

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB DE PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

CAMILA RIBEIRO FRAZÃO

MODELO DE ISING EM SISTEMAS NÚCLEO/CASCA
NANOMAGNÉTICOS

BRASÍLIA-DF
2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB DE PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

CAMILA RIBEIRO FRAZÃO

MODELO DE ISING EM SISTEMAS NÚCLEO/CASCA
NANOMAGNÉTICOS

Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências de Materiais da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais. Área de Concentração: Ciências de Materiais.

ORIENTADOR: Dr. PAULO EDUARDO DE BRITO

BRASÍLIA-DF
2014

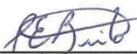
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

Termo de Aprovação

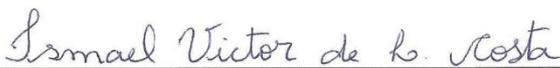
“Modelo de Ising em sistemas núcleo / casca nanomagnéticos”

Camila Ribeiro Frazão

Banca Examinadora



Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito
Presidente (FUP/UnB)



Prof. Dr. Ismael Victor de Lucena Costa
Membro Titular (FUP/UnB)



Prof. Dr. Eduardo Soares Rodrigues
Membro Externo não vinculado ao Programa (IFTM)

“As coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu, e não subiram ao coração do homem, são as que Deus preparou para os que o amam.” (1Coríntios 2:9 *b*)

Aos meus pais e amigos

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a investigação do diagrama de fase de partículas presentes em sistemas magnéticos nanoscópicos influenciados por capas que respondem à exposição de campos magnéticos. Foi utilizado o Modelo de Ising para representar o sistema magnético e o Método Monte Carlo com o Algoritmo de Metrópolis para obtenção das grandezas físicas mais relevantes. Levou-se em conta 4 diferentes estruturas, 3 bidimensionais: quadrada, triangular, tipo colméia e 1 tridimensional: cúbica. Considerou-se apenas a influência dos primeiros vizinhos na rede e foi utilizado um modelo diferenciado de distribuição de intensidades dos momentos magnéticos ao longo da rede. A análise das curvas das propriedades magnéticas das estruturas, em particular das medidas da suscetibilidade magnética e do calor específico, permitiram identificar sucessivas transições de fase em baixas temperaturas. As transições de fase referentes às camadas da rede na simulação possibilitaram a elucidação do comportamento das curvas de propriedades magnéticas encontradas experimentalmente.

ABSTRACT

In this work was made an investigation about the particle phase diagram resident in nanoscopic magnetic fields influenced by cases that respond to exposition of magnetic fields. The Ising model was used to represent the magnetic system and the Monte Carlo method with the Metropolis algorithm to obtain the most relevant physical quantities. We took into account four different structures: square, triangular, honeycomb and cubic, taking into account just the influence of the first neighbors in the network and using a different model of intensity distribution of the magnetic moments along the network. The analysis of the curves of the magnetic properties of the structures, in particular of the measurements of the magnetic susceptibility and of the specific heat, allowed us to identify successive phase transitions in low temperatures. The phase transitions related to the network layers in the simulation allowed the elucidation about the behavior of the curves of the magnetic properties founded through experimentation.

SUMÁRIO

Introdução	1
1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Motivação do trabalho	2
1.3. Fenômeno Magnético	3
1.4. Propriedades Magnéticas da matéria	5
1.4.1. Magnetização e suscetibilidade magnética	5
1.4.2. Indução Magnética	5
1.5. Classificação dos materiais	6
1.5.1. Materiais paramagnéticos.....	6
1.5.2. Materiais diamagnéticos.....	6
1.5.3. Materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.....	7
1.6. Partículas magnéticas presentes em ferrofluidos	9
1.6.3. Influência da temperatura.....	10
1.7. Outras propriedades Magnéticas dos materiais.....	11
1.7.1. Energia do sistema	11
1.7.2. Calor específico.....	11
Modelo de Ising	13
2.1. Introdução	13
2.2. Descrição do Modelo de Ising	13
2.3. Interação de troca.....	14
2.4. Efeito Zeeman	15
Método Monte Carlo	16
3.1. Introdução	16
3.2. Particularidades do Método Monte Carlo	16
3.3. Amostragem de Metrópolis.....	17
3.3.1. Dinâmica de Monte Carlo	18
3.3.2. Algoritmo 1– Varredura Monte Carlo	18
3.3.3. Algoritmo 2 - Cálculo das propriedades magnéticas	19
3.3.4. Algoritmo 3 - Cálculo da histerese.....	20
Aplicação do Modelo e análise dos resultados.....	21
4.1. Introdução	21

4.2.	Descrições e análises gerais do modelo	21
4.2.1.	Aproximações do modelo.....	22
4.2.2.	Determinação e análise inicial das redes.....	22
4.3.	Descrição do modelo de rede.....	30
4.3.1.	Modelos com núcleo/casca 1 e 2.....	30
4.3.2.	Modelo com núcleo/casca 3	36
	Conclusão	40
	Apêndices	41
	Anexo	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de linhas de campo magnético próximas às fontes, respectivamente, de um circuito de corrente (a) e de um ímã em formato de paralelepípedo (b).	3
Figura 2 - Representação esquemática da relação entre o momento magnético e a órbita do elétron em torno do núcleo (a) e em torno do seu eixo (b).	4
Figura 3 - Representação esquemática da orientação dos momentos magnéticos de uma estrutura paramagnética frente à exposição de um campo magnético.	6
Figura 4 - Ilustração dos momentos magnéticos atômicos nulos e induzidos respectivamente em uma estrutura diamagnética antes e após sofrer a influência de um campo magnético.	7
Figura 5 - Tendência de alinhamento dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos (a), antiferromagnéticos (b) e ferrimagnéticos (c).	8
Figura 6 - Esquema de partículas magnéticas envolvidas por capas protetoras dispersas em um fluido.	9
Figura 7 - Curvas de magnetização indicando diferentes temperaturas críticas referentes às estruturas distintas. Curvas obtidas utilizando o Método Monte Carlo aplicado no Modelo de Ising. As temperaturas críticas obtidas conferem com as T_c encontradas na literatura.	10
Figura 8 - Algoritmo e tomadas de decisões do Método Monte Carlo utilizando a amostragem de Metrópolis.	18
Figura 9 - Algoritmo 2 / Programa principal 1.	19
Figura 10 - Algoritmo 2 / Programa principal 1. Demarcação em vermelho indicando a diferença entre o presente algoritmo e o anterior.	20
Figura 11 - Ilustração das redes quadrada e cúbica utilizadas na simulação de estruturas magnéticas.	22
Figura 12 - Ilustração das redes triangular e tipo colméia utilizadas na simulação de estruturas magnéticas.	23
Figura 13 - Representação esquemática do número de vizinhos característicos das redes triangular, colméia, quadrada e cúbica.	23
Figura 14 - Curvas de propriedades magnéticas das redes quadrada, tipo colméia, triangular e cúbica indicando seu comportamento magnético e suas transições de fase em diferentes temperaturas.	24
Figura 15 - Curvas de magnetização e desmagnetização para estruturas com diferentes organizações espaciais.	25
Figura 16 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede triangular.	26
Figura 17 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede quadrada em diferentes temperaturas.	26
Figura 18 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede tipo colméia em diferentes temperaturas.	27
Figura 19 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede cúbica em diferentes temperaturas.	27

Figura 20 – Comparação entre curvas de histerese das redes quadrada, hexagonal triangular e cúbica submetidas à $T = 0.6 J/K_B$	28
Figura 21 – Ciclo de histerese de uma partícula core/shell ($CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$) submetida à temperatura 2K, RT3 FC (7Tesla) gentilmente cedida pela Dr. Renata Aquino.	29
Figura 22–Estrutura 1 - Distribuição de intensidades dos momentos magnéticos em uma rede quadrada.....	30
Figura 23 - Estrutura 2 - Distribuição de intensidades dos momentos magnéticos em uma rede quadrada com borda larga.....	31
Figura 24–Influência da largura da casca no ciclo de histerese	31
Figura 25 - Propriedades Magnéticas de redes tipo colméia influenciadas por diferentes magnitudes de spins na casca da estrutura.....	32
Figura 26 - Propriedades Magnéticas de redes quadradas influenciadas por diferentes magnitudes de spins na casca da estrutura.....	33
Figura 27 - Propriedades Magnéticas de redes triangulares influenciadas por diferentes magnitudes na casca da estrutura.....	33
Figura 28 - Propriedades Magnéticas de redes cúbicas influenciadas por diferentes magnitudes na casca da estrutura.....	34
Figura 29 - Curvas de propriedades magnéticas das redes quadrada, tipo colméia, triangular e cúbica com uma borda de intensidade 0.6 indicando suas transições de fase em diferentes temperaturas.....	35
Figura 30 – Ciclos de histerese de redes com uma borda de largura de 20 sítios e intensidade 0.6.	36
Figura 31 – Estrutura 3 - Ilustração das camadas envolvendo o núcleo no modelo da partícula magnética simulada.	36
Figura 32–Curvas de energia e magnetização de diferentes redes com delimitação de quatro camadas de intensidades de spins.....	37
Figura 33 - Calor específico e suscetibilidade magnética de diferentes redes com delimitação de quatro camadas de intensidades de spins.	37
Figura 34– Ampliação da figura 29 indicando a suscetibilidade magnética das camadas da estrutura.	38
Figura 35 – Ciclos de histerese obtidos em redes com quatro camadas de diferentes intensidades de spins.	38

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Gerais

O estudo do comportamento magnético dos materiais tem posição destacada no que diz respeito ao desenvolvimento de melhorias e facilitações das atividades humanas, de forma que a inacabada busca pela compreensão do fenômeno magnético é precursora nas investigações da humanidade e ainda tem se revelado fonte de descobertas inusitadas.

O magnetismo, um fenômeno físico, atua em materiais apresentando ampla ligação com a sua estrutura e, portanto, estudar o fenômeno implica inicialmente em compreender internamente as diferenças entre os diversos tipos materiais para em seguida analisar as suas propriedades observadas macroscopicamente.

Vários estudos têm determinado essa relação e este trabalho utiliza um modelo computacional para estudar as propriedades magnéticas de partículas ferromagnéticas delimitadas por substâncias que funcionam como capas ou cascas protetoras da estrutura. Na simulação, são utilizadas cascas com tamanhos variáveis que respondem à exposição de um campo magnético influenciando as propriedades magnéticas do material.

1.2. Motivação do trabalho

O estudo foi motivado pela compreensão da influência da capa na resposta magnética macroscópica de fluidos magnéticos expostos a um campo magnético, tendo como referência resultados experimentais obtidos em pesquisas do comportamento magnético de nanopartículas dispersas em fluidos.

Partículas magnéticas submetidas a baixas temperaturas apresentam ciclos de histerese particulares descritas como curvas do tipo escada, que por sua vez não são verificados em simulações de partículas uniformemente magnetizadas.

No intuito de simular essas estruturas e analisar o seu comportamento particular, foram utilizados o Modelo de Ising e o Método de Monte Carlo.

As estruturas dos materiais usados na simulação são representadas por configurações de momentos magnéticos de spins (uma propriedade intrínseca dos elétrons) organizados em redes quadradas, triangulares, hexagonais e cúbicas mantendo interações com seus primeiros vizinhos e desprezando todas as demais interações conforme verificado no modelo que por sua vez é capaz de medir propriedades magnéticas tais como: magnetização, suscetibilidade magnética, calor específico e energia de um dado sistema.

As propriedades magnéticas médias do sistema são encontradas tendo como referência a seleção de amostragens de configurações com maior valor probatório obtida pela amostragem de Metrópolis e a dinâmica de transição de uma configuração para outra é realizada utilizando a tomada de decisões baseada em números aleatórios presente no Método de Monte Carlo, que por sua vez é eficaz na simulação do comportamento magnético de um material.

A particularidade do modelo deste trabalho está na atribuição de valores de intensidades de spin diferentes para as regiões delimitadas como núcleo ou casca da estrutura. Inicialmente o termo referente à interação de troca entre os spins J presente na função hamiltoniana de Ising foi fixado e posteriormente foi modificado, apresentando a possibilidade de inversão da direção do spin.

O desenvolvimento do modelo foi realizado utilizando programações em linguagem C que possibilitaram encontrar resultados comparativos aos obtidos em análises laboratoriais.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, sendo a introdução um breve relato sobre a motivação, o objetivo e a estrutura da pesquisa. O primeiro capítulo abordará o fenômeno do magnetismo, as repostas magnéticas da matéria e as grandezas relacionadas a elas. Será apresentado no segundo capítulo o modelo de Ising e suas características. O terceiro capítulo é dedicado à exposição do Método de Monte Carlo e suas peculiaridades. O quarto capítulo apresentará o modelo adotado para descrever as estruturas referidas e no capítulo cinco são discutidos os resultados das simulações.

Finalmente, são apresentadas as conclusões e às referências bibliográficas.

1.3. Fenômeno Magnético

Na natureza, existem forças que atuam sobre a matéria proporcionando influências de atração ou repulsão entre substâncias, dentre essas forças, podemos citar o magnetismo. Embora conhecido desde a antiguidade, a explicação mais razoável do surgimento do fenômeno magnético em cargas elétricas em movimento foi dada pelo advento da quântica. O fenômeno pode ser induzido ou intrínseco à estrutura dos materiais, no segundo caso, provém dos momentos magnéticos de spin μ , uma propriedade intrínseca dos elétrons.

Um campo magnético, grandeza vetorial designada por H e medida em Tesla, é o efeito magnético que ocorre na vizinhança próxima à sua origem e freqüentemente são utilizadas linhas de campo para esboçar o fluxo magnético na região, conforme indicado na Figura 1.

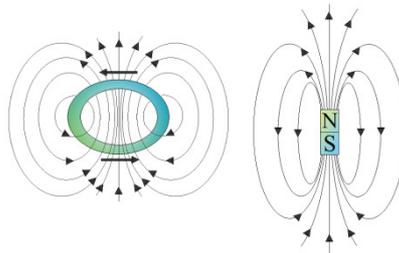


Figura 1 - Representação esquemática de linhas de campo magnético próximas às fontes, respectivamente, de um circuito de corrente (a) e de um ímã em formato de paralelepípedo (b).

