conhecer o hamiltoniano correto para o sistema não é suficiente para obter uma simulação MC confiável. Suponha que o perfil típico de energia siga a Fig. 3.2. Se uma nova orientação for sorteada sem nenhuma restrição, saltos entre os dois mínimos (a) e (b) podem ocorrer e a relaxação para o mínimo de energia global do sistema será bem rápida. Além disso, as transições 1 e 2 indicadas na figura se tornam equivalentes, pois são representadas pela mesma variação de energia, e serão aceitas com a mesma probabilidade. Como estamos preocupados com a escala temporal correta, essa situação é indesejável. Os saltos entre os mínimos de energia podem ser eliminados definindo-se convenientemente a variação de energia, pela amplitude dos movimentos MC, ou seja, impondo-se restrições nos processos que levam à formação da cadeia de Markov.

3.2 Modelo de Ising

O modelo de Ising foi proposto na tese de doutorado de Ernst Ising, em 1924, a fim de investigar cadeias lineares de momentos magnéticos acoplados. Nele, o sistema considerado é um conjunto de N pontos fixos chamados de sítios da rede, formando uma rede periódica de dimensão n ($n = 1, 2, 3$). A estrutura geométrica da rede pode ser, por exemplo, cúbica ou hexagonal. Associada a cada sítio da rede, há uma variável de spin s_i ($i = 1, \dots, N$) que pode assumir os valores $+1$ ou -1 . Se $s_i = +1$, dizemos que o i -ésimo sítio possui um *spin-up* (spin para cima), e se $s_i = -1$, dizemos que possui um *spin-down* (spin para baixo). O conjunto de valores $\{s_i\}$ especifica a configuração de todo o sistema, sendo a energia E para essa configuração dada por:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mathcal{H} \sum_{i=1}^N s_i, \quad (3.5)$$

onde J é a energia de interação entre os spins, \mathcal{H} é energia de interação com o campo externo e $\langle i,j \rangle$ significa a soma sobre primeiros vizinhos. J e \mathcal{H} são constantes dadas. É possível estudar com esse modelo tanto redes em que as interações entre os spins são ferromagnéticas, onde $J > 0$ e o estado em que os spins são paralelos é energeticamente favorável, quanto redes com interações antiferromagnéticas, com $J < 0$ favorecendo o estado de alinhamento anti-paralelo entre os spins.

Para uma cadeia de spins unidimensional, a solução exata do modelo de Ising pode ser desenvolvida utilizando a proposição de Krammers e Wannier (KRAMERS; WANNIER, 1941) de representar a função de partição utilizando matrizes (ver (HUANG, 1987), capítulo 14). Nesse caso, o modelo prevê a inexistência de magnetização espontânea. Em duas dimensões o modelo de Ising foi completamente resolvido 20 anos depois de sua proposição, pelo físico-químico norueguês Lars Onsager (ONAGER, 1944). Em três dimensões, somente soluções numéricas são atualmente acessíveis, sendo o método Monte Carlo um dos mais utilizados para tal.

No modelo de Ising, a aplicação do algoritmo de Metropolis para estados de equilíbrio, tratado na seção 3.1.1, é quase imediata, visto que a única alteração possível do estado de um spin nesse modelo é assumir o valor oposto ($s_i \leftarrow -s_i$). Permite-se a execução do algoritmo até que um número de passos MC previamente estabelecido seja atingido. O conjunto de passos descrito naquela seção torna-se:

- [a] Geração de um estado inicial aleatório. Em cada sítio, atribuem-se probabilidades iguais para os valores ± 1 .

- [b] Escolha de um sítio i . A configuração tentativa n é criada fazendo $s_i \leftarrow -s_i$.
- [c] Aceitação da configuração n se $\Delta E = E_n - E_m < 0$. Se $\Delta E > 0$, executam-se os passos a seguir:
 - [c1] Geração de um número aleatório $z \in [0,1]$.
 - [c2] Aceitação da configuração n se $z < \min[1, e^{-\Delta E/k_B T}]$.
- [d] Retorna ao passo [b] até que o número de passos MC seja atingido.

A medida “padrão” do tempo Monte Carlo em simulações do modelo de Ising é o número de passos MC por sítio, que corresponde a alterar o estado dos N spins do sistema uma vez, ou seja, executar os passos [b]-[c2] N vezes, num sistema composto de N spins. A escolha do sítio i no passo [b] pode ser aleatória ou sequencial, sendo que no segundo caso nos certificamos que todos os sítios serão escolhidos. Com esse algoritmo, uma vez que o número de estados gerados seja suficientemente grande ao ponto de tornar os efeitos transientes desprezíveis, os estados gerados seguem a distribuição canônica de probabilidades. Então, as médias desejadas $\langle A \rangle = \sum_n P_n A_n$ de uma variável A se tornam médias aritméticas sobre toda a amostra de estados aceitos. É importante ressaltar que, se uma configuração tentativa é rejeitada, o estado anterior é novamente contado na média.

3.2.1 Modelo de Ising bidimensional

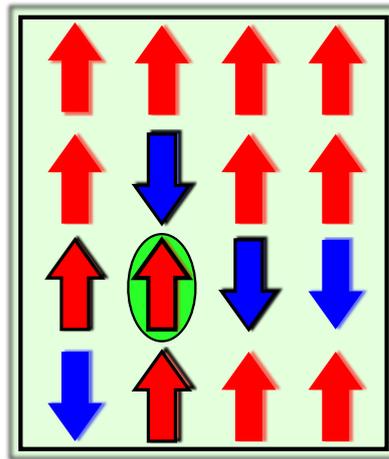


Figura 3.3 - Esquema dos spins no modelo de Ising para uma rede bidimensional. Os spins em destaque interagem com o spin destacado em verde, sendo a força da interação medida pela constante J na eq. (3.5).

Uma rede de spins quadrada é ilustrada na Fig. 3.3, sendo a energia desse sistema

descrita pela eq. (3.5). Utilizando a proposição de Krammer e Wannier (KRAMERS; WANNIER, 1941) de reduzir o cálculo da função de partição do modelo de Ising a um problema de autovalores, Onsager calculou rigorosamente a função de partição para o caso de campo nulo, de onde se podem obter as expressões para a energia interna e para o calor específico do sistema (ONSAGER, 1944). A magnetização, que é a variação da energia livre com respeito ao campo \mathcal{H} , foi obtida mais tarde por Yang (YANG, 1952). As expressões para a magnetização reduzida m (magnetização por sítio), energia interna u e calor específico c_v são:

$$m(T) = \begin{cases} \{1 - [\sinh(2\beta J)]^{-4}\}^{\frac{1}{8}}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases} \quad (3.6)$$

$$u(T) = -J \operatorname{cotgh}(2\beta J) \left[1 + \frac{2}{\pi} \kappa' K_1(\kappa) \right], \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{k_B} c_v(T) = \frac{2}{\pi} [\beta J \operatorname{cotgh}(2\beta J)]^2 \left\{ 2K_1(\kappa) - 2E_1(\kappa) - (1 - \kappa') \left[\frac{\pi}{2} + \kappa' K_1(\kappa) \right] \right\}, \quad (3.8)$$

onde $\beta = 1/k_B T$,

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \operatorname{sen}^2(\phi)}}$$

é a integral elíptica completa do primeiro tipo,

$$E_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi \sqrt{1 - \kappa^2 \operatorname{sen}^2(\phi)}$$

é a integral elíptica completa do segundo tipo e

$$\kappa = \frac{2 \sinh(2\beta J)}{\cosh^2(2\beta J)},$$

$$\kappa' = 2 \operatorname{tgh}^2(2\beta J) - 1,$$

$$\kappa^2 + \kappa'^2 = 1.$$

Como teste para o nosso código computacional, estudamos o modelo de Ising em duas dimensões com o método Monte Carlo, a fim de compará-lo com o resultado exato. As Figs. 3.4 a 3.6 mostram os resultados obtidos para a magnetização, energia interna

e calor específico de uma cadeia bidimensional de 900 sítios utilizando o algoritmo de Metropolis em comparação com o resultado exato para uma cadeia infinita. Os resultados apresentados foram obtidos para $\mathcal{H} = 0$, regime em que o sistema apresenta uma transição de fase de ferromagnética para paramagnética na temperatura de Curie. Foram utilizados 5000 passos MC por sítio para simular cada uma das 10 configurações iniciais aleatórias geradas, com condições de contorno periódicas. Uma média sobre as grandezas nas 10 configurações geradas foi feita para obter o resultado final. Bom acordo entre os resultados analíticos apresentados anteriormente e as simulações por nós realizadas confirmam a aplicação correta do método.

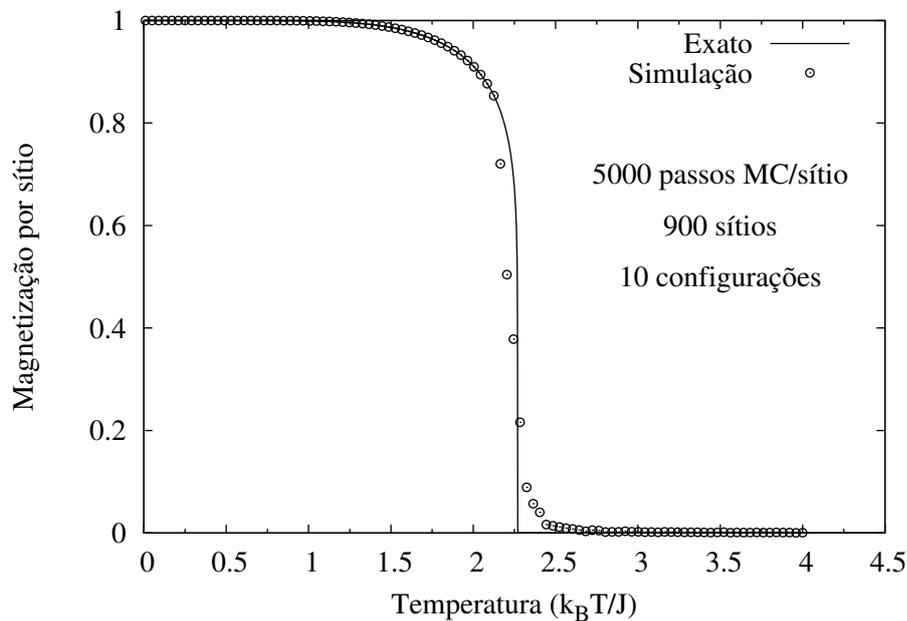


Figura 3.4 - Comparação entre a solução exata de Yang (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para a magnetização no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$. Observa-se que o sistema apresenta magnetização espontânea para $T < T_c$. Os parâmetros utilizados no cálculo estão indicados na figura.

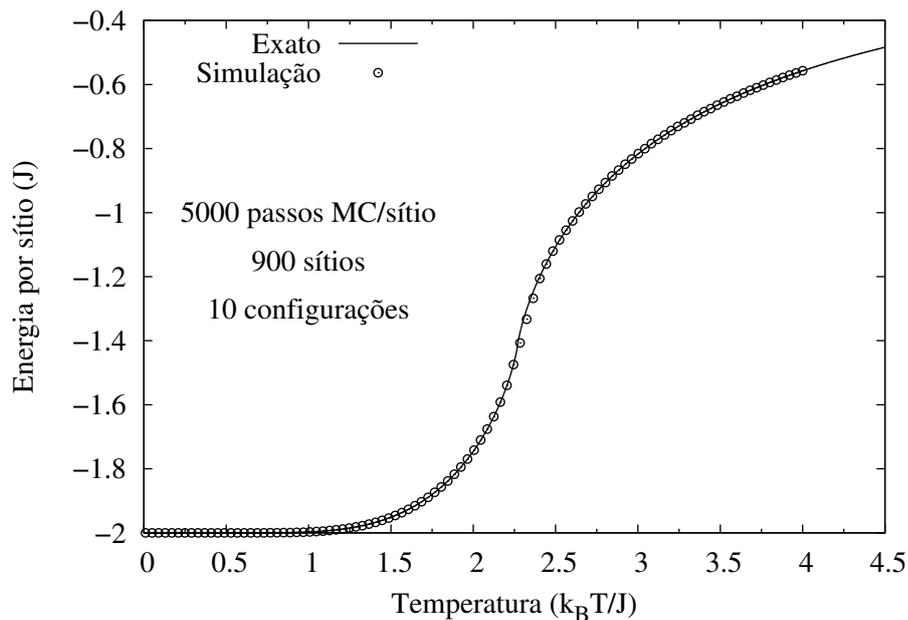


Figura 3.5 - Comparação entre a solução exata de Onsager (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para a energia no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$.

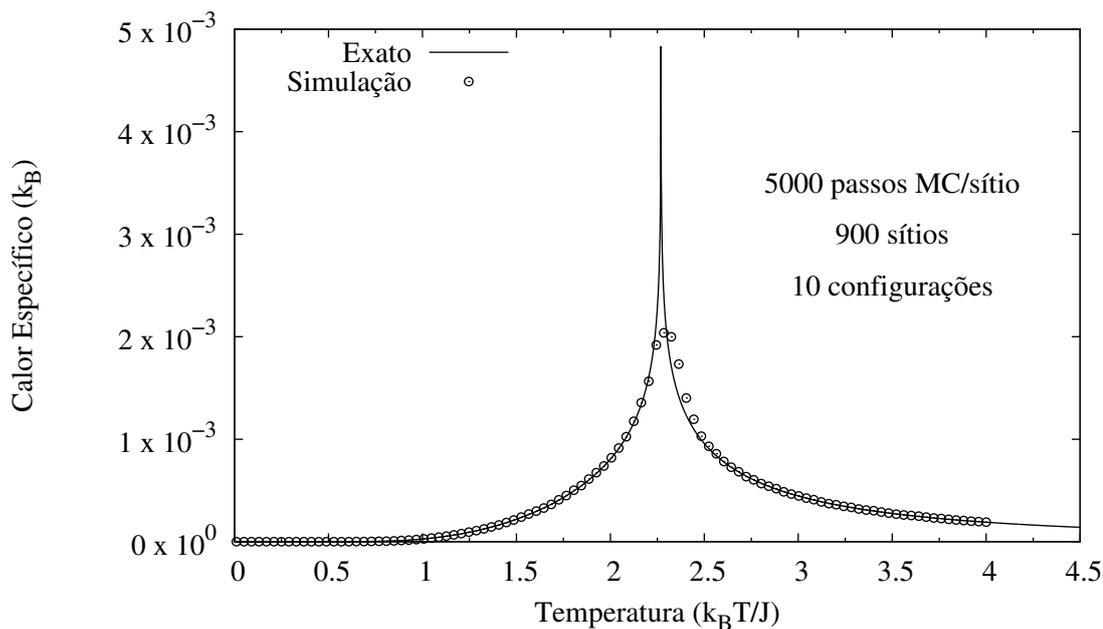


Figura 3.6 - Comparação entre a solução exata de Onsager (linha sólida) e resultados da simulação Monte Carlo (círculos) para o calor específico no modelo de Ising 2D, com $\mathcal{H} = 0$. Há uma singularidade característica de transições fase de primeira ordem em $T = T_c$.

3.2.2 Modelo de Ising tridimensional

Simulamos também o modelo de Ising em três dimensões com uma rede cúbica simples de 20^3 sítios, dispostos em 10 diferentes configurações iniciais aleatórias. O algoritmo seguido é o mesmo utilizado para as simulações em duas dimensões, inclusive as condições de contorno. Utilizamos 10^3 passos MC por sítio para efetuar as simulações e obtivemos resultados concordantes com a literatura em que a temperatura crítica T_c é próxima de $4,5 k_B T/J$ (LANDAU, 1976; GRAIM, 1981). Não há soluções analíticas disponíveis atualmente para o modelo de Ising em três dimensões.

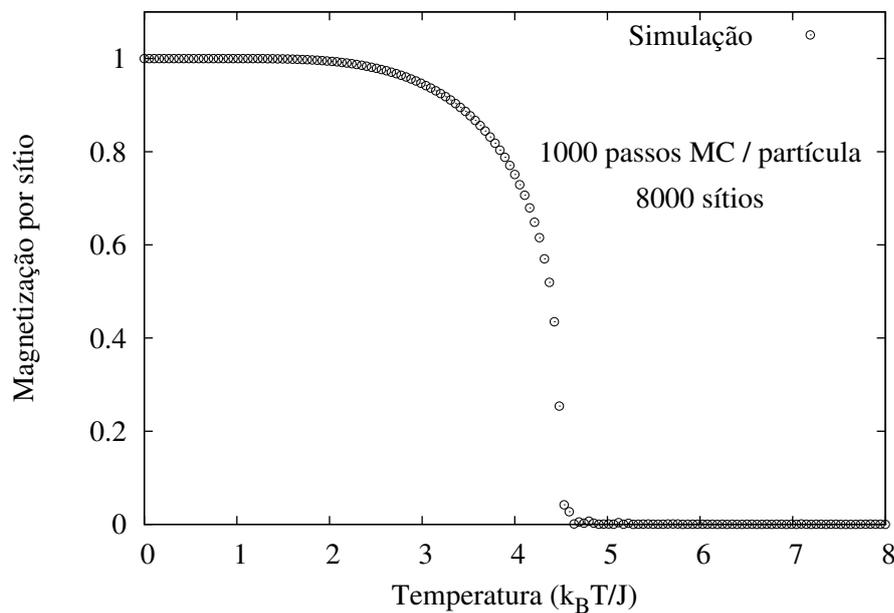


Figura 3.7 - Resultados da simulação Monte Carlo para a magnetização no modelo de Ising 3D, com $\mathcal{H} = 0$. Observe que o sistema apresenta magnetização espontânea para $T < T_c$. Os parâmetros utilizados no cálculo estão indicados na figura.

3.3 Modelo de Stoner-Wolfarth

O modelo de Stoner-Wolfarth (SW) (STONER; WOHLFARTH, 1948) é utilizado para descrever curvas de magnetização de um material policristalino constituído de um conjunto de partículas monodomínio não interagentes com anisotropia uniaxial. Considera-se que as partículas estão abaixo do tamanho crítico para a formação de múltiplos domínios. Apesar do problema ser tratado em termos de anisotropia cristalina, pode ser pensado também em termos de anisotropia de forma, discutida no capítulo 2. Esse modelo é útil para tratar sistemas diluídos, em que a concentração de nanopartículas é suficientemente baixa para tornar as interações interpartículas desprezíveis.

Consideremos primeiro o caso de uma única partícula sujeita à aplicação de um campo magnético \mathbf{H} . Assumindo que a magnetização é uniforme, a energia proveniente da interação de troca não contribui para a energia livre, pois é uma constante e pode ser absorvida na definição do zero de energia. Além disso, imaginemos que a anisotropia uniaxial é devida ao arranjo cristalino do material. A energia livre E da partícula pode ser escrita como:

$$E = -\mu_0 VM \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} - KV (\mathbf{m} \cdot \hat{c})^2, \quad (3.9)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, V é o volume da partícula, M o módulo de sua magnetização, \mathbf{m} é o vetor unitário que indica a direção da magnetização. Os termos relacionados à anisotropia cristalina são a densidade de energia anisotrópica K e a direção do eixo de fácil magnetização \hat{c} .

Podemos observar que no equilíbrio, por simetria, a magnetização estará sempre no plano definido pelo eixo fácil \hat{c} e pelo campo aplicado \mathbf{H} . Assim, podemos introduzir os ângulos esféricos θ e θ_h entre \mathbf{m} , \mathbf{H} e \hat{c} , como mostra a Fig. 3.8, e reescrever a energia total como:

$$E = -\mu_0 VMH \cos(\theta_h - \theta) - KV \cos^2 \theta. \quad (3.10)$$

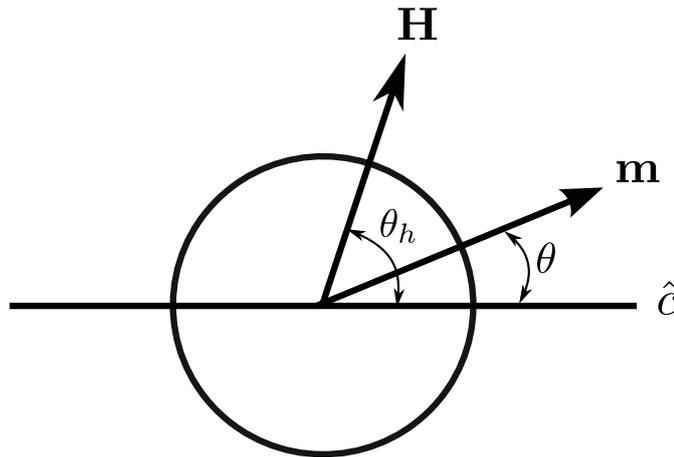


Figura 3.8 - Diagrama de uma partícula no modelo de Stoner-Wolfarth.

O modelo de SW é capaz de explicar a histerese magnética em termos da anisotropia do material. Consideremos um caso em que a direção do momento magnético é, inicialmente, $\theta = 180^\circ$. A partícula estará num mínimo local, se $H = 0$, como mostra a curva

vermelha da Fig. 3.9. À medida que o campo magnético aumenta, a energia nesse ponto aumenta até que ele não mais se torne um ponto de equilíbrio, o que ocorre próximo a $H = 1,5K/\mu_0M$, e a magnetização então se reorienta para $\theta \approx 20^\circ$. Chamaremos de H_{SW} o campo magnético em que o perfil de energia passa a apresentar somente um mínimo. Ao ser novamente diminuído o campo magnético até 0, a magnetização não mais voltará à orientação de $\theta = 180^\circ$, mas permanecerá orientada com $\theta \approx 20^\circ$ até chegar, por fim ao outro mínimo da energia de anisotropia $\theta = 0^\circ$. Assim, a histerese no sistema está caracterizada. A Fig. 3.10 mostra as curvas de histerese para vários ângulos θ_h obtidas por Stoner-Wolfarth (STONER; WOHLFARTH, 1948).

