

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos

Leonardo Luiz e Castro

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos

Leonardo Luiz e Castro

Orientador: Ronei Miotto

Co-orientador: Andris Figueirôa Bakuzis

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Física

Brasília, 15 de Agosto de 2005

**SIMULAÇÃO MONTE CARLO
DE FLUIDO MAGNÉTICO**

Por

Leonardo Luiz e Castro

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Ronei Miotto (orientador)
Instituto de Física - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Annibal Dias de Figueiredo Neto
Instituto de Física - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Fernando Pelegrini
Instituto de Física - Universidade Federal de Goiânia

Brasília-DF, 15 de Agosto de 2005.

Prof. Dr. Sebastião William da Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física - Universidade de Brasília

Às pessoas que se iniciam no estudo dos fluidos magnéticos.

*"A melodia procura agrilhoar-se no ritmo,
Enquanto o ritmo flui de volta para a melodia.
A idéia procura seu corpo na forma,
E a forma sua liberdade na idéia.
O infinito procura o toque do finito,
E o finito a sua libertação no infinito.
Que drama é esse entre criação e destruição -
Essa oscilação infindável entre idéia e forma?
A servidão luta para obter a liberdade,
E a liberdade procura repouso na servidão."*
Rabindranath Tagore ¹

*"Se a crença quer se materializar
Tanto quanto a experiência quer se abstrair
A ciência não avança
A ciência alcança
A ciência em si"*
Gilberto Gil e Arnaldo Antunes ²

¹Poeta indiano, ganhador do Prêmio Nobel de Literatura em 1913. Trecho extraído do livro "O Universo Auto-consciente", de Amit Goswami, Richard E. Reed e Maggie Goswami; tradução de Ruy Jungmann, 2ª ed. - Rio de Janeiro: Record: Rosa dos Tempos, 1998.

²Trecho da letra da música "A Ciência em Si", propriedade de Gege Edições Musicais Ltda (Brasil e América do Sul) / Preta Music (Resto do mundo) / Rosa Celeste (BMG Music Publishing Brasil LTDA.) BRWMB9701137.

³Que os mais imbuídos de rigor científico não se incomodem com o caráter animista dessas poesias.

Agradecimentos

À minha mãe, Maria Regina de Sousa Luiz e Castro, pelo incentivo e pelo apoio emocional e financeiro, em especial por me ter me dado livros de Física de presente durante o mestrado.

Ao meu pai, Elverte Pereira de Castro, pelo apoio financeiro, emocional, e por apoiar meus estudos em Física e mostrar interesse pelo meu trabalho, mesmo tendo preferido que eu fosse advogado ou economista.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronei Miotto, por ter aceitado me orientar nesse trabalho; pela sua forte participação na minha inserção no meio científico, fazendo-me conhecer seus mecanismos e ajudando-me a dominar os instrumentos teóricos e técnicos necessários nesse meio, em especial no que se refere à Computação; por ter ajudado a me reanimar durante minhas fases de menor empolgação com o trabalho; por ter propiciado condições de desenvolvimento do programa utilizado neste trabalho e de execução das simulações; pela tentativa de criar um clima de constante melhoria técnica; e pela forte participação na escrita e na revisão desta dissertação.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, pela sua fundamental contribuição no meu entendimento da teoria dos fluidos magnéticos; pelo fornecimento de dados experimentais para comparação com os resultados das simulações; por ter me ajudado a conhecer o panorama geral da pesquisa atual em fluidos magnéticos; pelo constante incentivo ao trabalho e ao desenvolvimento teórico e técnico; pela fundamental participação na interpretação dos dados; e pela ajuda decisiva na escrita desta dissertação.

À professora Maria de Fátima da Silva Lettere, por ter me orientado durante o Projeto Final de Física Computacional realizado por ocasião da minha graduação em Física Computacional na Universidade de Brasília-UnB, propiciando-me conhecer conceitos básicos do magnetismo da matéria, da teoria dos fluidos magnéticos e de suas aplicações biomédicas, e permitindo-me fazer minhas primeiras tentativas de simulação de fluidos magnéticos.

Ao professor Annibal Dias de Figueiredo Neto, pelo incentivo, por ter me orientado a respeito de geradores de números aleatórios e sugerido um deles para este trabalho, por todo o apoio dado durante o XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, e por ter aceitado participar da banca avaliadora desta dissertação.

Ao professor Fernando Pelegrini, por ter aceitado participar da banca avaliadora deste trabalho e pelas inúmeras sugestões e correções.

A toda a equipe de professores, funcionários e bolsistas que cuidam do Laboratório de Cálculo Científico-LCC do Instituto de Física-IF da Universidade de Brasília-UnB, em especial ao professor Felipe Beaklini e ao administrador de rede Evandro Alves Rodrigues.

Aos professores que ajudaram de alguma forma neste trabalho, por incentivo, ajuda teórica, ou apoio em eventos científicos, incluindo Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian, Sebastião William da Silva, Paulo César Moraes, Célius Magalhães, Marçal de Oliveira Neto, Tarcísio Marciano da Rocha Filho, Oyanarte Portiho e Olavo Leopoldino da Silva Filho.

Aos familiares que, de qualquer forma, tiveram suas rotinas afetadas pelo meu trabalho, em especial às minhas irmãs Déborah e Deyse e às minhas primas Aline e Jéssica.

Aos familiares que mostraram interesse pelo meu trabalho e me incentivaram, em especial minha avó Renilda de Sousa, meu tio Adalberto Luiz e minha tia Maria José Martins.

Aos colegas e amigos com quem tive conversas científicas e/ou acadêmicas que ajudaram a manter meu interesse nos estudos, em especial Regiane Lopes, Ana Paula Lobo Soares, Kely Karine, Marcela Saad, Mayara Andrade, Luís Fernando Roncaratti, Matheus Paes Leme, Nelson Fernando Cho, Marcelo Leineker, Roosevelt Reis, Ricardo Marinho, Cyrio Fleremosch Dellezzopoles Junior, Sandro Vitenti, Mariana Penna Lima, Eduardo "Dudu", Nanderson Syrlon, Tito Lívio, Ismael Costa, Luciano Calheiros Lapas, Jalles Cunha e sua esposa Juliana.

Aos amigos Alex, Marco Aurélio e Sandro Vitenti, pelas ajudas e dicas no que se refere a sistemas operacionais e aplicativos de computador.

A todos os colegas do Instituto de Física que me ajudaram em alguma parte do trabalho, incluindo Hermann, Ludmilla Costa Silva Alves e Marcus Vinicius Oliveira Veiga, por me ajudarem em alguns cálculos algébricos.

À amiga e compartilhadora de orientador Priscila Pereira Fávero, pelo apoio e por ter me dado sugestões a respeito da minha apresentação oral no XXVIII ENFMC.

A todas as equipes das secretarias da graduação e da pós-graduação do Instituto de Física-IF da UnB desde 2002 até hoje. Em especial à secretária da pós-graduação Célia Regina e à sua assistente Salete.

Aos meus primos Aline e André Martins, e ao seu pai Hildomiro Martins, aos quais várias vezes procurei para que me concedessem o uso de computadores ou impressoras, quando os usados convencionalmente estiveram indis-

poníveis. E ao meu primo Daniel, pela ajuda dada nessas ocasiões, quando trabalhava no mesmo escritório.

A todos os que assistiram a defesa desta dissertação, incluindo Luana Pedroza, Simone Batista e Mariana Penna Lima.

A todos aqueles que me apoiaram nesse trabalho.

Resumo

Uma amostra de fluido magnético baseado em nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto, foi investigado através de simulações computacionais, utilizando o algoritmo de Metropolis. Como vários parâmetros afetam os potenciais de interação considerados, eles foram escolhidos cuidadosamente de modo a refletir fluidos magnéticos reais caracterizados pelo Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras Magnéticas - GNSM, da Universidade de Brasília.

Curvas de magnetização mostram claramente a validade do modelo simples utilizado neste trabalho. As simulações indicam que a polidispersão das nanopartículas influenciam decisivamente essas curvas de magnetização, em perfeito acordo com cálculos numéricos de curvas de Langevin generalizadas. As simulações também sugerem que a polidispersão altera de maneira significativa propriedades estruturais do sistema. Uma comparação sistemática entre as simulações tridimensionais e medidas de ressonância magnética eletrônica do sistema de referência indica que o número de moléculas adsorvidas por área superficial das nanopartículas ("grafting") afeta de maneira decisiva a distância entre as superfícies de nanopartículas que forma aglomerados. Dois regimes de "grafting" são observados e um possível mecanismo para explicar a existência deles é proposto: moléculas do surfactante se desprendem da superfície das nanopartículas em contato físico. Essas moléculas polares interagem com o solvente apolar e, então, devido à repulsão entre o solvente e as moléculas, elas tendem a se readsorverem em monômeros (nanopartículas isoladas). Isso aumenta a repulsão estérica entre monômeros, decrescendo a probabilidade de que eles formem novos aglomerados.

Abstract

In this study we investigated a polydisperse magnetic fluid sample based on magnetite nanoparticles surface-coated with dodecanoic acid and stably dispersed in hydrocarbonite. As series of system dependent parameters clearly affect the considered interaction potentials, we have carefully chosen then as to reflect the real magnetic fluids characterized by the Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras Magnéticas - GNSM, from the Universidade de Brasília.

Magnetization curves clearly shows the validity of the simple model employed by us. Our simulations indicate that the polydispersity of the nanoparticles decisively influence the calculated magnetization curves, in perfect agreement with numerical calculations of generalized Langevin curves, and they also suggest that polydispersity significantly changes structural properties of the system. A systematic comparison between three dimensional Monte Carlo simulations and magnetic resonance measurements of the reference polydisperse system indicates that the number of surfactant molecules per nanoparticle surface area (grafting) decisively affects the surface-surface particle distance within an agglomerate. Two different grafting regimes are observed and a possible mechanism to explain their existence is proposed: surfactant molecules desorb from the nanoparticle surface upon the physical contact of two nanoparticles that forms an aggregate. These polar molecules interact with the solvent and, due to the resultant solvent-molecule repulsion, they are more likely to be adsorbed in a monomer nanoparticle. This will in turn increase the steric repulsion within monomers decreasing their probability of forming a new agglomerate.

Conteúdo

1	Conceitos Básicos	5
1.1	Revisão de Alguns Conceitos de Eletromagnetismo	5
1.2	Expansão Multipolar	8
1.2.1	Expansão Multipolar do Potencial Elétrico	8
1.2.2	Expansão Multipolar do Potencial Vetor Magnético	13
1.3	A Distribuição de Boltzmann	17
1.4	Forças de van der Waals	21
1.5	Magnetismo nos Materiais	23
1.5.1	Paramagnetismo	25
1.5.2	Superparamagnetismo	27
1.5.3	Ferro, Antiferro e Ferrimagnetismo	27
1.6	Algumas Considerações	32
2	Fluidos Magnéticos	33
2.1	Características Gerais	33
2.1.1	Definição	33
2.1.2	Origem	34
2.2	Superparamagnetismo	35
2.2.1	Curva de Langevin	35
2.2.2	Relaxação Magnética	38
2.3	Tipos de Fluidos Magnéticos	41
2.4	Parcelas de Energia Potencial do Sistema	41
2.4.1	Energia de Interação Dipolar Magnética	43
2.4.2	Energia de van der Waals	45
2.4.3	Energia de Repulsão Estérica	48
2.4.4	Energia de Repulsão Eletrostática	50
2.4.5	Energia de Interação com o Campo Magnético Aplicado	54
2.4.6	Energia Devido ao Campo Gravitacional	54
2.5	Polidispersão dos Diâmetros das Nanopartículas	55