O movimento de um elétron no átomo gera um pequeno campo magnético e de acordo com a física clássica seu movimento pode ser subdividido em dois

movimentos. O primeiro, denominado momento angular orbital, é descrito pela rotação do elétron em torno do núcleo de seu respectivo átomo e outro em torno de um eixo de rotação que por sua vez recebe o nome de momento angular intrínseco dos elétrons (spins). Como consequência de cada movimento, um momento magnético é gerado, apresentado duas possíveis componentes (Eisberg, 1979) na direção z: para cima ou para baixo conforme indicado na Figura 2. Nesse sentido, classicamente os elétrons podem ser considerados dipolos magnéticos, onde cada um deles apresenta um momento magnético orbital permanente e um momento magnético de spin (Callister, 2002).

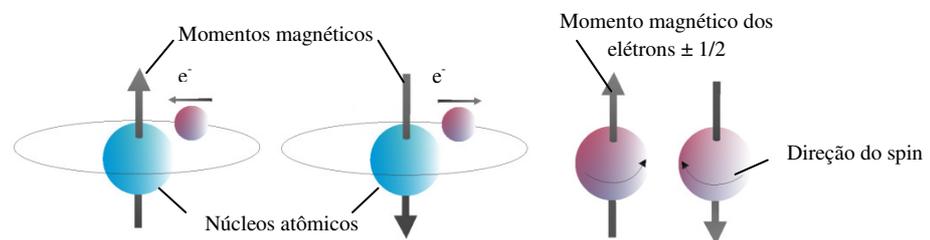


Figura 2 - Representação esquemática da relação entre o momento magnético e a órbita do elétron em torno do núcleo (a) e em torno do seu eixo (b).

1.4. Propriedades Magnéticas da matéria

1.4.1. Magnetização e suscetibilidade magnética

A presença de um campo magnético atua sobre a matéria influenciando a orientação dos dipolos magnéticos nos materiais, dando origem a uma resposta visível macroscopicamente denominada magnetização M ou momento magnético por unidade de volume, denotada por:

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \sum_i \bar{\mu}_i \quad (1.0)$$

sendo $\bar{\mu}_i$ o momento de dipolo magnético dos átomos e V o volume da amostra.

O grau da magnetização indica basicamente o quanto os momentos magnéticos estão alinhados na estrutura do material, de forma que o grau de alinhamento máximo dos momentos magnéticos em um material é indicado pela magnetização de saturação M_s .

A magnetização possui dependência direta com a facilidade de seus momentos magnéticos se alinharem e para alguns materiais segue a seguinte relação:

$$M = \chi_m H \quad (1.1)$$

onde a susceptibilidade magnética χ_m , uma medida adimensional, é um coeficiente de proporcionalidade entre o campo magnético aplicado e a magnetização do material. A suscetibilidade magnética varia de acordo com a estrutura do sistema e é uma propriedade específica do meio ou do material em análise.

1.4.2. Indução Magnética

Uma vez submetido à presença de um campo magnético H , é possível conhecer a magnitude da força do campo magnético interno no interior da substância. Essa magnitude é denominada indução magnética B ou densidade do fluxo magnético, também medida em Tesla. A relação entre \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

1.5. Classificação dos materiais

Os materiais podem ser classificados em termos da influência de um campo magnético externo sobre a orientação de seus momentos magnéticos. Frequentemente os materiais são classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos.

1.5.1. Materiais paramagnéticos

Alguns materiais são classificados como paramagnéticos por apresentarem momentos de dipolo magnéticos que, na ausência da influência de um campo magnético externo se orientam aleatoriamente, no entanto sobre a influência do mesmo interagem entre si e orientam-se no sentido do campo. Essa interação denota um aumento na intensidade do campo de maneira proporcional ao alinhamento dos paramagnetos implicando em uma pequena propriedade magnética de atração ou repulsão no material, que persiste apenas durante a presença do campo magnético (Pachêco, 2006).

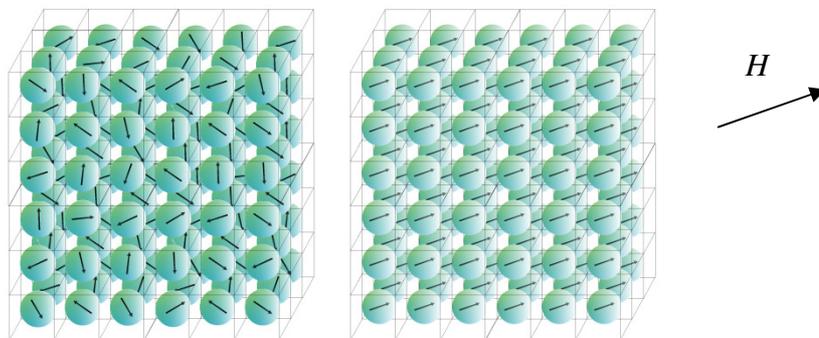


Figura 3 - Representação esquemática da orientação dos momentos magnéticos de uma estrutura paramagnética frente à exposição de um campo magnético.

1.5.2. Materiais diamagnéticos

Materiais classificados como diamagnéticos apresentam uma característica magnética com baixo grau de intensidade que somente é observada na ausência de outra propriedade magnética e enquanto presente a influência de um campo magnético externo (Callister, 2002). Estes materiais naturalmente apresentam um

momento magnético total nulo, no entanto a presença de um campo magnético externo gera uma alteração de pequena magnitude nos momentos magnéticos orbitais dos elétrons gerando momentos de dipolos atômicos induzidos direcionados no sentido contrário ao campo (Kittel, 1978), conforme indicados na Figura 4.

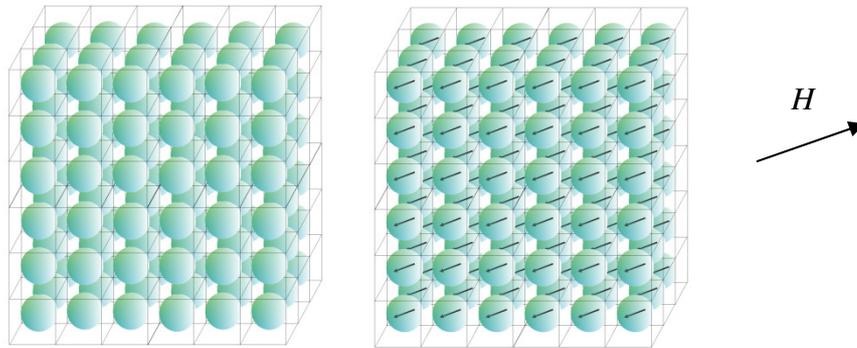


Figura 4 - Ilustração dos momentos magnéticos atômicos nulos e induzidos respectivamente em uma estrutura diamagnética antes e após sofrer a influência de um campo magnético.

A variação da magnetização em função do campo H aplicado nos materiais paramagnéticos e diamagnéticos ocorre de maneira linear conforme indicada na equação 1.2, de maneira que a suscetibilidade magnética é positiva no primeiro caso e negativa para os materiais diamagnéticos (Arantes, 2010).

1.5.3. Materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos se distinguem dos demais materiais pela presença de momentos magnéticos intrínsecos a sua estrutura que se ordenam espontaneamente ou se alinham facilmente mesmo ausente a influência de um campo magnético externo. Isso ocorre devido à presença de uma maior influência entre os momentos magnéticos vizinhos nessas estruturas (Arantes, 2010).

Existe uma tendência no sentido do alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos intrínsecos. Nos ferromagnéticos, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o mesmo sentido e uma vez alinhados, há um aumento na intensidade do campo magnético total. No antiferromagnetismo e

ferrimagnetismo, os momentos magnéticos tendem a se orientar em sentidos opostos ou antiparalelos. Aquele apresenta uma magnetização total nula, no entanto materiais ferrimagnéticos, apresentam magnitudes de momentos magnéticos distintas resultando em uma magnetização total não nula (Shackelford, 2008). As tendências de organização dos materiais estão indicadas na Figura 5.

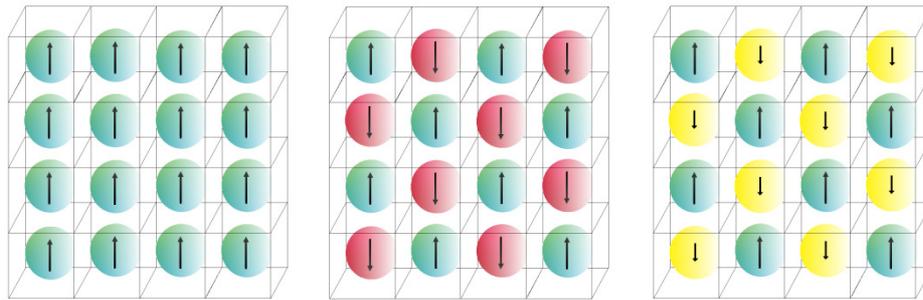


Figura 5 - Tendência de alinhamento dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos (a), antiferromagnéticos (b) e ferrimagnéticos (c).

A orientação espontânea dos momentos magnéticos intrínsecos ocorre em regiões, denominadas domínios magnéticos, onde o alinhamento ocorre predominantemente em relação aos momentos magnéticos vizinhos, porém não alinhados em relação aos domínios adjacentes. A variação relativamente sutil ocorre nas paredes entre os domínios magnéticos e a facilidade/dificuldade em inverter o sentido dos momentos magnéticos das paredes dos domínios mede o grau de moleza/dureza magnética dos materiais.

Uma das principais peculiaridades dos momentos magnéticos dos materiais ferromagnéticos é a propriedade de histerese descrita como a capacidade de guardar a informação de seu estado anterior. Mais precisamente de se manterem alinhados após a inversão do sentido do campo magnético aplicado.

Essa característica indica que a variação da magnetização em função do campo magnético para materiais ferromagnéticos não segue a relação da equação 1.2. Sua valoração é definida pela influência presente e antecedente do campo magnético externo, definindo um ciclo de histerese (Arantes, 2010).

1.6. Partículas magnéticas presentes em ferrofluidos

Fluidos magnéticos também chamados de ferrofluidos são dispersões coloidais compostas por nanopartículas magnéticas dispersas em um fluido. A síntese de maneira estável desses materiais depende do controle de interações entre partícula/partícula e partícula/fluido. Dentre as técnicas de controle são definidos o tamanho das partículas presentes no fluido e o seu revestimento com uma camada de proteção. Esta camada minimiza a aglomeração das partículas devido à sua tendência natural de aglutinação (Silveira, 2006) e freqüentemente é chamada de casca da estrutura.

No estudo do comportamento magnético de ferrofluidos, geralmente são utilizadas esferas uniformemente magnetizadas (Arantes, 2010), uma simplificação do observado nas partículas.

A Figura 6 ilustra de forma esquemática um fluido contendo partículas magnéticas recobertas por uma capa protetora.

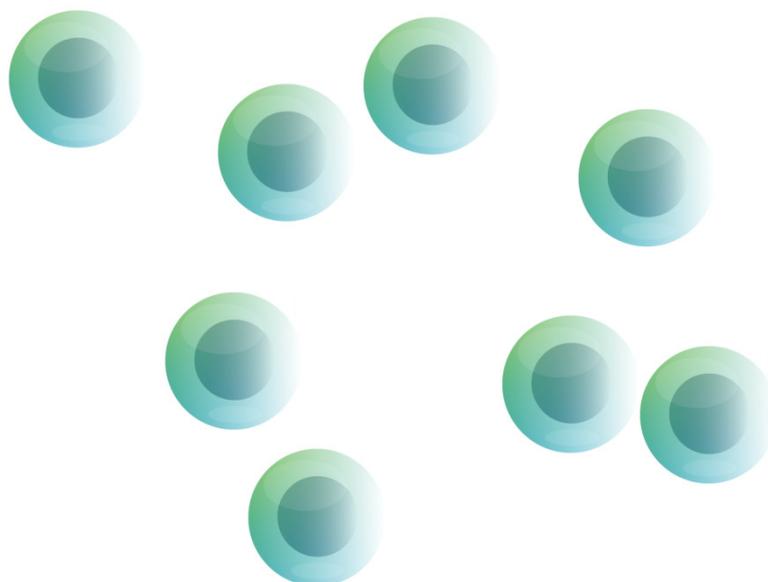


Figura 6 – Esquema de partículas magnéticas envolvidas por capas protetoras dispersas em um fluido.

1.6.3. Influência da temperatura

Um aumento de temperatura no sistema implica na ampliação do grau das vibrações atômicas e das oscilações das partículas do material. Acima de uma temperatura crítica T_c , específica do material, o grau da intensidade das vibrações supera a interação entre os momentos magnéticos vizinhos, dispondo-os aleatoriamente e diminuindo a magnetização de saturação nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos (Callister, 2002).

Submetidos a uma temperatura acima de T_c , denominada temperatura de Curie para estruturas ferromagnéticas, materiais com momentos magnéticos intrínsecos perdem suas características magnéticas e passam a apresentar um comportamento paramagnético. Isso não ocorre, porém, no diamagnetismo ao qual a suscetibilidade magnética praticamente não depende da temperatura (Arantes, 2010).

Na Figura 7 são indicadas temperaturas críticas obtidas em uma simulação de diferentes estruturas com diferentes níveis de organização atômica, abordadas com mais detalhes no capítulo 4.