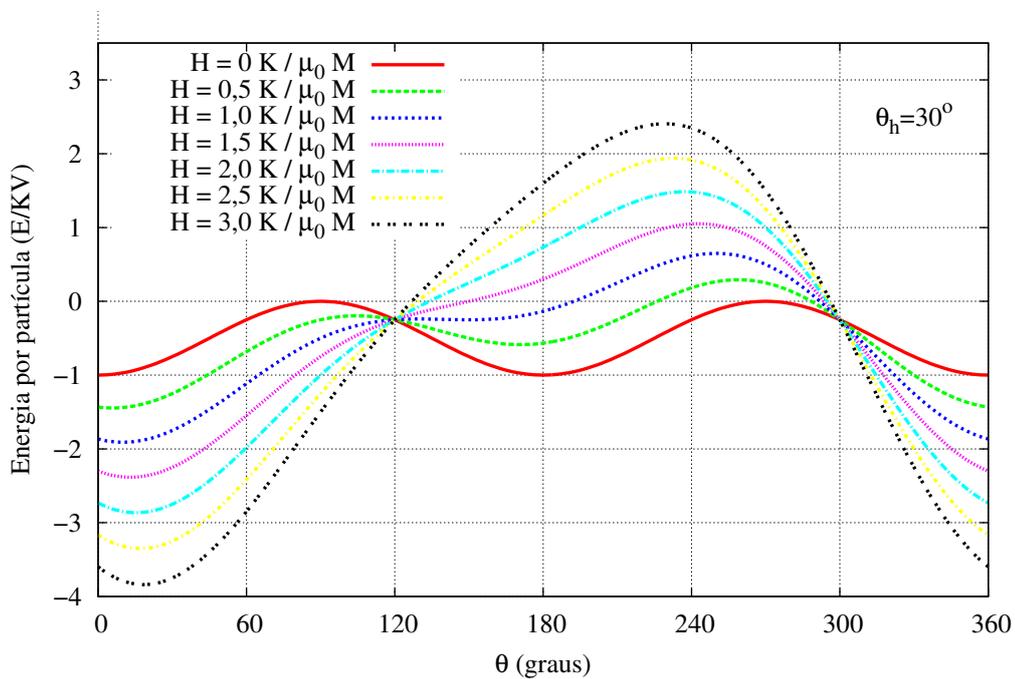


Figura 3.9 - Perfil da energia livre de uma nanopartícula, calculado pelo modelo de Stoner-Wolfarth, para diferentes valores de campo magnético aplicado.

É importante ressaltar que, para um caso geral, o campo crítico H_{SW} será uma função de θ_h . Podemos decompor o campo H nas componentes paralela e perpendicular ao eixo fácil:

$$H_{\parallel} = H \cos \theta_h, \quad (3.11)$$

$$H_{\perp} = H \sin \theta_h. \quad (3.12)$$

A ideia do modelo SW é representar, no plano controle H_{\parallel} e H_{\perp} , a curva que separa as regiões em que existem dois mínimos de energia e a região em que resta apenas um

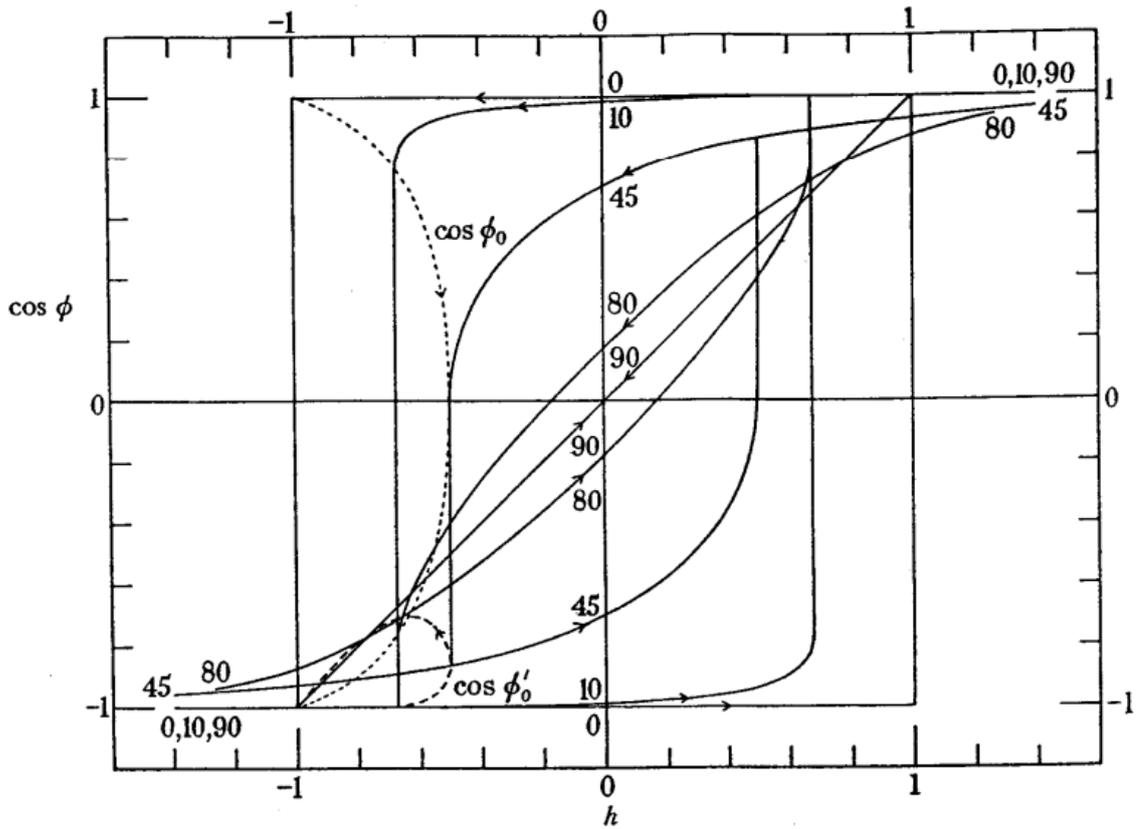


Figura 3.10 - Curvas de histerese obtidas por Stoner-Wolfarth para campo magnético orientado em diferentes direções em relação ao eixo de fácil magnetização \hat{c} (STONER; WOHLFARTH, 1948).

mínimo. Essa curva pode ser encontrada analiticamente, por meio das seguintes relações:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 0, \quad (3.14)$$

que determinam os pontos de inflexão da energia livre no plano H_{\parallel} , H_{\perp} . Impondo as condições (3.13) e (3.14), chegamos às seguintes equações:

$$\begin{cases} \frac{H_{\perp}}{\sin \theta} - \frac{H_{\parallel}}{\cos \theta} = H_K, \\ \frac{H_{\perp}}{\sin^3 \theta} - \frac{H_{\parallel}}{\cos^3 \theta} = 0, \end{cases} \quad (3.15)$$

onde $H_K = 2K/\mu_0 M$ é o campo de anisotropia das partículas. Resolvendo essas duas equações, obtemos as expressões paramétricas para a linha de bifurcação, chamada de

astroide de Stoner-Wolfarth (do inglês *Stoner-Wolfarth astroid*):

$$\begin{cases} H_{\parallel} = -H_K \cos^3 \theta, \\ H_{\perp} = H_K \sin^3 \theta. \end{cases} \quad (3.16)$$

A curva definida pelas equações anteriores está representada na Fig. 3.11. A representação polar pode ser escrita como:

$$H = H_K (\sin^{2/3} \theta_h + \cos^{2/3} \theta_h)^{-3/2}. \quad (3.17)$$

Portanto, quando o campo externo tem componentes tais que o ponto $(H_{\parallel}, H_{\perp})$ está fora do astroide, somente um mínimo da energia livre está presente e a magnetização permanecerá orientada nessa direção. Por outro lado, quando o ponto $(H_{\parallel}, H_{\perp})$ está dentro do astroide, a situação é mais complicada, já que há ainda dois mínimos na energia livre, ou seja, dois pontos de equilíbrio estável. Qual deles será a direção em que a magnetização se encontrará depende dos detalhes da sua dinâmica, a qual não é descrita pelo modelo SW. Nessa situação, pode-se dizer que a mudança da magnetização de uma direção para a outra não está excluída, porém não é garantida.

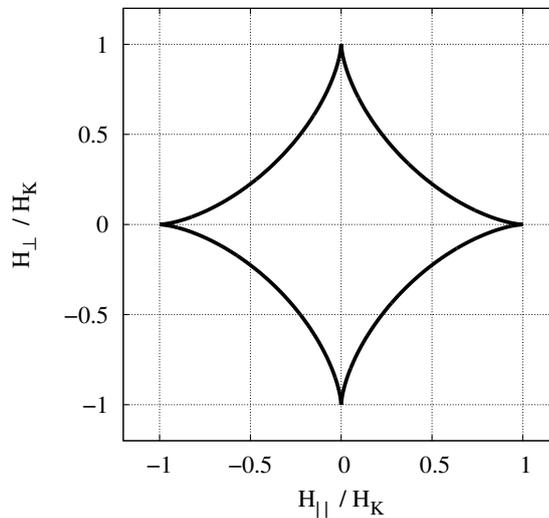


Figura 3.11 - Astroide de Stoner-Wolfarth no plano H_{\parallel}, H_{\perp} .

Efeitos térmicos

A fim de verificar os efeitos da temperatura no modelo SW, simulamos o sistema utilizando o método Monte Carlo. Nosso sistema é composto de N partículas não intera-

gentes de volume V , sendo que a energia E_i de cada partícula é descrita por uma equação similar à eq. (3.9):

$$E_i = -\mu_0 VM \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} - KV (\mathbf{m}_i \cdot \hat{c}_i)^2, \quad (3.18)$$

onde todas as variáveis permanecem com o mesmo significado da seção anterior, porém o eixo de anisotropia das partículas é orientado aleatoriamente e a direção do momento magnético \mathbf{m}_i de cada partícula é independente.

O processo de simulação das curvas de histerese começa gerando-se uma configuração aleatória para a magnetização das partículas. Em seguida, o sistema passa por um processo de termalização, em que a temperatura é abaixada a partir de uma temperatura elevada até a temperatura do cálculo, enquanto um determinado número de passos MC é executado a campo nulo. Esse processo garante que o sistema não estará preso em mínimos locais de energia, pois a temperatura elevada possibilitará passagens de estados menos energéticos para mais energéticos, tornando possível a transposição das barreiras entre mínimos locais e o mínimo global de energia. No modelo de Stoner-Wolfarth, isso significa que, ao final do processo de termalização, o momento magnético de cada partícula estará alinhado ao seu eixo fácil.

O campo magnético é então aumentado a um passo fixo δH de zero a um valor máximo H_{max} , depois diminuído até $-H_{max}$ e por fim novamente aumentado até H_{max} a fim de fechar o ciclo. Para simular a dependência temporal da magnetização entre duas condições de campo magnético, utilizamos o algoritmo de Metropolis com dinâmica¹ local, ou seja, as partículas podem mudar a sua configuração um certo número de vezes. Em cada passo, uma nova configuração do momento magnético é gerada rotacionando-se o momento magnético de uma das partículas, escolhida aleatoriamente. Utilizamos o esquema de rotação por restrição do ângulo sólido, comumente referenciado na literatura como SAR (do inglês, *Solid Angle Restriction*) (RUSSELL; UNRUH, 2006). Esse processo consiste em acrescentar aos ângulos (θ_i, ϕ_i) , que definem a direção do momento magnético da nanopartícula, um valor aleatório $(\delta\theta, \delta\phi)$ de amplitude previamente definida. Vários trabalhos mostram que a amplitude escolhida pode causar variações nos resultados obtidos (ARIAS et al., 2005; DU; DU, 2006). Utilizamos uma amplitude dependente da temperatura

¹Utilizamos o termo *dinâmica* como um abuso de linguagem, pois o método MC descreve a cinética do sistema, e não a sua dinâmica propriamente dita.

T (NOWAK et al., 2000) da forma:

$$\delta\theta = \pi\sqrt{0,05\frac{k_B T}{2KV}}, \quad (3.19)$$

$$\delta\phi = 2\pi\sqrt{0,05\frac{k_B T}{2KV}}. \quad (3.20)$$

Esse tipo de procedimento representa a flutuação térmica, que torna maior a mobilidade dos momentos magnéticos a altas temperaturas. A variação de energia ΔE é então calculada e aceita com probabilidade $\min[1, e^{-\Delta E/k_B T}]$. Isso é definido como um passo MC, como discutido na seção 3.1.1 e mostrado no fluxograma da Fig. 3.1. Para um sistema de N partículas, definimos como P o número de passos MC dados por cada partícula, ou seja, o número total de passos MC dados em cada valor de campo magnético é PN . A magnetização do sistema é gravada após PN passos MC como a projeção dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado.

Para ilustrar o funcionamento geral do nosso programa, plotamos a curva de histerese para $t = 0,001$, onde t é a temperatura reduzida, dada por $t = k_B T/2KV$. Utilizamos no cálculo $N = 1000$ partículas e $P = 400$, que foi alterado a uma taxa $\delta H = 0,02H_K$, onde $H_K = 2K/\mu_0 M$ é o campo de anisotropia das partículas. Conforme observa-se na Fig. 3.12, esses parâmetros reproduzem adequadamente os resultados da magnetização remanente $M_r = 0,5M$ e campo coercivo $H_c = 0,48H_K$ obtidos por Stoner-Wolfarth.

Simulamos também as curvas de histerese sob a influência de efeitos térmicos, como mostra a Fig. 3.13. A área da curva de histerese é reduzida, ou seja, temperaturas mais altas promovem flutuações maiores na orientação dos momentos magnéticos, até que, a uma certa temperatura, a barreira de energia devida à anisotropia é completamente vencida e as partículas atingem o estado superparamagnético (SPM).

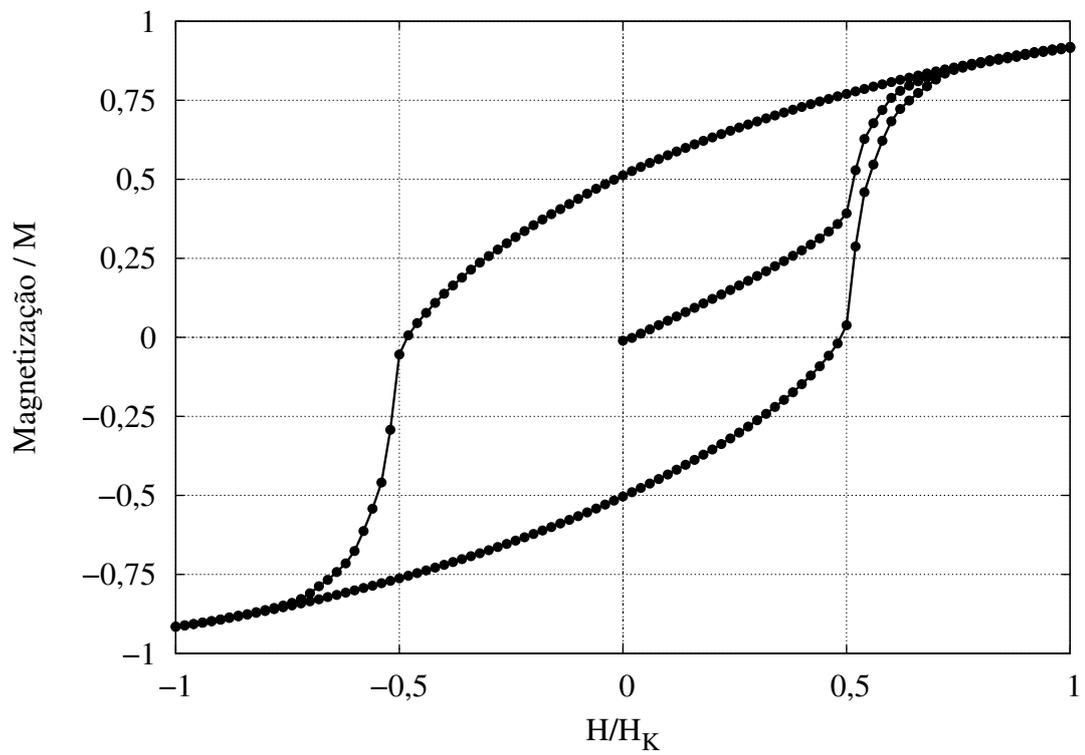


Figura 3.12 - Curva de histerese para um conjunto de partículas com eixo fácil aleatoriamente orientado, para $T = 0$. Os valores $M_r = 0,5M$ e $H_c = 0,48H_K$ obtidos por Stoner-Wolfarth (STONER; WOHLFARTH, 1948) foram adequadamente reproduzidos.

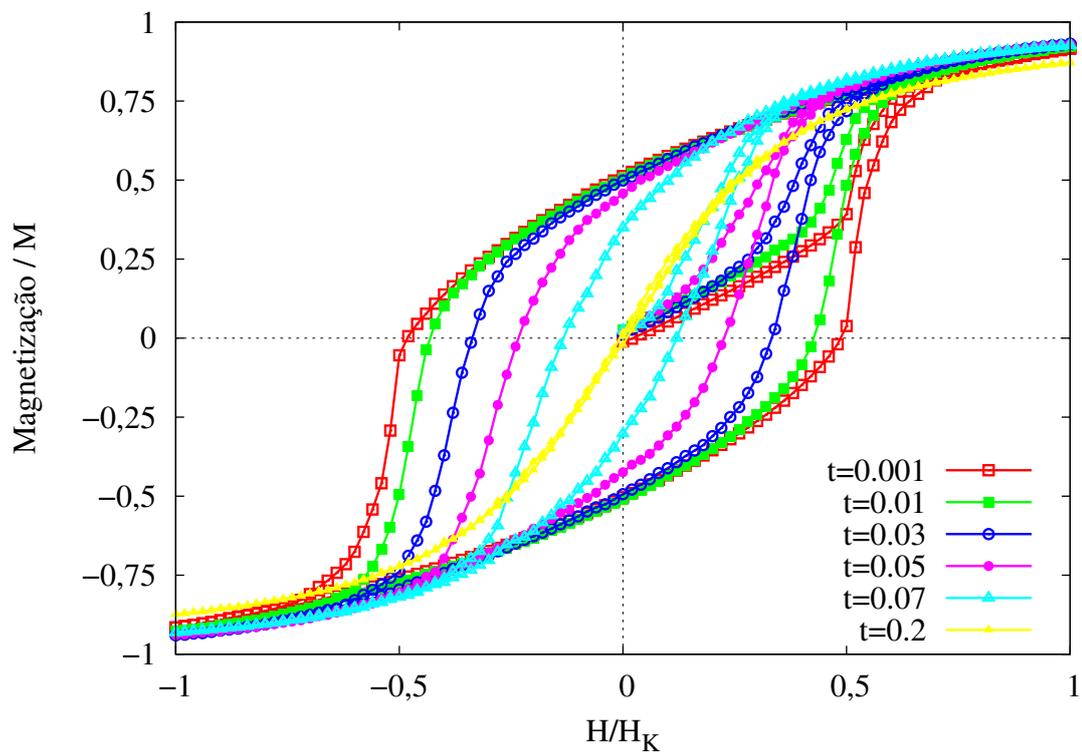


Figura 3.13 - Curva de histerese para um conjunto de partículas com eixo fácil aleatoriamente orientado, para diferentes temperaturas $t = k_B T / 2KV$. A área do loop é reduzida com o aumento da temperatura, até as partículas atingirem o estado superparamagnético.

CAPÍTULO 4

CAMPO MAGNÉTICO E FATORES DE DEMAGNETIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS UNIFORMEMENTE MAGNETIZADAS

A lei de Ampère e a lei de Gauss magnética são as equações de Maxwell que governam os problemas magnetostáticos, e podem ser escritas como¹:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \rightarrow \nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}, \quad (4.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = 0. \quad (4.2)$$

A partir da eq. (4.2) podemos escrever:

$$\mathbf{H} = -\nabla\varphi, \quad (4.3)$$

onde φ é o chamado *potencial escalar magnético*. O sinal negativo é adotado por convenção. Nos casos em que a magnetização é uniforme, o termo $\nabla \cdot \mathbf{M}$ na eq. (4.1) se anula na região magnetizada e combinando as eqs. (4.3) e (4.1), podemos escrever:

$$\nabla^2\varphi = 0, \quad (4.4)$$

que é a *equação de Laplace*, já apresentada no capítulo 2.

As condições de contorno obedecidas pelo potencial escalar magnético advêm também das equações de Maxwell. Consideremos dois meios, 1 e 2, conforme esquema mostrado na Fig. 4.1. Aplicando a lei de Gauss magnética na superfície indicada na Fig. 4.1-(a) temos:

$$\mathbf{B}_2 \cdot \hat{n}_2 \Delta S + \mathbf{B}_1 \cdot \hat{n}_1 \Delta S = 0, \quad (4.5)$$

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \hat{n}_1 = 0,$$

$$B_{2n} = B_{1n},$$

onde \hat{n}_1 e \hat{n}_2 são vetores normais à superfície de separação. Ou seja, a componente normal de \mathbf{B} é contínua através de uma interface.

A condição de contorno sobre \mathbf{H} pode ser obtida aplicando-se a lei de Ampère no

¹Esses problemas não envolvem correntes livres ($\mathbf{J} = 0$) ou variação de campo elétrico no tempo ($\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0$). Portanto, a equação completa da lei de Ampère ($\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$) é reduzida à forma apresentada na eq. (4.2).