2.6	Aplicações	55
3	Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos	59
3.1	Métodos Monte Carlo	59
3.1.1	Técnicas de Amostragem Monte Carlo	59
3.1.2	O Algoritmo de Metropolis	61
3.2	Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos	64
3.2.1	Simulações Bidimensionais	64
3.2.2	Simulações Tridimensionais de Sistemas Mono e Bidis- persos	68
3.2.3	Simulações Tridimensionais de Sistemas Polidispersos	69
3.2.4	Outros Tipos de Simulação	71
4	Simulação de Sistemas Polidispersos de Fluidos Magnéticos	73
4.1	Sistema de Referência	73
4.2	Descrição da Simulação	74
4.2.1	Algoritmo de Atribuição de Diâmetros às Nanopartículas Magnéticas	74
4.2.2	Dispersão das Nanopartículas Magnéticas no Solvente e Cálculo da Energia Potencial	75
4.3	Algoritmo de Metropolis Aplicado ao Sistema	82
4.4	Curvas de Magnetização	85
4.5	Análise das Parcelas de Energia	90
4.6	Formação de Aglomerados	93
4.7	Análise da Aglomeração das Nanopartículas	95
4.8	Análise do Parâmetro "Grafting"	102
5	Conclusões e Perspectivas	119
5.1	Conclusões	119
5.2	Perspectivas	120
A	Aspectos Adicionais sobre as Simulações deste Trabalho	121
B	Obtenção dos Dados Experimentais	127
C	Interação de van der Waals entre Duas Esferas	131

Lista de Tabelas

4.1	Valores estimados para os parâmetros do sistema de referência e utilizados nas simulações.	74
4.2	Parcelas de energia do sistema para $B = 0,6T$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.	90
4.3	Parcelas de energia do sistema para $B = 0,05T$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.	91
4.4	Parcelas de energia do sistema para $B = 0$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.	92
4.5	Média da distância superfície-superfície entre nanopartículas ligadas, para sistemas poli e monodispersos (indicados por <i>Poli</i> e <i>Mono</i> , respectivamente), a duas frações de volume (0,0029 e 0,037) e a campo magnético externo de módulo igual a $0,3 T$, simulados segundo a busca por mínimo da energia potencial e pelo algoritmo de Metropolis (indicados por <i>Mínimo</i> e <i>Metropolis</i> , respectivamente). Resultados experimentais [55, 56] para um sistema polidisperso também são apresentados (indicados por <i>Exp.</i>).	101

4.6	Porcentagem de monômeros, calculada para o sistema de referência (polidisperso) em dois valores de fração volumétrica (0,0029 e 0,037) e para os sistemas monodispersos correspondentes, com diâmetros equivalentes ao diâmetro modal do sistema de referência (8,9 nm). Sistemas poli e monodispersos são indicados por <i>Poli</i> e <i>Mono</i> , respectivamente. São apresentados tanto os resultados da busca por mínimo da energia potencial quanto do algoritmo de Metropolis (indicados por <i>Mínimo</i> e <i>Metropolis</i> , respectivamente). Os resultados experimentais [55, 57] para os sistema polidisperso são indicados por <i>Exp.</i>	102
4.7	Faixas de distância média entre superfícies de nanopartículas em dímeros, para algumas frações volumétricas do sistema de referência (a campo magnético externo 0,3 T), obtidos através de análise de medidas de ressonância magnética eletrônica [58], considerando-se nanopartículas significativamente interagentes como esferas homoganeamente magnetizadas na configuração "head-to-tail".	107
4.8	Faixas de "grafting" médio das nanopartículas ligadas, para algumas frações volumétricas do sistema de referência (a campo magnético externo 0,3 T), obtidos através da comparação de resultados experimentais (tabela 4.7) [55, 58] com os resultados das simulações via algoritmo de Metropolis.	109
4.9	Comparação entre resultados experimentais e teóricos para a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas calculada a partir os valores médios de "grafting" nas faixas apresentados na tabela 4.8.	110
4.10	Comparação entre resultados experimentais e teóricos para a fração de monômeros calculada com os valores de "grafting" apresentados na figura 4.17.	114

Lista de Figuras

1.1	Grandezas envolvidas no cálculo do potencial elétrico devido a uma distribuição arbitrária de carga elétrica.	9
1.2	Monopolo, dipolo, quadrupolo e octopolo elétricos.	11
1.3	Representação de um circuito retangular imerso em um campo magnético, visto em duas perspectivas distintas.	16
1.4	Um circuito de tamanho finito pode ser formado por vários circuitos pequenos, pois as correntes internas se cancelam. No caso extremo, o circuito é formado de infinitos circuitos de tamanho infinitesimal, e a substituição é exata.	17
1.5	Representação de um sistema em contato com um reservatório térmico, ambos termicamente isolados de quaisquer outros sistemas.	18
1.6	Representação esquemático do ferro, antiferro e ferrimagnetismo, evidenciando como os vizinhos tendem a se alinhar em cada caso. No ferromagnetismo, o momento de dipolo magnético de cada átomo tende a ter mesma direção e sentido de seu primeiro vizinho. No antiferromagnetismo, eles tendem a ter mesma direção, mas sentidos contrários, não apresentando momento de dipolo magnético em escala macroscópica. No ferrimagnetismo, primeiros vizinhos também tendem a ter sentidos contrários, mas a diferença de intensidade entre os momentos de dipolo magnético resulta em um momento não-nulo em escala macroscópica.	29

- 1.7 Curva de histerese, **magnetização versus campo B** , obtida ao se variar continuamente o valor de B , de modo que o sistema percorra o ciclo representado por linhas contínuas no sentido anti-horário. A linha tracejada simboliza a curva de magnetização inicial, obtida ao se aumentar o valor de B partindo de uma amostra *desmagnetizada* ($M = B = 0$). São apresentados também a magnetização de saturação M_s , a magnetização remanescente M_r e o campo coercitivo B_c . Figura gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. 30
- 2.1 Imagem obtida através de microscopia eletrônica de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Figura gentilmente cedida pela Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian, do Instituto de Física da Universidade de Brasília. 34
- 2.2 Curvas de Langevin, com $\frac{M}{M_{sat}}$ em função de $B(= \mu H = \frac{k_B T}{m} \alpha)$, para nanopartículas de magnetita ($M_{sol} = 4,46 \cdot 10^5 A/m$) de $6,23 nm$ e $8,9 nm$ de diâmetro. 39
- 2.3 Representação esquemática de nanopartículas típicas de fluidos magnéticos surfactados, iônicos e iônico-surfactados. 42
- 2.4 Representação de duas nanopartículas magnéticas com algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas. 44
- 2.5 Duas nanopartículas de mesmo diâmetro e mesmo material, e, conseqüentemente, de mesma intensidade de momento de dipolo magnético, em algumas configurações. Nas configurações (a) e (b) a interação é atrativa, nas configurações (c) e (d), repulsiva, e, na (e), depende do valor do ângulo θ 46
- 2.6 Curvas de energia de interação dipolar magnética *versus* a distância entre as superfícies. As curvas referem-se às configurações (a), (b), (c) e (d), para os diâmetros $5 nm$ (linhas tracejadas), $10 nm$ (linhas traço-e-ponto) e $15 nm$ (linhas contínuas), e à configuração (e), para os ângulos $\theta = \pi/8$ (linha contínua e espessa), $2\pi/8$ (linha pontilhada), $3\pi/8$ (linha tracejada) e $40\pi/8$ (linha contínua e fina), para o diâmetro $15 nm$ 47

- 2.7 Curvas de energia de van der Waals *versus* a distância entre as superfícies, para duas nanopartículas idênticas de constante de Hamaker $A = 4 \cdot 10^{-20} J$. A linha preta pontilhada corresponde a $D = 5 nm$, a vermelha com pontos e traços, a $D = 10 nm$ a verde tracejada, a $D = 15 nm$ e a azul contínua equivale ao caso $D = 10 nm$ 49
- 2.8 Ilustração da repulsão estérica. Na situação (a), não há sobreposição entre as moléculas adsorvidas nas duas superfícies, e portanto elas podem se orientar de várias maneiras, em todo um arco de 180° , como representado na figura. Na situação (b), nem todas as orientações são possíveis, devido à limitação de volume disponível, o que gera uma repulsão do tipo "gaslike". 51
- 2.9 Representação de duas nanopartículas magnéticas surfactadas; com os parâmetros utilizados na definição da repulsão estérica destacados. 52
- 2.10 Curvas de energia de repulsão estérica *versus* a distância entre as superfícies, para duas nanopartículas idênticas de "grafting" $\xi = 1 \cdot 10^{18} mols./m^2$. Um dos gráficos mostra essa curva para espessura da camada surfactante $\delta = 1,2 nm$ e diâmetros $D = 5 nm$ (linha pontilhada), $10 nm$ (linha traço-e-ponto), $15 nm$ (linha tracejada) e $20 nm$ (linha contínua). O outro mostra a curva para $D = 10 nm$ e espessura da camada surfactante $\delta = 0,8 nm$ (linha contínua), $1,2 nm$ (linha tracejada), $1,6 nm$ (linha traço-e-ponto) e $2 nm$ (linha pontilhada). 53
- 3.1 Vários passos de uma simulação de um sistema com duas nanopartículas não-magnéticas, usando o algoritmo de Metropolis. 63
- 3.2 Possível seqüência de configurações aceitas durante o algoritmo de Metropolis. 65
- 4.1 Histograma obtido a partir de 200 diâmetros, gerados através do algoritmo de atribuição de diâmetros descrito na seção 4.2.1, para o sistema de referência ($\bar{D} = 8,9 nm$ e $\sigma = 0,34$). A linha contínua representa a curva da função *log-normal* mutiplicada por um fator de escala para que o seu máximo coincida com o máximo do histograma. 76

- 4.2 Histograma obtido a partir dos diâmetros do sistema de referência ($\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$), gerados através do algoritmo de atribuição de diâmetros descrito na seção 4.2.1, considerando, como número de nanopartículas, $N = 20, 120, 200, 500, 20.000$ e 100.000 . Os pontos indicam os diâmetros médios dos intervalos nos quais a abscissa foi dividida e expressam o número de nanopartículas com diâmetros encontrados em cada um deles. A linha contínua representa a curva da função *log-normal* multiplicada por um fator de escala para que o seu máximo coincida com máximo do histograma. 77
- 4.3 Curvas de energia de interação *versus* distância entre superfícies para alguns sistemas, cada um com duas nanopartículas idênticas de diâmetros D na configuração "head-to-tail". Os parâmetros utilizados são: $A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$. Para facilitar a comparação, os gráficos estão na mesma escala, com exceção do correspondente a $D = 35nm$. Observe que o mínimo da *energia total de interação* (linhas contínuas) ocorre entre $2nm$ e $3nm$ em todos os casos. A energia de repulsão estérica é representada por linhas traço-e-ponto, a energia de van der Waals por linhas tracejadas, e a energia dipolar magnética por linhas pontilhadas. 80
- 4.4 (a) Sistema com deslocamentos angulares máximos grandes e deslocamentos máximos de posições pequenos. (b) Sistema com deslocamentos angulares máximos pequenos e deslocamentos máximos de posições grandes. 84
- 4.5 Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $\bar{D} = 8,9nm$; $\sigma = 0,34$ e $0,11$; $N = 120, 200, 500$; e $\phi = 0,0029$. A linha tracejada corresponde à curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha pontilhada correspondente a essa curva para $\sigma = 0,11$. Os pontos representados por círculos correspondem aos sistemas nos quais $N = 120$; os representados por quadrados, aos sistemas com $N = 200$; e aqueles representados por losangos, aos sistemas com $N = 500$. Os símbolos preenchidos correspondem a $\sigma = 0,34$, e os não-preenchidos, a $\sigma = 0,11$. . . 87

- 4.6 Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $\bar{D} = 6,23nm$; $\sigma = 0,34$ e $0,11$; $N = 120, 200, 500$; e $\phi = 0,0029$. A linha tracejada corresponde à curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha pontilhada correspondente a essa curva para $\sigma = 0,11$. Os pontos representados por círculos correspondem aos sistemas nos quais $N = 120$; os representados por quadrados, aos sistemas com $N = 200$; e aqueles representados por losangos, aos sistemas com $N = 500$. Os símbolos preenchidos correspondem a $\sigma = 0,34$, e os não-preenchidos, a $\sigma = 0,11$ 88
- 4.7 Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $N = 200$, $\bar{D} = 8,9nm$; $\sigma = 0,34, 0,11$ e 0 (sistema monodisperso); e $\phi = 0,00008, 0,0029$ e $0,037$ 89
- 4.8 Frações de monômeros, dímeros e aglomerados com mais de duas nanopartículas *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica). Grandezas calculadas para o sistema de referência ($A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$, $\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$, $B = 0,3T$) através do algoritmo de Metropolis. 96
- 4.9 Fração de monômeros *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica). Comparação de resultados experimentais (quadrados) e de dois tipos de simulação computacional: algoritmo de Metropolis (círculos) e busca de mínimo de energia (losangos). Cada barra de erro dos dados referentes ao algoritmo de Metropolis é igual ao dobro do desvio padrão calculado sobre as configurações aceitas na amostra. O módulo do campo magnético aplicado é igual a $0,3 T$ 98
- 4.10 Gráfico distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica), obtidas para o sistema de referência através do algoritmo de Metropolis. 100
- 4.11 Distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting" (em escala logarítmica), para várias frações de volume e sem diâmetro excluído. 103
- 4.12 Distância média entre as superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído igual a $1,7 nm$ 104