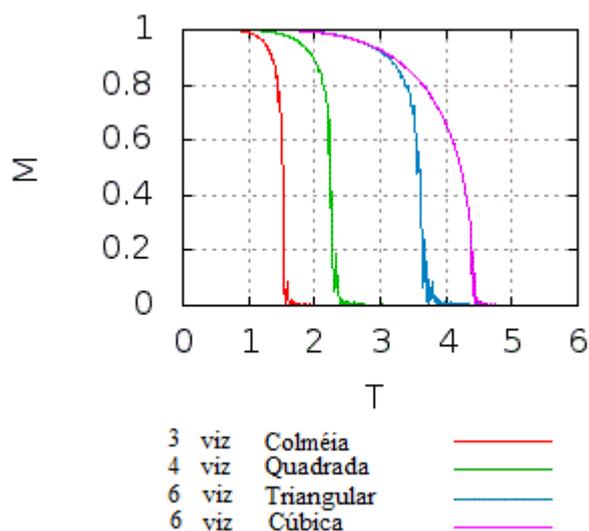


Figura 7 - Curvas de magnetização indicando diferentes temperaturas críticas referentes às estruturas distintas. Curvas obtidas utilizando o Método Monte Carlo aplicado no Modelo de Ising. As temperaturas críticas obtidas conferem com as T_c encontradas na literatura.

1.7. Outras propriedades Magnéticas dos materiais

1.7.1. Energia do sistema

A energia média \bar{E} do sistema é dada pela soma da relação entre a probabilidade p_i dos spins da rede se arranjar em uma configuração específica e a energia ε_i associada a essa configuração. A energia ε_i será abordada no próximo capítulo (Modelo de Ising) e mais detalhes referentes às equações são indicadas no apêndice A. A relação é dada por:

$$\bar{E} = \sum_i^N \varepsilon_i p_i \quad (1.3)$$

sendo N o número de configurações possíveis para um dado sistema. A probabilidade associada à configuração presente na equação anterior por sua vez é dada por:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} \quad (1.4)$$

onde Z é a função partição do sistema, $\beta = 1/k_B T$, e k_B , por sua vez é a constante de Boltzmann.

1.7.2. Calor específico

Uma vez conhecida a energia do sistema, é possível encontrar a taxa de variação de energia do mesmo em função da temperatura ou calor específico, dado por:

$$C = \frac{dE}{dT} \quad (1.5)$$

Em termos estatísticos, conforme indicado no apêndice A deste trabalho, o calor específico pode ser denotado por:

$$C = \sigma^2 / (k_B T^2) = (\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2) / (k_B T^2) \quad (1.6)$$

onde ε é a energia associada às configurações, T a temperatura do sistema e σ a variância da energia.

De forma análoga ao calor específico, a suscetibilidade magnética conforme citado anteriormente, indica a facilidade de seus momentos magnéticos se alinharem e pode ser obtida estatisticamente como a variância da magnetização. Esta relação é indicada com detalhes no apêndice *B* e é expressa por:

$$\chi = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (1.7)$$

onde *M* é a magnetização da rede.

Capítulo 2

Modelo de Ising

2.1. Introdução

Este capítulo é destinado a elucidar a maneira como são interpretados os sistemas magnéticos no modelo de Ising. No modelo são atribuídos valores de intensidades para os sítios ao longo de uma rede de forma análoga aos momentos magnéticos em material. Ainda é considerada a interação entre os sítios na rede tendo como referência a função hamiltoniana de Ising.

2.2. Descrição do Modelo de Ising

O modelo proposto por Wilhelm Lenz ao seu aluno Ernest Ising ficou conhecido como modelo de Ising e atualmente é ampla a sua utilização no estudo de transições de fase (Costa, 2006). O modelo representa o comportamento magnético dos materiais utilizando uma rede com N sítios ao qual é atribuído a cada sítio um número ± 1 análogo às duas orientações possíveis dos momentos magnéticos de spins ou simplesmente spins.

Cada arranjo diferente das atribuições ou configuração do sistema apresenta uma energia ε_i associada a ela. A função Hamiltoniana de Ising fornece a energia do sistema associada a todas as 2^N configurações possíveis para a rede levando em consideração a interação entre os vizinhos mais próximos.

A função usada no modelo é dada por:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (2.0)$$

onde S_i é o spin em cada sítio, i e j são sítios vizinhos na rede, B é o campo magnético externo e J a energia de interação de troca entre os momentos magnéticos vizinhos na rede.

O primeiro termo presente na função é referente ao alinhamento dos momentos magnéticos nos materiais promovido pela energia da interação de troca que por sua vez é uma consequência da repulsão eletrônica dos elétrons (Arantes, 2010) e diz respeito ao comportamento dos spins que tendem a se orientar na mesma direção quando J positivo e em direções opostas quando negativo.

O segundo termo na função diz respeito ao alinhamento dos momentos magnéticos com um campo magnético externo promovido pela densidade de energia conhecida como Zeeman u_z (Arantes, 2010).

2.3. Interação de troca

Cada orbital, região do átomo onde existe maior probabilidade de se encontrar o elétron, é descrito por uma função de onda e pode acomodar até dois elétrons, que são ditos desemparelhados quando sozinhos ou emparelhados quando se encontram pareados no orbital. Cada um deles recebe um número quântico particularmente utilizado para identificá-los indicando sua camada, subcamada, a orientação de seu orbital no espaço ou o valor de seu spin ($\pm 1/2$). A limitação é explicada pelo princípio de exclusão de Pauli, que por sua vez afirma que dois elétrons que possuem o mesmo número quântico não poderão ocupar o mesmo orbital (Maria, 2009).

Desta forma, dois elétrons com os mesmos números quânticos espaciais e números quânticos de spins diferentes (direção antiparalela) poderão coabitar o mesmo orbital, todavia dois elétrons com mesmos números quânticos de spin (direção paralela) não poderão ocupar o mesmo orbital. Assim, pode-se afirmar que existe certa atração e repulsão entre os elétrons e essa relação recebe o nome de interação de troca (Maria, 2009).

2.4. Efeito Zeeman

O termo efeito Zeeman é nome dado ao fenômeno de desdobramento das linhas espectrais de um elemento químico (Santos, 2012) gerado pela interação entre um campo magnético e os graus de liberdade dos elétrons livres (Stariolo, 2014) e sua expressão é dada por:

$$u_z = \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \quad (2.1)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo e M a magnetização do sistema.

A energia encontrada na função hamiltoniana é o parâmetro utilizado nas decisões tomadas pelo algoritmo no Método de Monte Carlo, mais precisamente na utilização do Algoritmo de Metrópolis.

Capítulo 3

Método Monte Carlo

3.1. Introdução

Neste capítulo é explanado o método utilizado para contornar as limitações encontradas nas simulações de sistemas magnéticos acompanhado do algoritmo capaz de auxiliar o método nas tomadas de decisões, a saber, o Método Monte Carlo e o Algoritmo de Metrópolis respectivamente.

3.2. Particularidades do Método Monte Carlo

No estudo do comportamento de sistemas magnéticos, entre outros, são necessários métodos computacionais que em particular sejam eficazes para auxiliar no cálculo de propriedades médias do sistema. A necessidade é devida a dinâmica dos spins em grandes sistemas envolverem numerosos estados possíveis que requerem muito custo computacional.

Uma classe de técnicas de simulação particularmente utiliza números aleatórios na solução de problemas e recebe de forma genérica o nome Monte Carlo. O termo faz referência à cidade Monte Carlo, localizada em Mônaco, que se tornou conhecida por seus jogos de azar executados com o emprego de números aleatórios (Marina, 2009).

A essência do Método Monte Carlo está na escolha de forma aleatória das configurações que serão utilizadas para o cálculo das propriedades médias do

sistema. A seleção das amostragens é realizada utilizando a rotina de um algoritmo gerador de números pseudoaleatórios (Deus, 1992) que simula a aleatoriedade encontrada na natureza e fornecem números uniformemente distribuídos dentro de um intervalo conforme essa aleatoriedade (Yoriyaz, 2009).

Na escolha, entretanto, é utilizada uma técnica de amostragem por importância para respeitar as densidades de probabilidades. Mais precisamente, o método considera que pode ou não haver transição de uma configuração para outra, a cada passo de Monte Carlo (análogo ao tempo), mas as transições ocorrem de maneira probabilística (Ferreira, 2012).

A necessidade dessa seleção é baseada na existência de certas configurações definidas como desnecessárias (Deus, 1992) por apresentarem uma probabilidade muito pequena de ocorrer e uma vez evitadas são capazes de reduzir potencialmente o tempo de simulação.

3.3. Amostragem de Metrópolis

Uma técnica capaz de selecionar as amostragens das configurações mais prováveis foi criada por Metrópolis. A técnica utiliza fatores de Boltzmann no cálculo da probabilidade das configurações (Vianna, 2004) que por sua vez é definida por:

$$p_i = e^{-\beta E_i} \quad (3.0)$$

Graças à utilização dos fatores de Boltzmann no cálculo de p_i , a propriedade média \bar{X} do sistema é obtida como uma média simples das grandezas encontradas na simulação (Vianna, 2004), sendo expressa por:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X(r(n)) \quad (3.1)$$

onde $(r(n))$ é o valor de $X(r)$ sistema nas configurações da simulação.

3.3.1. Dinâmica de Monte Carlo

A Figura 8 revela a essência dos principais passos do algoritmo de Monte Carlo. Inicialmente é calculada e armazenada a energia associada ao ordenamento inicial dos spins na rede. Em seguida, a análise é realizada no primeiro sítio, onde é verificada a nova energia da rede caso haja uma inversão no sentido do spin da rede. Se $\Delta E \leq 0$, ou seja, caso a energia associada a nova configuração seja menor que a anterior é aceita a inversão, caso contrário, o programa utiliza um método de tomada de decisão.

A decisão é baseada em um número pseudoaleatório x , gerado pelo programa a cada varredura, cujo valor está compreendido entre 0 e 1. Caso este número seja menor ou igual à probabilidade p_i da configuração ocorrer é aceita a inversão, caso contrário a inversão é rejeitada e o programa prossegue na análise da variação de energia da rede, realizada seqüencialmente sobre os demais sítios da rede (Vianna, 2004).

3.3.2. Algoritmo 1 – Varredura Monte Carlo

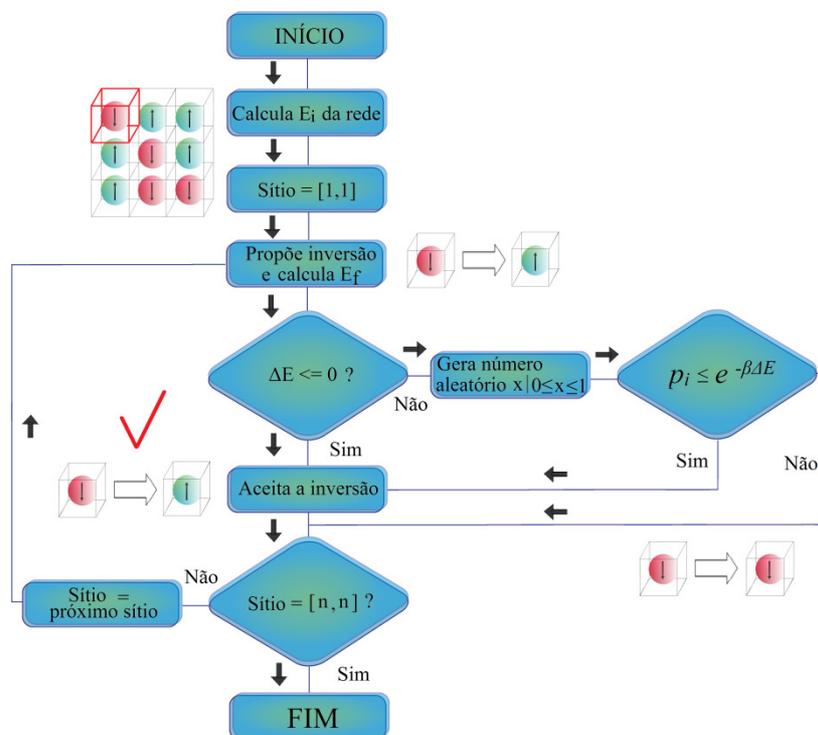


Figura 8 - Algoritmo e tomadas de decisões do Método Monte Carlo utilizando a amostragem de Metrópolis.

3.3.3. Algoritmo 2 - Cálculo das propriedades magnéticas

O programa desenvolvido realiza o cálculo das propriedades magnéticas de acordo com os passos indicados no algoritmo da Figura 9.

É calculado, para uma dada rede, N_m vezes as grandezas: energia (E), quadrado da energia (E^2), magnetização (M) e quadrado da magnetização (M^2) em diferentes temperaturas. Nesse sentido, são encontradas a energia média, a energia quadrática média, a magnetização média e a magnetização quadrática média para cada temperatura, dados utilizados para traçar os gráficos das propriedades magnéticas apresentados nos capítulos a seguir.

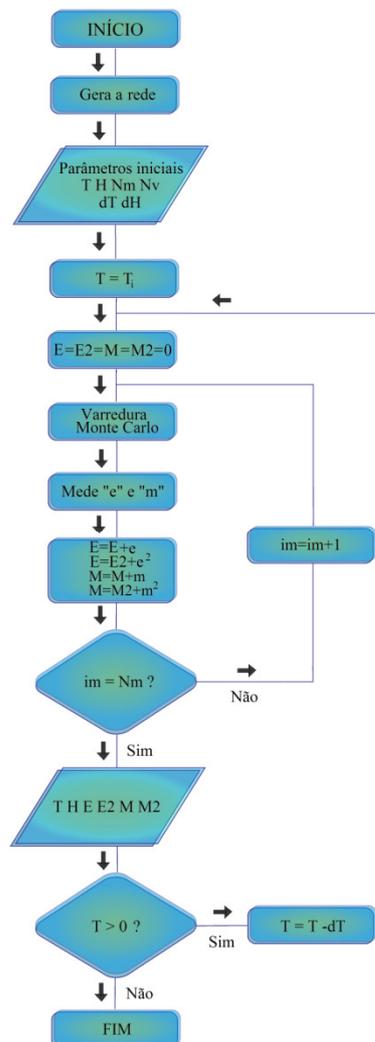


Figura 9 – Algoritmo 2 / Programa principal 1.

3.3.4. Algoritmo 3 - Cálculo da histerese

O algoritmo presente na Figura 10 indica os passos do programa utilizados na obtenção da histerese das estruturas. São obtidas as grandezas magnéticas em função do campo magnético crescente e decrescente para uma dada temperatura. As diferenças entre os algoritmos 1 e 2 são destacados na cor vermelha.