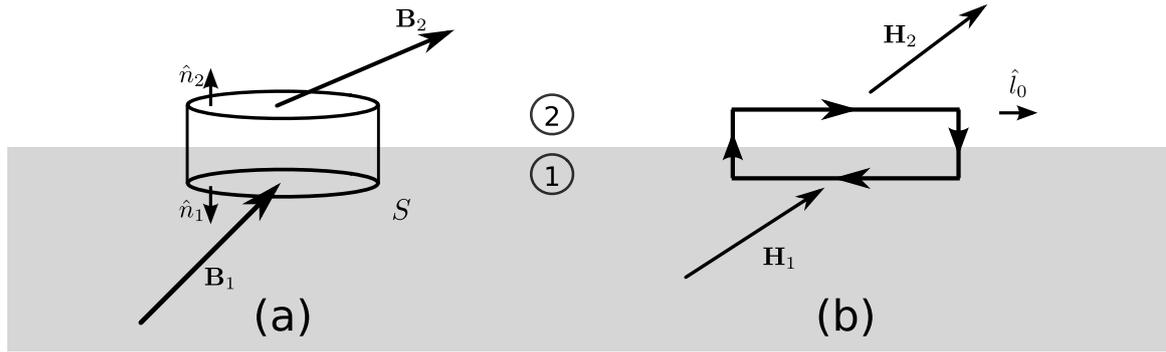


Figura 4.1 - (a) Superfície gaussiana e (b) circuito utilizados para obtenção das condições de contorno para os campos \mathbf{B} e \mathbf{H} .

circuito mostrado na Fig. 4.1-(b). Teremos:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) \cdot \hat{l}_0 &= 0, \\ H_{2t} &= H_{1t}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Lembrando da relação constitutiva para os campos \mathbf{B} e \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (4.7)$$

juntamente com a eq. (4.3), as condições de contorno sobre o potencial escalar magnético $\varphi(\mathbf{r})$ serão:

$$\varphi(\mathbf{r})|_{(1)} = \varphi(\mathbf{r})|_{(2)}, \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial \hat{n}_1} \Big|_{(1)} - \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial \hat{n}_1} \Big|_{(2)} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2) \cdot \hat{n}. \quad (4.9)$$

Assim, é possível conhecer o campo magnético \mathbf{H} devido a um corpo uniformemente magnetizado resolvendo-se a eq. (4.4), sujeita às condições de contorno das eqs. (4.8) e (4.9).

Outra abordagem possível para resolver as eqs. (4.1) e (4.2) é tratá-las a partir da teoria eletrostática, considerando o termo $-\nabla \cdot \mathbf{M}$ como uma densidade de carga magnética (JACKSON, 1962). A sua solução geral é expressa por:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(- \int_V \frac{\rho_m(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int_S \frac{\sigma_m(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' \right), \quad (4.10)$$

onde $\rho_m(\mathbf{r})$ e $\sigma_m(\mathbf{r})$ são as densidades de carga magnética volumétrica e superficial, respectivamente, dadas por:

$$\rho_m(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (4.11)$$

$$\sigma_m(\mathbf{r}') = \hat{n} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}'). \quad (4.12)$$

Nos casos em que \mathbf{M} é constante dentro do material magnetizado, a primeira integral se anula e não contribui para o campo magnético gerado a partir de $\varphi(\mathbf{r})$. Contudo, haverá uma contribuição do termo de superfície, resultado da densidade de carga magnética superficial presente na segunda integral da eq. (4.10). Portanto, corpos uniformemente magnetizados gerarão campo magnético no espaço unicamente pela contribuição de carga magnética em sua superfície.

É possível, ainda para um caso de magnetização não uniforme, combinar as duas integrais da eq. (4.10) em apenas uma. Utilizando o teorema do divergente sobre a integral relativa à carga magnética de superfície, teremos:

$$\int_S \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}') \cdot \hat{n}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' = \int_V \nabla' \cdot \left(\frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV', \quad (4.13)$$

e aplicando a regra de derivação sobre o produto de duas funções:

$$\int_S \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}') \cdot \hat{n}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS' = \int_V \frac{\nabla' \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' + \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV'. \quad (4.14)$$

A primeira integral desta equação cancela-se com o termo de carga volumétrica na eq. (4.10), deixando a expressão do potencial escalar magnético em função de uma integral somente:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV'. \quad (4.15)$$

Uma vez obtido o potencial escalar, podemos calcular o campo magnético \mathbf{H} utilizando a eq. (4.3). Na região dentro do corpo magnético podemos expressá-lo em função da magnetização \mathbf{M} do corpo, utilizando o *tensor de demagnetização* \mathbb{N} ,

$$\mathbf{H} = -\mathbb{N} \cdot \mathbf{M}, \quad (4.16)$$

onde \mathbb{N} , em sua forma mais geral, é dado por:

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} N_{xx} & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} \end{pmatrix}, \quad (4.17)$$

podendo cada um das suas componentes ser dependentes da posição. No caso de elipsoides, como já comentado no capítulo 2, o campo em seu interior é uniforme, e por isso as componentes são constantes. Pode-se, nesse caso, simplificar mais ainda o tensor de demagnetização fazendo os semieixos do elipsoide coincidirem com os eixos cartesianos. Nessas condições, todos os elementos fora da diagonal se anulam e o tensor de demagnetização se torna diagonal. Em outras geometrias, as componentes do tensor de demagnetização apresentam dependência da posição.

Utilizaremos a teoria aqui descrita para calcular o campo de demagnetização em todo o espaço bem como as componentes do tensor de demagnetização para corpos uniformemente magnetizados de várias geometrias e também para corpos com estrutura *core-shell*, a fim de abrir caminho para consideração de nanopartículas com essa estrutura para geração de calor. Trabalhos experimentais nessa linha já figuram na literatura (ZHANG et al., 2010) e reportam alta eficiência de aquecimento.

4.1 Nanopartículas uniformes

4.1.1 Esfera

Uma esfera é o caso de mais alta simetria que consideraremos aqui. A equação de Laplace (4.4), escrita em coordenadas esféricas ($\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$), toma a forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} = 0, \quad (4.18)$$

sendo as coordenadas (r, θ, ϕ) mostradas na Fig. 4.2.

Essa equação é separável (REITZ et al., 1962), e a sua solução geral é dada por:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} \left(\mathcal{A}_l^m r^l + \frac{\mathcal{B}_l^m}{r^{l+1}} \right) P_l^m(\cos \theta) (\mathcal{C}_m \cos(m\phi) + \mathcal{D}_m \sin(m\phi)) \quad (4.19)$$

onde $P_l^m(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre. Os coeficientes \mathcal{A}_l^m , \mathcal{B}_l^m , \mathcal{C}_m e \mathcal{D}_m são determinados pelas condições de contorno do problema.

O potencial escalar de uma esfera uniformemente magnetizada de raio a deve obe-

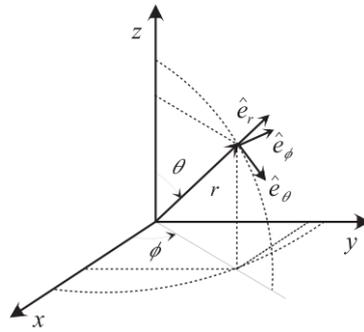


Figura 4.2 - Coordenadas esféricas.

decer as condições de contorno das eqs (4.8) e (4.9). Chamemos de z a direção da magnetização, ou seja:

$$\mathbf{M} = M_s \hat{z}, \quad (4.20)$$

onde \hat{z} é o vetor unitário na direção z . O problema apresentará, então, simetria axial e a solução para $\varphi(\mathbf{r})$ deve ser independente de ϕ , portanto $m = 0$, o que nos leva a reescrever o potencial como:

$$\varphi(r, \theta) = \sum_l \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta), \quad (4.21)$$

onde $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

Dividiremos a solução para as duas diferentes regiões no espaço e escreveremos:

$$\varphi(r, \theta) = \begin{cases} \varphi_1(r, \theta), & r < a \\ \varphi_2(r, \theta), & r > a. \end{cases} \quad (4.22)$$

Por ser finita tanto na origem ($r = 0$), quanto no infinito ($r \rightarrow \infty$), teremos

$$\varphi(r, \theta) = \begin{cases} \sum_l A_l r^l P_l(\cos \theta), & r < a \\ \sum_l \frac{B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r > a \end{cases} \quad (4.23)$$

Pela condição de contorno (4.8), teremos $\varphi_1(\mathbf{r})|_{r=a} = \varphi_2(\mathbf{r})|_{r=a}$ e, portanto,

$$\sum_l A_l a^l P_l(\cos \theta) = \sum_l \frac{B_l}{a^{l+1}} P_l(\cos \theta). \quad (4.24)$$

A condição de ortogonalidade dos polinômios de Legendre é expressa da seguinte forma:

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = \int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (4.25)$$

Assim, multiplicando-se a eq. (4.24) por $P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta$ e integrando de 0 a π teremos:

$$A_l a^l = \frac{B_l}{a^{l+1}}. \quad (4.26)$$

Essa é a primeira equação que relaciona os coeficientes de interesse A_l e B_l .

Fazendo uso da segunda condição de contorno, apresentada na eq. (4.9), teremos:

$$\left. \frac{\partial \varphi_1(\mathbf{r})}{\partial r} \right|_{r=a} - \left. \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{r})}{\partial r} \right|_{r=a} = \mathbf{M} \cdot \hat{n}, \quad (4.27)$$

e portanto:

$$\sum_l l A_l a^{l-1} P_l(\cos \theta) - \sum_l -(l+1) \frac{B_l}{a^{l+2}} P_l(\cos \theta) = M_1 \cos \theta. \quad (4.28)$$

Podemos novamente explorar a ortogonalidade dos polinômios de Legendre para eliminar o somatório em l , e lembrando que $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$, teremos:

$$A_l a^{l-1} \delta_{ll'} + (l+1) \frac{B_l}{a^{l+2}} \delta_{ll'} = M_s \delta_{ll'}, \quad (4.29)$$

o que nos leva, finalmente a:

$$A_1 + \frac{2B_1}{a^3} = M_s, \quad (4.30)$$

$$A_l + (l+1) \frac{B_l}{a^{l+2}} = 0, \quad l \neq 1. \quad (4.31)$$

Assim, resolvendo as eqs. (4.26), (4.30) e (4.31) para os coeficientes A_l e B_l , teremos:

$$A_1 = \frac{M_s}{3}, \quad (4.32)$$

$$B_1 = a^3 \frac{M_s}{3}, \quad (4.33)$$

$$A_l = B_l = 0, \quad l \neq 1, \quad (4.34)$$

e a solução final para o potencial escalar será:

$$\varphi(r, \theta) = \begin{cases} \frac{M_s}{3} r \cos \theta, & r < a, \\ \frac{M_s}{3} \frac{a^3}{r^2} \cos \theta, & r > a. \end{cases} \quad (4.35)$$

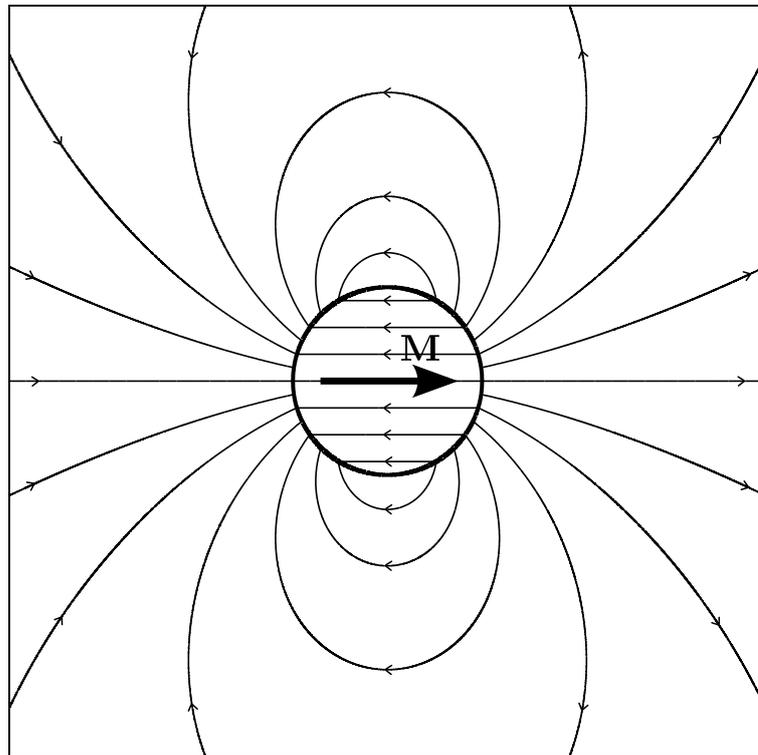


Figura 4.3 - Linhas do campo \mathbf{H} de uma esfera uniformemente magnetizada.

Essa é uma solução bastante conhecida, sendo o campo obtido pela relação $\mathbf{H} = -\nabla\varphi$. A Fig. 4.3 mostra as linhas de campo magnético \mathbf{H} , configuração típica de um dipolo magnético. De fato, calculando \mathbf{H} dentro da esfera, obtemos que:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{3}\mathbf{M}, \quad (4.36)$$

um resultado consagrado na literatura da área (JACKSON, 1962). Vemos, na eq. (4.36) que os fatores de demagnetização da esfera são todos iguais $1/3$, resultado decorrente da isotropia do problema.

4.1.2 Elipsoide

Seguiremos nesta seção a metodologia utilizada por Z. Hui-Ping (HUI-PING et al., 2009) para resolver a equação de Laplace utilizando coordenadas elipsoidais, estendendo-a para o caso de um elipsoide uniformemente magnetizado.

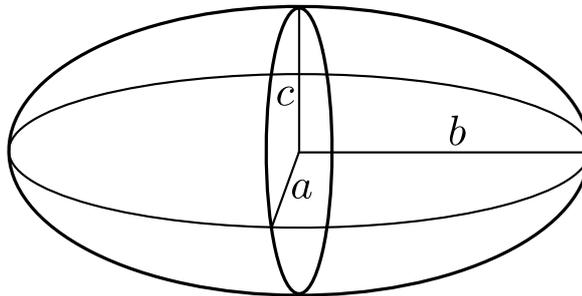


Figura 4.4 - Diagrama esquemático de um elipsoide com semieixos a , b e c .

A relação entre as coordenadas cartesianas (x, y, z) e as coordenadas elipsoidais (ξ, η, ζ) são:

$$x^2 = \frac{(\xi + a^2)(\eta + a^2)(\zeta + a^2)}{(b^2 - a^2)(c^2 - a^2)} \quad (4.37)$$

$$y^2 = \frac{(\xi + b^2)(\eta + b^2)(\zeta + b^2)}{(c^2 - b^2)(a^2 - b^2)} \quad (4.38)$$

$$z^2 = \frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)(\zeta + c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \quad (4.39)$$

Superfícies definidas por $\xi = const.$ são elipsoides confocais com o elipsoide dado por:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1. \quad (4.40)$$

As superfícies definidas por $\eta = const.$ e $\zeta = const.$ são hiperbolóides de uma e duas folhas, respectivamente, também confocais com o elipsoide descrito na equação anterior.

Consideraremos um elipsoide de semieixos a , b e c (Fig. 4.4), uniformemente mag-

netizado com magnetização \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = M_x \hat{x} + M_y \hat{y} + M_z \hat{z}. \quad (4.41)$$

Dividiremos o potencial escalar magnético $\varphi(\mathbf{r})$ para duas regiões no espaço, dentro e fora do elipsoide:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varphi_1(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \Omega \\ \varphi_2(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \notin \Omega \end{cases} \quad (4.42)$$

onde Ω é a região compreendida pelo elipsoide. Além disso, procuraremos soluções em que φ_j pode ser expresso como uma soma de três parcelas:

$$\varphi_j = \varphi_{jx} + \varphi_{jy} + \varphi_{jz}, \quad (4.43)$$

onde $j = 1, 2$ diz respeito às regiões definidas na eq. (4.42). Requereremos ainda que cada um dos termos das somas da equação anterior satisfaçam a equação de Laplace isoladamente, ou seja:

$$\nabla^2 \varphi_{ji} = 0, \quad i = x, y, z. \quad (4.44)$$

Uma vez que as eqs. (4.44) sejam satisfeitas, $\varphi(\mathbf{r})$ obedecerá à equação de Laplace. Procuraremos soluções para φ_{ji} da forma:

$$\varphi_{jx}(\xi, \eta, \zeta) = \varphi_{0x}(\xi, \eta, \zeta) G_j(\xi), \quad (4.45a)$$

$$\varphi_{jy}(\xi, \eta, \zeta) = \varphi_{0y}(\xi, \eta, \zeta) H_j(\eta), \quad (4.45b)$$

$$\varphi_{jz}(\xi, \eta, \zeta) = \varphi_{0z}(\xi, \eta, \zeta) I_j(\zeta), \quad (4.45c)$$

onde as funções φ_{0i} são dadas por:

$$\varphi_{0i} = -M_i i, \quad i = x, y, z. \quad (4.46)$$

Trataremos agora de encontrar $G_j(\xi)$. As funções $H_j(\eta)$ e $I_j(\zeta)$ são obtidas de modo análogo. Aplicando o laplaciano em $\varphi_{jx}(\xi, \eta, \zeta)$, definido na eq. (4.45a) temos:

$$\nabla^2 \varphi_{jx} = \nabla^2 \varphi_{0x} G(\xi) + \varphi_{0x} \nabla^2 G_j(\xi). \quad (4.47)$$

O termo do $\nabla^2 \varphi_{jx}$ é nulo devido à exigência feita na eq. (4.44). A função φ_{0x} também se

anula ao ser operada pelo laplaciano. Devemos, portanto, calcular o termo $\varphi_{0x}\nabla^2 G_j(\xi)$ a fim de obter uma equação diferencial para $G_j(\xi)$. O operador laplaciano, escrito em coordenadas elipsoidais é:

$$\nabla^2 = W \left[(\eta - \zeta)R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \left(R_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + (\zeta - \xi)R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(R_\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + (\xi - \eta)R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(R_\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \right) \right] \quad (4.48)$$

onde,

$$W = \frac{4}{(\xi - \eta)(\eta - \zeta)(\zeta - \xi)}, \quad (4.49)$$

$$R_\lambda = \sqrt{(\lambda + a^2)(\lambda + b^2)(\lambda + c^2)}, \quad (\lambda = \xi, \eta, \zeta). \quad (4.50)$$

Desenvolvendo o último termo da eq. (4.47) teremos:

$$\frac{d^2 G_j(\xi)}{d\xi^2} + \frac{d}{d\xi} \ln [R_\xi(\xi + a^2)] \frac{dG_j}{d\xi} = 0. \quad (4.51)$$

Integrando uma vez essa equação, vem:

$$\frac{dG_j}{d\xi} = \frac{C_{j0}}{(\xi + a^2)^{3/2}(\xi + b^2)^{1/2}(\xi + c^2)^{1/2}} = \frac{C_{j0}}{R_\xi(\xi + a^2)}, \quad (4.52)$$

onde C_{j0} é a constante de integração. Como $\frac{dG_j}{d\xi}$ deve ser contínua dentro do elipsoide ($-c^2 < \xi < 0$), faremos $C_{j0} = 0$, para evitar a divergência em $\xi = -c^2$. Assim:

$$\frac{dG_1}{d\xi} = 0, \quad (4.53)$$

o que nos leva imediatamente a:

$$G_1(\xi) = C_1. \quad (4.54)$$

Para a região fora do elipsoide,

$$\frac{dG_2}{d\xi} = \frac{C_2}{R_\xi(\xi + a^2)} \rightarrow G_2(\xi) = -C_2 \int_\xi^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}. \quad (4.55)$$

As condições de contorno (4.8) e (4.9) sobre o potencial escalar φ_{jx} assumirão a

forma:

$$\varphi_{1x}|_{\xi=0} = \varphi_{2x}|_{\xi=0}, \quad (4.56)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_{1x}}{\partial x} \right|_{\xi=0} - \left. \frac{\partial \varphi_{2x}}{\partial x} \right|_{\xi=0} = \mathbf{M} \cdot \hat{x}. \quad (4.57)$$

Aplicando-as, teremos duas equações para os coeficientes C_1 e C_2 :

$$C_1 = -C_2 \int_0^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}, \quad (4.58a)$$

$$C_1 + C_2 \left[\int_0^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)} - \frac{2}{abc} \right] = \frac{\mathbf{M} \cdot \hat{x}}{M_x} = -1, \quad (4.58b)$$

de onde obtemos:

$$C_1 = -\frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}, \quad (4.59)$$

$$C_2 = \frac{abc}{2}. \quad (4.60)$$

Podemos, finalmente, escrever o potencial total como:

$$\varphi_{1x} = M_x x \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}, \quad (4.61)$$

$$\varphi_{2x} = M_x x \frac{abc}{2} \int_\xi^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}. \quad (4.62)$$

E, analogamente para φ_{jy} e φ_{jz}

$$\varphi_{1y} = M_y y \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\eta'}{R_{\eta'}(\eta' + b^2)}, \quad (4.63)$$

$$\varphi_{2y} = M_y y \frac{abc}{2} \int_\eta^\infty \frac{d\eta'}{R_{\eta'}(\eta' + b^2)}, \quad (4.64)$$

$$\varphi_{1z} = M_z z \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\zeta'}{R_{\zeta'}(\zeta' + c^2)}, \quad (4.65)$$

$$\varphi_{2z} = M_z z \frac{abc}{2} \int_\zeta^\infty \frac{d\zeta'}{R_{\zeta'}(\zeta' + c^2)}. \quad (4.66)$$

Observe que dentro do elipsoide, o campo magnético $\mathbf{H} = -\nabla\varphi$ será sempre constante, como esperado. Além disso, o tensor de demagnetização não apresentará elementos fora da diagonal, pois não é possível que a componente M_i gere campo magnético em qualquer direção $j \neq i$. A partir das eqs. (4.61) a (4.66), os fatores de demagnetização para um elipsoide geral podem ser escritos como:

$$N_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi'}{R_{\xi'}(\xi' + a^2)}, \quad (4.67)$$

$$N_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\eta'}{R_{\eta'}(\eta' + b^2)}, \quad (4.68)$$

$$N_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\zeta'}{R_{\zeta'}(\zeta' + c^2)}. \quad (4.69)$$

A fim de mostrar a validade das soluções apresentadas nas eqs. (4.67) a (4.69), tomaremos os limites de esferoides, elipsoides com dois semieixos iguais, e finalmente de uma esfera.