- 4.13 Curvas de energia de interação *versus* distância entre superfícies para alguns sistemas, cada um com duas nanopartículas idênticas de diâmetros D na configuração "head-to-tail". Os parâmetros utilizados são: $A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 0,1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$. Para facilitar a comparação, os gráficos estão na mesma escala, com exceção do correspondente a $D = 35nm$. A energia de repulsão estérica é representada por linhas verdes traço-e-ponto, a energia de van der Waals, por linhas tracejadas, e a energia dipolar magnética, por linhas vermelhas pontilhadas. 106
- 4.14 Distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting", para algumas frações de volume e diâmetro excluído igual a 0. São mostrados pontos obtidos através do algoritmo de Metropolis e ajustes da curva $D_{sup-sup} = A + B \tanh(C\xi)$ a esses pontos. 108
- 4.15 Fração de monômeros *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído nulo. 110
- 4.16 Fração de monômeros *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído igual a $1,7 nm$ 111
- 4.17 Gráfico "grafting" médio dos monômeros *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica) para os dois casos de diâmetro excluído, $d_s = 0$ e $d_s = 1,7nm$, com pontos obtidos através da comparação de resultados experimentais [57] e das simulações computacionais, usando o algoritmo de Metropolis. 113
- 4.18 Moléculas de camadas surfactantes que entram em contato entre si podem se desprender das nanopartículas, ficando dispersas no solvente até se adsorverem à superfície de uma nanopartícula isolada (monômero), aumentando a sua densidade superficial de moléculas adsorvidas. 115
- C.1 Algumas grandezas envolvidas no cálculo da força de van der Waals entre duas esferas. 132

Introdução

Fluidos magnéticos designam **nanopartículas magnéticas**, ou seja, minúsculos "imãs" com tamanho tipicamente entre 2 *nm* e 15 *nm*, dispersas em uma fase líquida homogênea. Os fluidos magnéticos são utilizados em vários tipos de aplicações, incluindo utilizações em impressoras, altofalantes, lubrificantes, sensores, etc. Mais recentemente, diversas formas de aplicações biomédicas, que incluem desde o diagnóstico até o tratamento de tumores estão sendo investigadas. Além disso, a utilização de fluidos magnéticos como carreadores de drogas apresenta-se como uma nova área de aplicação de grande interesse. No Brasil, existe um número expressivo de grupos de pesquisa trabalhando com fluidos magnéticos, especialmente em trabalhos envolvendo experimentos e aplicações. É interessante, então, que se expanda também a pesquisa relacionada a simulações computacionais desses sistemas, pois essas têm se revelado importantes auxiliares na determinação de propriedades de sistemas através de equações conhecidas que descrevem o comportamento individual dos elementos que formam tais fluidos.

O capítulo 1 apresenta conceitos básicos de eletromagnetismo, introduz grandezas envolvidas no estudo das propriedades elétricas e magnéticas dos materiais, e apresenta deduções semi-clássicas dos possíveis comportamentos magnéticos dos materiais. A **distribuição de Boltzmann** é especialmente importante neste trabalho por ser a base do algoritmo de Metropolis, principal método computacional utilizado, e por isso também é apresentado no capítulo 1. Aqueles que se sentirem totalmente seguros quanto a esses conceitos, poderão começar a leitura pelo capítulo 2, sem perdas significativas no processo.

No capítulo 2, define-se o conceito de fluido magnético e aspectos específicos

a esse material são discutidos. Apresentam-se as energias potenciais relativas às interações consideradas no modelo utilizado, destacando as aproximações utilizadas para obtê-las.

Em sistemas complexos como os fluidos magnéticos, não é viável utilizar a equação de Schrödinger diretamente, especialmente devido às dimensões dos sistemas considerados. Além disso, para que as simulações tornem-se viáveis computacionalmente, deve-se introduzir diversas aproximações. Não se pode definir previamente qual será o efeito de cada uma das aproximações no sistema. Portanto, ao se iniciar este trabalho, decidiu-se estabelecer um modelo aproximado, mais fácil de ser simulado, e acrescentar detalhes somente a partir do momento que os resultados não concordassem com os resultados experimentais. Para simular sistemas de fluidos magnéticos, foram usados métodos de *Monte Carlo*, explicados no capítulo 3 desta dissertação, entre os quais se destaca o *algoritmo de Metropolis* como a principal ferramenta computacional empregada. Em alguns aspectos, os resultados das simulações, mesmo para o modelo aproximado inicial, superaram as expectativas no que se refere à concordância com os resultados experimentais. Em outros, a não-concordância indicou caminhos que poderiam ser tomados na tentativa de se descrever melhor o sistema, e alguns desses caminhos começaram a ser trilhados já neste trabalho.

Os resultados da simulação são, então, apresentados no capítulo 4. A principal referência para a definição dos parâmetros das simulações foi uma amostra de fluido magnético caracterizada experimentalmente, composto de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) cobertas por camadas surfactantes de ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto, que foi caracterizada considerando-se diversas concentrações de nanopartículas (dadas em fração volumétrica). Essa amostra consistia de um sistema **polidisperso**, ou seja, no qual os diâmetros das nanopartículas não são iguais, mas estão distribuídos. Nessa amostra, os diâmetros distribuíam-se segundo a função *log-normal*, apresentada no capítulo 2.

Uma comparação de medidas experimentais com dados das simulações permitiu estimar a variação da densidade superficial de moléculas adsorvidas nas nanopartículas, representada pelo parâmetro "grafting" (ξ), em função da fração volumétrica ϕ do sistema. Na faixa de ϕ testada, o "grafting" das nanopartículas isoladas (monômeros) cresce com o aumento de ϕ . Propõe-se um modelo para explicar esse fato que se baseia na hipótese de que as moléculas adsorvidas em uma nanopartícula apresentam uma tendência a se desprenderem dela quando entram em contato mecânico com as moléculas adsorvidas em uma outra nanopartícula, devido à formação de aglomerados (dímeros,

trímeros, etc.). Essa moléculas ficariam, então, dispersas no solvente até se adsorverem às superfícies dos monômeros, aumentando a repulsão entre elas, com a conseqüente diminuição da probabilidade de formação de novos aglomerados.

Finalmente, as conclusões e perspectivas deste trabalho são expostas de forma sucinta no último capítulo desta dissertação.

A *Rede Cooperativa de Nanobiotecnologia*, sediada no Brasil, tem como um de seus focos a aplicação biomédica de fluidos magnéticos. Este trabalho se insere numa tentativa de entendimento das propriedades macroscópicas dos fluidos magnéticos a partir de suas características em nível nanométrico. Pretende-se, assim, que este trabalho, juntamente com os dele decorrentes, ajude aqueles que trabalham com síntese de fluidos magnéticos a prever as propriedades dos fluidos antes de os sintetizarem, propiciando uma redução significativa da alocação de recursos materiais e humanos aos estudos de tais estruturas.

Capítulo 1

Conceitos Básicos

1.1 Revisão de Alguns Conceitos de Eletromagnetismo

Desde a antiguidade, sabe-se que certas pedras têm a propriedade de atrair fragmentos de ferro [1, 2]. Tal fenômeno ficou conhecido como **magnetismo**, pelo fato de o associarem ao nome de uma antiga cidade da Turquia, Magnésia, que ficava numa região rica em minério de ferro [1]. As pedras que atraíam o ferro ficaram conhecidas como **magnetitas**, cuja composição química é Fe_3O_4 . Os relatos conhecidos mais antigos envolvendo essa propriedade da magnetita são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi a bússola, inventada pelos chineses na Antiguidade e muito usada como instrumento de navegação na era moderna.

Os antigos gregos também conheciam o fato de que um pedaço de âmbar friccionado atrai pequenos fragmentos de palha [2]. Em grego, âmbar é chamado de *elektron*, e, por isso, o fenômeno de atração a ele associado passou a ser conhecido pelo nome **eletricidade**. Pelo mesmo motivo, a primeira partícula elementar elétrica conhecida, descoberta pelo inglês *Joseph John Thomson* em 1897, foi chamada de **elétron**.

Em 1785, o físico francês *Charles Augustin de Coulomb* deduziu, através de experimentos, a expressão para a força entre **cargas elétricas**, que podem ser **positivas** ou **negativas**, conforme havia estabelecido o americano *Benjamin Franklin* [2]. Se as cargas tem sinais contrários, essa força é atrativa, ou seja, observa-se **atração eletrostática**. No caso de cargas de mesmo sinal, a força é repulsiva, ou seja, observa-se **repulsão eletrostática**. Dessa forma, pode-se concluir que o fenômeno de atração entre o pedaço de âmbar e os fragmentos

de palha era devido a cargas de sinais contrários existentes nos materiais. A **lei de Coulomb** descreve a força que uma partícula de carga Q , cuja unidade no **Sistema Internacional de Unidades** (*Système International d'Unités - SI*) é o **coulomb** (C), exerce numa partícula de carga q , e é dada por

$$\vec{F}_E(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qq}{r} \hat{r}, \quad (1.1)$$

onde ϵ é uma constante denominada **permissividade elétrica do vácuo**, $\mu_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$, r é o módulo do vetor \vec{r} , que posiciona a carga q em relação à carga Q , e \hat{r} é o vetor unitário com direção e sentido de \vec{r} .

A equação 1.1 expressa a lei de Coulomb para duas cargas no vácuo, mas ela pode ser generalizada para duas cargas imersas em um material qualquer simplesmente substituindo-se ϵ_0 por ϵ , onde $\epsilon = \kappa\epsilon_0$. A constante κ é chamada **constante dielétrica do material**, e ϵ é a **permissividade elétrica do material**.

O campo vetorial denominado **campo elétrico** é definido a partir da força eletrostática como

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q}{r^2} \hat{r}, \quad (1.2)$$

de modo que a força eletrostática que uma carga arbitrária q experimenta ao ser colocada na posição \vec{r} é

$$\vec{F}_E(\vec{r}) = q\vec{E}(\vec{r}). \quad (1.3)$$

A unidade de campo elétrico, no SI, é *volt por metro* (V/m).

Uma alternativa ao vetor campo elétrico, mais simples do ponto de vista algébrico, é o **potencial elétrico**,

$$V(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q}{r}, \quad (1.4)$$

através do qual o campo elétrico pode ser obtido por

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}). \quad (1.5)$$

Dessa forma, simplifica-se problemas tratando uma grandeza escalar ao invés de uma vetorial. A unidade de potencial elétrico, no SI, é o *volt*, V , nome dado em homenagem ao físico italiano inventor da pilha, *Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta*.

A eletricidade e o magnetismo desenvolveram-se independentemente, até que o físico e químico dinamarquês *Hans Christian Oersted*, em 1820, descobriu

que **correntes elétricas** causam efeitos magnéticos. Corrente elétrica é a taxa com que cargas elétricas passam por uma determinada superfície, como a seção transversal de um fio. A unidade de corrente elétrica é de *carga por unidade de tempo*, que no SI corresponde a C/s (coulombs por segundo), redefinida como uma nova unidade de medida, o **ampère** (A), em homenagem ao físico francês *Andre Marie Ampère*.

Em analogia ao campo elétrico \vec{E} , define-se o campo magnético \vec{B} . O campo magnético gerado por uma corrente estacionária, por exemplo, é dada pela **lei de Biot-Savart**, obtida primeiramente pelos franceses *Jean-Baptiste Biot* e *Félix Savart* em 1820:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{I} \times \hat{r}}{|\vec{r}|^2} dl, \quad (1.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnético do vácuo, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$, I é a corrente elétrica, e \vec{r} é o vetor que posiciona o ponto onde se quer calcular o campo magnético em relação ao elemento de comprimento dl . A unidade do campo magnético \vec{B} , no SI, é o **tesla** (T), igual a *volt vezes segundo por metro ao quadrado* ($V \cdot s/m^2$). O nome "tesla" foi dado em homenagem ao físico e inventor sérvio *Nikola Tesla*. Outro sistema de unidades muito usado pelos que estudam o magnetismo é o *sistema gaussiano*, em que a unidade de medida do campo magnético é o *gauss* (G), sendo que $1T = 10^4G$. O nome dessa unidade foi estabelecido devido ao matemático e físico alemão *Carl Friedrich Gauss*.