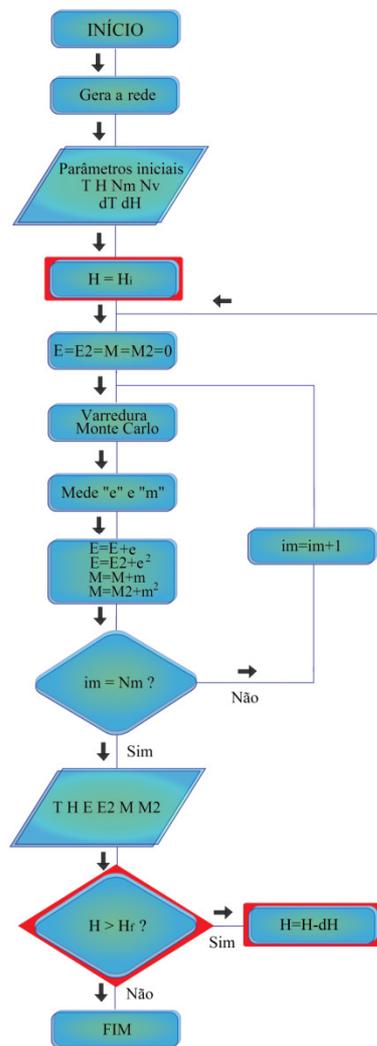


Figura 10 - Algoritmo 2 / Programa principal 1. Demarcação em vermelho indicando a diferença entre o presente algoritmo e o anterior.

Capítulo 4

Aplicação do Modelo e análise dos resultados

4.1. Introdução

Neste capítulo será apresentada a utilização do Método Monte Carlo e da amostragem de Metrópolis aplicadas ao Modelo de Ising no estudo de redes particularmente desenvolvidas para elucidar o comportamento de partículas magnéticas em escala nanométrica.

Em seguida serão apresentados os resultados das simulações acompanhados da análise dos dados obtidos baseados. A análise é baseada na formulação de gráficos de energia, magnetização, calor específico, suscetibilidade magnética e curvas de histerese no intervalo da temperatura onde as transições de fase são observadas.

4.2. Descrições e análises gerais do modelo

Baseado no estudo de nanopartículas magnéticas dispersas em fluidos e no interesse em compreender o comportamento peculiar das propriedades magnéticas dessas estruturas, foi desenvolvido um modelo de redes com a utilização de programas em linguagem C e em seguida analisadas as suas propriedades magnéticas.

4.2.1. Aproximações do modelo

Embora o comportamento de sistemas fluidomagnéticos seja mais complexo que o comportamento de uma partícula isolada, cada rede, de acordo com o modelo, representa a estrutura de uma única partícula dentre as diversas encontradas no fluido. Nesse sentido são desprezadas as influências das demais partículas e são consideradas apenas as interações entre os primeiros sítios vizinhos na rede.

As nanopartículas encontradas em fluidos magnéticos frequentemente apresentam formatos discoidais, no entanto não foram observadas diferenças significativas que determinasse a delimitação do formato circular e discoidal nas redes, portanto optou-se pela não demarcação do estrito formato das partículas.

As médias das propriedades dos sistemas magnéticos simulados foram obtidas utilizando a técnica de Monte Carlo e a dinâmica de Metrópolis aplicadas no Modelo de Ising, particularmente com interesse em compreender o fenômeno e obter curvas análogas às curvas de histerese peculiares encontradas experimentalmente em ferrofluidos.

4.2.2. Determinação e análise inicial das redes

No estudo, foram utilizadas redes quadradas, triangulares, tipo colméia e cúbicas conforme ilustradas nas Figura 11 e Figura 12.

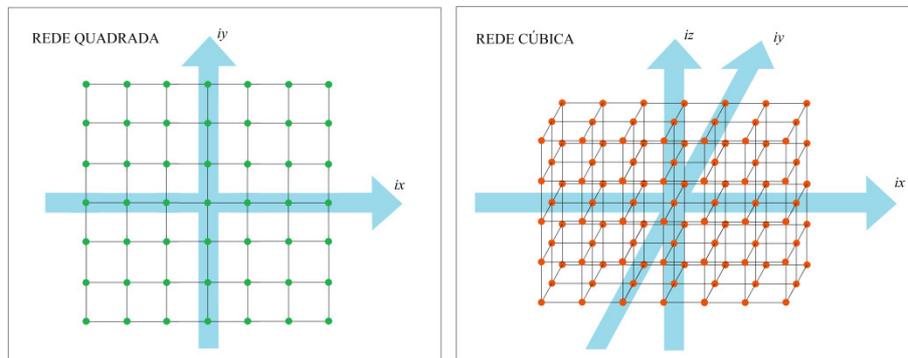


Figura 11 - Ilustração das redes quadrada e cúbica utilizadas na simulação de estruturas magnéticas.

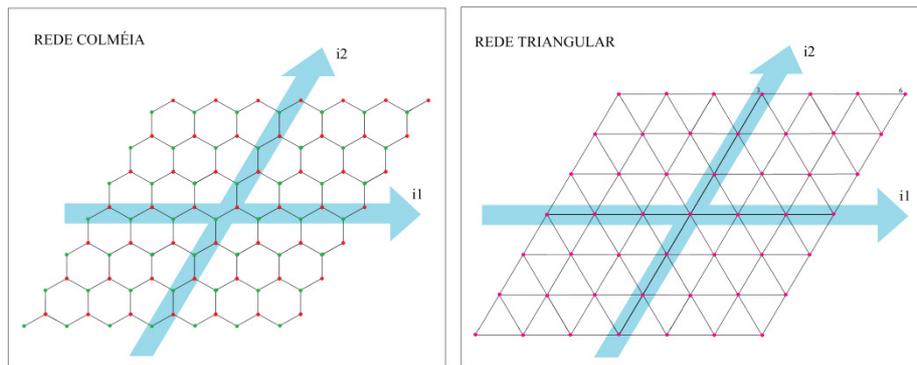


Figura 12 - Ilustração das redes triangular e tipo colméia utilizadas na simulação de estruturas magnéticas.

Essas estruturas são diferenciadas, entre outros, em termos da quantidade de vizinhos que seus sítios apresentam. Cada sítio nas redes quadrada, cúbica, tipo colméia e triangular apresenta respectivamente quatro, seis, três, e seis vizinhos conforme ilustra a Figura 13.

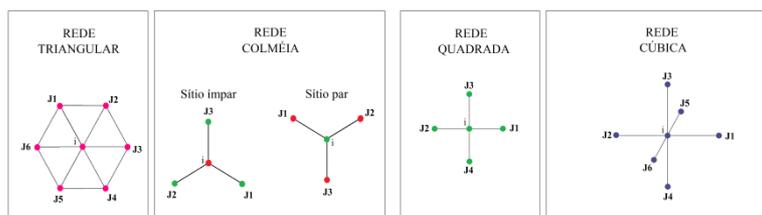


Figura 13 – Representação esquemática do número de vizinhos característicos das redes triangular, colméia, quadrada e cúbica.

As curvas das propriedades magnéticas dessas estruturas indicadas na Figura 14 e nas figuras mostradas em seqüência foram obtidas utilizando o modelo de Ising em redes cúbicas com 33^3 sítios e 121^2 sítios para as demais estruturas. Foram utilizadas 2 varreduras e 1000 medidas para a obtenção das propriedades magnéticas. As unidades de energia são encontradas em unidades de J (energia de troca), as unidades de temperatura são definidas em J/K_B e as demais propriedades são apresentadas de forma relativa.

Ainda em relação à Figura 14, é possível perceber que a forma como são organizados os átomos na estrutura influencia na temperatura crítica do sistema, de forma que à medida que cresce o número de vizinhos ou a conectividade na estrutura, aumenta a temperatura crítica da mesma. No entanto, apesar das redes triangulares e cúbicas apresentem a mesma quantidade de vizinhos, esta possui

mais conectividade que aquela e, portanto as redes cúbicas apresentam transição de fase em uma temperatura mais elevada que as demais redes.

Dentre as redes citadas, a estrutura cúbica, devido a sua estrutura tridimensional e à sua maior conectividade em relação às demais redes, é a rede com características mais próximas da organização real dos átomos em nanopartículas magnéticas e nesse sentido apresenta maior interesse nesse estudo.

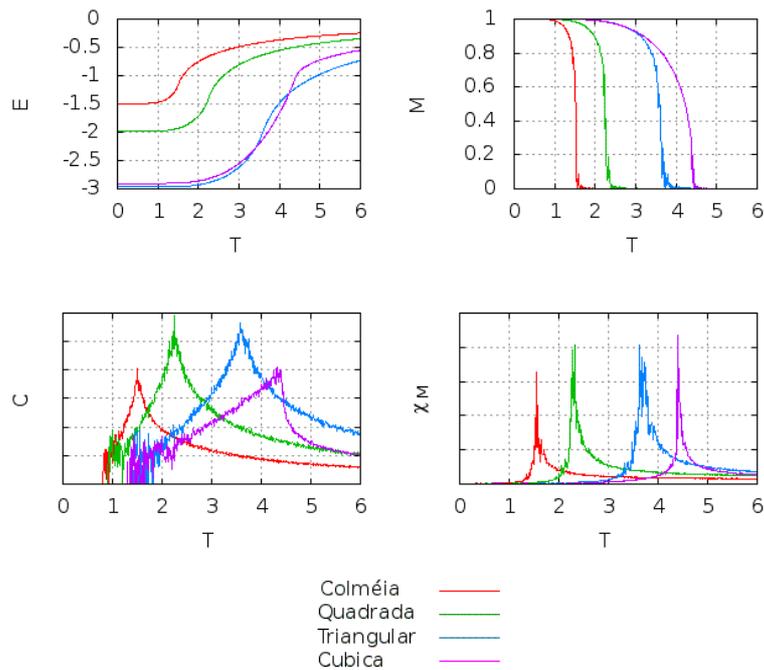


Figura 14 - Curvas de propriedades magnéticas das redes quadrada, tipo colméia, triangular e cúbica indicando seu comportamento magnético e suas transições de fase em diferentes temperaturas.

Em particular, os picos presentes nas curvas da suscetibilidade magnética e do calor específico indicam a temperatura onde ocorre a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética nas estruturas.

Essas curvas encontradas para redes tradicionais utilizando o modelo de Ising indicam que as estruturas quadrada, triangular, tipo colméia e cúbica apresentam transição de fase respectivamente nas temperaturas 2.27, 3.64, 1.52, 4.51 aproximadamente. Nesse sentido, se submetidas a uma temperatura igual a 2 $[J/K_B]$ conforme indicado na Figura 15, todas as estruturas, exceto a tipo colméia, ainda apresentarão características ferromagnéticas.

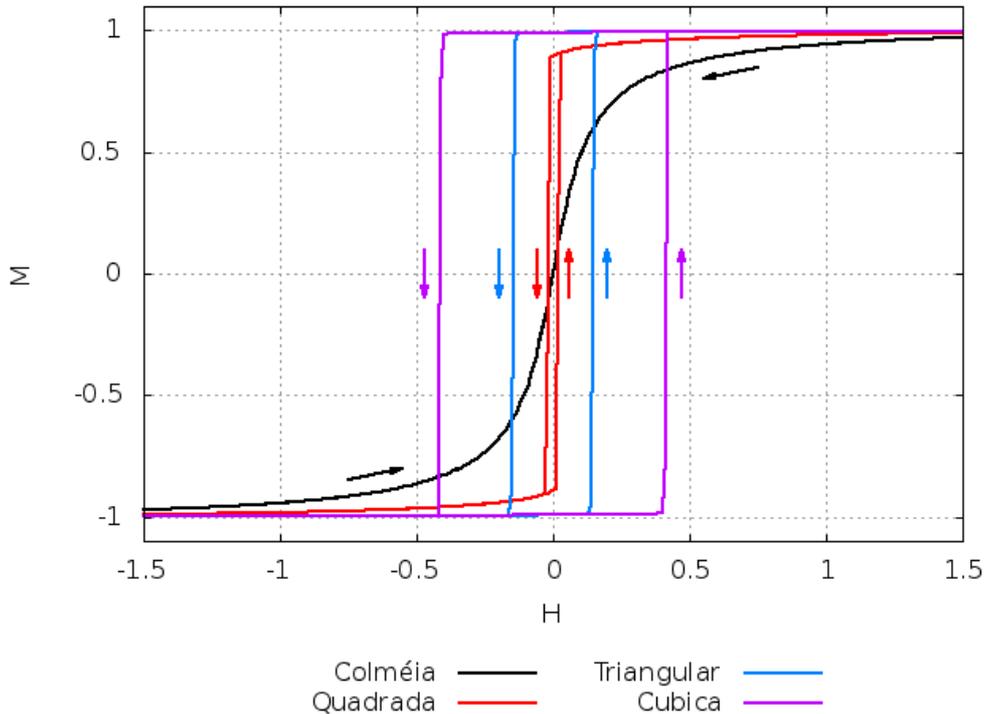


Figura 15 - Curvas de magnetização e desmagnetização para estruturas com diferentes organizações espaciais.

Analisando as curvas de histerese dessas estruturas na Figura 15, a perda das características ferromagnéticas da rede é indicada pela sobreposição entre as curvas de magnetização e desmagnetização da rede.

Em termos de dureza magnética, a Figura 15 indica a influência do número de vizinhos sobre a dureza magnética dos materiais. Quanto maior a quantidade de vizinhos dos sítios, maior é a influência sofrida pela presença dos spins adjacentes, bem como a dureza magnética do material, ou seja, será necessária a aplicação de um campo magnético mais intenso para magnetizar ou desmagnetizar a estrutura.

O comportamento de estruturas ferromagnéticas são amplamente conhecidos e utilizados em diversas aplicações nas atividades humanas. Com o intuito de uma comparação posterior são indicadas nas figuras Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19 curvas de histerese simples obtidas para as redes triangular, quadrada, tipo colméia e cúbica.