Assumiremos esferoides cujos semieixos iguais estão nas direções y e z , assim $a \neq b = c$ e $N_x \neq N_y = N_z$. Definimos:

$$N_x = N_\perp, \quad (4.70)$$

$$N_y = N_z = N_\parallel. \quad (4.71)$$

A partir da eq. (4.67), expressamos o fator N_\perp como:

$$N_\perp = \frac{ab^2}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi'}{(\xi' + a^2)^{3/2}(\xi' + b^2)}. \quad (4.72)$$

Determinando N_\perp podemos imediatamente conhecer N_\parallel , pois devem satisfazer o vínculo $N_\perp + 2N_\parallel = 1$ estabelecido pela restrição sobre o traço de \mathbb{N} , na eq. (2.39). A integral da eq. (4.72) pode ser reescrita em termos da razão entre os semieixos a e b . De fato, se definirmos:

$$k \equiv \frac{a}{b}, \quad (4.73)$$

teremos:

$$N_\perp = \frac{k}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi'}{(\xi' + k^2)^{3/2}(\xi' + 1)}. \quad (4.74)$$

Um esferoide é dito prolato se $k > 1$ e oblato se $k < 1$ e estão esquematicamente representados na Fig. 4.5. O fator de demagnetização N_{\perp} será diferente nesses dois regimes de k . Para o caso do elipsoide prolato, teremos:

$$N_{\perp}^{prol} = \frac{1}{k^2 - 1} \left[\ln \left(k + \sqrt{k^2 - 1} \right) - 1 \right], \quad (4.75)$$

$$N_{\parallel}^{prol} = \frac{k^2}{2(k^2 - 1)} \left[1 - \frac{1}{k\sqrt{k^2 - 1}} \ln \left(k + \sqrt{k^2 - 1} \right) \right]. \quad (4.76)$$

Para o elipsoide oblato, a solução da integral nos dará:

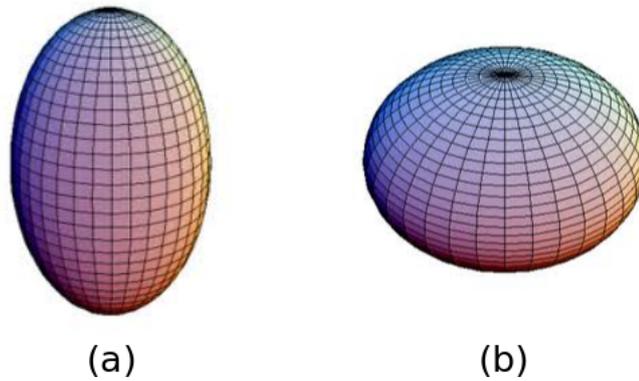


Figura 4.5 - Esferoides prolato (a) e oblato (b).

$$N_{\perp}^{obl} = \frac{n^2}{n^2 - 1} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}} \arcsen \left(\frac{\sqrt{n^2 - 1}}{n} \right) \right], \quad (4.77)$$

$$N_{\parallel}^{obl} = \frac{1}{2(n^2 - 1)} \left[\frac{n^2}{\sqrt{n^2 - 1}} \arcsen \left(\frac{\sqrt{n^2 - 1}}{n} \right) - 1 \right], \quad (4.78)$$

onde $n = 1/k$. As expressões apresentadas para os fatores de demagnetização de esferoides recuperam os resultados apresentados no trabalho de Osborn (OSBORN, 1945), confirmando a exatidão da solução apresentada neste trabalho.

No caso de uma esfera uniformemente magnetizada, temos $a = b = c$. Como, nesse caso, o espaço é isotrópico, os três fatores de demagnetização serão idênticos, iguais a:

$$\begin{aligned} N_x = N_y = N_z &= \frac{a^3}{2} \int_0^{\infty} \frac{d\xi'}{(\xi' + a^2)^{5/2}}, \\ &= \frac{a^3}{2} \frac{2}{3a^3}, \\ &= \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

como demonstrado na seção anterior.

Cabe ainda fazer um comentário a respeito da solução da equação de Laplace para o problema de elipsoides. Nos casos específicos de esferoides a equação de Laplace pode ser escrita em coordenadas esféricas prolatas ou oblatas, conforme conveniente, ao invés de coordenadas elipsoidais. Nesses casos, a equação diferencial é separável (ARFKEN, 1985) e a sua solução geral é escrita em termos de *harmônicos esféricos* (PRESS et al., 1992), funções compostas de polinômios associados de Legendre do primeiro e do segundo tipo e de funções harmônicas. Contudo, ainda que a solução da equação de Laplace exista, não é possível encontrar coeficientes que satisfaçam as condições de contorno do problema de um esferoide uniformemente magnetizado tratado aqui, requerendo-se, então, que métodos alternativos sejam utilizados.

4.1.3 Cilindro

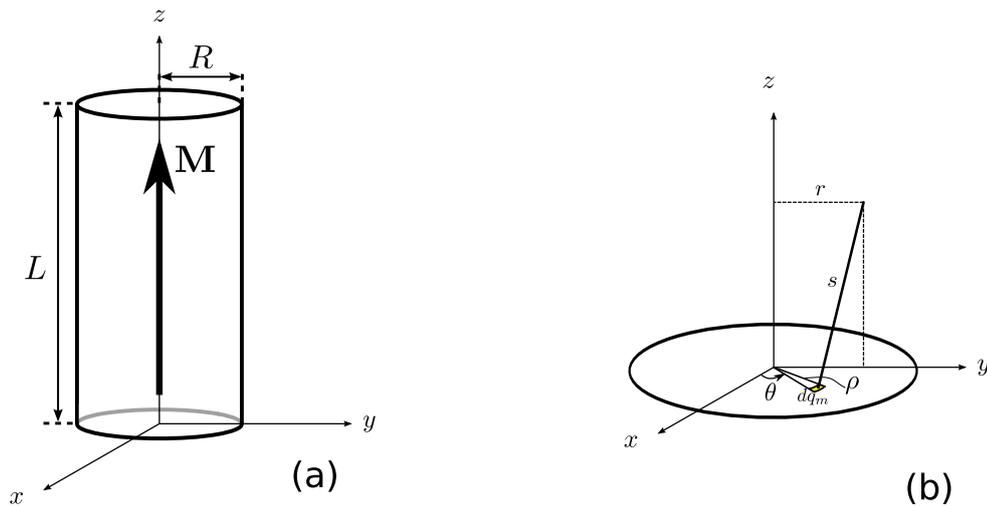


Figura 4.6 - (a) Diagrama esquemático de um cilindro de altura h e raio a com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo de seu eixo de simetria. (b) Representação das coordenadas utilizadas nos cálculos.

Um cilindro uniformemente magnetizado ao longo de seu eixo (Fig. 4.6-(a)) apresentará carga magnética superficial em suas bases. Seja $\mathbf{M} = M \hat{z}$ a magnetização do cilindro e suas bases localizadas em $z = 0, L$. A densidade de carga magnética será:

$$\sigma_m = \mathbf{M} \cdot \hat{z} = \pm M, \quad (4.80)$$

e será positiva na base superior ($z = L$) e negativa na base inferior ($z = 0$). Um infinitésimo de carga magnética $dq_m = \sigma_m dS$, onde dS é um elemento de área, gerará um campo

magnético $d\mathbf{H}$ em todo o espaço. Como o problema tem simetria axial, basta-nos conhecer a solução em um plano longitudinal ao cilindro para expandi-la para todo o espaço. Para tal, consideraremos um ponto P no plano yz . Podemos localizar dq_m utilizando coordenadas polares (ρ, θ) e o ponto P com as coordenadas cartesianas $(0, r, z)$, como mostra a Fig. 4.6-(b). A distância s que separa esses dois pontos será, então:

$$s = \sqrt{(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2}. \quad (4.81)$$

Por simetria, não haverá campo ao longo da direção x no ponto P . As componentes y e z serão:

$$\begin{aligned} dH_z &= \frac{1}{4\pi} \frac{z dq_m}{s^3} \\ &= -\frac{M}{4\pi} \frac{z \rho d\rho d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}, \end{aligned} \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} dH_y &= \frac{1}{4\pi} \frac{(r - \rho \sin \theta) dq_m}{s^3} \\ &= -\frac{M}{4\pi} \frac{(r - \rho \sin \theta) \rho d\rho d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}, \end{aligned} \quad (4.83)$$

onde utilizamos a relação $dS = \rho d\rho d\theta$. O campo total gerado no ponto P pela base em $z = 0$ será a soma do campo de todos os infinitésimos de carga magnética. Assim, integramos as equações anteriores sobre toda a base para obter:

$$H_z = -\frac{M}{4\pi} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{z d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}} \equiv -MA(r, z), \quad (4.84)$$

$$H_y = -\frac{M}{4\pi} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{(r - \rho \sin \theta) d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}} \equiv -MB(r, z), \quad (4.85)$$

onde definimos:

$$A(r, z) \equiv \frac{1}{4\pi} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{z d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}, \quad (4.86)$$

$$B(r, z) \equiv \frac{1}{4\pi} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{(r - \rho \sin \theta) d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}. \quad (4.87)$$

Podemos seguir o mesmo procedimento das eqs. (4.81) a (4.85) para a face superior e somar, então, as contribuições das duas faces para obter o campo total. Contudo, é necessário primeiramente fazermos uma distinção entre os pontos $0 < z < L$, a que chamaremos de *interiores*, e os pontos em que $z < 0$ ou $z > L$, *exteriores*. As componentes z do campo produzidas pelas duas faces somam-se nos pontos interiores,

enquanto nos pontos exteriores elas se subtraem, como mostra a Fig. 4.7. As componentes y subtraem-se em ambas as regiões. Teremos então:

$$H_z(r,z) = \begin{cases} -M [A(r,z) + A(r,L-z)], & 0 < z < L \\ -M [A(r,z) - A(r,L-z)], & z < 0 \text{ ou } z > L \end{cases} \quad (4.88)$$

$$H_y(r,z) = -M [B(r,z) - B(r,L-z)]. \quad (4.89)$$

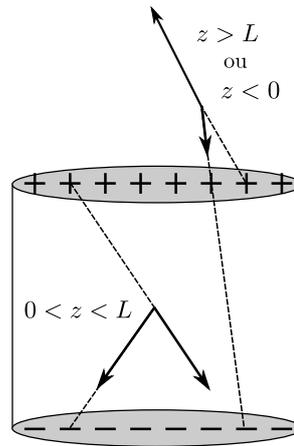


Figura 4.7 - Campo gerado pelas cargas magnéticas nas regiões interior e exterior do cilindro. As componentes y do campo geradas pela base superior e inferior sempre subtraem-se, enquanto as componentes z somam-se no interior e subtraem-se no exterior.

Para pontos no centro do cilindro ($r = 0$), $B(0,z)$ é nulo e $A(0,z)$ pode ser calculado analiticamente. A expressão reduz-se a:

$$A(0,z) = \frac{z}{2} \int_0^R \frac{\rho d\rho}{(\rho^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (4.90)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{|z|}{z} - \frac{z}{R^2 + z^2} \right). \quad (4.91)$$

A Fig. 4.8 mostra o campo na direção z para pontos sobre o eixo do cilindro para cilindros de diferentes proporções L/R . Quanto menor a taxa L/R , mais uniforme é o campo dentro do cilindro.

Para estendermos a solução para todos os pontos do espaço, não somente no plano yz , basta observarmos que para um ponto qualquer $\mathbf{r} = (x,y,z)$, o comprimento r mostrado na Fig. 4.6-(b) será substituído por $\sqrt{x^2 + y^2}$ e a componente do campo magnético \mathbf{H} perpendicular ao eixo z , H_{xy} , poderá ser escrita como combinação das componentes H_x

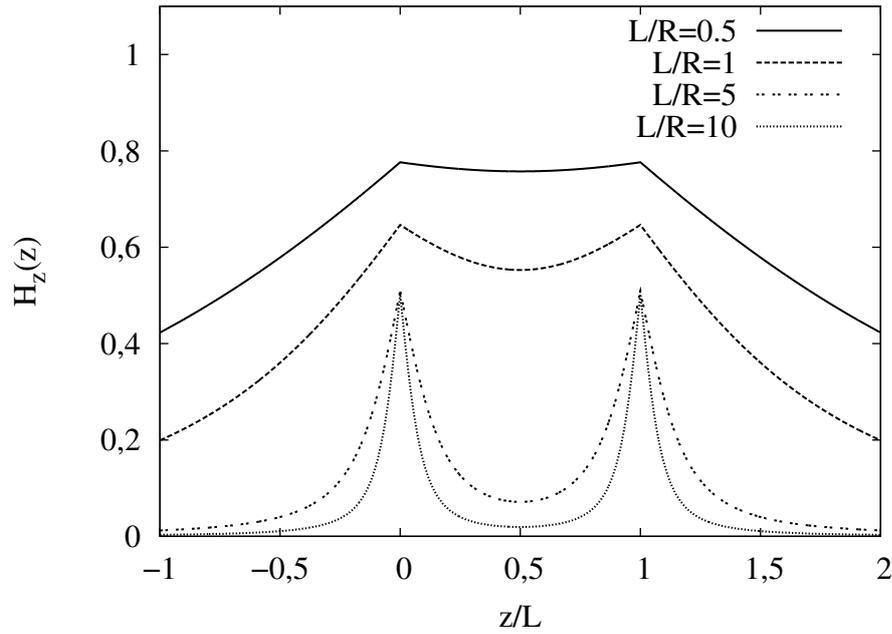


Figura 4.8 - Módulo do campo magnético na direção z no eixo central de cilindros de vários aspectos L/R diferentes. Valores para $\sigma_m = 1A/m$.

e H_y , como mostra a Fig. 4.9. O módulo de H_{xy} é o mesmo dado pela eq. (4.89) e as componentes H_x e H_y serão:

$$H_x = H_{xy} \cos \phi, \quad (4.92)$$

$$H_y = H_{xy} \sen \phi, \quad (4.93)$$

onde $\phi = \text{arctg}(y/x)$. Portanto, a expressão geral para as componentes do campo magnético em um ponto $\mathbf{r} = (x, y, z)$ do espaço será:

$$H_x(x, y, z) = -M \left[B(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - B(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] \cos \left[\text{arctg} \left(\frac{y}{x} \right) \right], \quad (4.94)$$

$$H_y(x, y, z) = -M \left[B(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - B(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] \sen \left[\text{arctg} \left(\frac{y}{x} \right) \right], \quad (4.95)$$

$$H_z(x, y, z) = \begin{cases} -M \left[A(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right], & 0 < z < L \\ -M \left[A(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - A(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right], & z < 0 \text{ ou } z > L. \end{cases} \quad (4.96)$$

Observando a definição geral do tensor de demagnetização nas eqs. (4.16) e (4.17),

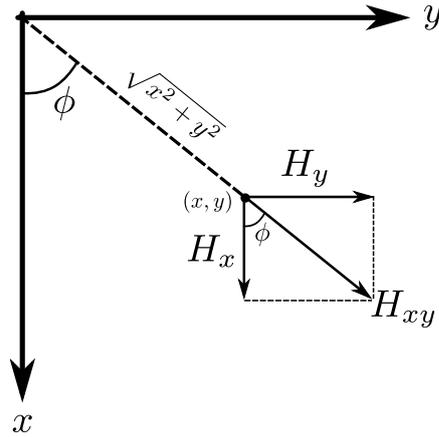


Figura 4.9 - Componentes x e y do campo magnético em um ponto fora do plano yz .

e comparando com a solução para as componentes H_x , H_y e H_z , temos:

$$N_{xz}(x,y,z) = - \left[B(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - B(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] \cos \left[\arctg \left(\frac{y}{x} \right) \right], \quad (4.97)$$

$$N_{yz}(x,y,z) = - \left[B(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - B(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] \sen \left[\arctg \left(\frac{y}{x} \right) \right], \quad (4.98)$$

$$N_{zz}(x,y,z) = \begin{cases} - \left[A(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] & 0 < z < L \\ - \left[A(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - A(\sqrt{x^2 + y^2}, L - z) \right] & z < 0 \text{ ou } z > L. \end{cases} \quad (4.99)$$

No problema de um cilindro uniformemente magnetizado, as componentes do tensor de demagnetização variam no espaço. Esse é um comportamento esperado, pois são elas que reproduzem a variação espacial do campo magnético \mathbf{H} .

4.1.4 Prisma retangular

Consideraremos um prisma de lados $2a$, $2b$ e $2c$ nas direções x , y e z , respectivamente, uniformemente magnetizado com magnetização $\mathbf{M} = M\hat{z}$, como mostra a Fig. 4.10. A origem do sistema de coordenadas encontra-se no centro do prisma.

Para o cálculo do campo de demagnetização do prisma, utilizaremos o potencial magnético dado pela eq. (4.15). Considerando um elemento de volume dV' do prisma localizado no ponto $\mathbf{r}' = (x', y', z')$, o elemento de potencial $d\varphi$ no ponto $\mathbf{r} = (x, y, z)$ por

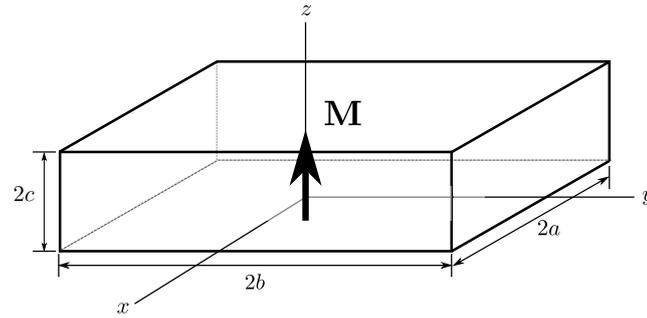


Figura 4.10 - Diagrama esquemático de um prisma retangular de lados $2a$, $2b$ e $2c$ com magnetização uniforme \mathbf{M} ao longo da direção z . A origem do sistema de coordenadas encontra-se no centro do prisma.

ele gerado será:

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi} \mathbf{M} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV' \quad (4.100)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \mathbf{M} \cdot \nabla' \left(\frac{1}{\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}} \right) dV'$$

$$= \frac{M}{4\pi} \frac{z - z'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2]^{3/2}} dV'. \quad (4.101)$$

A fim de obter o potencial escalar magnético total, devemos integrar $d\varphi$ sobre todo o volume do prisma. Teremos então:

$$\varphi = \frac{M}{4\pi} \int_{-c}^c dz' \int_{-b}^b dy' \int_{-a}^a dx' \frac{z - z'}{[(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2]^{3/2}}. \quad (4.102)$$

Integraremos primeiramente em x' e depois em y' , contudo sem aplicar os limites explicitamente. Integrando em x' teremos:

$$\varphi = -\frac{M}{4\pi} \int_{-c}^c dz' (z - z') \int_{-b}^b dy' \frac{x - x'}{[(y - y')^2 + (z - z')^2] \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}} \Bigg|_{-a}^a \quad (4.103)$$

e depois em y' :

$$\varphi = -\frac{M}{4\pi} \int_{-c}^c dz' \arctg \left[\frac{-(y - y')(x - x')}{(z - z') \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}} \right] \Bigg|_{-a}^a \Bigg|_{-b}^b. \quad (4.104)$$

O campo magnético \mathbf{H} é dado pelo negativo do gradiente do potencial escalar φ .

Assim, podemos derivar a última equação em relação a z para obter o campo magnético nessa direção. A derivada sobre z na eq. (4.104) tem o mesmo efeito que a derivada sobre z' , a menos de um sinal. Portanto, ao operarmos sobre φ para encontrar o campo magnético H_z , a integração em dz' será desfeita e obteremos o integrando como nossa solução, acrescido de um sinal negativo. Teremos então:

$$H_z(x,y,z) = -\frac{\partial\varphi}{\partial z}, \quad (4.105)$$

$$= -\frac{M}{4\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{-(y-y')(x-x')}{(z-z')\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \right] \Bigg|_{-a}^a \Bigg|_{-b}^b \Bigg|_{-c}^c \quad (4.106)$$

As componentes H_x e H_y podem ser determinadas mudando-se a ordem da integração das variáveis x' , y' e z' na eq. (4.102). A fim de determinar H_x , integraremos primeiramente z' :

$$\varphi = -\frac{M}{4\pi} \int_{-a}^a dx' \int_{-b}^b dz' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \Bigg|_{-c}^c, \quad (4.107)$$

e então em y' :

$$\varphi = -\frac{M}{4\pi} \int_{-a}^a dx' \ln \left(x' - x + \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2} \right) \Bigg|_{-c}^c \Bigg|_{-b}^b, \quad (4.108)$$

A componente x do campo, seguindo o mesmo caminho utilizado para obter a componente z , será:

$$\begin{aligned} H_x &= -\frac{\partial\phi}{\partial x} \\ &= -\frac{M}{4\pi} \ln \left(x' - x + \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2} \right) \Bigg|_{-c}^c \Bigg|_{-b}^b \Bigg|_{-a}^a. \end{aligned} \quad (4.109)$$

E, finalmente, a componente y :

$$H_y = -\frac{M}{4\pi} \ln \left(y' - y + \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2} \right) \Bigg|_{-c}^c \Bigg|_{-b}^b \Bigg|_{-a}^a, \quad (4.110)$$

completando as três componentes de \mathbf{H} .