Da mesma forma que se substitui ϵ_0 por ϵ quando as cargas estão num meio com propriedades elétricas, pode-se substituir μ_0 por μ nas equações que envolvam campos magnéticos, quando elas estão num meio com propriedades magnéticas. O valor numérico de μ depende do material, e é chamado de *permeabilidade magnética do material*. Pode-se definir a **permeabilidade magnética relativa do material** μ_r , chamada também de *permeabilidade relativa do material*, de modo que $\mu = \mu_r \mu_0$.

A força magnética $\vec{F}_B(\vec{r})$ sobre uma partícula de carga q movendo-se com velocidade \vec{v} num campo magnético $\vec{B}(\vec{r})$ é dada por

$$\vec{F}_B(\vec{r}) = q\vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}), \quad (1.7)$$

onde \times representa o produto vetorial.

A soma dessa força com a força elétrica (equação 1.3) é uma expressão da **força eletromagnética**, conhecida como **força de Lorentz**, por ter sido sugerida pelo físico holandês *Hendrik Antoon Lorentz*:

$$\vec{F}(\vec{r}) = q\vec{E}(\vec{r}) + q\vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Em geral, não é possível reduzir o estudo do campo magnético ao estudo de um potencial escalar como no caso do campo elétrico, mas sempre se pode definir um **potencial vetor** \vec{A} , a partir do qual se obtém o campo magnético pela relação

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}). \quad (1.9)$$

Desde a descoberta da relação entre magnetismo e eletricidade feita por Oersted, várias observações e avanços no entendimento da relação entre eletricidade e magnetismo foram feitos, dando origem à ciência do **eletromagnetismo**. Matematicamente, os estudos da eletricidade e do magnetismo foram unificados através das **equações de Maxwell**, apresentadas pelo físico escocês *James Clerk Maxwell* na metade do século XIX.

A constatação de Thomson de que o elétron está presente em todos os materiais e o princípio da **conservação da carga**, proposto inicialmente por Franklin, tornaram-se fortes indícios de que cargas elétricas fazem parte da estrutura dos materiais, mas, na maior parte deles, permanecem neutralizando umas às outras até que algum efeito as separe. Por exemplo, quando uma barra de vidro é friccionada com um pedaço de seda, ocorre um desequilíbrio na distribuição de cargas, de forma que uma quantidade maior de cargas positivas é observada no vidro, enquanto carga negativa de mesma intensidade aparece na seda.

A distribuição das cargas na estrutura microscópica de um material é, portanto, uma característica fundamental no estudo de suas propriedades. A carga total de um átomo é dada pelo balanço total das cargas positivas de seus prótons, cada um com carga elétrica $+e$, onde $e = 1,60 \times 10^{-19}C$, e das cargas negativas de seus elétrons, cada um tendo carga elétrica igual a $-e$. Se um átomo tem o mesmo número de elétrons e prótons, é dito **eletricamente neutro**, caso contrário, é um **íon**.

1.2 Expansão Multipolar

1.2.1 Expansão Multipolar do Potencial Elétrico

Pode-se representar uma distribuição arbitrária de cargas por uma função **densidade de carga** $\rho(\vec{r}')$ que fornece a razão entre carga e volume para cada elemento de volume infinitesimal $d\tau'$ situado num ponto P , cuja posição,

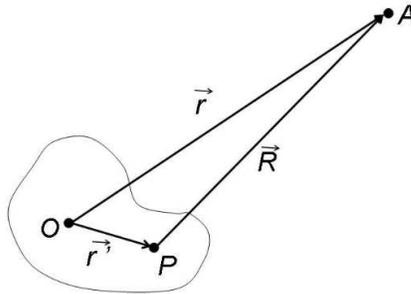


Figura 1.1: Grandezas envolvidas no cálculo do potencial elétrico devido a uma distribuição arbitrária de carga elétrica.

medida em relação a uma origem O pré-definida, é \vec{r}' , conforme mostra a figura 1.1. O potencial elétrico num ponto A é dado, então, por

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{R} \rho(\vec{r}') d\tau', \quad (1.10)$$

onde R é a distância entre o elemento $d\tau'$ e o ponto A .

Sendo \vec{r} a posição do ponto P em relação à origem O , tem-se que

$$R = |\vec{r} - \vec{r}'|. \quad (1.11)$$

Usando a lei dos cossenos, e chamando o ângulo entre \vec{r} e \vec{r}' de θ' , tem-se

$$R = r\sqrt{1 + \zeta}, \quad (1.12)$$

com

$$\zeta \equiv \left(\frac{r'}{r}\right) \left(\frac{r'}{r} - 2\cos\theta'\right). \quad (1.13)$$

Para pontos afastados, ζ é muito menor que 1, de modo que podemos usar a expansão binomial para $\frac{1}{R}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{1}{r}(1 + \zeta)^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r} \left(1 - \frac{1}{2}\zeta + \frac{3}{8}\zeta^2 - \frac{5}{16}\zeta^3 + \dots\right). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Usando a equação 1.13 novamente, e reunindo-se os termos, chega-se a

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{1}{r} \left[1 + \left(\frac{r'}{r}\right) (\cos\theta') \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{r'}{r}\right)^2 (3\cos^2\theta' - 1)/2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{r'}{r}\right)^3 (5\cos^3\theta' - 3\cos\theta')/2 + \dots \right] \\ &= \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^n P_n(\cos\theta'), \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde $P_n(\cos\theta)$ são os **polinômios de Legendre**, obtidos inicialmente pelo matemático francês *Andre-Marie Legendre* em um outro contexto.

Substituindo essa expressão na equação 1.10, tem-se

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r^{n+1}} \int (r')^n P_n(\cos\theta') \rho(\vec{r}') d\tau' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \int \rho(\vec{r}') d\tau' + \frac{1}{r^2} \int (r') \cos\theta' \rho(\vec{r}') d\tau' \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r^3} \int (r')^2 \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta' - \frac{1}{2}\right) \rho(\vec{r}') d\tau' + \dots \right]. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Essa é a chamada **expansão multipolar do potencial elétrico** [3], que fornece o potencial de uma distribuição de carga contínua e aleatória, dividida nos termos de monopolo, dipolo, quadrupolo, octopolo, e assim por diante. Essa expansão será *exata* se todos os termos não-nulos forem somados. O

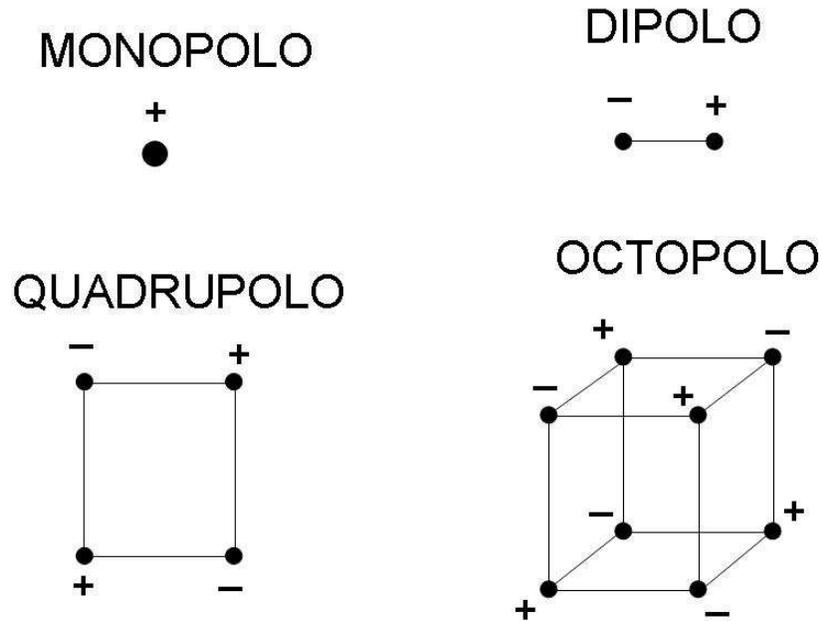


Figura 1.2: Monopolo, dipolo, quadrupolo e octopolo elétricos.

número de termos pode ser infinito, mas a importância deles decresce rapidamente para termos com n maiores. Na figura 1.2, estão representados arranjos de cargas que correspondem ao monopolo, ao dipolo, ao quadrupolo e ao octopolo elétricos.

Se as cargas da distribuição não se cancelam, o termo mais importante é o *monopolo* [3], que equivale ao lado direito da equação 1.4, visto que $\int \rho(\vec{r}') d\tau' = Q$. Para cargas pontuais, portanto, o termo de monopolo por si só fornece o potencial *exato*. O potencial gerado por uma distribuição de cargas de volume finito é tão mais próxima daquele gerado por uma carga pontual quanto mais longe o ponto estiver da distribuição.

Caso as cargas da distribuição se cancelem, ou seja, caso a integral da densidade de carga em todo o volume seja nula, o termo dominante será o dipolo elétrico [3], caso ele também não seja nulo. O termo de dipolo elétrico é

$$V_p(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \int r' \cos\theta' \rho(\vec{r}') d\tau', \quad (1.17)$$

que pode ser escrito como

$$V_p(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \int \hat{r} \cdot \vec{r}' \rho(\vec{r}') d\tau', \quad (1.18)$$

pois $r' \cos\theta' = \hat{r} \cdot \vec{r}'$, o que pode ser facilmente notado ao se lembrar que θ é o ângulo entre \vec{r} e \vec{r}' .

Como \hat{r} não depende das variáveis de integração, pode-se reescrever a equação anterior como

$$V_p(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \hat{r} \cdot \int \vec{r}' \rho(\vec{r}') d\tau', \quad (1.19)$$

Nesse contexto, o **momento de dipolo elétrico** é definido como

$$\vec{p} \equiv \int \vec{r}' \rho(\vec{r}') d\tau', \quad (1.20)$$

de modo que o termo de dipolo da expansão pode ser escrito como

$$V_p(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hat{r} \cdot \vec{p}}{r^2}. \quad (1.21)$$

Para r grande, geralmente pode-se tomar o termo de dipolo como uma boa aproximação, e se acrescentar termos com n progressivamente mais altos a medida que se quiser tratar distâncias cada vez menores. Outra observação importante é a de que, enquanto o termo de monopolo elétrico não depende da escolha da origem do sistema de coordenadas, pois a carga total Q permanece inalterada, os outros termos dependem dessa escolha. Entretanto, existe uma exceção importante: *Se a carga total é zero, então o momento de dipolo é independente da escolha da origem* [3].

Moléculas ou átomos que possuem momentos de dipolo elétrico espontâneos significativos são ditos *polares*, em oposição aos *apolares*, que não os possuem. No entanto, mesmo em átomos ou moléculas apolares, pode-se induzir um momento de dipolo elétrico através de um campo elétrico externo, caso em que se diz que estão *polarizados*.

1.2.2 Expansão Multipolar do Potencial Vetor Magnético

A lei de Biot-Savart (equação 1.6) pode ser expressa através do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ e da densidade de corrente $\vec{J}(\vec{r}')$, no lugar do campo magnético \vec{B} e da corrente $\vec{I}(\vec{r})$, como

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv', \quad (1.22)$$

onde \vec{r} é o vetor posição do ponto no qual se está calculando o potencial vetor em relação à origem do sistema de coordenadas, \vec{r}' é o vetor posição desse ponto em relação a um elemento de corrente, dv' é o elemento de volume, e a integral é feita sobre um volume que engloba toda a corrente presente no sistema. Deve-se lembrar que a lei de Biot-Savart só vale para *correntes estacionárias*.

Considerando que, dentro desse volume, a corrente está toda localizada em um circuito, podemos trocar a integral no volume por uma integral de linha e substituir a densidade de corrente pela corrente em si:

$$A(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_C \frac{I}{R} d\vec{r}' = \frac{I\mu_0}{4\pi} \oint_C \frac{1}{R} d\vec{r}', \quad (1.23)$$

onde I é a magnitude da corrente, $R = |\vec{r} - \vec{r}'|$, e a integral é tomada sobre o caminho C , que representa o circuito.