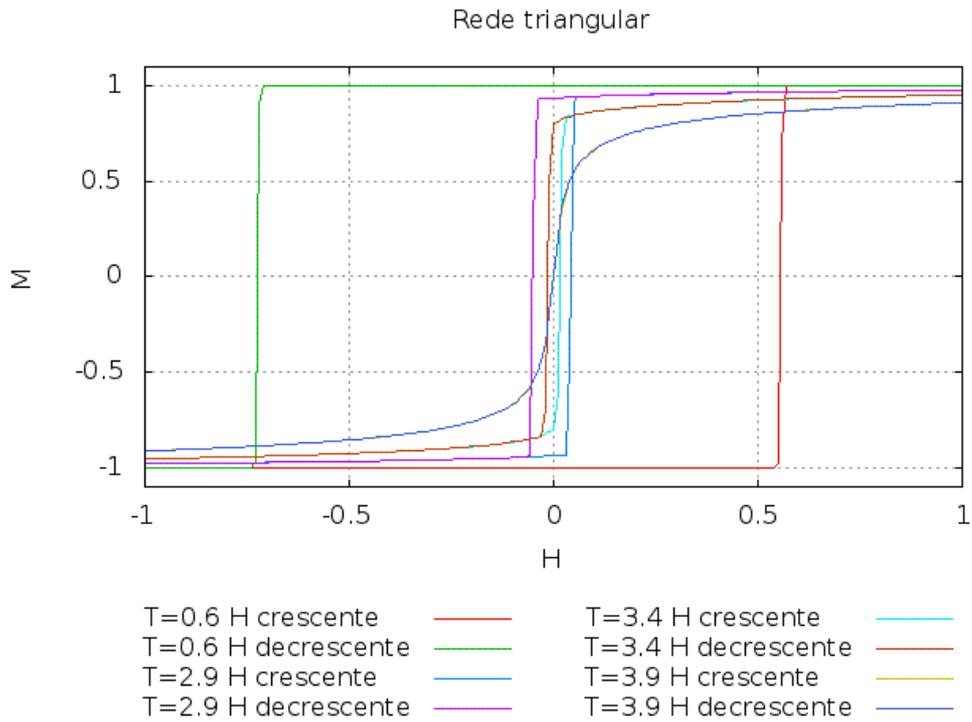


Figura 16 – Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede triangular.

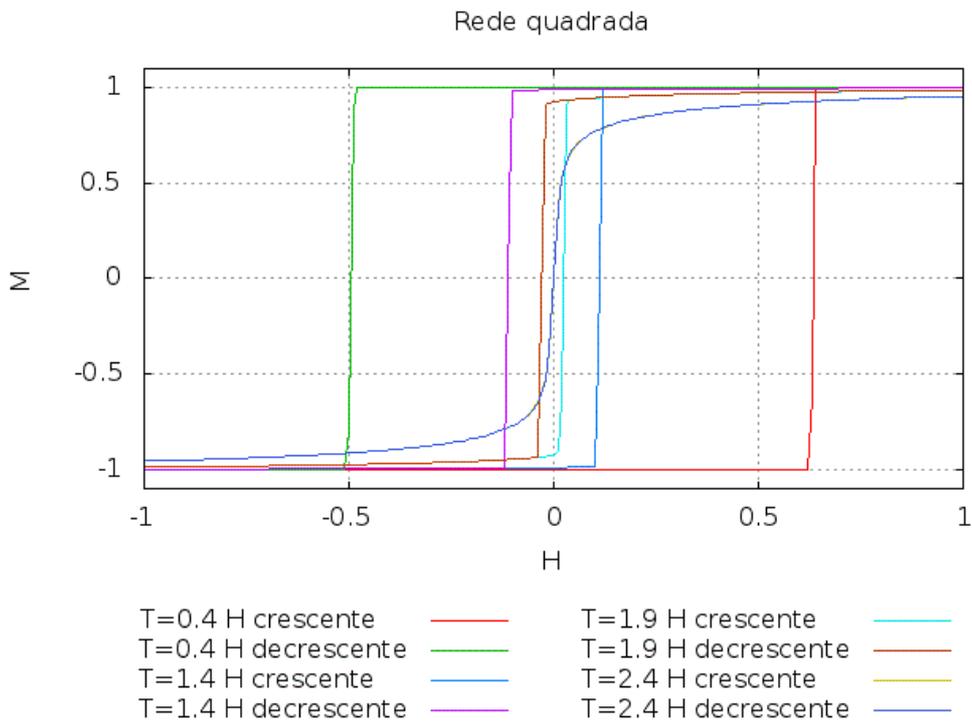


Figura 17 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede quadrada em diferentes temperaturas.

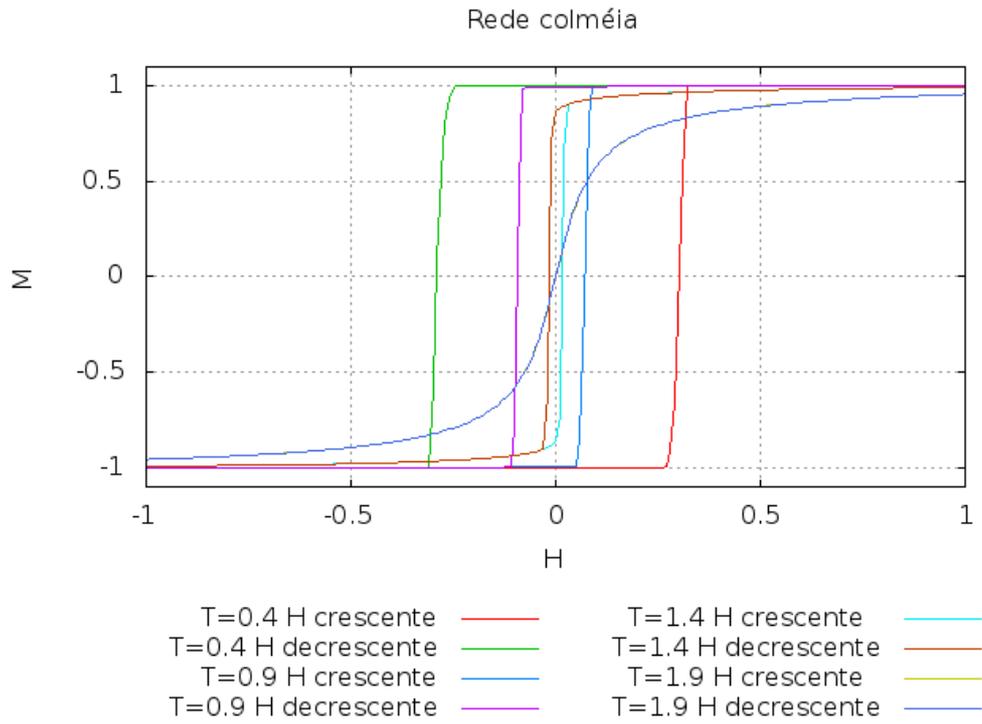


Figura 18 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede tipo colméia em diferentes temperaturas.

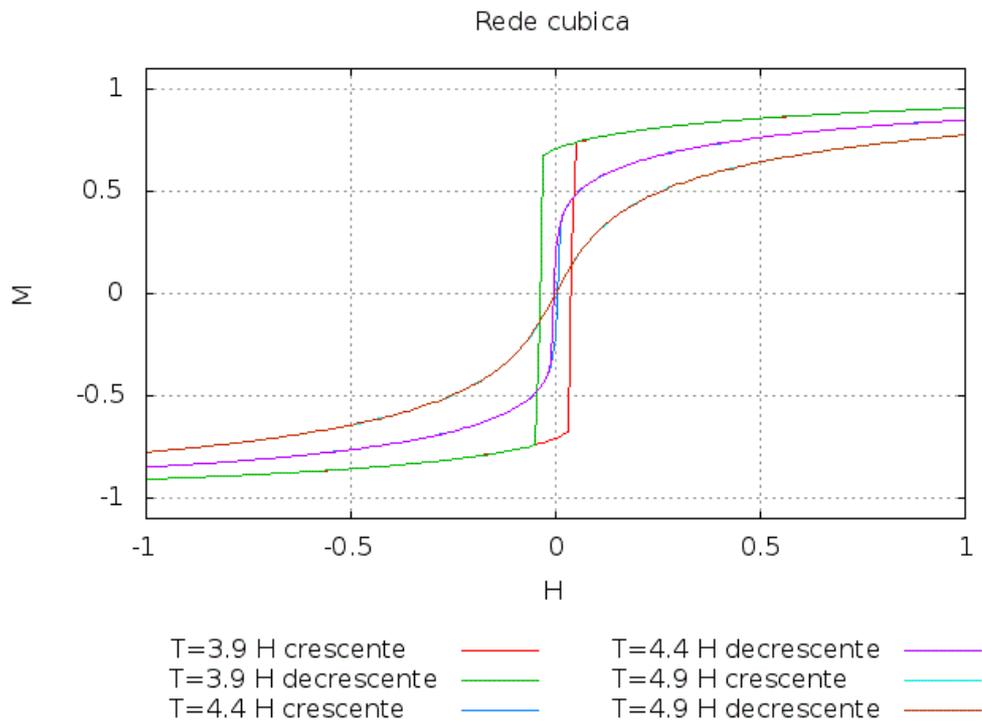


Figura 19 - Curvas de magnetização e desmagnetização para a rede cúbica em diferentes temperaturas.

Um exemplo da comparação entre as curvas de histerese das redes em $T = 0.2 \text{ J/K}_B$ é indicado na Figura 20. Submetidos a baixas temperaturas, o comportamento esperado de estruturas delimitadas com cascas é análogo ao indicado nas curvas de histerese anteriormente citadas referente a estruturas sem casca. Em contrapartida, foi encontrado experimentalmente em análises de nanopartículas magnéticas dispersas em fluidos um comportamento diferenciado dessas estruturas em baixas temperaturas (Aquino, 2014).

O ciclo de histerese de uma Ferrita de Cobalto com casca de Maghemita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com diâmetro $D = 3 \text{ nm}$, indicada na Figura 21, revela seu comportamento magnético peculiar frente à magnetização e desmagnetização do sistema.

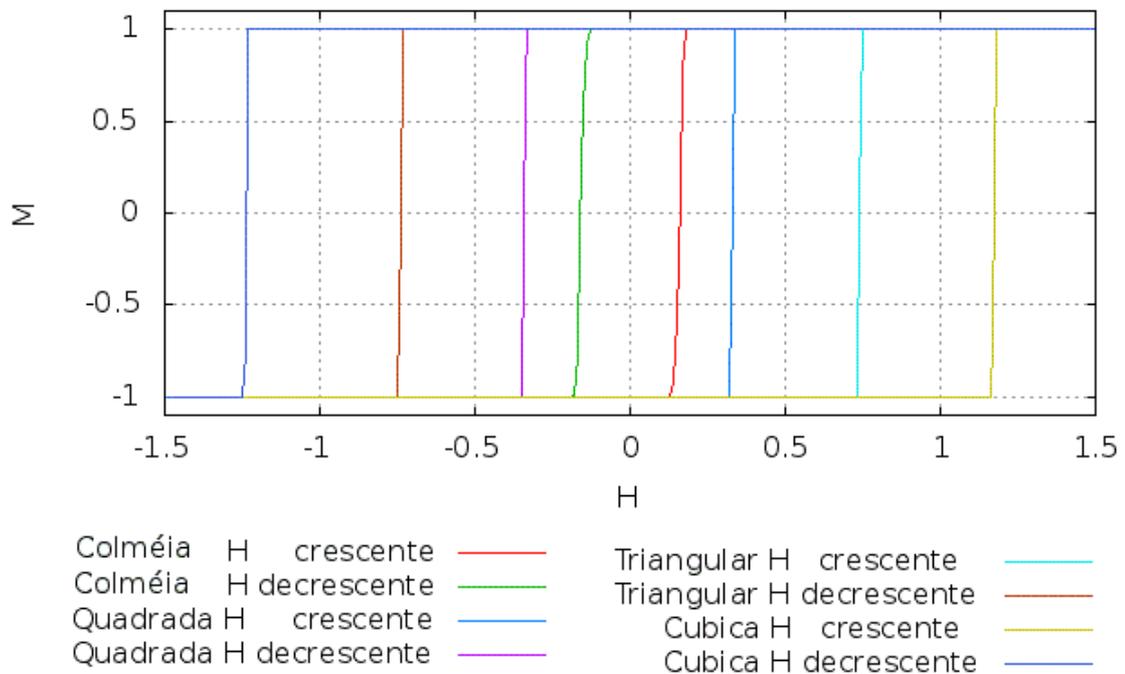


Figura 20 – Comparação entre curvas de histerese das redes quadrada, hexagonal triangular e cúbica submetidas à $T = 0.6 \text{ J/K}_B$.

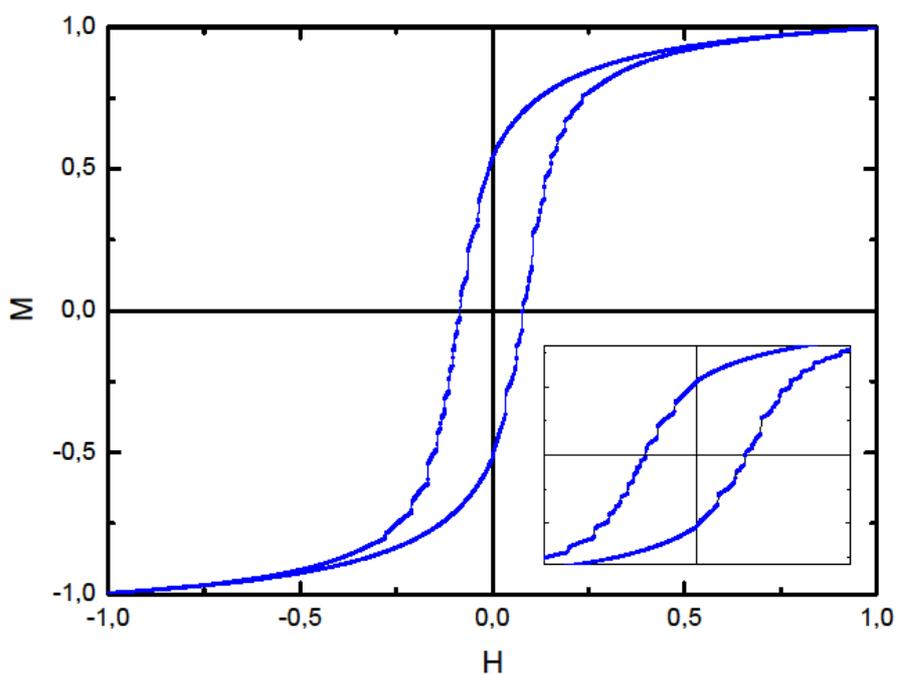


Figura 21 – Ciclo de histerese de uma partícula core/shell ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) submetida à temperatura 2K, RT3 FC (7Tesla) gentilmente cedida pela Dr. Renata Aquino.