Se o prisma estiver magnetizado em outra direção, por exemplo, na direção x , a

solução pode ser obtida diretamente apenas trocando alguns índices. Para simplificar a notação, definiremos duas funções:

$$F_1(x,y,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{-(y-y')(z-z')}{(x-x')\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \right] \Bigg|_{-a}^a \Bigg|_{-b}^b \Bigg|_{-c}^c \quad (4.111)$$

$$F_2(x,y,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \ln \left(x' - x + \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2} \right) \Bigg|_{-a}^a \Bigg|_{-b}^b \Bigg|_{-c}^c. \quad (4.112)$$

sendo os limites $\pm a$ referentes a x' , $\pm b$ a y' e $\pm c$ a z' . As componentes do campo \mathbf{H} para um prisma magnetizado na direção x serão:

$$H_x = -MF_1(x,y,z), \quad (4.113)$$

$$H_y = -MF_2(y,z,x), \quad (4.114)$$

$$H_z = -MF_2(z,x,y). \quad (4.115)$$

O caso em que a magnetização é paralela à direção y é análogo.

Se o prisma for magnetizado em uma direção qualquer do espaço com magnetização

$$\mathbf{M} = M_x \hat{x} + M_y \hat{y} + M_z \hat{z},$$

as componentes do campo magnético \mathbf{H} serão dadas por:

$$H_x = -M_x F_1(x,y,z) - (M_y + M_z) F_2(x,y,z), \quad (4.116a)$$

$$H_y = -M_y F_1(y,z,x) - (M_x + M_z) F_2(y,z,x), \quad (4.116b)$$

$$H_z = -M_z F_1(z,x,y) - (M_x + M_y) F_2(z,x,y). \quad (4.116c)$$

Comparando as eqs. (4.116) com o tensor de demagnetização na eq. (4.17), é possível identificar todas as suas componentes. Teremos:

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} F_1(x,y,z) & F_2(x,y,z) & F_2(x,y,z) \\ F_2(y,z,x) & F_1(y,z,x) & F_2(y,z,x) \\ F_2(z,x,y) & F_2(z,x,y) & F_1(z,x,y) \end{pmatrix}. \quad (4.117)$$

É patente que o campo de demagnetização no interior do prisma não é uniforme. Logo, as componentes do tensor de demagnetização que o define também não são constantes. Para ter-se uma constante que represente a demagnetização em todo o interior do corpo magnetizado, é necessário tomar uma média sobre todo o corpo. Há dois tipos

principais na literatura: a média *magnetométrica*, tomada sobre o volume do corpo magnetizado, e a média *balística*, tomada a seção transversal mediana perpendicular à direção do campo na amostra (JOSEPH, 1966). Tomando-se a média magnetométrica dos fatores de demagnetização da eq. (4.117), podemos chegar ao resultado provido por Aharoni (AHARONI, 1998).

4.2 Nanocompósitos com estrutura *core-shell*

Esse tipo de sistema é bastante comum na literatura da área que, em sua grande maioria, encontra-se em inglês. Uma tradução literal seria talvez sistema núcleo-casca, ou núcleo-cobertura, porém como é de uso pouco comum, adotaremos nesta dissertação o termo em inglês *core-shell*.

4.2.1 Esfera

Resolveremos o problema do potencial para uma esfera *core-shell* como esquematizado na Fig. 4.11. As magnetizações do *core* e do *shell* serão consideradas uniformes dentro de cada material, contudo \mathbf{M}_1 não é necessariamente paralelo a \mathbf{M}_2 , mas consideraremos que elas fazem um ângulo δ entre si e que o ângulo θ é medido a partir da magnetização do *core*.

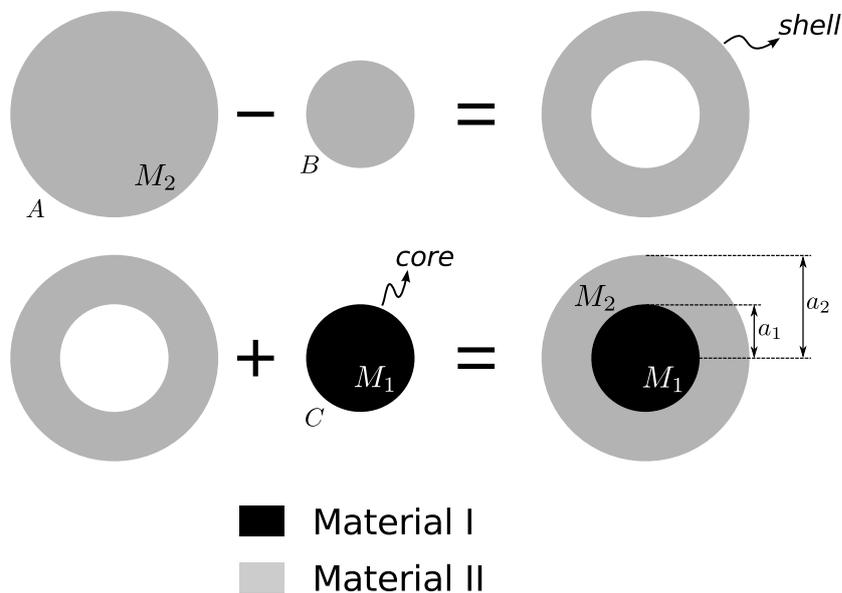


Figura 4.11 - Diagrama esquemático de uma nanopartícula esférica com estrutura *core-shell*.

Teremos para o potencial do *core* (φ_c):

$$\varphi_c(r, \theta) = \begin{cases} \frac{M_1}{3} r \cos \theta, & r < a_1 \\ \frac{M_1}{3} \frac{a_1^3}{r^2} \cos \theta, & r > a_1 \end{cases} \quad (4.118)$$

E para o potencial do *shell* (φ_{sh}) a seguinte combinação, conforme a Fig. 4.11:

$$\begin{aligned} \varphi_{sh}(\mathbf{r}) &= \varphi_A(\mathbf{r}) - \varphi_B(\mathbf{r}) & (4.119) \\ &= \begin{cases} \frac{M_2}{3} r \cos(\theta - \delta), & r < a_2 \\ \frac{M_2}{3} \frac{a_2^3}{r^2} \cos(\theta - \delta), & r > a_2 \end{cases} - \begin{cases} \frac{M_2}{3} r \cos(\theta - \delta), & r < a_1 \\ \frac{M_2}{3} \frac{a_2^3}{r^2} \cos(\theta - \delta), & r > a_1 \end{cases} & (4.120) \\ &= \begin{cases} 0, & r < a_1 \\ \frac{1}{3} \left[-M_2 \frac{a_1^3}{r^2} + M_2 r \right] \cos(\theta - \delta), & a_1 < r < a_2 \\ \frac{1}{3} \frac{M_2 (a_2^3 - a_1^3)}{r^2} \cos(\theta - \delta), & r > a_2 \end{cases} \end{aligned}$$

A solução final é obtida somando os termos devidos ao *core* e ao *shell*:

$$\varphi(r, \theta) = \begin{cases} \frac{M_1}{3} r \cos \theta, & r < a_1 \\ \frac{M_1}{3} \frac{a_1^3}{r^2} \cos \theta + \frac{1}{3} \left[-M_2 \frac{a_1^3}{r^2} + M_2 r \right] \cos(\theta - \delta), & a_1 < r < a_2 \\ \frac{M_1}{3} \frac{a_1^3}{r^2} \cos \theta + \frac{1}{3} \frac{M_2 (a_2^3 - a_1^3)}{r^2} \cos(\theta - \delta), & r > a_2 \end{cases} \quad (4.121)$$

A solução para o caso de $\mathbf{M}_1 \parallel \mathbf{M}_2$ ($\delta = 0$) pode também ser obtida seguindo-se o procedimento utilizado na seção anterior, aplicando as condições de contorno pertinentes ao caso *core-shell* à solução da equação de Laplace (eq. (4.19)). Contudo, a inclusão de um ângulo extra entre \mathbf{M}_1 e \mathbf{M}_2 torna o problema mais complicado e o método adotado nesta seção mostra-se mais adequado.

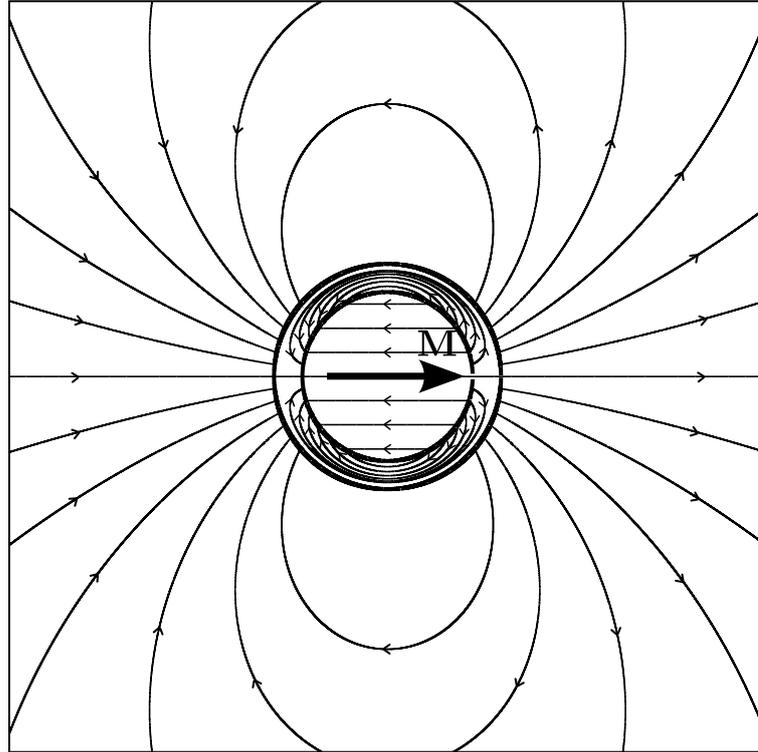


Figura 4.12 - Linhas do campo \mathbf{H} de uma esfera *core-shell*, com a magnetização do *shell* paralela à do *core* e metade em magnitude. Pode-se ver claramente que as linhas de campo surgem das regiões em que a carga magnética superficial $\mathbf{M} \cdot \hat{n}$ é não nula.

4.2.2 Cilindro

De posse da solução para o campo magnético de um cilindro uniformemente magnetizado apresentada nas eqs. (4.88) e (4.89), podemos imediatamente determinar a solução para um sistema *core-shell*, conforme a Fig. 4.13, apoiados sobre o princípio da superposição.

Construiremos nossa solução com o mesmo raciocínio utilizado para a esfera *core-shell*, na seção 4.2.1 e representado na Fig. 4.13. As componentes do campo magnético \mathbf{H} serão, então:

$$H_x = H_x^A - H_x^B + H_x^C, \quad (4.122)$$

$$H_y = H_y^A - H_y^B + H_y^C, \quad (4.123)$$

$$H_z = H_z^A - H_z^B + H_z^C, \quad (4.124)$$

onde $H_{x_i}^A$, $H_{x_i}^B$ e $H_{x_i}^C$ são os campos magnéticos gerados pelas estruturas *A*, *B* e *C* na Fig.

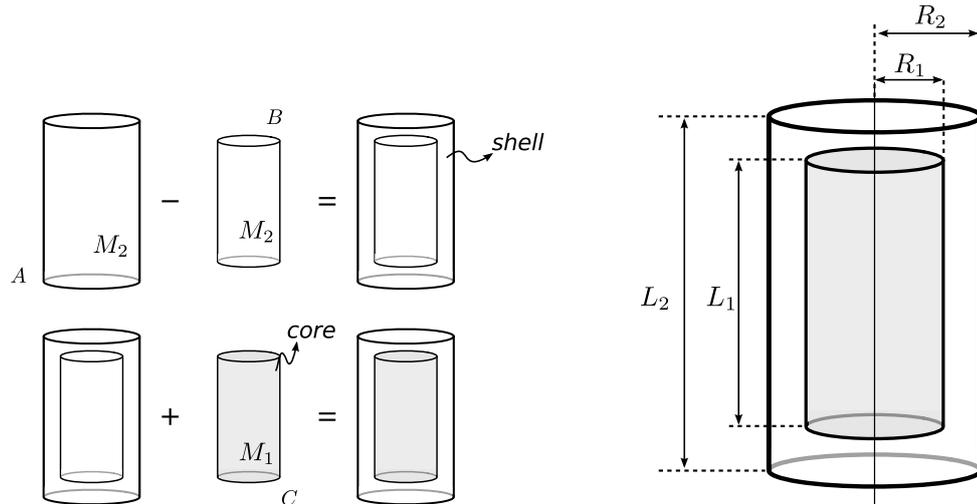


Figura 4.13 - Diagrama esquemático de um cilindro com estrutura *core-shell*.

4.13, respectivamente, com $x_i = x, y, z$. A expressão final será, então:

$$H_x(x, y, z) = -M_2 \left[A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, L_2 - z) \right] \quad (4.125)$$

$$-(M_1 - M_2) \left[A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, L_1 - z) \right] \cos \left[\arctg \left(\frac{y}{x} \right) \right],$$

$$H_y(x, y, z) = -M_2 \left[A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, L_2 - z) \right] \quad (4.126)$$

$$-(M_1 - M_2) \left[A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, L_1 - z) \right] \text{sen} \left[\arctg \left(\frac{y}{x} \right) \right],$$

$$H_z(x, y, z) = \begin{cases} -M_2 \left[A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, L_2 - z) \right], \\ -(M_1 - M_2) \left[A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, L_1 - z) \right] & 0 < z < L_1 \\ -M_2 \left[A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, L_2 - z) \right], \\ -(M_1 - M_2) \left[A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, z) - A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, L_1 - z) \right] & L_1 < z < L_2 \\ -M_2 \left[A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_2(\sqrt{x^2 + y^2}, L_2 - z) \right], \\ -(M_1 - M_2) \left[A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, z) + A_1(\sqrt{x^2 + y^2}, L_1 - z) \right] & z < 0 \text{ ou } z > L_2, \end{cases}$$

onde,

$$A_i(r,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \int_0^{R_i} \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{z d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}, \quad (4.127)$$

$$B_i(r,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \int_0^{R_i} \rho d\rho \int_0^{2\pi} \frac{(r - \rho \sin \theta) d\theta}{[(\rho \cos \theta)^2 + (r - \rho \sin \theta)^2 + z^2]^{3/2}}. \quad (4.128)$$

4.2.3 Prisma retangular

Podemos construir a solução de um sistema prismático *core-shell* seguindo o mesmo esquema apresentado para a esfera e para o cilindro nas seções anteriores, baseados no princípio da superposição. Daremos às dimensões do *core* o subíndice 1 e às do *shell*, 2. À magnetização do *core* chamaremos $\mathbf{M}_c = M_x^c \hat{x} + M_y^c \hat{y} + M_z^c \hat{z}$ e à magnetização do *shell*, $\mathbf{M}_{sh} = M_x^{sh} \hat{x} + M_y^{sh} \hat{y} + M_z^{sh} \hat{z}$. Utilizando a metodologia das eqs. (4.124) e (4.123), podemos construir o campo de demagnetização para um prisma *core-shell* como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_A - \mathbf{H}_B + \mathbf{H}_C. \quad (4.129)$$

Utilizando as expressões das eq. (4.116), teremos:

$$\begin{aligned} H_x &= M_x^c F_1^{(1)}(x,y,z) + M_x^{sh} \left[-F_1^{(1)}(x,y,z) + F_1^{(2)}(x,y,z) \right] + \\ &\quad - (M_y^c + M_z^c) F_2^{(1)}(x,y,z) - (M_y^{sh} + M_z^{sh}) \left[-F_2^{(1)}(x,y,z) + F_2^{(2)}(x,y,z) \right] \end{aligned} \quad (4.130)$$

$$\begin{aligned} H_y &= M_y^c F_1^{(1)}(y,z,x) + M_y^{sh} \left[-F_1^{(1)}(y,z,x) + F_1^{(2)}(y,z,x) \right] + \\ &\quad - (M_x^c + M_z^c) F_2^{(1)}(y,z,x) - (M_x^{sh} + M_z^{sh}) \left[-F_2^{(1)}(y,z,x) + F_2^{(2)}(y,z,x) \right] \end{aligned} \quad (4.131)$$

$$\begin{aligned} H_z &= M_z^c F_1^{(1)}(z,x,y) + M_z^{sh} \left[-F_1^{(1)}(z,x,y) + F_1^{(2)}(z,x,y) \right] + \\ &\quad - (M_x^c + M_y^c) F_2^{(1)}(z,x,y) - (M_x^{sh} + M_y^{sh}) \left[-F_2^{(1)}(z,x,y) + F_2^{(2)}(z,x,y) \right] \end{aligned} \quad (4.132)$$

onde definimos as funções $F_1^{(i)}$ como:

$$F_1^{(i)}(x,y,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \arctg \left[\frac{-(y-y')(z-z')}{(x-x')\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}} \right] \left| \begin{array}{c} a_i \\ -a_i \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} b_i \\ -b_i \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} c_i \\ -c_i \end{array} \right| \quad (4.133)$$

$$F_2^{(i)}(x,y,z) \equiv \frac{1}{4\pi} \ln \left(x' - x + \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2} \right) \left| \begin{array}{c} a_i \\ -a_i \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} b_i \\ -b_i \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} c_i \\ -c_i \end{array} \right| \quad (4.134)$$

Concluimos, assim, os cálculos de campos de demagnetização em estruturas *core-shell*, deixando a consideração de geometrias elipsoidais para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 5

DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO E MAGNETO-HIPERTERMIA

Nanopartículas monodomínio podem gerar calor quando submetidas a um campo magnético alternado, tornando-se, portanto, materiais promissores para hipertermia em tumores, os quais apresentam maior sensibilidade ao calor do que tecidos saudáveis. Há dois mecanismos envolvidos na geração de calor por nanopartículas magnéticas menores que 30 nm de diâmetro: (a) relaxação de Néel, devida à flutuação dos momentos magnéticos sobre uma barreira de energia anisotrópica e (b) relaxação de Brown, devida a perdas viscosas durante a reorientação da nanopartícula. A contribuição do termo de Brown é eliminada quando as partículas são imobilizadas. Portanto, a potência de aquecimento das nanopartículas magnéticas é determinada por fatores que incluem o tipo da partícula, forma, tamanho e microestrutura, bem como a frequência e intensidade do campo magnético alternado aplicado. Modelos de desempenho de nanopartículas magnéticas em hipertermia foram já publicados. Em geral, podem ser divididos em dois tipos de simulações. No primeiro tipo, as equações fenomenológicas de Bloch são adotadas para descrever a dinâmica da magnetização (ROSENSWEIG, 2002). Além disso, para fins de simplificação, a influência do torque induzido por um campo magnético efetivo na rotação da magnetização é desprezada. No segundo tipo de simulação, nanopartículas esféricas magnetizadas uniformemente foram utilizadas e a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) adotada para descrever a dinâmica da magnetização (CHÂTEL et al., 2009). Nesse modelo, nem a anisotropia cristalina ou de forma foram consideradas. Contudo, essas contribuições são importantes na determinação das propriedades magnéticas das nanopartículas. Especialmente a anisotropia de forma, que influencia significativamente o processo de reversão da magnetização de nanopartículas pequenas. Até o presente, não há esclarecimentos teóricos de como a forma das nanopartículas é relevante para a potência de aquecimento. Portanto, tratar os campos de demagnetização (também chamados de anisotropia de forma) juntamente com a equação LLG pode trazer contribuições importantes para a compreensão do mecanismo de hipertermia. Além disso, podemos utilizar o mesmo método para prever o desempenho de nanopartículas magnéticas com estrutura *core-shell*. Esperamos que nossas simulações auxiliem a otimizar a eficiência da hipertermia para facilitar a síntese de novos materiais a serem utilizados nessas aplicações.

Apresentaremos neste capítulo resultados e discussões sobre a dinâmica da magnetização em nanopartículas magnéticas esféricas e esferoidais e também sobre magneto-hipertermia utilizando esses sistemas.

5.1 Precessão magnética

Elétrons são partículas que possuem ao menos três propriedades intrínsecas: massa, carga e spin. Assim, ao movimento de um elétron orbitando em torno de um núcleo, pode-se associar tanto um momento angular \mathbf{L} devido à sua massa $m_e = 3,1 \times 10^{-31}$ kg, quanto um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ devido à sua carga de módulo $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C. A relação entre esses dois vetores é usualmente expressa por:

$$\boldsymbol{\mu} = -\gamma_e \mathbf{L}, \quad (5.1)$$

onde γ_e é a constante giromagnética do elétron, dada por:

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e} g_e, \quad (5.2)$$

onde $g_e \approx 2$ é o fator g do elétron, que contabiliza os efeitos do spin, não descritos anteriormente pelo modelo clássico apresentado no início desta discussão. Com a aplicação de um campo magnético \mathbf{H} , o momento magnético do elétron será submetido a um torque \mathcal{T} , dado por:

$$\mathcal{T} = \boldsymbol{\mu} \times (\mu_0 \mathbf{H}), \quad (5.3)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N/A² é a permeabilidade magnética do vácuo, introduzida para tornar coerentes as unidades da equação.

Se aplicarmos a 2ª lei de Newton em sua forma angular em conjunto com a eq. (5.1), podemos escrever uma equação para a evolução temporal do momento magnético:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}, \quad (5.4)$$

onde introduzimos uma nova constante giromagnética γ dada por:

$$\gamma \equiv \mu_0 \gamma_e = 2,21 \times 10^5 \text{ m A}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (5.5)$$

É importante notar que a constante γ não guarda diretamente a relação entre $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{L} como na eq. (5.1), mas é útil para o estudo da dinâmica do momento magnético sob campos externos (eq. (5.4)), simplificando a notação das equações por já englobar a constante μ_0 .

Tomando $\mathbf{H} = H \hat{x}$ na eq. (5.4), podemos escrever as equações para cada uma das

componentes de $\boldsymbol{\mu}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= 0, \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma H \mu_z, \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma H \mu_y, \end{aligned} \quad (5.6)$$

cuja solução será:

$$\begin{aligned} \mu_x(t) &= \mu \cos(\theta_0), \\ \mu_y(t) &= \mu \sin(\theta_0) \cos(\omega_L t), \\ \mu_z(t) &= \mu \sin(\theta_0) \sin(\omega_L t), \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde θ_0 é o ângulo entre $\boldsymbol{\mu}$ e o campo magnético, $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$ e $\omega_L = \gamma H$ é a chamada *frequência de Larmor*. Diferentemente do que ocorre com um momento de dipolo elétrico, que ao ser colocado sob a ação de um campo elétrico sofre um torque que o alinha na direção do campo aplicado, o torque sofrido pelo momento magnético o faz *precessar* em torno do campo magnético aplicado, como representado na Fig. 5.1. Esse efeito se dá justamente por este momento de dipolo magnético estar associado com um momento angular, diferentemente do análogo elétrico. A Fig. 5.2 mostra as componentes do momento magnético em precessão, inicialmente orientado na direção z .