Como no caso da expansão multipolar do potencial elétrico, pode-se usar na equação acima a expansão para $\frac{1}{R}$ mostrada na equação 1.14, obtendo-se como resultado

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}) &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r^{n+1}} \oint_C (r')^n P_n(\cos\theta') d\vec{l}' \\ &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \left[\frac{1}{r} \oint_C d\vec{r}' + \frac{1}{r^2} \oint_C (r') \cos\theta' d\vec{l}' \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta' - \frac{1}{2} \right) d\vec{l}' + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.24)$$

Essa é a *expansão multipolar* de \vec{A} . O termo que possui o fator $1/r$ é o **monopolo magnético** e *se anula*, já que a integral do elemento de caminho num caminho fechado é sempre nula. Comparando com a expansão do potencial elétrico, nota-se que isso é uma consequência da não-existência de uma *densidade de carga magnética*. Em analogia aos multipolos elétricos, identifica-se na expressão acima o **dipolo magnético** como o termo que tem o fator $1/r^2$, o **quadrupolo magnético** como o termo que tem o fator $1/r^3$, o **octopolo magnético** como o que tem $1/r^4$, e assim por diante.

Esses nomes são mais adequados no caso elétrico, pois um dipolo elétrico é realmente formado de dois pólos elétricos (duas cargas pontuais), enquanto um dipolo magnético é resultado de uma corrente elétrica, e não de dois pólos magnéticos. Por outro lado, esses nomes chamam a atenção para a analogia estreita existente entre multipolos elétricos e magnéticos, analogia que é aproveitada na seção seguinte na definição de outras grandezas.

Não havendo monopolo magnético, o termo dominante nessa expansão é, em geral, o **dipolo magnético**,

$$\begin{aligned}
 \vec{A}_{dip}(\vec{r}) &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^2} \oint_C (r') \cos\theta' d\vec{l}' \\
 &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^2} \oint_C (\hat{r} \cdot \vec{r}') d\vec{l}' \\
 &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^2} \int_S d\vec{a} \times \hat{r} \\
 &= \frac{I\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{a} \times \hat{r}}{r^2}, \tag{1.25}
 \end{aligned}$$

onde \vec{a} é a **área vetorial**, que, para o caso de um circuito fechado contido num plano, é a área da parte do plano que está dentro desse circuito com direção e sentido dados pela regra da mão direita.

Define-se então o **momento de dipolo magnético** como

$$\vec{m} \equiv I\vec{a}, \tag{1.26}$$

de modo que a equação 1.25 pode ser escrita como

$$\vec{A}_{dip}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{m} \times \hat{r}}{r^2}. \tag{1.27}$$

A definição do momento de dipolo magnético permite que se use apenas a distância r , que vai da origem do sistema de coordenadas ao ponto em que se calcula o potencial vetor, ao invés de se usar todas as distâncias r' , que vão dos elementos de corrente até esse ponto. No caso do dipolo elétrico, mostrou-se que quando o termo de monopolo elétrico é nulo, o momento de dipolo elétrico não depende da escolha da origem. Como o monopolo magnético é sempre nulo, *o momento de dipolo magnético é sempre independente da escolha da origem* [3].

O campo magnético gerado por um momento de dipolo magnético é encontrado ao se calcular o rotacional do potencial vetor dado pela equação 1.27,

$$\begin{aligned}
\vec{B}_{dip} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}_{dip} \\
&= \vec{\nabla} \times \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{m} \times \hat{r}}{r^2} \right] \\
&= \frac{m\mu_0}{4\pi} (2\cos\theta\hat{r} + \text{sen}\theta\hat{\theta}).
\end{aligned} \tag{1.28}$$

Essa equação é análoga à equação para o campo elétrico de um dipolo elétrico, sendo que para se passar de uma para outra, basta trocar p por m e $1/\epsilon_0$ por μ_0 . Essa equação pode ser escrita em uma forma mais geral, válida para qualquer sistema de coordenadas:

$$\vec{B}_{dip} = \frac{m\mu_0}{4\pi} [3(\vec{m} \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{m}]. \tag{1.29}$$

O momento de dipolo magnético associado a um circuito elétrico retangular (figura 1.3) é numericamente igual à corrente que por ele passa multiplicada pela área interna ao retângulo, ou seja,

$$\vec{m}_{ret} = Iab\hat{n}, \tag{1.30}$$

onde a e b são os lados do retângulo, e \hat{n} é o vetor unitário de direção perpendicular ao plano do retângulo e de sentido dado pela corrente, através da regra da mão direita.

Os lados de comprimento b são perpendiculares ao campo, e por isso não sofrem força magnética. Os lados de comprimento a sofrem forças que se cancelam mutuamente, porque as correntes têm sentidos contrários nos lados opostos do retângulo. O torque, entretanto, não se cancela, e é igual a

$$\vec{\tau}_B = aF\text{sen}\theta\hat{x}, \tag{1.31}$$

onde o vetor unitário \hat{x} é paralelo aos lados de comprimento b , e F é dado por

$$F = IbB, \tag{1.32}$$

de modo que

$$\vec{\tau}_B = aIbB\text{sen}\theta\hat{x} = mB\text{sen}\theta\hat{x}. \tag{1.33}$$

De forma geral,

$$\vec{\tau}_B = \vec{m} \times \vec{B}. \tag{1.34}$$

Esse resultado pode ser generalizado para qualquer circuito, e não apenas para circuitos retangulares [3]. O momento de dipolo magnético de qualquer

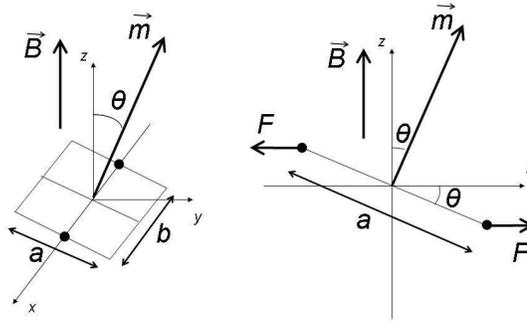


Figura 1.3: Representação de um circuito retangular imerso em um campo magnético, visto em duas perspectivas distintas.

circuito pode ser calculado dividindo-o em circuitos infinitesimais retangulares, de modo que as correntes internas se cancelem, como mostra a figura 1.4. O torque no circuito será dado pela soma dos torques desses elementos infinitesimais retangulares. O momento de dipolo magnético total também será dado pela soma dos momentos dos elementos infinitesimais (caso se admita que o circuito não se limita a um plano, a soma deve ser vetorial).

A força exercida por um campo magnético constante \vec{B} em qualquer circuito elétrico estacionário é sempre zero:

$$\vec{F} = I \oint (d\vec{l} \times \vec{B}) = I \left(\oint d\vec{l} \right) \times \vec{B} = 0, \quad (1.35)$$

pois a integral fechada do elemento de comprimento se anula.

Se o campo \vec{B} não é constante, essa força, em geral, não é nula. Pode-se mostrar que a força sobre um momento de dipolo magnético é, em geral,

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}). \quad (1.36)$$

Pode-se deduzir, então, através das equações 1.29 e 1.36, a energia potencial de interação entre dois dipolos magnéticos:

$$U_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{12}^3} [3(\vec{m}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\vec{m}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2], \quad (1.37)$$

onde \vec{m}_1 e \vec{m}_2 são os momentos de dipolo magnético.

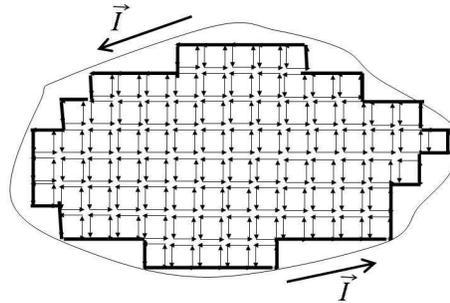


Figura 1.4: Um circuito de tamanho finito pode ser formado por vários circuitos pequenos, pois as correntes internas se cancelam. No caso extremo, o circuito é formado de infinitos circuitos de tamanho infinitesimal, e a substituição é exata.

1.3 A Distribuição de Boltzmann

É interessante, nesse ponto, dar atenção especial à **distribuição de Boltzmann**, já que ela será utilizado nas seções sobre eletricidade e magnetismo nos materiais e é a base do *algoritmo de Metropolis*, ferramenta principal do trabalho relatado nesta dissertação.

O físico austríaco *Ludwig Eduard Boltzmann*, que deu nome a essa *distribuição de probabilidade*, estabeleceu as bases da *mecânica estatística* em uma série de artigos nos anos 1870, mostrando que a segunda lei da *termodinâmica* poderia ser explicada através da aplicação das leis da mecânica e da teoria de probabilidades, aplicadas aos átomos.

Considere um sistema em contato térmico com um *reservatório térmico*, ou seja, um sistema bem maior de temperatura fixa T [4], como representado na figura 1.5. Existe transferência de energia entre o sistema e o reservatório, mas a temperatura do reservatório não muda significativamente, devido ao seu tamanho bem maior que o sistema. Logo, a temperatura do sistema também é T . A distribuição de Boltzmann descreve a probabilidade de se encontrar o sistema em um determinado estado de energia. Dessa suposição segue a primeira limitação imposta à utilização da distribuição de Boltzmann: a exigência de que o sistema estudado não interfira significativamente na temperatura do meio



Figura 1.5: Representação de um sistema em contato com um reservatório térmico, ambos termicamente isolados de quaisquer outros sistemas.

no qual está inserido, embora esteja em equilíbrio térmico com ele. Assume-se que o conjunto dos dois sistemas está isolado, ou seja, esses sistemas não podem interagir com um terceiro. Da mesma forma, não existe troca de massa entre os dois sistemas, o que significa que existe alguma barreira que impede que átomos de um sistema passe ao outro, mas não impede que haja transferência de energia térmica.

O sistema tem um número de configurações possíveis para seus elementos (um elemento pode ser um átomo, uma molécula ou, em geral, a menor unidade que se estiver considerando no sistema), e cada uma dessas configurações é considerada um **microestado** do sistema. Como microestados diferentes podem apresentar uma mesma energia, define-se também o **macroestado** como o conjunto de microestados que possuem uma determinada energia. Pode-se dizer então que a distinção de microestados leva em consideração todas as variáveis do sistema, enquanto a distinção de macroestados depende apenas da energia do sistema considerado. Uma hipótese comumente utilizada é a da *equiprobabilidade dos microestados*, que estabelece que todos os microestados têm a mesma probabilidade de ocorrência. Aceitando essa hipótese, pode-se chegar à conclusão de que a probabilidade p_m de ocorrência de um *macroestado* m , que corresponda a uma certa energia E_m , é proporcional ao número de *microestados* que esse macroestado contém, ou seja, o número de microestados que apresentam energia E_m .

Mesmo que o sistema possua variáveis contínuas, é possível *discretizá-las*,

dividido-as em intervalos dentro dos quais não se faça distinção de valores, para que o número de configurações possíveis seja finito e essa análise continue válida.

Seja E_0 a energia total, obtida somando-se a energia do sistema e a do reservatório. Essa energia deve permanecer constante porque não há troca de calor com o mundo externo. Seja também E_m a energia do sistema em determinado instante em que ele está num microestado pertencente ao macroestado m . Nessa situação, o reservatório deve ter energia igual a $E_0 - E_m$. A probabilidade de que o reservatório venha a realmente ter essa energia é

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{\Omega_R(E_R)}{\sum_i \Omega_R(E_0 - E_i)} \\ &= \frac{\Omega_R(E_0 - E_m)}{\sum_i \Omega_R(E_0 - E_i)}, \end{aligned} \quad (1.38)$$

onde Ω_R é o número de microestados com energia E_R do reservatório térmico, e onde a somatória percorre todos os macroestados i possíveis para o sistema.

Neste ponto, é interessante usar a definição de **entropia** da Física Estatística [4]:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (1.39)$$

onde k_B é a **constante de Boltzmann**, $k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23} J/K$ [4]. Assim, pode-se escrever a equação 1.38 como

$$p_m = \frac{\exp[S_R(E_0 - E_m)/k_B]}{\sum_i \exp[S_R(E_0 - E_i)/k_B]}, \quad (1.40)$$

onde S_R é a entropia do sistema R , colocada em função de $E_0 - E_m = E_R$.