É possível analisar, mais precisamente na ampliação da curva ainda na Figura 21, que o seu comportamento magnético é diferenciado em relação às estruturas anteriores obtidas em redes tradicionais, apresentando pequenas ondulações em seu traçado. Na tentativa de simular esse comportamento, foi desenvolvido um modelo de rede particular para o estudo dessas estruturas.

4.3. Descrição do modelo de rede

4.3.1. Modelos com núcleo/casca 1 e 2

A peculiaridade do modelo de redes deste trabalho está baseada na distribuição de intensidades dos momentos magnéticos localizados ao longo da rede que delimitam uma estrutura do tipo núcleo/casca.

Os momentos magnéticos localizados no centro da rede ou núcleo N receberam os tradicionais valores de intensidade ± 1 utilizados no Modelo de Ising, entretanto os sítios nas margens da rede, que delineiam a casca ou borda B da estrutura receberam valores fixos de menor intensidade. A Figura 22 ilustra o exemplo de delimitação inicial das regiões numa rede quadrada.

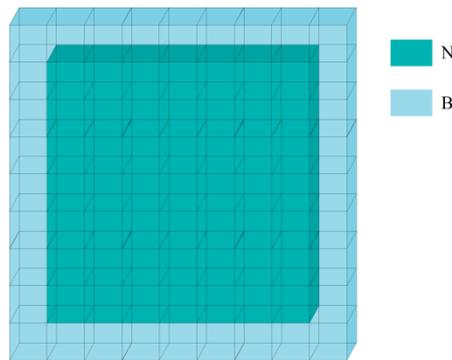


Figura 22 – Estrutura 1 - Distribuição de intensidades dos momentos magnéticos em uma rede quadrada.

Foram traçadas curvas de algumas propriedades magnéticas de uma estrutura delimitada por uma casca estreita e fixa, ou seja, com sentido determinado e não variável similar à descrita na Figura 22, no entanto não foram encontradas particularidades em suas características magnéticas.

Em uma segunda análise, foi delimitada uma casca mais larga a fim de verificar a contribuição de sua espessura nas propriedades magnéticas dessas estruturas. A estrutura 2 recebeu valores de intensidades variáveis nas bordas, ou seja, que podem ser invertidos de “cima” para “baixo” ou vice e versa, da mesma maneira que o núcleo. A Figura 23 ilustra a nova estrutura e as curvas das propriedades magnéticas associadas a ela são apresentadas na Figura 24.

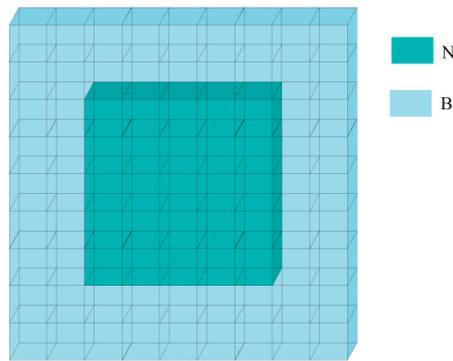


Figura 23 - Estrutura 2 - Distribuição de intensidades dos momentos magnéticos em uma rede quadrada com borda larga.

Pode ser verificado na Figura 24 que a largura da casca contribui para a formação de curvas do tipo escada no ciclo de histerese. Foi verificado que uma casca relativamente fina não influencia o ciclo de histerese de sistemas bidimensionais, no entanto em redes bidimensionais delimitadas por uma casca suficientemente larga, é verificada uma pequena ondulação referente à transição de fase da casca das estruturas.

Embora apresente uma largura relativamente fina, a casca em uma estrutura cúbica delinea uma superfície. Isso favorece o comportamento diferenciado das demais redes demarcado nos gráficos da Figura 24.

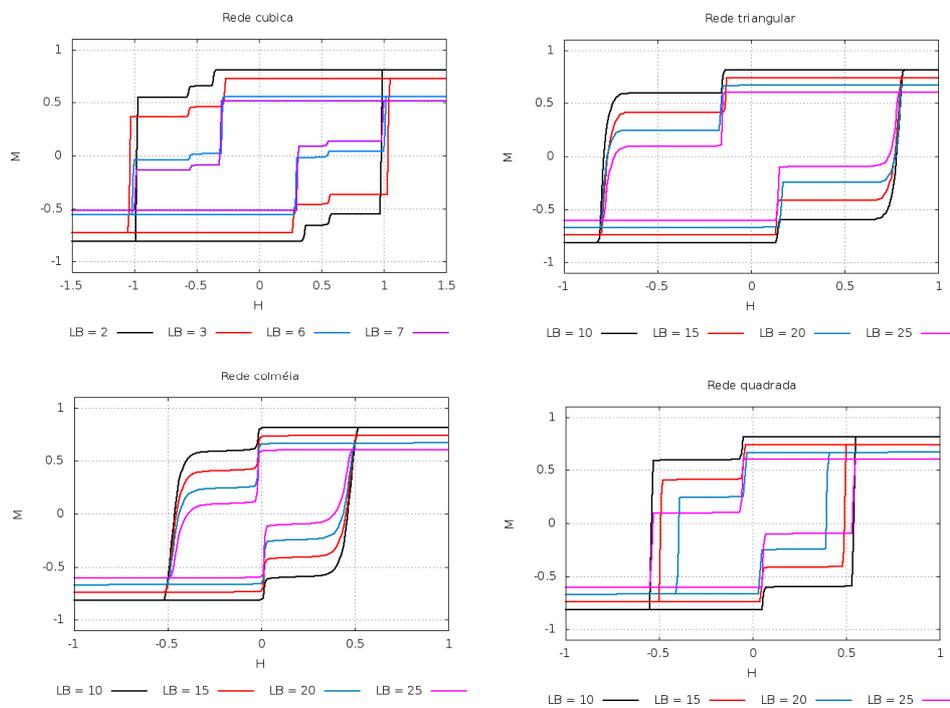


Figura 24 – Influência da largura da casca no ciclo de histerese

Em relação à influência da intensidade dos spins na casca da estrutura, foram obtidas curvas das propriedades magnéticas para diferentes valores de intensidades dos spins na casca das redes indicadas nas figuras Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28.

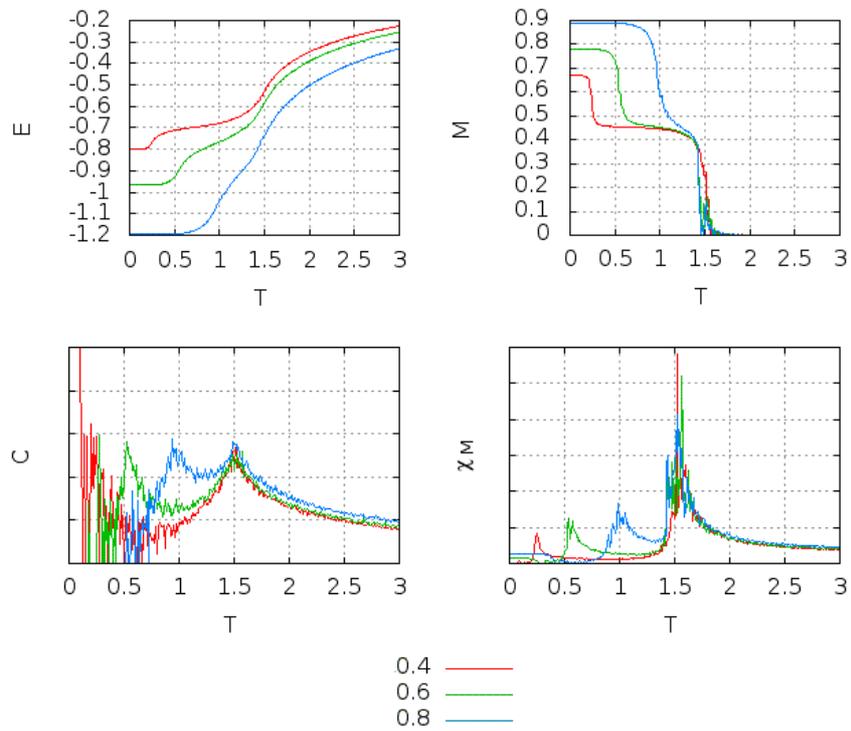


Figura 25 - Propriedades Magnéticas de redes tipo colméia influenciadas por diferentes magnitudes de spins na casca da estrutura.

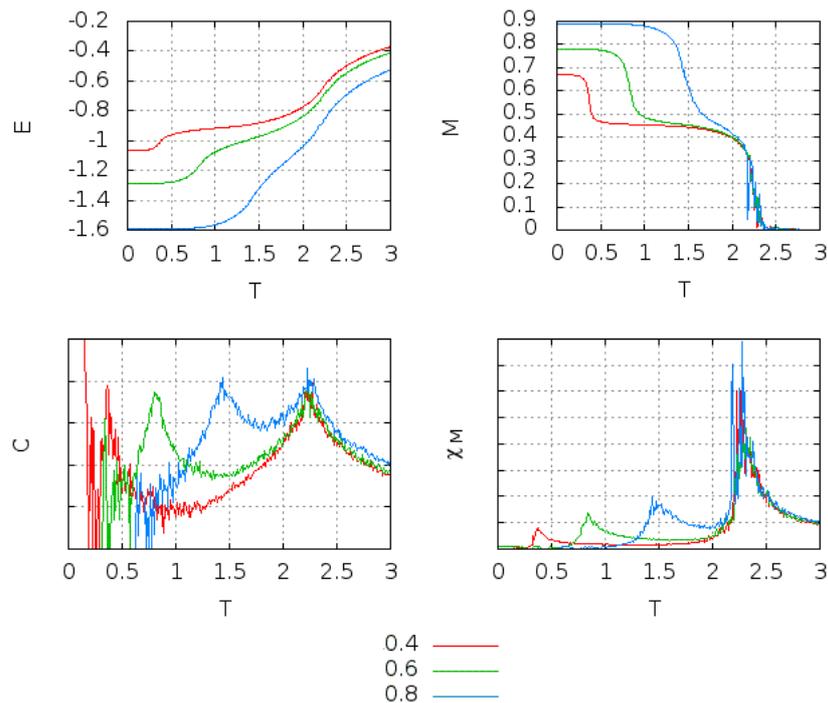


Figura 26 - Propriedades Magnéticas de redes quadradas influenciadas por diferentes magnitudes de spins na casca da estrutura.

Foram observadas sucessivas transições de fases nas curvas das propriedades magnéticas referentes às cascas dos sistemas.

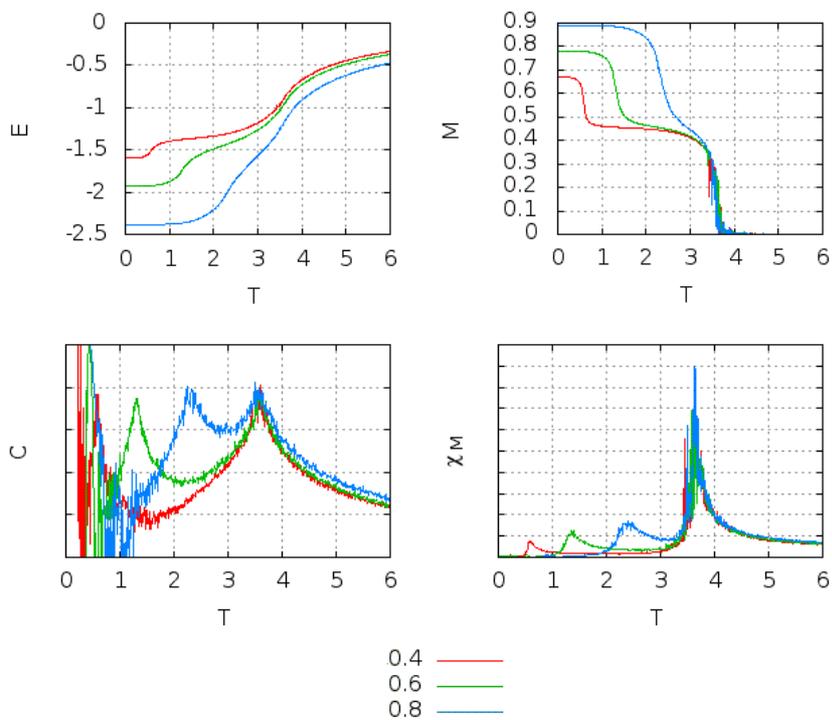


Figura 27 - Propriedades Magnéticas de redes triangulares influenciadas por diferentes magnitudes na casca da estrutura.