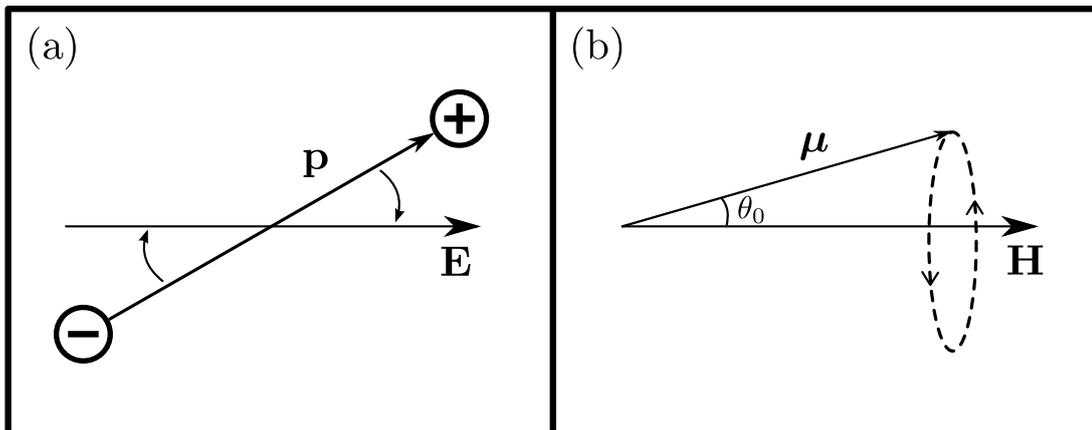


Figura 5.1 - Diferentes comportamentos de dipolos elétricos (a) e magnéticos (b) ao interagirem com campos externos.

A eq. (5.4) pode ser escrita para cada elemento de volume dV contido em um material

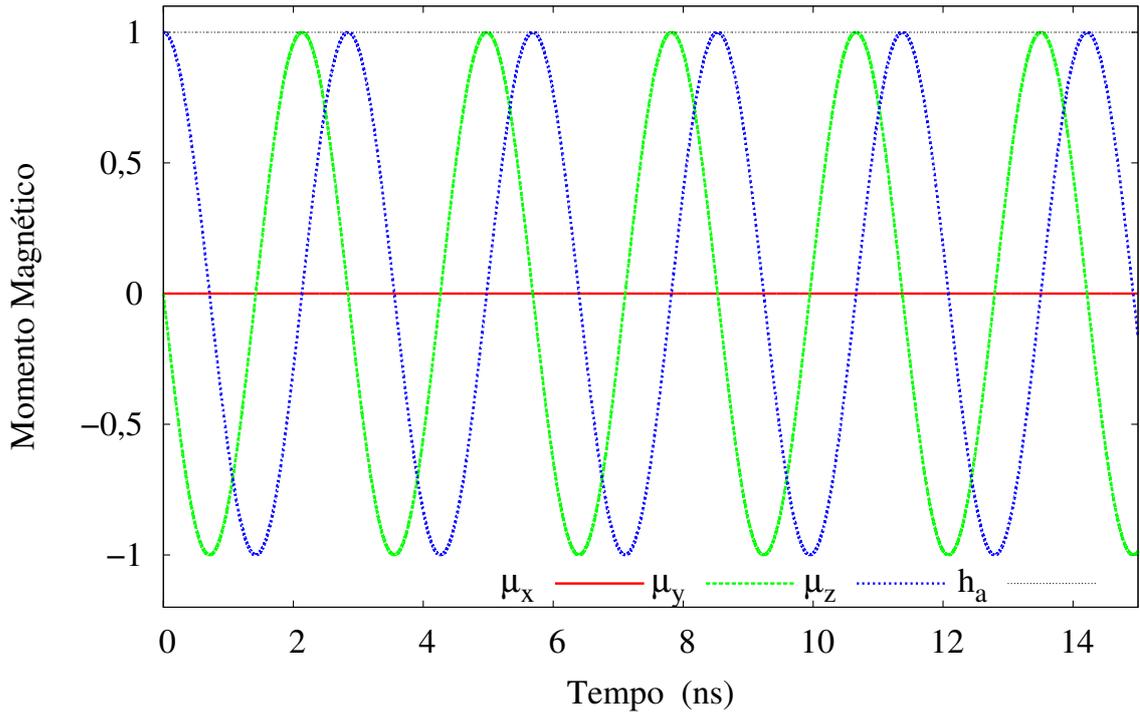


Figura 5.2 - Componentes do momento magnético de módulo $\mu = 1 \text{ A m}^2$ precessando em torno do campo magnético $\mathbf{H} = H \hat{x}$, para condição inicial $\boldsymbol{\mu}(t = 0) = (0,0,1)$. A componente paralela ao campo não sofre variação.

magnético:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_j}{dt} = -\gamma \boldsymbol{\mu}_j \times \mathbf{H}, \quad (5.8)$$

onde consideramos \mathbf{H} espacialmente uniforme. Tomando a média volumétrica dos dois lados da equação anterior, tem-se:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\sum_j \boldsymbol{\mu}_j}{dV} \right) = -\gamma \frac{\sum_j \boldsymbol{\mu}_j}{dV} \times \mathbf{H}, \quad (5.9)$$

onde a soma em j percorre todos os momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}_j$ dentro do volume dV . Lembrando da definição de *magnetização*:

$$\mathbf{M} \equiv \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\sum_i \boldsymbol{\mu}_i}{dV}, \quad (5.10)$$

chegamos ao seguinte modelo contínuo para precessão giromagnética:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (5.11)$$

5.2 Equações de Landau-Lifshitz e Landau-Lifshitz-Gilbert

A primeira equação dinâmica para o movimento precessional da magnetização foi proposta por Landau e Lifshitz (LANDAU; LIFSHITZ, 1935), e recebe o nome de equação de Landau-Lifshitz (LL). Esse modelo é composto de uma equação contínua de precessão (eq. 5.11)), incluindo fenomenologicamente a contribuição de outros efeitos, como a interação de troca e anisotropia, por meio de um campo efetivo \mathbf{H}_{ef} , dado por (THIRION et al., 2003):

$$\mathbf{H}_{ef} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{d\mathcal{E}}{d\mathbf{M}}, \quad (5.12)$$

onde $\mathcal{E} = E/V$ é a densidade de energia livre da partícula. Adicionalmente, efeitos de amortecimento são incluídos com a introdução de um termo que empurra a magnetização na direção do campo efetivo, conforme indica a Fig. 5.3. A equação se torna:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma_L \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\lambda}{M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}), \quad (5.13)$$

onde γ_L é um fator giromagnético efetivo, M_s é o módulo da magnetização e $\lambda > 0$ é a constante de amortecimento, característica de cada material. Apesar da introdução de um termo dissipativo, é interessante observar que o módulo da magnetização é conservado.

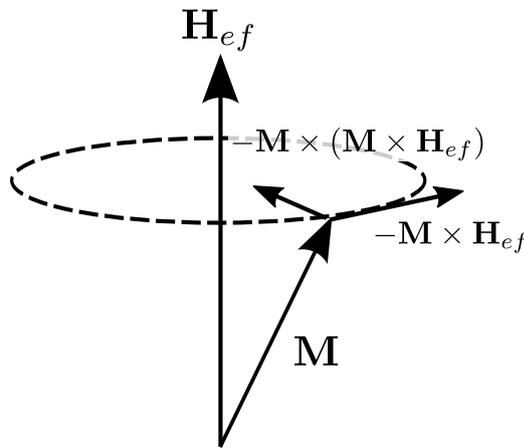


Figura 5.3 - Representação esquemática dos termos envolvidos na equação de Landau-Lifshitz.

Uma abordagem diferente foi proposta por Gilbert (GILBERT, 1955), que derivou a equação dinâmica a partir da mecânica lagrangeana, em que as coordenadas generalizadas são as componentes M_x , M_y e M_z do vetor de magnetização. O amortecimento foi introduzido por um tipo de força viscosa, cujas componentes são proporcionais à taxa de variação das coordenadas generalizadas. A equação resultante, que recebeu o nome de

Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), é:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}, \quad (5.14)$$

onde γ é a constante definida na eq. (5.5) e $\alpha > 0$ é uma nova constante de amortecimento.

É possível obter a equação de Landau-Lifshitz a partir da equação LLG. Fazendo o produto vetorial de ambos os lados com \mathbf{M} e utilizando a identidade vetorial:

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}),$$

teremos:

$$\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}) + \frac{\alpha}{M_s} \left[\mathbf{M} \left(\mathbf{M} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right) - \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right]. \quad (5.15)$$

O termo $\mathbf{M} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}$ é nulo, pois o módulo da magnetização é constante, o que requer que $\mathbf{M} \perp \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}$, tornando nulo esse produto escalar. Substituindo o termo $\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}$ na eq. (5.14), teremos:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\alpha\gamma}{M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}) - \alpha^2 \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}, \quad (5.16)$$

e rearranjando os termos, chegamos finalmente a:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\frac{\gamma}{1 + \alpha^2} \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\alpha\gamma}{(1 + \alpha^2)M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}). \quad (5.17)$$

Portanto, fazendo as identificações:

$$\gamma_L = \frac{\gamma}{1 + \alpha^2}, \quad (5.18)$$

$$\lambda = \frac{\alpha\gamma}{1 + \alpha^2}, \quad (5.19)$$

podemos utilizar a eq. (5.13) para descrever a dinâmica da magnetização. Apesar da similaridade matemática entre as equações LL e LLG, elas são substancialmente diferentes. Note que são idênticas somente para o caso de $\alpha = 0$. No limite de amortecimento infinito

($\lambda \rightarrow \infty$ na equação LL e $\alpha \rightarrow \infty$ na equação LLG) temos:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \rightarrow \infty \quad (\text{LL}),$$

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \rightarrow 0 \quad (\text{LLG}).$$

A equação LL prediz um comportamento fisicamente implausível, já que a variação do momento magnético tende a 0 e não a ∞ para regimes severamente amortecidos. Utilizaremos nesta dissertação a equação LLG escrita na forma (5.17).

5.3 Magneto-hipertermia: efeitos da geometria

A fim de estudar os efeitos da geometria da partícula na geração de calor, incluiremos na energia livre da partícula as contribuições da interação com o campo aplicado \mathbf{H}_a (energia de Zeeman, E_z) bem como a energia de demagnetização E_d gerada pelo campo de demagnetização \mathbf{H}_d . A expressão da energia total será então:

$$E = E_z + E_d \quad (5.20)$$

$$= -\mu_0 V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_a(t) - \mu_0 \frac{V}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d, \quad (5.21)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{M} é a magnetização da partícula e V o seu volume. Assumimos um campo externo com dependência harmônica no tempo, aplicado na direção x , indicada pelo vetor unitário \hat{x} :

$$\mathbf{H}_a(t) = H_a^0 \cos(\omega t) \hat{x}. \quad (5.22)$$

Assim, o campo efetivo atuando na partícula cuja energia é governada pela eq. (5.21) pode ser calculado utilizando a eq. (5.12) e será:

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H}_a(t) + \mathbf{H}_d. \quad (5.23)$$

Com esse campo efetivo, podemos estudar a dinâmica da magnetização por meio da equação LLG, (eq. (5.17)), para, enfim, calcular o calor gerado pela ação do campo externo nesses sistemas. A energia liberada por ciclo pela nanopartícula, por volume de material, é calculada pela expressão:

$$\Delta \mathcal{E} = \mu_0 \int_{t'}^{t'+2\pi/\omega} \mathbf{H}_a \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} dt, \quad (5.24)$$

onde o instante inicial t' é tal que os efeitos transientes no sistema já não são mais relevantes.

Uma grandeza importante é a potência de perda específica, ou SLP (*Specific Loss Power*), que relaciona a potência liberada por quantidade de material magnético. Ela pode ser obtida a partir de $\Delta\mathcal{E}$, pela seguinte relação:

$$\text{SLP} = \frac{f \Delta\mathcal{E}}{\rho}, \quad (5.25)$$

onde f é a frequência do campo oscilante e ρ , a densidade do material magnético.

5.3.1 Nanopartículas esféricas

Consideramos inicialmente uma nanopartícula esférica uniformemente magnetizada, sujeita à ação de um campo externo oscilante. Como resultado da simetria esférica, o tensor de demagnetização é diagonal com os três elementos iguais a $1/3$, como discutido na seção 4.1.1. Assim, o campo de demagnetização será paralelo à magnetização da partícula e o termo $\mathbf{M} \times \mathbf{H}_d$ se anulará. Portanto, o campo de demagnetização não contribui para a dinâmica da magnetização neste caso. Haverá somente a contribuição do campo aplicado \mathbf{H}_a e a equação LLG será escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_L \mathbf{M} \times \mathbf{H}_a - \frac{\lambda}{M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_a), \quad (5.26)$$

onde a derivada parcial no tempo foi substituída por uma derivada total, pois a magnetização da nanopartícula é considerada uniforme. Dividindo ambos os lados dessa equação por M_s , teremos:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma_L \mathbf{m} \times \mathbf{H}_a - \lambda \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_a). \quad (5.27)$$

Abrindo as três componentes da eq. (5.27), teremos:

$$\frac{dm_x}{dt} = \lambda_N \cos(\omega t)(1 - m_x^2), \quad (5.28a)$$

$$\frac{dm_y}{dt} = \cos(\omega t)(-\omega_L m_z - \lambda_N m_x m_y), \quad (5.28b)$$

$$\frac{dm_z}{dt} = \cos(\omega t)(\omega_L m_y - \lambda_N m_x m_z), \quad (5.28c)$$

onde $\omega_L = H_a^0 \gamma_L$ e $\lambda_N = \lambda H_0$. Esse conjunto de equações foi estudado por Châtel (CHÂTEL et al., 2009). A eq. (5.28a) é uma equação separável, que pode ser resolvida por

integração direta se escrita na forma:

$$\frac{dm_x}{1 - m_x^2} = \lambda_N \cos(\omega t) dt, \quad (5.29)$$

que integrada nos dará:

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + m_x}{1 - m_x} \right) = \lambda_N \text{sen}(\omega t) + \mathbb{C}, \quad (5.30)$$

onde \mathbb{C} é a constante de integração. Isolando m_x , teremos:

$$m_x(t) = \frac{\mathbb{C} e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)} - 1}{1 + \mathbb{C} e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)}}. \quad (5.31)$$

Utilizando a condição inicial $m_x(t = 0) = m_{x0}$, a constante \mathbb{C} será dada por:

$$\mathbb{C} = \frac{1 + m_{x0}}{1 - m_{x0}}, \quad (5.32)$$

tornando a solução de $m_x(t)$ em:

$$m_x(t) = \frac{(m_{x0} - 1) + (1 + m_{x0}) e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)}}{(1 - m_{x0}) + (1 + m_{x0}) e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)}}. \quad (5.33)$$

As equações para m_y e m_z podem ser resolvidas introduzindo-se as variáveis m_{\pm} , definidas por:

$$m_{\pm} = m_y \pm im_z. \quad (5.34)$$

Combinando as eqs. (5.28b) e (5.28c), teremos:

$$\frac{dm_{\pm}}{dt} = \cos(\omega t) m_{\pm} (\pm i\omega_L - \lambda_N m_x), \quad (5.35)$$

que é uma equação diferencial separável, podendo ser escrita da forma:

$$\frac{dm_{\pm}}{m_{\pm}} = \cos(\omega t) (\pm i\omega_L - \lambda_N m_x) dt. \quad (5.36)$$

Integrando-a, obtemos:

$$\ln(m_{\pm}) = \pm i \frac{\omega_L}{\omega} \text{sen}(\omega t) - \lambda_N \int m_x \cos(\omega t) dt, \quad (5.37)$$

$$m_{\pm} = m_0(t) e^{\pm i \frac{\omega_L}{\omega} \text{sen}(\omega t)}, \quad (5.38)$$

onde fizemos $m_0(t) = e^{-\lambda_N \int m_x \cos(\omega t) dt}$. Podemos, então obter m_y e m_z a partir dessas funções. Temos as seguintes relações:

$$m_y = \frac{m_+ + m_-}{2},$$

$$m_z = \frac{m_+ - m_-}{2i}.$$

Utilizando a eq. (5.38), temos então:

$$m_y(t) = m_0(t) \cos\left(\frac{\omega_L}{\omega} \text{sen}(\omega t) + \delta\right), \quad (5.39)$$

$$m_z(t) = m_0(t) \text{sen}\left(\frac{\omega_L}{\omega} \text{sen}(\omega t) + \delta\right), \quad (5.40)$$

onde $\delta = \text{arctg}(m_{z0}/m_{y0})$. A função $m_0(t)$ é obtida da relação $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$. As soluções para as três componentes da magnetização serão:

$$m_x(t) = \frac{(m_{x0} - 1) + (1 + m_{x0})e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)}}{(1 - m_{x0}) + (1 + m_{x0})e^{\frac{2\lambda_N}{\omega} \text{sen}(\omega t)}}, \quad (5.41a)$$

$$m_y(t) = \sqrt{1 - m_x^2(t)} \cos(h_a^0 \text{sen}(\omega t) + \delta), \quad (5.41b)$$

$$m_z(t) = \sqrt{1 - m_x^2(t)} \text{sen}(h_a^0 \text{sen}(\omega t) + \delta). \quad (5.41c)$$

A Fig. 5.4 mostra as componentes da magnetização de uma esfera sujeita ao campo externo oscilante quando a dinâmica não inclui amortecimento ($\alpha = 0$). Vemos que a magnetização está precessando e o movimento precessional acontece nas componentes y e z , perpendiculares ao campo aplicado. A componente x permanece inalterada. Isso pode ser entendido da seguinte forma: na ausência de passivação ($\alpha = 0$), $m_x = m_{x0}$, devido à conservação da energia. A relaxação da magnetização leva a perda de energia, devida ao campo externo, o que tende a fazer com que a componente x da magnetização oscile, como mostra a Fig. 5.5, em que são mostradas as componentes da magnetização para um caso amortecido. Podemos ver também que as componentes m_y e m_z apresentam diferença de fase com o campo magnético alternado.

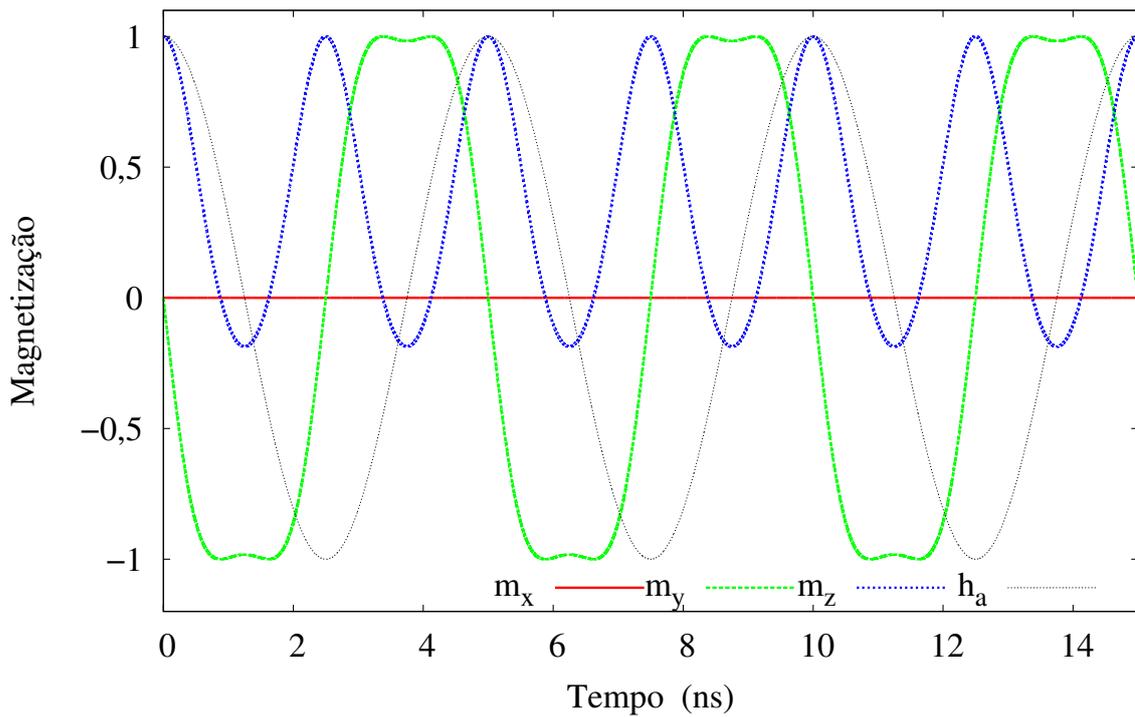


Figura 5.4 - Dinâmica da magnetização de uma esfera sob o campo magnético alternado \mathbf{H}_a ao longo da direção x , para $\alpha = 0$. O movimento da magnetização é puramente precessional. As condições iniciais são $\mathbf{m}(t = 0) = (0,0,1)$ e a frequência do campo alternado é 200 MHz.