Por definição, o reservatório é bem maior que o sistema. Assim, é razoável supor que é muito improvável que a energia do sistema seja maior ou comparável à do reservatório, pois o sistema é uma parte muito pequena do conjunto *sistema + reservatório*. Conseqüentemente, a energia do sistema é bem menor que a energia total, o que equivale a dizer que todos os microestados nos quais a energia E_m não for bem menor que a energia E_0 são desprezados. Como o número desses microestados é muito pequeno, o fato de desprezá-los não deve ter efeito apreciável na análise do sistema. Logo, pode-se escrever:

$$\frac{1}{k_B} S_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{k_B} S_R(E_0) - \frac{E_r}{k_B} \frac{\partial S_R(E_0)}{\partial E_0} + \frac{1}{2} \frac{E_r^2}{k_B} \frac{\partial^2 S_R(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots \quad (1.41)$$

Lembrando ainda que a definição de temperatura para um sistema, na Física Estatística [4], é

$$\left(\frac{\partial S_i(E_i)}{\partial E_i}\right)_{V_i, N_i} = \frac{1}{T_i}, \quad (1.42)$$

onde os índices i se referem ao sistema no qual a grandeza é medida, e onde o subscrito V_i, N_i indica que a derivada parcial é calculada mantendo-se o volume e o número de partículas do sistema constante.

Aplicando essa definição ao reservatório, tem-se

$$\left(\frac{\partial S_R(E_0 - E_r)}{\partial E_0}\right) = \left(\frac{\partial S_R(E_0)}{\partial E_0}\right) = \frac{1}{T}, \quad (1.43)$$

onde a parcela $-E_r$ do argumento de S_R pode ser omitida porque a equação 1.41 corresponde na verdade a várias equações, cada uma com o índice r fixo em um valor diferente. A temperatura T do sistema inteiro é a mesma do reservatório, e por isso é possível colocar T ao invés de T_R nessa equação.

Substituindo 1.43 em 1.41, e desprezando termos de ordens não lineares, tem-se

$$\frac{1}{k_B} S_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{k_B} S_R(E_0) - \beta E_r, \quad (1.44)$$

onde

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}. \quad (1.45)$$

Substituindo 1.44 em 1.40, obtém-se finalmente a **distribuição de Boltzmann**

$$p_r = \frac{\exp[-\beta E_r]}{Z}, \quad (1.46)$$

onde Z é a chamada **função de partição** que é dada por

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E_i]. \quad (1.47)$$

A distribuição de Boltzmann fornece, assim, a probabilidade de um sistema ter determinada energia (e conseqüentemente estar em determinado macroestado) quando posto num reservatório térmico de temperatura constante.

1.4 Forças de van der Waals

O físico holandês *Johannes Diderik van der Waals*, ao tentar encontrar a razão pela qual gases reais não obedeciam a lei dos gases ideais ($PV = nRT$, onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura), considerou a existência de forças atrativas entre as moléculas do gás, numa época em que a própria existência de moléculas ainda estava sendo debatida [5]. Em 1873, van der Waals chegou à seguinte equação de estado para gases e líquidos [5]:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (1.48)$$

onde a subtração do termo b está associado ao volume ocupado pelas moléculas, e o termo a/V^2 adicionado à pressão representa o efeito das forças intermoleculares, forças hoje conhecidas como *forças de van der Waals*.

A intensidade da energia potencial associada à força de van der Waals entre duas moléculas é inversamente proporcional à distância entre elas elevada à sexta potência ($\propto r^{-6}$). Três efeitos contribuem para essa energia, doravante chamada simplesmente de *energia de interação de van der Waals*: 1. A energia de interação entre moléculas com dipolos de momento elétrico de módulos fixos, mas em constante mudança de direção (rotação). Mesmo em distâncias de separação para as quais não é possível que os dipolos se alinhem, ângulos menores entre eles serão levemente mais prováveis, causando uma atração entre as moléculas. 2. A energia de interação entre o dipolo permanente de uma molécula e o dipolo induzido por ela em outra molécula, antes neutra. 3. A energia de interação entre o dipolo instantâneo de uma molécula não-polar, mas que apresenta flutuação de seu vetor momento de dipolo em torno do vetor nulo, e o dipolo induzido por esse em uma outra molécula. A força que surge entre essas moléculas é chamada de **força de dispersão** ou *força de London*.

Somente o terceiro efeito está presente em materiais cujas moléculas são não-polares, e, por isso, nesse trabalho será dada maior atenção a ele. Para entender a origem das forças de dispersão, considere o modelo semi-clássico de Bohr, no qual o elétron gira em torno do núcleo num círculo de raio a_0 (o *primeiro raio de Bohr*). O átomo de Bohr não tem um momento de dipolo fixo, mas em qualquer instante terá um momento de dipolo instantâneo de módulo

$$u = a_0 e, \quad (1.49)$$

com qualquer direção e sentido.

Considere agora um outro átomo a uma distância r . A intensidade do campo elétrico sobre ele devido ao primeiro átomo é

$$E = \frac{u(1 + 3\cos^2\theta)^{1/2}}{4\pi\epsilon r^3}, \quad (1.50)$$

e portanto a energia de interação vale

$$w(r, \theta) = -\frac{\alpha_0}{2}E^2 = -\frac{u^2\alpha_0(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon)^2r^6}, \quad (1.51)$$

onde α_0 é a polarizabilidade do átomo de Bohr.

Essa energia, em geral, não é suficiente para alinhar os momentos de dipolo elétrico, e mesmo o fator de Boltzmann, que faz com que orientações com ângulos θ menores sejam mais prováveis, pode ser desprezado nesses casos. Considerando, então, que todas as orientações são igualmente prováveis, calcula-se a média dessa energia sobre todas elas. A média de $\cos^2\theta$ sobre todas as orientações é $1/3$ [5] e, portanto, a energia em 1.51 pode ser reescrita como

$$w(r) = \frac{-u^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon)^2r^6} = \frac{-(a_0e)^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon)^2r^6}. \quad (1.52)$$

Substituindo a_0 por $e^2/2(4\pi\epsilon_0)h\nu$, tem-se

$$w(r) \approx \frac{-\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \quad (1.53)$$

A menos de um fator numérico, essa expressão é igual àquela obtida por London em 1930 utilizando a teoria de perturbação em Mecânica Quântica. De acordo com esse teoria, a energia de interação entre dois átomos idênticos ou duas moléculas idênticas é

$$w(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = \frac{-C_{disp}}{r^6}, \quad (1.54)$$

onde diversos fatores são agrupados na *constante de dispersão* C_{disp} . Essa energia dá origem à força de dispersão chamada de **força de London-van der Waals**.

1.5 Magnetismo nos Materiais

Os materiais também podem ser classificados de acordo com o seu comportamento **magnético** na presença de um campo magnético externo. O comportamento magnético dos materiais é ditado pelo momento de dipolo magnético de seus elétrons, o que inclui o momento magnético devido ao **momento angular orbital** e o momento de **spin**. No modelo atômico semi-clássico de Bohr, o primeiro pode ser visto como o momento de dipolo magnético gerado pelo movimento do elétron em torno do núcleo. Pode-se fazer uma analogia entre o momento de spin e um momento clássico devido à rotação do átomo em torno de seu próprio eixo (*spin*, em inglês, designa esse tipo de rotação). No entanto, o momento de spin tem propriedades peculiares que impedem que se trabalhe com o modelo de rotação em torno do próprio eixo, e o que se faz geralmente é acrescentar o momento de spin ao momento de dipolo magnético total, sem justificativa semi-clássica. Como o momento angular é quantizado, ou seja, assume apenas certos valores discretos, o momento de dipolo magnético também o é. Na dedução semi-clássica dos momentos de dipolo magnético, é necessário acrescentar fatores nos resultados finais para que haja concordância com experimentos. O resultado quântico correto para o módulo do momento de dipolo magnético atômico, já levando-se em conta o momento de dipolo magnético devido ao momento angular orbital e o momento de spin, é

$$m = g\mu_B J, \quad (1.55)$$

onde g é o *fator de Landé*; J é o módulo do vetor (J_x, J_y, J_z) , inteiro ou semi-inteiro, tal que z é o eixo de aplicação do campo magnético externo e J_z só pode assumir $2J + 1$ valores,

$$J_z = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J \quad (1.56)$$

e

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}, \quad (1.57)$$

que é conhecido como o *magneton de Bohr*.

Os momentos de dipolo magnético dos átomos de um material reagem à aplicação de campo magnético externo, exibindo tendência de alinhamento, geralmente na direção do campo, mas com sentido que pode ser igual ou contrário ao sentido do campo, dependendo do tipo de material. Existe uma grandeza vetorial no magnetismo análoga à polarização \vec{P} na eletricidade: a magnetização \vec{M} , que dá o momento de dipolo magnético por unidade de volume e

um material. Assim como no caso da polarização, pode-se definir um campo magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ dependente da posição \vec{r} , usando-se elementos de volume grandes o suficiente para que cada um deles inclua muitos momentos de dipolo magnéticos (muitos átomos) mas pequenos em relação ao tamanho da amostra, para que se possa esboçar o campo $\vec{M}(\vec{r})$. Assim como no caso da polarização, geralmente trata-se a magnetização como um campo contínuo, desprezando detalhes da estrutura microscópica das moléculas. No entanto, essa estrutura pode ser usada previamente para se estimar esse campo contínuo, de forma a não se tratar toda a complexidade do sistema. Também pode-se valer de experimentos para estimar o campo $\vec{M}(\vec{r})$. No SI, a unidade de magnetização é A/m (Ampère por metro).

Em analogia à susceptibilidade elétrica, define-se também a **susceptibilidade magnética** $\chi_m(B)$, que é a taxa de variação de M com o módulo do campo magnético aplicado B :

$$\chi_m(B) = \mu \frac{\partial M(B)}{\partial B} = \frac{\partial M(H)}{\partial H}, \quad (1.58)$$

onde H é o módulo do vetor \vec{H} , definido por

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}. \quad (1.59)$$

Para um campo magnético \vec{B} de intensidade não muito grande, $\chi_m(B)$ é constante, ou seja, $\chi_m(B) = \chi_m$, e pode-se escrever

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}. \quad (1.60)$$

O campo \vec{B} é, na verdade, análogo ao campo \vec{D} da eletricidade, e \vec{H} é análogo a \vec{E} , porque \vec{B} depende da magnetização da amostra da seguinte maneira:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (1.61)$$

que com a equação 1.60 fica

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H}, \quad (1.62)$$

onde μ é a **permeabilidade magnética do material**, definida aqui por

$$\mu = \mu_0(1 + \chi_m). \quad (1.63)$$

Para incluir outros sistemas de coordenadas, frequentemente se escreve também

$$\mu = \mu_0(1 + \gamma\chi), \quad (1.64)$$

onde γ e μ_0 dependem do sistema de unidades utilizado. Por exemplo, no SI, tem-se $\gamma = 1$, enquanto no sistema gaussiano, unidades *cgs*, tem-se $\gamma = 4\pi$ e $\mu_0 = 1$.

Na maior parte dos materiais, M é nulo quando não há campo magnético externo aplicado, ou seja, a **curva de magnetização** ($M \times H$ ou $M \times B$) do material passa pela origem do sistema de coordenadas, e além disso \vec{M} tem a mesma direção que \vec{B} . Na maioria dessas materiais, χ não varia significativamente com H na faixa dos campos magnéticos acessíveis nos laboratórios de pesquisa mais modernos, de modo que se pode considerar a equação 1.60 válida. Esses materiais, cuja curva de magnetização é linear, são classificados em **diamagnéticos**, quando $\chi < 0$ ($\mu_r = \mu/\mu_0 < 1$), ou **paramagnéticos**, quando $\chi > 0$ ($\mu_r > 1$). Assim, nos materiais diamagnéticos, o *sentido* de \vec{M} é contrário ao de \vec{H} , enquanto, nos paramagnéticos, esses vetores têm o mesmo sentido.