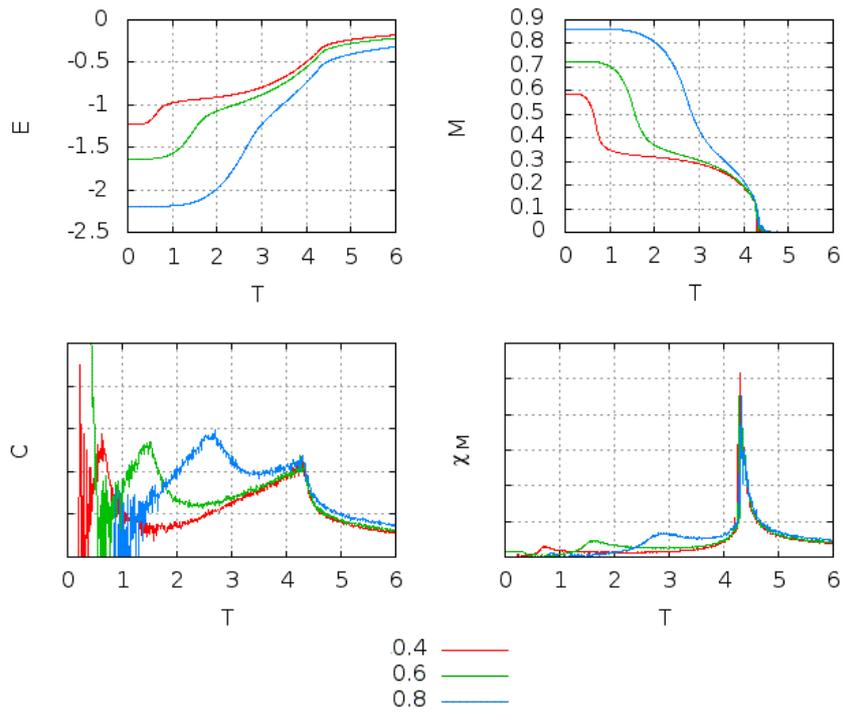


Figura 28 - Propriedades Magnéticas de redes cúbicas influenciadas por diferentes magnitudes na casca da estrutura.

O núcleo da estrutura apresenta uma transição de fase em temperatura fixa independente da intensidade dos spins da casca. A temperatura ao qual ocorre a transição de fase da casca, por sua vez, varia em função da intensidade de seus spins.

É apresentada, na Figura 29, uma comparação entre as redes com a mesma intensidade das bordas indicando suas respectivas transições de fases magnéticas.

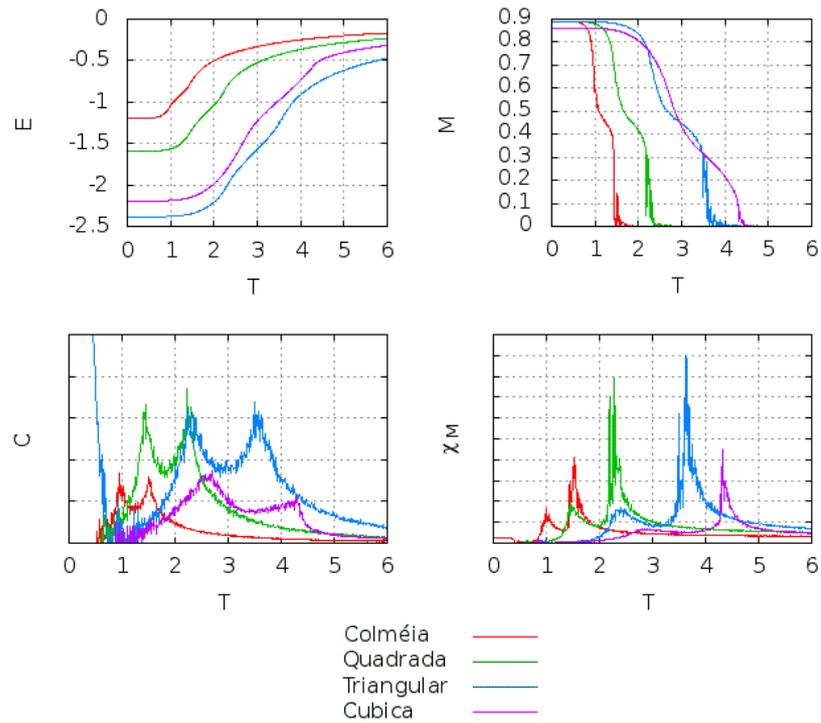


Figura 29 - Curvas de propriedades magnéticas das redes quadrada, tipo colméia, triangular e cúbica com uma borda de intensidade 0.6 indicando suas transições de fase em diferentes temperaturas.

O ciclo de histerese obtido em simulações de redes, conforme a estrutura 2, submetidas à diferentes temperaturas é indicado na Figura 30. De acordo com a figura, o gráfico apresenta ondulações semelhantes no traçado das curvas de magnetização correspondentes à mesma intensidade atribuída às bordas das estruturas. Na rede cúbica, foi observado um comportamento análogo, no entanto deslocada em relação ao das demais redes, devido às características particulares da rede.

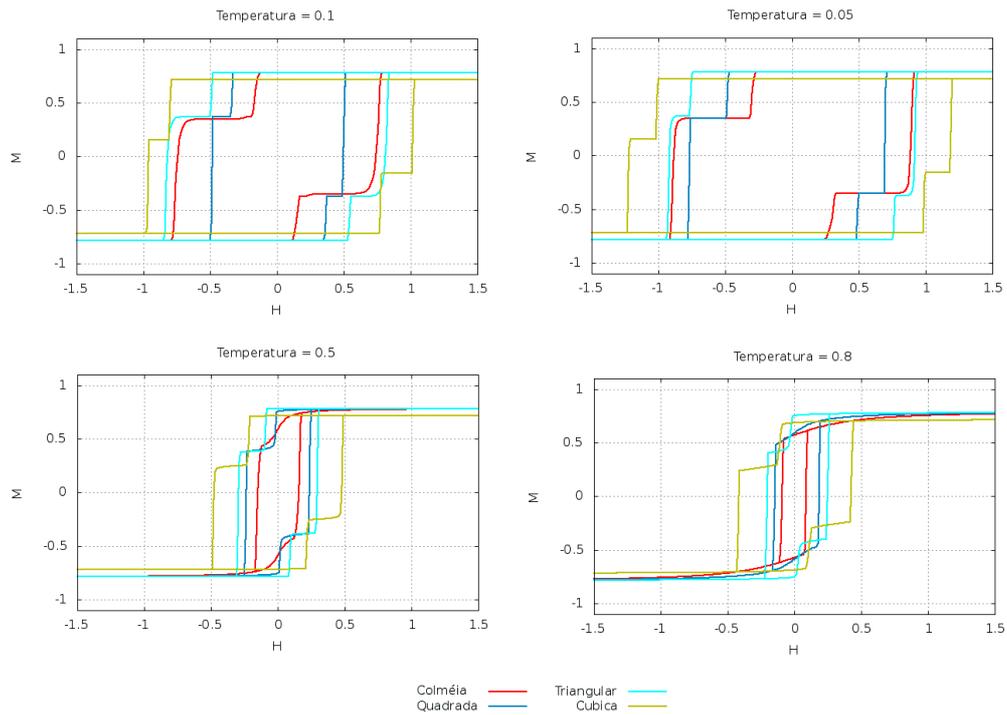


Figura 30 – Ciclos de histerese de redes com uma borda de largura de 20 sítios e intensidade 0.6.

4.3.2. Modelo com núcleo/casca 3

A curva do tipo escada das redes com a presença de uma borda se aproxima da simulação do comportamento magnético almejada. Nesse sentido, foi desenvolvida uma rede com três tipos de cascas, ao qual foi atribuído a cada uma delas valores diferentes de intensidades de spins com o intuito de verificar a sua contribuição nas propriedades magnéticas da estrutura. A Figura 31 ilustra esquematicamente a distribuição das intensidades ao longo da rede.

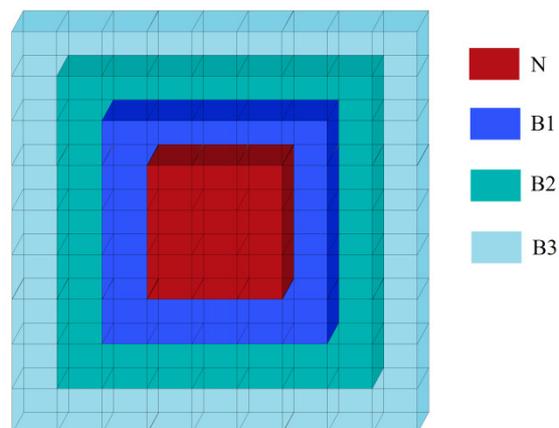


Figura 31 – Estrutura 3 - Ilustração das camadas envolvendo o núcleo no modelo da partícula magnética simulada.

Em referência a sistemas conforme indicados na estrutura 3, são apresentados gráficos de propriedades magnéticas nas Figura 32 e Figura 33 e indicadas sucessivas transições de fase conforme o tipo de rede utilizado. Segundo os gráficos, cada casca apresenta uma transição de fase em uma temperatura específica.

A Figura 34 contém uma ampliação da Figura 33 e indica com maior clareza as transições de fase das demais camadas do sistema.

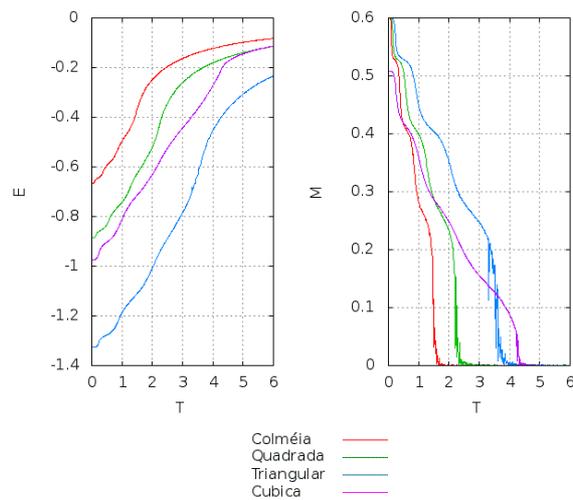


Figura 32 – Curvas de energia e magnetização de diferentes redes com delimitação de quatro camadas de intensidades de spins.

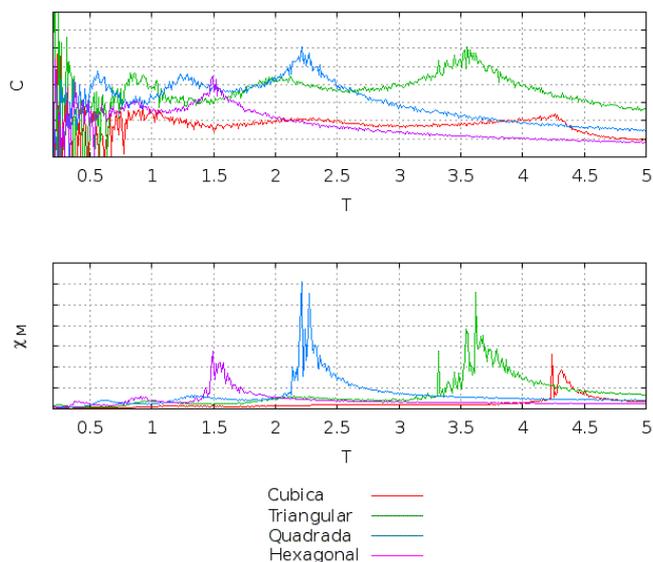


Figura 33 - Calor específico e suscetibilidade magnética de diferentes redes com delimitação de quatro camadas de intensidades de spins.

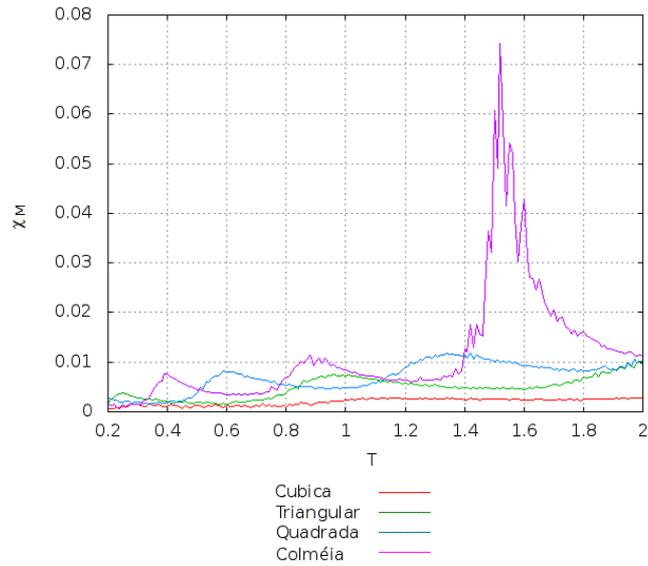


Figura 34 – Ampliação da figura 29 indicando a susceptibilidade magnética das camadas da estrutura.

Ainda foram obtidos, em diferentes temperaturas, ciclos de histerese de redes com a delimitação de 3 bordas. Estes são indicados na Figura 35.

Embora as múltiplas ondulações presentes nos gráficos não correspondam necessariamente ao número de cascas adicionadas, estas ondulações são análogas às encontradas experimentalmente na Figura 21.

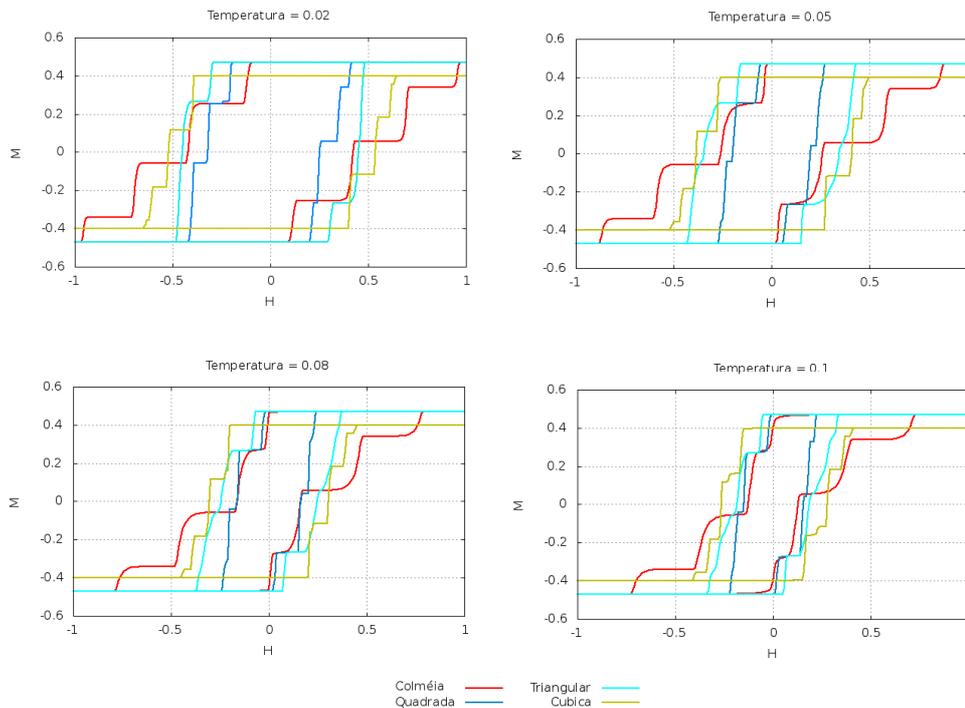


Figura 35 – Ciclos de histerese obtidos em redes com quatro camadas de diferentes intensidades de spins.