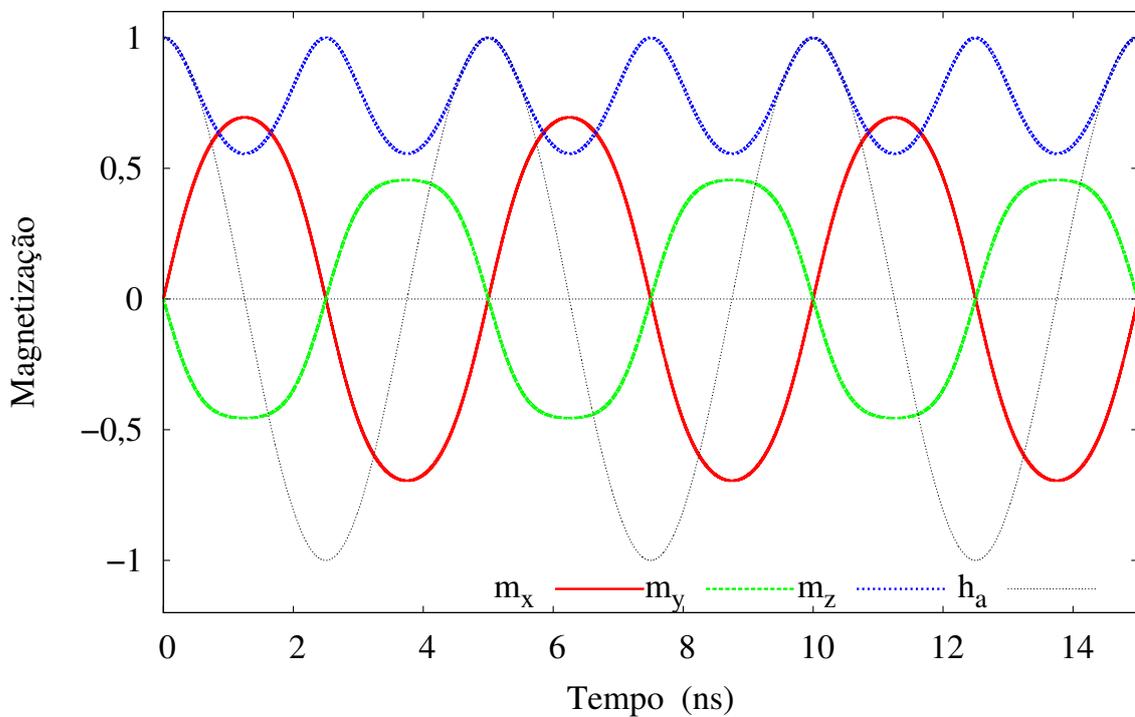


Figura 5.5 - Dinâmica da magnetização de uma esfera sob o campo magnético alternado \mathbf{H}_a ao longo da direção x , com $\alpha = 1$. As condições iniciais são $\mathbf{m}(t = 0) = (0,0,1)$ e a frequência do campo alternado é 200 MHz.

O calor liberado pela interação do campo externo com as nanopartículas é calculado utilizando-se a eq. (5.24). Utilizamos este caso a fim de averiguar o funcionamento do nosso cálculo numérico para resolver as equações LLG. Os resultados de Châtel (CHÂTEL et al., 2009) foram por nós reproduzidos numericamente com sucesso e encontram-se na Fig. 5.6.

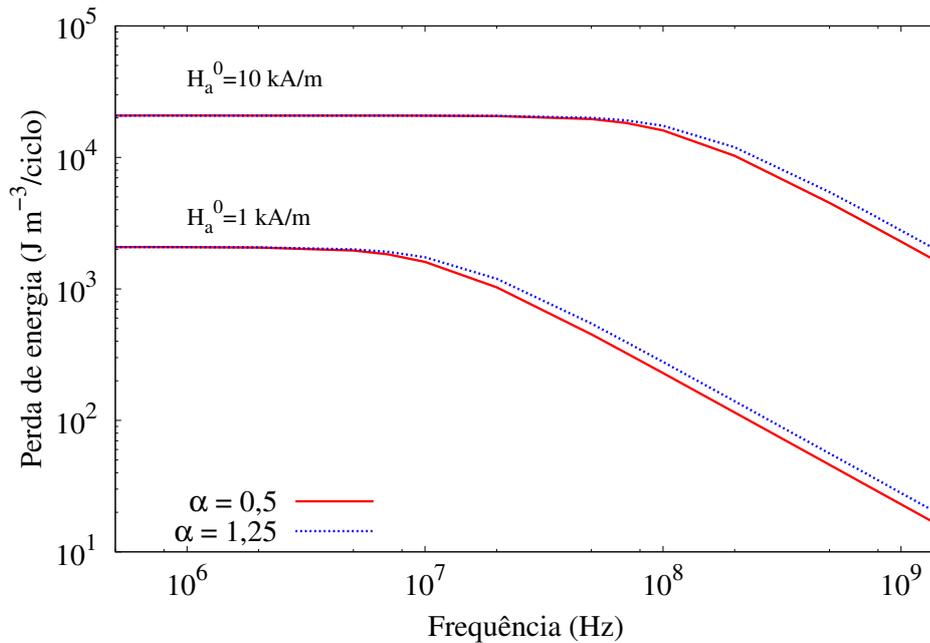


Figura 5.6 - Densidade de calor liberado por uma nanopartícula esférica de maghemita por ciclo do campo magnético aplicado, em função da frequência de oscilação do campo, para diferentes constantes de amortecimento e amplitudes de campo magnético aplicado. Nesta figura, $M_s = 414$ kA/m.

É possível ver que, para uma dada amplitude do campo magnético, a liberação de calor por ciclo, por volume de material magnético é inicialmente independente tanto da frequência quanto do valor de α , mantendo-se constante à medida que a frequência do campo magnético aumenta. A situação muda quando a frequência é maior que um certo valor (frequência de Larmor). A perda de energia diminui rapidamente com o aumento da frequência e a linha inicialmente única se separa em duas, dependentes do valor de α .

A física do processo é descrita a seguir: no limite estático, quando $\omega \rightarrow 0$, a magnetização \mathbf{m} precessa com uma velocidade angular dependente do tempo e converge para a direção x com uma constante temporal $\approx 1/\lambda_N$. Na prática, mesmo para amortecimento fraco, a convergência é muito rápida e m_y e m_z se anulam em alguns microsegundos. Isso indica que para frequências bem abaixo de 1 MHz, $m_x \approx 1$. Portanto, a perda de energia

é a mesma à medida que o período de oscilação do campo é muito maior que o tempo de relaxação.

A perda por ciclo é, portanto, sempre a mesma e não vemos dependência também da constante de amortecimento, exceto pelo fato de que, para menores constantes de amortecimento, a curva desvia-se do valor constante a frequências menores. No limite de altas frequências, contudo, $m_x(t)$ pode ser expandido em potências de λ_N/ω . Se $\lambda_N/\omega \ll 1$ e $\omega_L/\omega \gg 1$, o vetor unitário \mathbf{m} se aproxima do eixo x lentamente, realizando muitos ciclos antes de parar e mudar de sinal. Para $\omega_L/\omega < 1$, a energia média liberada é inversamente proporcional a ω . Portanto, ela diminui com frequências maiores. Na frequência de Larmor, a transição entre os dois comportamentos mencionados acontece.

A Fig. 5.6 também mostra claramente que a liberação de energia pode ser ajustada pela amplitude do campo magnético. De fato, intensidades crescentes do campo magnético aumentam os efeitos de hipertermia. Além disso, a intensidade do campo magnético também afeta a frequência crítica em que o desvio do valor constante acontece para diferentes α .

5.3.2 Nanopartículas esferoidais

A energia de demagnetização E_d pode ser escrita em função do tensor de demagnetização. Utilizando a relação $\mathbf{H}_d = -\mathbb{N} \cdot \mathbf{M}$, teremos:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 \mathbf{m} \cdot \mathbb{N} \cdot \mathbf{m},$$

onde \mathbb{N} , em seu caso mais geral, é dado pela eq. (4.17). Considerando partículas com geometria elipsoidal com semieixos paralelos aos eixos cartesianos, o tensor de demagnetização será diagonal e poderemos escrevê-lo como:

$$\mathbb{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}. \quad (5.42)$$

Assim, podemos desenvolver os produtos escalares na eq. (5.42):

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 \mathbf{m} \cdot \mathbb{N} \cdot \mathbf{m}, \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 [N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2], \end{aligned} \quad (5.43)$$

Restringindo-nos ao caso de esferoides em que os semieixos iguais estão nas direções x e y , podemos definir:

$$N_x = N_y = N_{\parallel}, \quad (5.44)$$

$$N_z = N_{\perp}. \quad (5.45)$$

Calculamos os fatores N_{\parallel} e N_{\perp} na seção 4.1.2, e as expressões para um esferoide prolato encontram-se nas eqs. (4.75) e (4.76) e para um esferoide oblato nas eqs. (4.77) e (4.76). Neste capítulo definiremos a razão p entre os semieixos dos esferoides como:

$$p = \frac{\text{semieixo maior}}{\text{semieixo menor}}, \quad (5.46)$$

no lugar de k e n utilizados no capítulo 4. Dessa forma, teremos $p > 1$ tanto para esferóides prolatos como oblatos.

A eq. (5.43) se tonará, então:

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{1}{2}\mu_0VM_s^2 [N_{\parallel}(m_x^2 + m_y^2) + N_{\perp}m_z^2] \\ &= \frac{1}{2}\mu_0VM_s^2 [N_{\parallel} + (N_{\perp} - N_{\parallel})m_z^2] \end{aligned} \quad (5.47)$$

onde utilizamos a relação $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$.

A equação LLG da partícula submetida ao campo efetivo definido pela eq. (5.23) será escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= -\gamma_L\mathbf{M} \times [\mathbf{H}_a(t) + M_s(N_{\parallel} - N_{\perp})m_z\hat{z}] + \\ &\quad -\frac{\lambda}{M_s}\mathbf{M} \times [(\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_a(t) + M_s(N_{\parallel} - N_{\perp})m_z\hat{z}))], \end{aligned} \quad (5.48)$$

sendo a derivada parcial no tempo substituída pela derivada total, pois assumimos novamente a hipótese de magnetização uniforme. A fim de escrever essa equação em termos de grandezas adimensionais, divideremos ambos os lados por $\gamma_L M_s^2$, para obter:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}}{dt} &= -\mathbf{m} \times [\mathbf{h}_a(t) + (N_{\parallel} - N_{\perp})m_z\hat{z}] + \\ &\quad -\frac{\lambda}{\gamma}\mathbf{m} \times [\mathbf{m} \times (\mathbf{h}_a(t) + (N_{\parallel} - N_{\perp})m_z\hat{z})], \end{aligned} \quad (5.49)$$

onde o tempo é medido em unidades de $\gamma_L M_s$ e $\mathbf{h}_a(t) = \mathbf{H}_a(t)/M_s$.

Para esferoides cujos semieixos iguais estão nas direções y e z , teremos:

$$N_x = N_{\perp}, \quad (5.50)$$

$$N_y = N_z = N_{\parallel}, \quad (5.51)$$

e a energia de demagnetização passará a ser escrita como:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 [N_{\parallel} + (N_{\perp} - N_{\parallel}) m_x^2], \quad (5.52)$$

e a equação LLG:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}}{dt} = & -\mathbf{m} \times [\mathbf{h}_a(t) + (N_{\parallel} - N_{\perp}) m_x \hat{x}] + \\ & -\frac{\lambda}{\gamma} \mathbf{m} \times [\mathbf{m} \times (\mathbf{h}_a(t) + (N_{\parallel} - N_{\perp}) m_x \hat{x})], \end{aligned} \quad (5.53)$$

Utilizamos o método de Runge-Kutta de quarta ordem para integrar as eqs. (5.49) e (5.53).

As Figs. 5.7 e 5.8 mostram as componentes da magnetização da nanopartícula esférica sob a ação do campo externo oscilante, sujeita a efeitos de amortecimento. É possível notar que a evolução temporal da magnetização depende fortemente da forma das nanopartículas magnéticas e da direção relativa entre o eixo fácil e o campo magnético aplicado. No caso de nanopartículas esféricas, a magnetização oscila. Nas nanopartículas esferoidais, contudo, ela decai rapidamente quando o eixo paralelo à direção de aplicação do campo é um eixo fácil, como mostra a Fig. 5.7. Esse comportamento é atribuído à anisotropia de forma, que cria um campo que favorece a magnetização a permanecer no eixo x .

Contudo, se orientarmos um eixo duro na direção do campo aplicado, as soluções voltam a ser oscilatórias, o que é mostrado na Fig. 5.8. Fizemos o cálculo para diferentes orientações iniciais para a magnetização do sistema e verificamos que os efeitos transientes são rapidamente desfeitos, levando a uma solução periodicamente oscilatória. Observe que em ambos os casos apresentados na Fig. 5.8 as diferentes condições iniciais levam ao mesmo resultado estável. Para evitar a contribuição desses efeitos no cálculo da energia liberada pela nanopartícula, escolhemos t' na eq. (5.24) tal que os efeitos transientes não são mais relevantes.

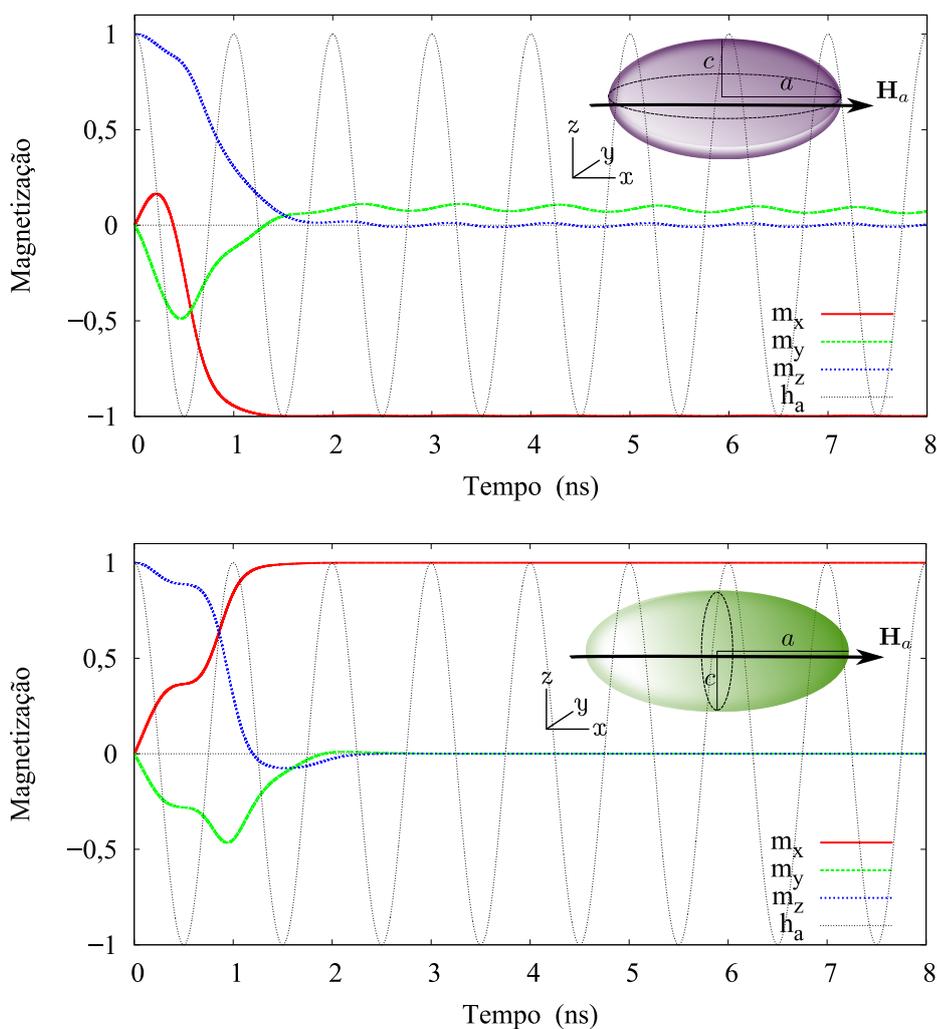


Figura 5.7 - Nanopartículas cujo eixo paralelo à direção do campo é um eixo de fácil magnetização não admitem soluções em que a magnetização varia periodicamente, tornando a dissipação de calor nula. A magnetização inicial foi tomada como $\mathbf{m} = (0,0,1)$. Nestes gráficos, $M_s = 414$ kA/m, $H_a^0 = 10$ kA/m, $f = 1$ GHz, $\alpha = 1,25$ e $p = 1,2$.

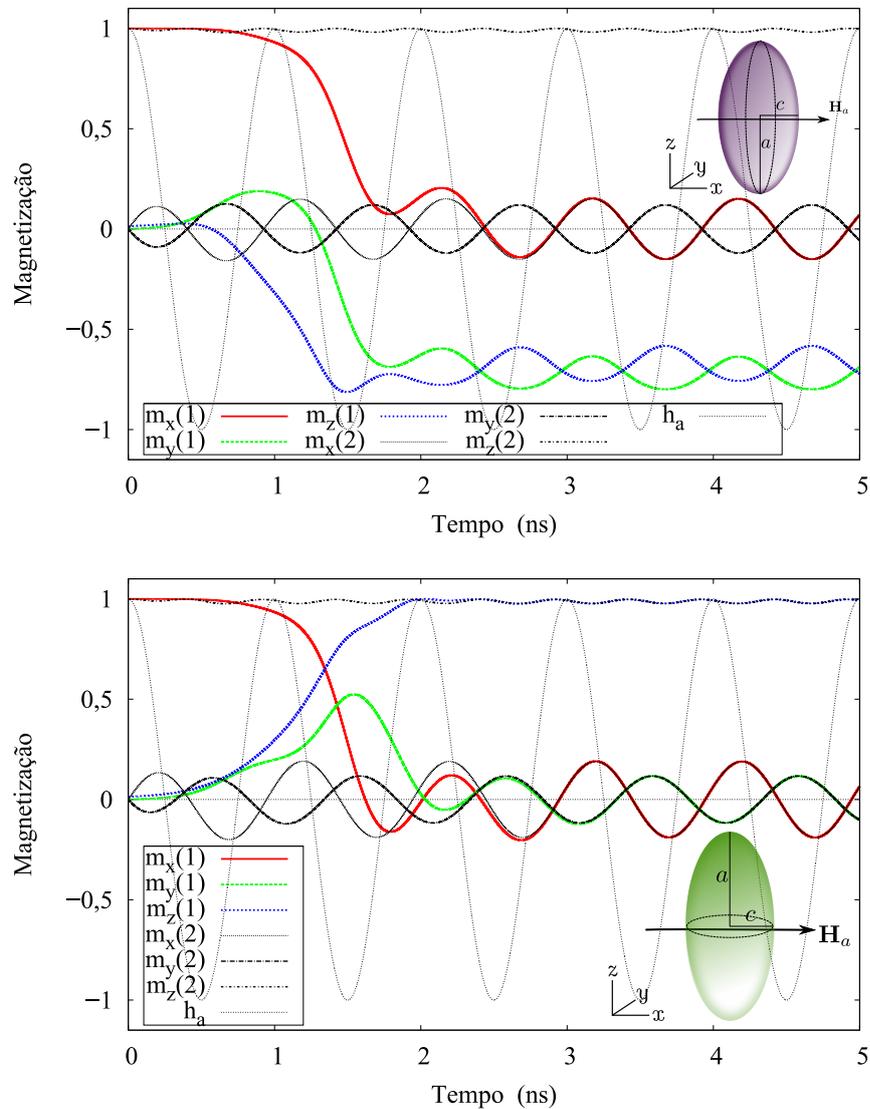


Figura 5.8 - Soluções periódicas são admitidas por partículas cuja direção paralela ao campo aplicado não é um eixo fácil. Duas condições iniciais diferentes, $\mathbf{m}(1) = (1,0,0)$ (linhas coloridas) e $\mathbf{m}(2) = (0,0,1)$ (linhas pretas), entram no mesmo regime oscilatório após poucas oscilações do campo externo. Nestes gráficos, $M_s = 414$ kA/m, $H_a^0 = 10$ kA/m, $f = 1$ GHz, $\alpha = 1,25$ e $p = 1,2$.

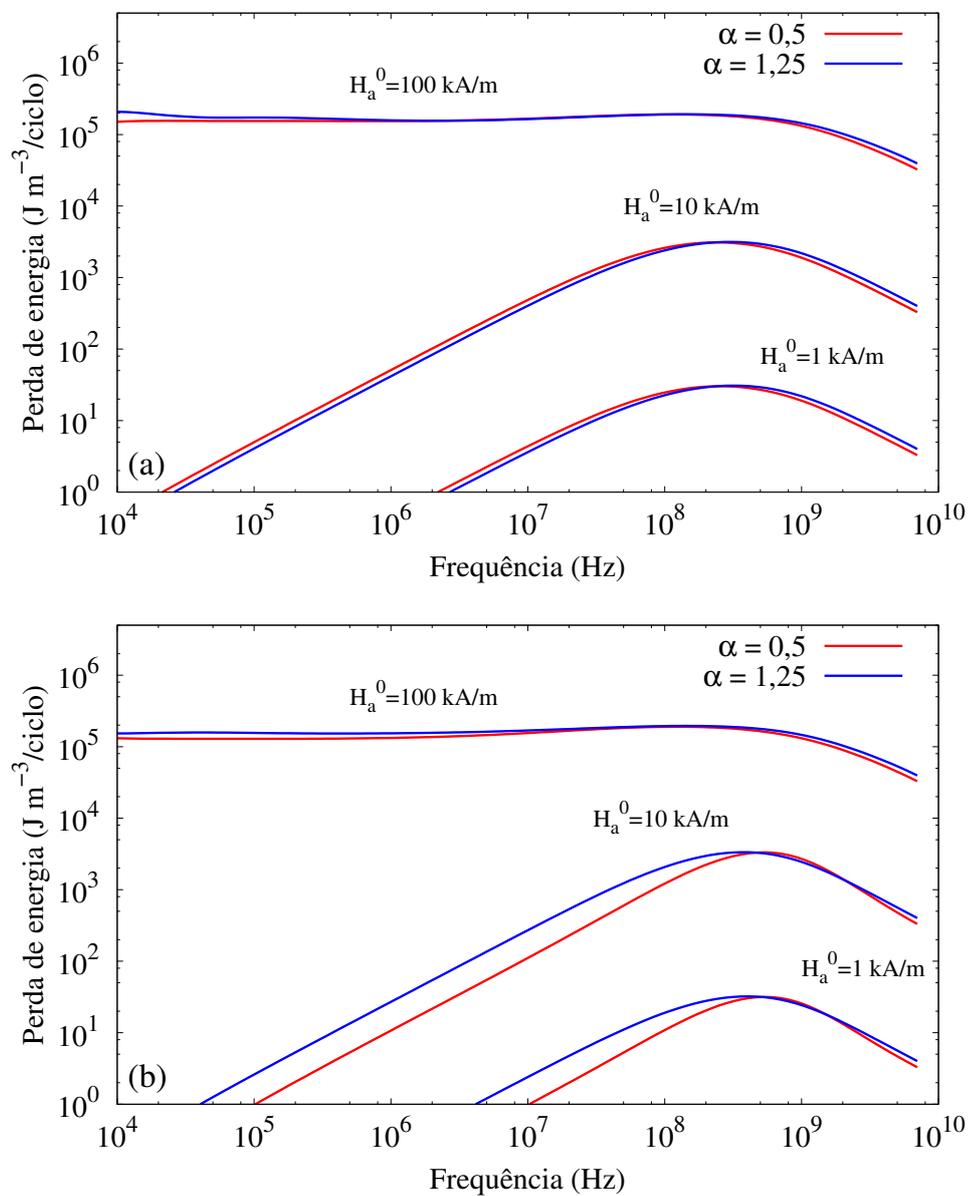


Figura 5.9 - Energia liberada pela nanopartícula esférica em função da frequência de oscilação do campo externo para vários diferentes valores da constante de amortecimento α a diferentes amplitudes H_a^0 para um esferoide oblato (a) e prolato (b). Nestas figuras, $p = 1,1$.