1.5.1 Paramagnetismo

Uma abordagem semi-clássica do paramagnetismo [6] é interessante porque a partir dela pode-se depois deduzir também o *ferromagnetismo*, embora uma abordagem quântica seja conhecida [7]. Considere um sistema de átomos com momentos de módulo fixo dado por

$$m = g\mu_B J. \quad (1.65)$$

Suponha que os momentos magnéticos não interajam entre si, mas só com um campo magnético externo B , de modo que a energia de interação seja

$$U_B = -\vec{m} \cdot \vec{B}. \quad (1.66)$$

Como

$$\vec{B} = (0, 0, B), \quad (1.67)$$

a uma temperatura T , o valor esperado da componente z do momento de dipolo magnético é, segundo a estatística clássica 1.46,

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum m_z e^{m_z \beta B}}{\sum e^{m_z \beta B}}, \quad (1.68)$$

onde β é como na equação 1.45.

Usando, então, a equação 1.56, pode-se chegar a [6]

$$\frac{\langle m_z \rangle}{m} = B_J \left(\frac{g\mu_B J B}{k_B T} \right), \quad (1.69)$$

onde a função

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (1.70)$$

é chamada *função de Brillouin*.

Para pequenos valores de x , tem-se

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3). \quad (1.71)$$

o que permite reescrever 1.70 como

$$B_J(x) = \frac{(2J+1)^2 - 1}{12J^2} x + O(x^3) = \frac{J+1}{3J} x + O(x^3). \quad (1.72)$$

Se B é pequeno, então,

$$\langle m_z \rangle = \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1) B}{3k_B T}. \quad (1.73)$$

Isso mostra que o valor esperado da componente z do momento magnético é positivo, assim como a componente z do campo magnético, que é a única componente que ele tem. Esse fenômeno é o paramagnetismo, e os materiais nos quais ele supera o efeito diamagnético são chamados **materiais paramagnéticos**.

Se temos N átomos iguais a esse ocupando um volume V , a **susceptibilidade inicial**, ou seja, a susceptibilidade no limite $B \rightarrow 0$, é

$$\chi_0 = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{g\mu_B N}{V} \frac{\partial \langle J_z \rangle}{\partial B} = \frac{C}{T}, \quad (1.74)$$

onde

$$C = \frac{NJ(J+1)(g\mu_B)^2}{3k_B V}. \quad (1.75)$$

As relações de não dependência de B e de dependência de T expressas na equação 1.74 são na verdade observadas para os materiais paramagnéticos em toda a faixa de campo B usada experimentalmente. Essa expressão é chamada de *lei de Curie*.

1.5.2 Superparamagnetismo

Através da equação 1.70 e do fato de que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \coth(x) = 1, \quad (1.76)$$

concluimos que

$$B_J(\pm\infty) = \pm 1. \quad (1.77)$$

O que mostra que para campos altos, $\langle J_z \rangle$ atinge um valor de saturação. Esse valor corresponde à situação em que todos os momentos magnéticos estão alinhados com o campo magnético aplicado. Não se observa esse comportamento em materiais paramagnéticos, e isso se deve ao fato de que os campos utilizados experimentalmente são muito pequenos para isso. Entretanto, alguns materiais apresentam o J da equação 1.65 numa ordem de 10^3 ou 10^4 vezes maior que a ordem do J para os materiais paramagnéticos [6], devido à orientação conjunta de muitos átomos [8], e por isso são chamados materiais **superparamagnéticos**. Nos materiais superparamagnéticos, observa-se que a magnetização se satura em campos relativamente baixos, da ordem de $1T$, e a fuga da linearidade expressa na *lei de Curie* é observada para campos menores que $0,1T$.

Os *fluidos magnéticos* são exemplos de materiais superparamagnéticos e serão tratados no próximo capítulo.

1.5.3 Ferro, Antiferro e Ferrimagnetismo

Para se deduzir o paramagnetismo não é necessário considerar a interação entre momentos magnéticos de átomos individuais, mas em alguns materiais, como os **ferromagnéticos**, essa interação não pode ser desprezada e é necessária para se obter teoricamente o seu comportamento magnético. Essa interação tende a alinhar os momentos magnéticos entre si e é chamada de *interação de troca* [6], cuja energia é proporcional a $\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j$ onde \vec{J}_i e \vec{J}_j são os momentos magnéticos de dois átomos i e j , respectivamente.

Deste modo, podemos considerar a energia total como a interação dos momentos magnéticos com o campo magnético externo e entre si através da interação de troca:

$$E = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}, \quad (1.78)$$

onde a linha sobre a primeira somatória indica que a condição $i \neq j$ deve ser sempre satisfeita, visto que o momento de dipolo magnético de cada átomo

não interage consigo mesmo. Os coeficientes J_{ij} são calculados por meio das *integrais de troca*, que não são tratadas aqui, e são *positivos* para materiais ferromagnéticos.

Nos materiais ferromagnéticos, J_{ij} é positivo, e, então, átomos vizinhos tendem a ter seus momentos de dipolo magnético alinhados na mesma direção e sentido, o que faz com que esses materiais apresentem **magnetização espontânea**, ou seja, magnetização não-nula a campo magnético externo nulo.

Entretanto, em grande parte dos materiais, os coeficientes J_{ij} da equação 1.78 são negativos [6], o que significa que cada átomo tende a ter seu momento de dipolo magnético alinhado *anti-paralelamente*, ou seja, com mesma direção e sentido oposto, ao momento de dipolo magnético do átomo vizinho.

Nesse caso, duas situações são possíveis:

1. Se o momento de dipolo magnético de cada átomo da rede cristalina tem módulo igual ao de seu vizinho mais próximo, o material é dito **antiferromagnético** e não apresenta magnetização espontânea, devido ao cancelamento mútuo dos momentos de dipolo magnético.

2. Se o momento de dipolo magnético de cada átomo da rede cristalina tem módulo diferente ao de seu vizinho mais próximo, o material é dito **ferrimagnético** e pode apresentar momento de dipolo magnético significativo em nível macroscópico. O que frequentemente ocorre é que existem dois tipos de "camadas" bem definidas, de momentos magnéticos orientados em sentidos contrários, que se alternam na estrutura cristalina do material.

A figura 1.6 mostra esquemas que representam materiais ferro, antiferro e ferrimagnéticos, em nível microscópico.

Os materiais ferrimagnéticos apresentam comportamento muito semelhante aos ferromagnéticos, em escala macroscópica. Por isso, os materiais ferrimagnéticos conhecidos eram considerados também ferromagnéticos até que Néel propôs o fenômeno do *ferrimagnetismo*. É interessante notar que o *magneto* mais antigo de que se teve notícia, a magnetita (Fe_3O_4) é um material ferrimagnético.

Em materiais ferro ou ferrimagnéticos, o fenômeno da magnetização espontânea desaparece quando o sistema atinge temperaturas mais altas que uma temperatura chamada **temperatura de Curie**, cujo valor depende do material. Nesse caso, diz-se que a amostra foi **desmagnetizada**.

Uma característica interessante dos materiais ferro ou ferrimagnéticos é que sua magnetização não depende apenas do valor do campo magnético externo aplicado, mas também da "história" da amostra. Se uma amostra de um material ferro ou ferrimagnético está na situação de magnetização nula a campo magnético externo nulo, ou seja, se está **desmagnetizado**, e, então, um campo

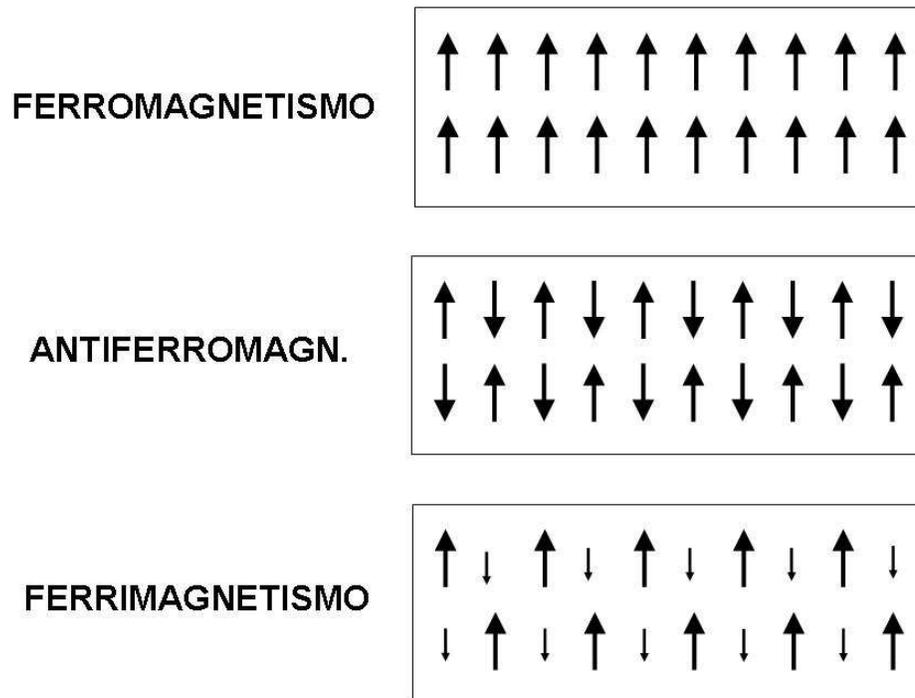


Figura 1.6: Representação esquemático do ferro, antiferro e ferrimagnetismo, evidenciando como os vizinhos tendem a se alinhar em cada caso. No ferromagnetismo, o momento de dipolo magnético de cada átomo tende a ter mesma direção e sentido de seu primeiro vizinho. No antiferromagnetismo, eles tendem a ter mesma direção, mas sentidos contrários, não apresentando momento de dipolo magnético em escala macroscópica. No ferrimagnetismo, primeiros vizinhos também tendem a ter sentidos contrários, mas a diferença de intensidade entre os momentos de dipolo magnético resulta em um momento não-nulo em escala macroscópica.

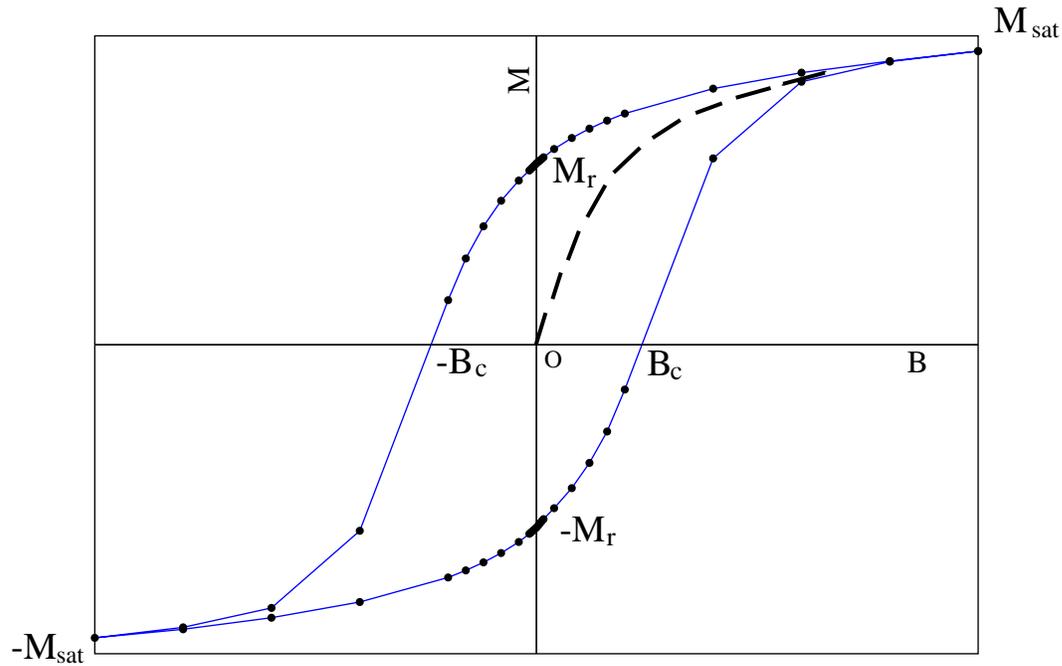


Figura 1.7: Curva de histerese, **magnetização** *versus* **campo** B , obtida ao se variar continuamente o valor de B , de modo que o sistema percorra o ciclo representado por linhas contínuas no sentido anti-horário. A linha tracejada simboliza a curva de magnetização inicial, obtida ao se aumentar o valor de B partindo de uma amostra *desmagnetizada* ($M = B = 0$). São apresentados também a magnetização de saturação M_s , a magnetização remanescente M_r e o campo coercitivo B_c . Figura gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva, do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

magnético externo for aplicado, aumentando continuamente seu módulo a partir do zero, será obtida a *curva de magnetização inicial*, representada por uma curva tracejada na figura 1.7. Para campos altos, a magnetização tende a um valor, chamado **magnetização de saturação** e representado por M_s . Se, então, o módulo do campo for reduzido continuamente, até chegar ao zero, não se conseguirá desmagnetizar totalmente a amostra, e a curva obtida não passará pela origem. A magnetização que sobra quando o campo é totalmente retirado recebe o nome de **magnetização remanescente**, e é representada por M_r .