Desta forma, uma explicação razoável para o comportamento dessas estruturas, frente à magnetização e desmagnetização do sistema, pode ser dada em termos da perda da intensidade do fenômeno ao longo da estrutura.

Assim, uma diferença entre intensidades relativamente sutil somente será observada em baixas temperaturas, onde pouco se verifica oscilações das partículas e há maior influência magnética dos vizinhos adjacentes na rede.

Capítulo 5

Conclusão

Foram obtidos diagramas das transições de fase de estruturas do tipo núcleo/casca utilizando redes quadradas, triangulares, hexagonais e cúbicas. Foram analisadas transições de fase referentes à cascas suficientemente largas de partículas magnéticas, em contrapartida estruturas bidimensionais delimitadas por camadas finas não apresentaram transição de fase especialmente pela camada se aproximar de uma rede unidimensional que por sua vez não apresenta transição de fase.

Cada casca apresentou transição de fase em diferentes temperaturas de acordo com a intensidade de spins atribuída à mesma. Ainda foram observadas ondulações nas curvas de histerese referente a essas transições de fase do sistema.

As ondulações encontradas na simulação são análogas às obtidas em laboratório e podem servir de respaldo para a explicação do fenômeno observado em baixas temperaturas.

Apêndices

Apêndice A – Cálculo do calor específico

A função partição descreve as propriedades estatísticas de um dado sistema termodinâmico e é necessário conhecê-la para encontrar os valores das propriedades magnéticas de um sistema. Assim em uma rede com N sítios, a função partição para o caso é dada por:

$$Z = \sum_i e^{-\beta \bar{E}} \quad (\text{A.1})$$

onde \sum_i indica que a soma é realizada sobre todas as probabilidades de configurações de spins na rede, a saber 2^N , \bar{E} é a energia média do sistema, β é proporcional ao inverso da temperatura, tal que $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

A derivada parcial da função partição em respeito à β é:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum (-\bar{E}_i) e^{-\beta \bar{E}} \quad (\text{A.2})$$

e apresenta dependência direta com energia média do sistema.

A energia média \bar{E} do sistema presente nas equações A.1 e A.2 é dada pela soma da relação entre a probabilidade p_i de uma determinada configuração de spins da rede e a energia ε_i associada a essa configuração. Portanto temos:

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i p_i \quad (\text{A.3})$$

A probabilidade p_i de determinada configuração dos spins pode ser escrita como:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z} \quad (\text{A.4})$$

onde Z é a função partição presente na equação A.1. Substituindo p_i na equação A.3, temos:

$$\bar{E} = \sum_i \varepsilon_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z} \quad (\text{A.5})$$

Reescrevendo a equação A.5, encontramos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \sum_i (-\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}) \quad (\text{A.6})$$

Simplificando utilizando a equação A.2, temos:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (\text{A.7})$$

A medida do calor específico de um material mede a variação da energia do sistema em função da temperatura ao qual está submetido (Cavalcante, 2009) e é dada por:

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (\text{A.8})$$

onde \bar{E} é a energia média do sistema.

Utilizando $\beta = 1/KT$ na equação anterior, podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$C = -\frac{1}{KT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right) \quad (\text{A.9})$$

Considerando que a segunda derivada da função partição, citada na equação A.1 é:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum \varepsilon_i^2 e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{A.10})$$

e utilizando as equações A.9 e A.10, temos:

$$C = -\frac{1}{KT^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (\text{A.11})$$

Reescrevendo a equação anterior:

$$C = \frac{1}{KT^2} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \right] \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (\text{A.12})$$

Substituindo o termo \bar{E} dado nas equações A.2 e A.5, temos:

$$C = -\frac{1}{KT^2} \left[\frac{\sum \varepsilon_i^2 e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] \quad (\text{A.13})$$

Portanto o calor específico de um material pode ser dado em termos da variância de energia do sistema:

$$C = -\frac{1}{k_B T^2} (\overline{E^2} - \bar{E}^2) \quad (\text{A.14})$$

Apêndice B – Cálculo da suscetibilidade magnética

Tendo como referência a probabilidade de ocorrência das configurações p_i , a magnetização média do sistema pode ser obtida em termos de p_i conforme a seguinte relação:

$$\langle M \rangle = \sum_i M_i p_i \quad (\text{B.1})$$

Derivando parcialmente em respeito ao campo H aplicado e utilizando a função partição Z em A.1, temos:

$$\langle M \rangle = \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z) \quad (\text{B.2})$$

Conforme indicado anteriormente, a suscetibilidade magnética é dada em termos da variação da magnetização em função do campo magnético aplicado:

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{B.3})$$

Utilizando a equação A.17, a suscetibilidade magnética pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z \quad (\text{B.4})$$

Reescrevendo a equação anterior, temos:

$$\chi = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H} \right)^2 \quad (\text{B.5})$$

Desta forma, a suscetibilidade magnética pode ser obtida estatisticamente utilizando a média do quadrado da magnetização acompanhado do quadrado da média da magnetização ou variância de um dado sistema:

$$\chi = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (\text{B.6})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANTES, F. R. *Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos*. 2001. 65 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília 2006.
- AQUINO, R. S. S. *Estudo de propriedades magnéticas*. Comunicação interna. Universidade de Brasília, 2012.
- CALLISTER, J. W. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução: Propriedades Magnéticas*. Rio de Janeiro. LTC 2002.
- CAVALCANTE, R. L. (2009). *Calor Específico e Susceptibilidade Magnética do Modelo de Anderson do Nível Ressonante*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física)–Instituto de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus 2009.
- COSTA, L. M. *Física Estatística - O Modelo de Ising 2D*. Instituto de Física, Departamento de Física Geral - USP. 1 - 3. 2006. Disponível em: <<http://fig.if.usp.br/~lucmod/science/ising2d.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2013.
- DEUS, J. D. (1992). *Introdução à física Coleção ciência e técnico. Portugal : Mc Graw Hill*.
- EISBERG, R. (1979). *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos Núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Editora Campos Ltda.
- ESLAVA, G. R. (2010). *Magnetização e Calor específico em Manganitas de LaPr(CaSr)MnO*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2010 p 38.
- FERREIRA, L. F. *Simulação Computacional de nanodiscos magnéticos*. Jequié-Bahia: Monografia em Matemática, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Bahia 2012.
- KITTEL, C. (1978). *Introdução à física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara dois.
- MARIA, M. A. (2009). *Propriedades Magnéticas do Modelo de Ising Bidimensional em uma Rede Bipartida de spins $\frac{1}{2}$ e 1: Um Estudo de Ferrimagnetismo com Vacâncias*. 14. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia) – Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru 2010.

- PACHÊCO, V. B. *Efeitos de superfície e frustração nas propriedades críticas no Modelo de Ising*. 6. 2001. 65 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Amazonas, São Paulo 2006.
- SANTOS, W. O. (2012). *Efeito Zeeman Anômalo para o átomo de Hidrogênio no Espaço não Comutativo*. p 18. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão 2012.
- SHACKELFORD, J. F. (2008). *Ciência dos materiais*. 6^a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. São Paulo 2008.
- STARIOLO, D. A. *Mecânica Estatística*. Programa de Pós-Graduação em Física. Instituto de Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p 75. 2014
- VIANNA, J. D. (2004). *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos Simulação Computacional*. São Paulo: Livraria da Física.
- YORIYAZ, H. (2009). *Método de Monte Carlo: princípios e aplicações em física médica*. Revista Brasileira de Física Médica, São Paulo - SP 2009.

Anexo

Programa em linguagem C

A seguir são apresentados os comandos de um exemplo dos programas utilizados na obtenção das propriedades magnéticas dos materiais. O exemplo a seguir constitui um programa desenvolvido em linguagem C que obtém utilizando o modelo de Ising e o Método Monte Carlo propriedades magnéticas de uma rede quadrada.

```
/*
=====
Nome      : qbl.c
Descricao : Rede quadrada com bordas mais espessas
=====
*/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include "nrutil.h"
#include "nrutil.c"
#include "ran1.c"

long int semente=3;

float energia(float *spin, int **viz, int lx, int ly, float J,
float H)
{
    int i, nx, ny, nn;
    float erg = 0.;

    nx  = 2 * lx + 1;
    ny  = 2 * ly + 1;
    nn  = nx*ny;

    for(i=0;i<nn;i++)
    {
        erg += (-
J/2.)*spin[i]*(spin[viz[0][i]]+spin[viz[1][i]]+spin[viz[2][i]]+s
pin[viz[3][i]])-H*spin[i];
    }
    return erg/(nn);
}
```

```

float magnetizacao(float *spin,int nn)
{
    int i;
    float magne = 0.;

    for(i=0;i<nn;i++)
    {
        magne += spin[i];
    }
    return (magne/(nn));
}

void varredura(float *spin, int **viz, int lx, int ly, float J,
float T, float H)
{
    int i,nx, ny,nn;
    float dE;

    nx = 2 * lx +1;
    ny = 2 * ly +1;
    nn = nx*ny;

    for(i=0;i<nn;i++)
    {
        dE = 2.*J*
spin[i]*(spin[viz[0][i]]+spin[viz[1][i]]+spin[viz[2][i]]+spin[vi
z[3][i]])+ H *2*spin[i];
        spin[i] = dE<0 ? -spin[i]:(ran1(&semente)<exp(-dE/T)
? -spin[i] : spin[i]);
    }
}

int main(int argc,char *argv[])
{
    int i, j, k, itemp,iH, op=1,im,
Nm=100,NT,NH,Nvar=1,lb1=4,lb2=4,lb3=4,ai=0,ab=0,**viz;
    float *spin, a, Tf=5., dT=0.01, dH=0.05, E=0.,
J=1.,borda0=1.,borda1=0.,borda2=0.,borda3=0., H=0., Hf=5.;
    int lx=10, ly=10, nx, ny, nn, ix, iy;
    float E1, E2, M1, M2, Mi, Mb, Mi2, Mb2, D, ee, mm, mi, mb, T;

    if (argc>1) op = atoi(argv[1]);
    if (argc>2) lx = atoi(argv[2]);
    if (argc>3) ly = atoi(argv[3]);
    if (argc>4) semente = atoi(argv[4]);
    if (argc>5) Tf = atof(argv[5]);
    if (argc>6) Hf = atof(argv[6]);
    if (argc>7) dT = atof(argv[7]);
    if (argc>8) dH = atof(argv[8]);
    if (argc>9) Nm = atoi(argv[9]);
    if (argc>10) Nvar = atoi(argv[10]);
    if (argc>11) borda0=atof(argv[11]);
    if (argc>12) borda1=atof(argv[12]);
    if (argc>13) lb1=atoi(argv[13]);
    if (argc>14) borda2=atof(argv[14]);
    if (argc>15) lb2=atoi(argv[15]);
    if (argc>16) borda3=atof(argv[16]);
}

```

```

if (argc>17) lb3=atoi(argv[17]);

nx  = 2 * lx +1;
ny  = 2 * ly +1;
nn  = nx*ny;

spin = vector(0,nn);
viz = imatrix(0,3,0,nn-1);

if (semente>0) semente = -semente;

NT = ceil(Tf/dT);
NH = abs(ceil(Hf/dH));

for(i=0; i<nn; i++)
{
    switch (op)
    {
        case 1:
            a= ran1(&semente)<0.5 ? 1 : -1 ;
            break;
        case 2:
            a=2*(i%2)-1;
            break;
        case 3:
            a=-1;
            break;
        default:
            a=1;
    }

    ix  = i%nx - lx;
    iy  = -(i/nx - ly);

    if( (abs(ix) <= (lx-lb1-lb2-lb3)) && abs(iy) <=
(ly-lb1-lb2-lb3))
    {
        spin[i]= a*borda0;
    }
    else if( (abs(ix) <= (lx-lb2-lb3)) && abs(iy) <=
(ly-lb2-lb3))
    {
        spin[i]= a*borda1;
    }
    else if( (abs(ix) <= (lx-lb3)) && abs(iy) <= (ly-
lb3))
    {
        spin[i]= a*borda2;
    }
    else
    {
        spin[i]= a*borda3;
    }

    viz[0][i]= (ix== lx)?    nn    : i+1;
    viz[1][i]= (ix== -lx)?   nn    : i-1;
    viz[2][i]= (iy== ly)?    nn    : i-nx;
    viz[3][i]= (iy== -ly)?   nn    : i+nx;
}

```

```

spin[nn]=0.0;

for (itemp=NT;itemp>=0;itemp--)
{
  for (iH=-NH;iH<=NH;iH++)
  {
    H= iH*dH;
    T= itemp*dT;
    if (itemp==0) T = 0.001;

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

    for (im=0;im<Nm;im++)
    {
      for (k=0;k<Nvar;k++) varredura (spin,viz,lx,ly,J,
T, H);

      ee = energia (spin,viz,lx,ly,J,H);
      mm = magnetizacao (spin,nn);
      E1 += ee;
      E2 += ee*ee;
      M1 += mm;
      M2 += mm*mm;
    }

    E1 = E1/Nm;
    E2 = E2/Nm;
    M1 = M1/Nm;
    M2 = M2/Nm;

    printf ("%f %f %f %f %f %f \n",T,H,E1,E2,M1,M2);
  }
  printf ("\n");
}
}

```