A Fig. 5.9 mostra a perda de energia em função da frequência de oscilação do campo para diferentes amplitudes de campo aplicado e diferentes constantes de amortecimento. Vemos que o comportamento da curva é diferente do caso esférico mostrado na Fig. 5.6. A origem dessa diferença é o campo de demagnetização que, agora, desfavorece a orientação da partícula na direção do campo aplicado. Como agora a direção x é um eixo duro para a magnetização, é desfavorável energeticamente para a magnetização se alinhar com a direção x , por causa do termo anisotrópico. Assim, a magnitude do termo $\mathbf{H}_a \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt}$ também diminui, causando uma redução na quantidade de calor liberado por ciclo. É possível perceber também que esse é um efeito dependente da amplitude do campo aplicado. Para campos da ordem de 100 kA/m, os efeitos da anisotropia se tornam menos relevantes, e a quantidade de calor liberada pelas partículas elipsoidais se aproxima da nanopartícula esférica. Elipsoides prolatos apresentam perda de energia um pouco menor que esferoides oblatos, contudo o comportamento das curvas é semelhante.

A fim de analisar com mais detalhes os efeitos da geometria das nanopartículas na liberação de calor devido a um campo magnético alternado, calculamos a energia liberada por partículas de diferentes razões p em função da frequência de oscilação f do campo magnético aplicado, para diferentes amplitudes H_a^0 . Os resultados para um esferoide oblato estão na Fig. 5.10. Observa-se que a geometria da nanopartícula tem um papel muito importante na possibilidade de uso clínico. Amplitudes de campo aceitáveis clinicamente são $H_a^0 < 15$ kA/m. A Fig. 5.10 mostra que para f na ordem de MHz (faixa de operação clínica), nanopartículas de razão $p = 1,1$ sob campo $H_a = 10$ kA/m (linha sólida verde) apresentam eficiência de aquecimento próxima a partículas com $p = 1,3$ sujeitas a campo três vezes maiores (linha pontilhada azul), amplitude já inaceitável para uso em seres humanos. Nanopartículas que apresentam $p = 1,5$, sujeitas ao campo de 30 kA/m são até mesmo menos eficientes que as partículas com $p = 1,1$ a 10 kA/m. Para campos da ordem de 1 kA/m, contudo, a eficiência de aquecimento é quase inapreciável.

A potência de perda específica para um esferoide oblato é plotada na Fig. 5.11. Pode-se perceber que, para baixas frequências, a SLP segue uma relação linear com f , com coeficiente linear dependente da geometria da partícula bem como do campo aplicado. Para altas frequências, seu valor satura a um limite dependente unicamente da magnitude do campo aplicado. Nesse gráfico, contudo, é possível observar que uma curva se destaca das demais, apresentando menor dependência da SLP com a frequência. Essa curva é correspondente ao caso de maior magnitude do campo magnético e menor razão p da nanopartícula, e diz respeito ao regime em que os efeitos da anisotropia de forma são vencidos pela magnitude do campo externo.

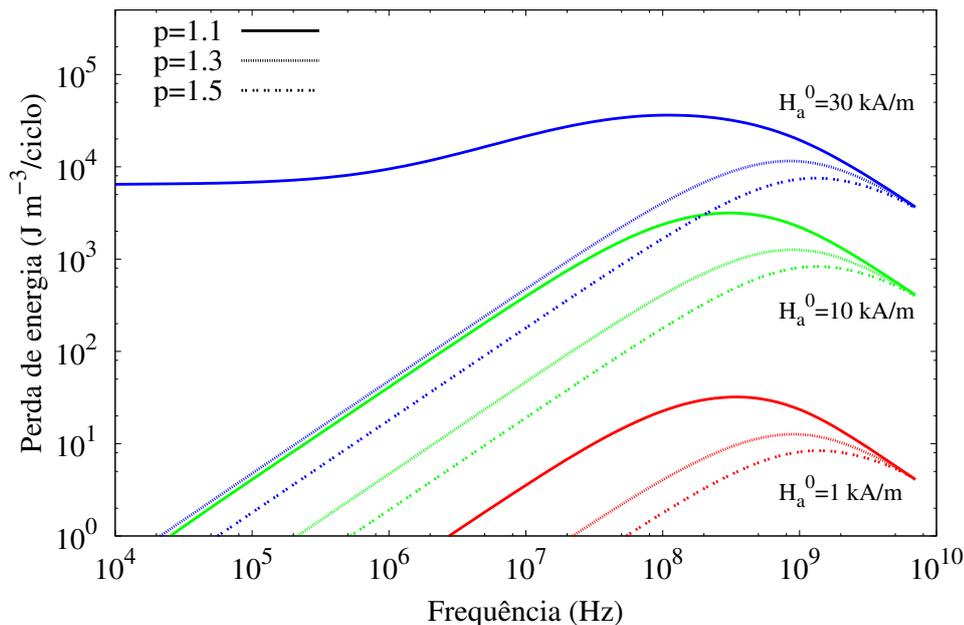


Figura 5.10 - Energia liberada em função da frequência de oscilação do campo externo de uma nanopartícula de maghemita para diferentes razões $p = a/c$. Nesta figura, $\alpha = 1$.

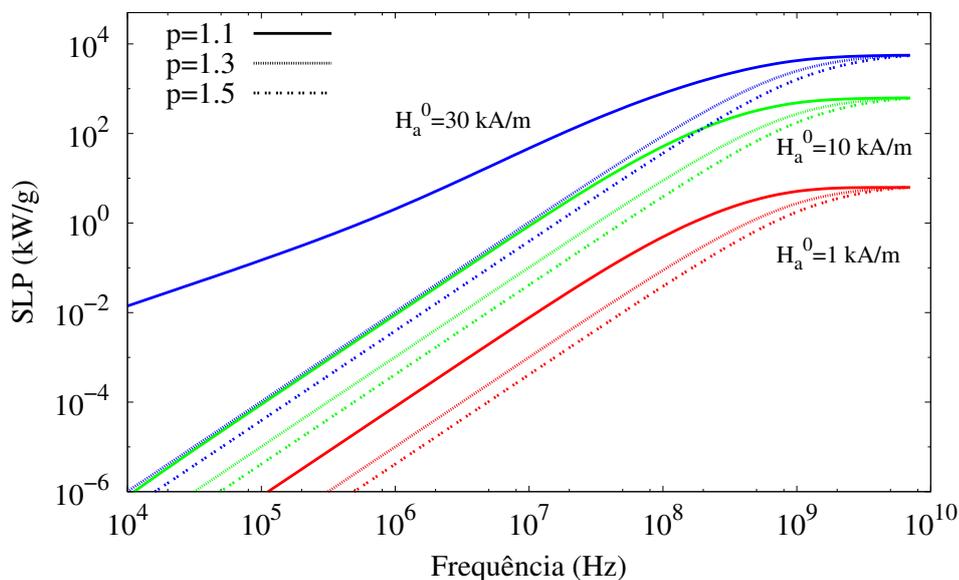


Figura 5.11 - Potência de perda específica (SLP) em função da frequência de oscilação do campo externo de uma nanopartícula de maghemita para diferentes razões $p = a/c$. Nesta figura, $\alpha = 1$.

A Fig. 5.12 mostra o comportamento da energia liberada em função da frequência à medida que a geometria da partícula passa de um esferoide oblato para uma esfera, diminuindo-se a razão p entre seus semieixos. A quantidade de energia dissipada aumenta

à medida que a partícula se torna mais simétrica. Esse comportamento deve-se à ausência de anisotropia, que dificulta o alinhamento da magnetização com o campo, como discutido anteriormente.

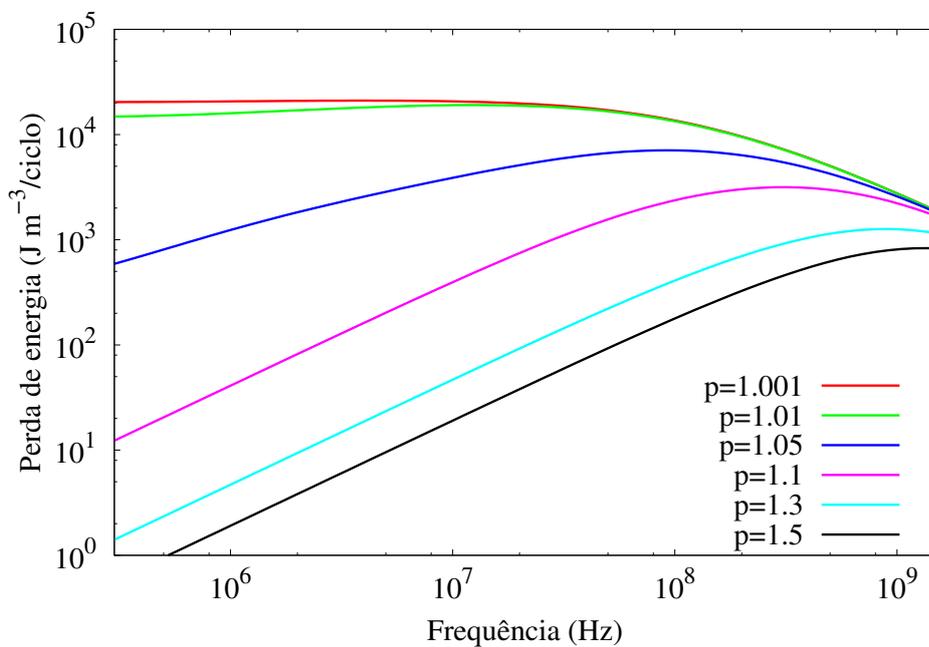


Figura 5.12 - Perda de energia em função da frequência e da forma da nanopartícula. A quantidade de calor liberado aumenta à medida que o esferoide aproxima-se da geometria de uma esfera. A intensidade do campo magnético aplicado é $H_a^0 = 10 \text{ kA/m}$.

Portanto, verifica-se que a introdução de anisotropia de forma é desfavorável para aplicações em magneto-hipertermia, sendo válido todo esforço experimental em sintetizar nanopartículas com geometrias mais simétricas possíveis.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudamos propriedades magnéticas e térmicas de nanopartículas magnéticas monodomínio com vistas a aplicações em magneto-hipertermia. Utilizamos o método Monte Carlo (MC) para simular propriedades magnéticas e térmicas de nanopartículas com anisotropia uniaxial, cuja origem pode ser cristalina ou de forma, sob campo magnético alternado. Verificamos a dependência do campo coercivo H_c e da magnetização remanente M_r com a temperatura utilizando o modelo de Stoner-Wolfarth (SW). Também estudamos o campo magnético e os fatores de demagnetização de magnetos de diferentes formas (esferas, elipsóides, cilindros e prismas) bem como de estruturas do tipo *core-shell*. Finalmente, utilizando a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), estudamos a dinâmica da magnetização e o calor liberado por nanopartículas esféricas e esferoidais sob um campo magnético alternado. Encontramos que o calor liberado é fortemente dependente da forma e da orientação das partículas em relação ao campo magnético aplicado e que a taxa de liberação específica (SLP) é maior para geometria esférica do que para partículas alongadas (elipsóides prolatos) ou achatadas (elipsóides oblatos).

Como perspectivas, pretendemos estender nosso código computacional baseado no método Monte Carlo para sistemas interagentes, a fim de investigar o papel das interações nas propriedades magnéticas e térmicas de sistemas não diluídos. Pretendemos também calcular a liberação de calor para sistemas do tipo *core-shell*. Essas estruturas podem interagir via interação de troca e também pelo campo magnetostático que provocam entre si. Os cálculos do capítulo 4 nos permitirão introduzir a interação via campo magnetostático no cálculo da dinâmica da magnetização do sistema. A estrutura multidomínio formada pode ter fortes influências na geração de calor pelo sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHARONI, A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 6, p. 3432, 1998. Disponível em:

<<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v83/i6/p3432/s1&Agg=doi>>. 60

_____. **Introduction to the Theory of Ferromagnetism**. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2000. ISBN 0198508085. 12, 15, 19

ARFKEN, G. **Mathematical methods for physicists**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press Orlando, FL, 1985. 107-109 p. 52

ARIAS, P. R.; ALTBIR, D.; BAHIANA, M. Geometric aspects of the dipolar interaction in lattices of small particles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 10, p. 1625–1633, mar. 2005. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=10/a=017?key=crossref.7d37e52313da1259b68241a846a832bf>>. 35

ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. [S.l.]: Thomson Learning, 1976. 7, 10

CHÂTEL, P. F. de; NÁNDORI, I.; HAKL, J.; MÉSZÁROS, S.; VAD, K. Magnetic particle hyperthermia: Néel relaxation in magnetic nanoparticles under circularly polarized field. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 12, p. 124202, mar. 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=12/a=124202?key=crossref.4de21d470c660d37e16ed9015b8f060a>>. 66, 73, 77

DU, H.; DU, A. The hysteresis curves of nanoparticles obtained by Monte Carlo method based on the Stoner-Wohlfarth model. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 104306, 2006. 35

GILBERT, T. A lagrangian formulation of gyromagnetic equation of the magnetization field. **Physical Review**, v. 100, n. 1243, p. 3, 1955. 70

GILCHRIST, R.; MEDAL, R.; SHOREY, W.; HANSELMAN, R.; PARROTT, J.; TAYLOR, C. Selective inductive heating of lymph nodes. **Annals of Surgery**, Lippincott, Williams, and Wilkins, v. 146, n. 4, p. 596, 1957. 1

GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J.; ADDISON, S. **Classical mechanics**. [S.l.]: American Journal of Physics, 2002. 782 p. 21

GRAIM, T. Monte Carlo study of three-dimensional-to-one-dimensional crossover in the Ising model. **Physical Review B**, v. 24, n. 9, p. 5156–5164, 1981. 30

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15626447>>. 19

HERGT, R.; DUTZ, S.; MÜLLER, R.; ZEISBERGER, M. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 38, p. S2919–S2934, set. 2006. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=38/a=S26?key=crossref.8d47e9c2c46689276e3125e4b6b445be>>. 1

HUANG, K. **Statistical Mechanics**. 2^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1987. 25

HUI-PING, Z.; ZHANG, Y.; YI-MIN, S. The demagnetizing factor and demagnetizing field of ellipsoid material in uniform magnetic field [c]. **College Physics**, v. 12, 2009. 46

ISSELS, R. Hyperthermia adds to chemotherapy. **European Journal of Cancer**, Elsevier, v. 44, n. 17, p. 2546–2554, 2008. 2

JACKSON, J. **Classical Electrodynamics John Wiley & Sons**. [S.l.]: Inc., New York, 1962. 40, 46

JOSEPH, R. Ballistic demagnetizing factor in uniformly magnetized cylinders. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 37, n. 13, p. 4639–4643, 1966. 60

KRAMERS, H.; WANNIER, G. Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I. **Physical Review**, APS, v. 60, n. 3, p. 252, 1941. Disponível em: <http://prola.aps.org/abstract/PR/v60/i3/p252_1>. 25, 27

LANDAU, D. Finite-size behavior of the simple-cubic Ising lattice. **Physical Review B**, APS, v. 14, n. 1, p. 255, 1976. Disponível em: <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v14/i1/p255_1>. 30

LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. **Physik Zeitschrift der Sowjetunion**, v. 8, n. 153, p. 101–114, 1935. 70

LIDE, D. **CRC handbook of chemistry and physics**. [S.l.]: CRC Pr I Llc, 2003. xiv, 4

MAGFORCE Nanotechnologies AG. Julho 2011. Disponível em: <<http://www.magforce.de/english/home1.html>>. 2

- MAIER-HAUFF, K.; ROTHE, R.; SCHOLZ, R.; GNEVECKOW, U.; WUST, P.; THIESEN, B.; FEUSSNER, A.; DEIMLING, A. von; WALDOEFNER, N.; FELIX, R. et al. Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme. **Journal of Neuro-Oncology**, Springer, v. 81, n. 1, p. 53–60, 2007. 2
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087, 1953. 21
- METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo method. **Journal of the American Statistical Association**, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. 21
- NOWAK, U.; CHANTRELL, R.; KENNEDY, E. Monte Carlo simulation with time step quantification in terms of Langevin dynamics. **Physical Review Letters**, APS, v. 84, n. 1, p. 163–166, 2000. 24, 36
- NUNES, J. P.; BAHIANA, M.; BASTOS, C. Magnetization curves as probes of Monte Carlo simulation of nonequilibrium states. **Physical Review E**, APS, v. 69, n. 5, p. 56703, 2004. 24
- ONSAGER, L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. **Physical Review**, APS, v. 65, n. 3-4, p. 117–149, 1944. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.65.117>>. 25, 27
- OSBORN, J. A. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. **Physical Review**, v. 67, n. 11-12, p. 351–357, 1945. 51
- PANKHURST, Q.; CONNOLLY, J.; JONES, S.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 36, p. R167, 2003. 1
- PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. **Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing**. 2. ed. [S.l.]: Cambridge, England: Cambridge University Press, 1992. 764-773 p. 52
- REITZ, J.; MILFORD, F.; CHRISTY, R. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. [S.l.]: Editora Campus, 1962. 17, 42
- ROSENSWEIG, R. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 252, p. 370–374, 2002. 66

RUSSELL, C.; UNRUH, K. Effects of Monte Carlo parameters on the simulated magnetic properties of Stoner-Wohlfarth particles. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 08H909, 2006. 24, 35

SALAZAR-ALVAREZ, G.; QIN, J.; SEPELÁK, V.; BERGMANN, I.; VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. a. a.; MIKHAYLOVA, M.; MUHAMMED, M.; BARÓ, M. D.; NOGUÉS, J. Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: the role of surface anisotropy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 40, p. 13234–9, out. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18783216>>. 24

SCHMIDT, A. Induction heating of novel thermoresponsive ferrofluids. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 289, p. 5–8, 2005. 1

SKOMSKI, R.; HADJIPANAYIS, G.; SELLMYER, D. Effective demagnetizing factors of complicated particle mixtures. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, v. 43, n. 6, p. 2956–2958, 2007. 17

STONER, E.; WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, JSTOR, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948. xi, 30, 32, 33, 37

TANDON, S. On the computation of the demagnetization tensor for uniformly magnetized particles of arbitrary shape. Part I: Analytical approach. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 271, n. 1, p. 9–26, abr. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885303007467>>. 17

THIRION, C.; WERNSDORFER, W.; MAILLY, D. Switching of magnetization by nonlinear resonance studied in single nanoparticles. **Nature materials**, v. 2, n. 8, p. 524–7, ago. 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12883551>>. 70

WUST, P.; HILDEBRANDT, B.; SREENIVASA, G.; RAU, B.; GELLERMANN, J.; RIESS, H.; FELIX, R.; SCHLAG, P. Hyperthermia in combined treatment of cancer. **The Lancet Oncology**, Elsevier, v. 3, n. 8, p. 487–497, 2002. 2

YANG, C. The spontaneous magnetization of a two-dimensional Ising model. **Physical Review**, APS, v. 85, n. 5, p. 808, 1952. Disponível em: <http://prola.aps.org/abstract/PR/v85/i5/p808_1>. 27

ZHANG, G.; LIAO, Y.; BAKER, I. Surface engineering of core/shell iron/iron oxide nanoparticles from microemulsions for hyperthermia. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 92–97, 2010. 2, 42

APÊNDICE - TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

Lista de trabalhos publicados ou aceitos para a publicação durante o curso de mestrado.

MASSA, L.; QU, F.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; SPADA, R. Valence band structure of coupled diluted magnetic quantum dots. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, Springer, v. 23, n. 1, p. 121–125, 2010.

MOURA, F.; MASSA, L. O.; NETO, P. de O.; GARGANO, R.; QU, F. Electronic structure of vertically coupled double quantum dots: Optimization of basis functions. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 494, n. 4-6, p. 228–231, 2010.

VILLEGAS-LELOVSKY, L.; QU F.; MASSA, L.O.; LOPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G.E.; Hole-mediated ferromagnetism in coupled semimagnetic quantum dots. **Physical Review B**, APS (aceito para publicação).