A partir dessa situação, se o sentido do campo for invertido, e seu módulo for novamente aumentado continuamente, em algum momento o valor desse campo, que se opõe à magnetização da amostra, será suficiente para tornar a magnetização da amostra novamente nula. Diz-se que o módulo desse campo é a **coercividade** ou o **campo coercivo**, representado por B_c .

Se o módulo do campo continuar sendo aumentado, o sentido da magnetização da amostra se inverterá e seu módulo aumentará até atingir novamente a magnetização de saturação M_s . Na figura 1.7, convecionou-se que o sentido da variação inicial do campo era positivo, de modo que essa nova situação correspondente ao valor $-M_s$, indicado nessa figura. Essa quantidade funciona como uma componente de vetor, que permite representar simultaneamente o módulo e o sentido da magnetização, tendo sua direção já estabelecida como a direção do eixo z .

Pode-se, então, repetir todo o processo que foi iniciado quando a magnetização estava saturada no sentido contrário, obtendo a mesma curva refletida em torno da origem, ou seja, trocando M por $-M$ e B por $-B$. Essa curva refletida termina no mesmo ponto de onde a primeira curva partiu, fechando um ciclo. Esse ciclo é conhecido como **histerese**, de modo que a curva de magnetização a ele relacionado é geralmente chamada de **curva de histerese**.

Existe outra maneira de se desmagnetizar uma amostra de um material magnético, além do aquecimento até a temperatura de Curie, que consiste em fazer o campo oscilar entre dois sentidos, variando-se continuamente o seu módulo e reduzindo-se progressivamente o módulo máximo. A curva de histerese vai então se aproximando da origem até que ela é alcançada. A análise feita nessa seção não explica isso, pois conclui-se que para cada valor de campo B existe apenas uma magnetização possível M . Além disso, mesmo não se mudando o módulo máximo enquanto o campo oscila, o valor da magnetização para um determinado campo quando seu módulo está diminuindo é diferente da magnetização para o mesmo campo quando seu módulo está aumentando.

Em 1907, Weiss postulou a existência de **domínios magnéticos**, também

denominados **domínios de Weiss**, nos materiais ferro ou ferrimagnéticos. O material ferromagnético seria dividido em vários desses domínios, e em cada domínio a direção de alinhamento preferencial seria distinta, embora, como um todo, o material tenda a apresentar a direção de magnetização igual à direção de aplicação do campo.

A divisão em domínios ocorre porque a energia entre momentos de dipolo magnético de mesma direção e sentido, quando colocados de modo que a distância entre eles seja transversal a esses momentos, apresentam repulsão entre si. Existe então, uma competição entre a interação de troca, que tende a alinhar momentos vizinhos entre si, e a interação magnética, de longo alcance. A maneira que a natureza encontrou de conciliar essas interações foi dividindo o sistema nos domínios.

Atualmente, a existência dos domínios magnéticos é considerada um fato, pois eles têm sido observados experimentalmente, e sabe-se hoje que as direções possíveis de orientação dos momentos magnéticos dos átomos de um domínio não são quaisquer como Weiss supunha, mas existem certas direções possíveis que dependem da estrutura cristalina do sólido.

1.6 Algumas Considerações

Os fluidos magnéticos, discutidos no capítulo a seguir, são materiais superparamagnéticos, e suas nanopartículas são ferro ou ferrimagnéticas. No entanto, eles não serão estudados em nível atômico, utilizando-se apenas valores de propriedades macroscópicas acessíveis experimentalmente. Portanto, não há necessidade, para os propósitos deste trabalho, de se entrar nos detalhes microscópicos dos vários tipos de comportamento magnético, de modo que o leitor interessado deve recorrer às obras citadas como referências.

Da mesma forma, a expansão multipolar apresentada neste capítulo tem como objetivo apenas dar uma idéia do surgimento do momento de dipolo magnético, utilizado neste trabalho para descrever interações, e do momento de dipolo elétrico instantâneo, que dá origem à interação de van der Waals. Pretendeu-se também chamar a atenção para o paralelismo entre multipolos elétricos e magnéticos, embora isso não seja um aspecto fundamental deste trabalho.

Capítulo 2

Fluidos Magnéticos

2.1 Características Gerais

2.1.1 Definição

Sistemas coloidais são misturas heterogêneas formadas por duas fases, uma contínua e outra dispersa. Por exemplo, o leite é um sistema coloidal no qual a fase contínua é a água e a fase dispersa são vários tipos de partículas. Outros exemplos de sistemas coloidais presentes no cotidiano são a maionese, a gelatina, tintas e cosméticos diversos. Em **dispersões coloidais**, a fase contínua é um solvente fluido e a fase dispersa, partículas sólidas. O termo "colóide" se refere a essas partículas, foi introduzido pelo químico escocês *Thomas Graham* em 1861 e vem da raiz grega "kolas", que significa "cola", uma referência à tendência dessas partículas de formarem agregados. Essas partículas, geralmente, têm diâmetro entre 0,1 *nm* e 100 *nm*, e são chamadas de **nanopartículas** pelo fato de seu diâmetro ser geralmente medido através da unidade **nanômetro** (nm), igual a $10^{-9}m$.

Fluidos magnéticos, também chamados de *ferrofluidos*, são dispersões coloidais cuja fase dispersa é composta de nanopartículas ferro ou ferrimagnéticas (Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, etc. [9]), e cuja fase contínua é um solvente líquido que pode ser tanto polar quanto apolar. As **nanopartículas magnéticas** são aproximadamente esféricas (veja figura 2.1) e são consideradas *monodomínios magnéticos*.

O estudo das propriedades *hidrodinâmicas* dos fluidos magnéticos, muito afetadas pelo caráter magnético das nanopartículas, é chamado *ferrohidrodinâmica* [10]. Para cada material ferro ou ferrimagnético de que pode ser feita uma nanopartícula magnética, existe um diâmetro crítico d_c acima do qual a

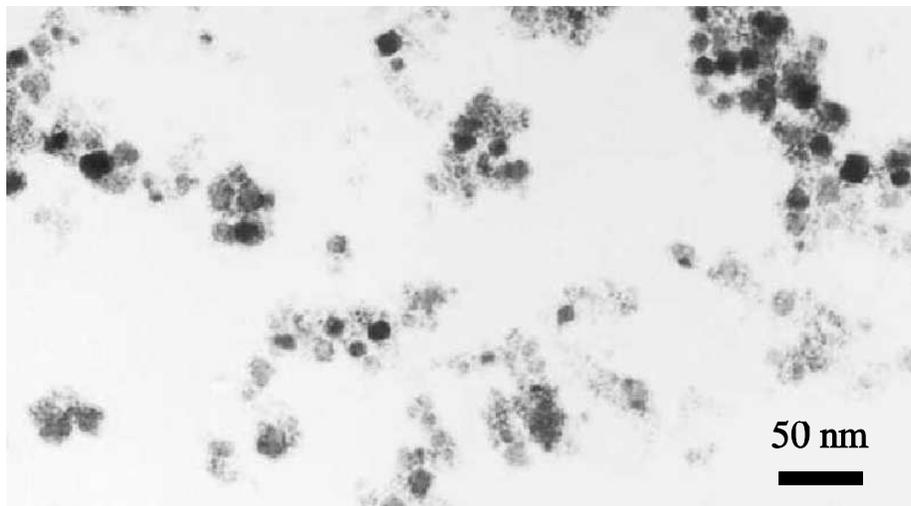


Figura 2.1: Imagem obtida através de microscopia eletrônica de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Figura gentilmente cedida pela Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian, do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

nanopartícula passa a apresentar mais de um domínio magnético, passando a ser um *multidomínio magnético* [11]. Dispersões de nanopartículas magnéticas com diâmetros acima de d_c não são classificadas como *fluidos magnéticos*, mas como *fluidos magneto-reológicos*, com propriedades hidrodinâmicas diferentes, como, por exemplo, transição líquido-sólido sob a ação de campo magnético externo.

2.1.2 Origem

Em 1779, *Gowan Knight* conduziu uma das primeiras tentativas de se obter fluidos com propriedades magnéticas [12], dispersando partículas de ferro em água. A suspensão coloidal obtida tinha pouco tempo de estabilidade e demandava muito esforço em sua produção.

Por volta de 1930, *Bitter* conseguiu produzir um colóide formado por partículas de magnetita (Fe_4O_4), com diâmetros da ordem de 10^3nm , dispersas em água. *Elmore*, em 1938, obteve amostras semelhantes, com partículas menores que $20nm$ [12]. Esses colóides, entretanto, ainda apresentavam o problema de pouca estabilidade, problema que seria resolvido através da separação das partículas maiores por processos de centrifugação [12].

O fluido magnético dito *ultra-estável* foi finalmente obtido em 1965 por *Papell* para a agência espacial americana NASA-*National Aeronautics and Space Administration*, com o objetivo de ser utilizado no controle de fluxo de combustíveis na ausência de gravidade.

A partir de então, vários avanços foram obtidos na produção de fluidos magnéticos [12]. Entre 1965 e 1969, *Rosensweig* conseguiu produzir fluidos magnéticos utilizando vários solvente apolares; na década de 1970, *Khala-falla* e *Reiners* substituíram os processos de moagem, usados até então para a obtenção das partículas magnéticas, por métodos de síntese química; em 1979, *Massart* obteve os ditos *fluidos magnéticos iônicos*, cujas nanopartículas podem ser dispersas em solventes polares. Na década de 1980, *Cabuil* obteve fluidos magnéticos com nanopartículas de *maguemita*, de estrutura $\gamma-Fe_2O_3$, onde γ simboliza um tipo de átomo em geral, e *Tourinho* obteve fluidos magnéticos com nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ em seu doutorado na Universidade de Paris, sob orientação de Massart. Depois, já na Universidade de Brasília, *Tourinho* sintetizou fluidos magnéticos com nanopartículas de $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$.

Recentemente, *Osni Silva* e colaboradores sintetizaram fluido magnético de nanopartículas $CdFe_2O_4$, sendo o fluido magnético mais cristalino da atualidade [13, 14].

2.2 Superparamagnetismo

2.2.1 Curva de Langevin

Quando se aplica um campo magnético não-nulo numa amostra de fluido magnético, suas nanopartículas magnéticas tendem a ter seus momentos de dipolo magnético alinhados com esse campo, de modo que, quanto maior a intensidade desse campo, mais alinhadas estarão as nanopartículas. Esse fenômeno é responsável pelo comportamento *superparamagnético* que o fluido magnético, como um todo, apresenta.

Representando cada nanopartícula pelo seu momento de dipolo magnético, o torque devido ao campo \vec{B} sobre ela pode ser escrito como

$$\tau = \vec{m} \times \vec{B} = \vec{m} \times (\mu \vec{H}) = \mu m H \text{sen} \theta, \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo entre \vec{m} e \vec{B} (ou \vec{H}).

O trabalho para girar a nanopartícula de $\theta = 0$ até $\theta = \theta'$ é

$$W = \int_0^{\theta'} \tau d\theta = \int_0^{\theta'} \mu m H \text{sen} \theta d\theta = \mu m H (1 - \cos \theta'). \quad (2.2)$$

Esse trabalho pode ser usado como a energia do fator de Boltzmann a partir do qual será calculado o valor esperado do momento de dipolo magnético. Como $W = \Delta U$, onde U é a energia potencial, pode-se definir a energia potencial como sendo nula quando $\theta = 0$, de modo que $W = U$.

Como a variável de integração θ não será mais usada, θ' passará a ser chamada de θ , por simplicidade.

Se qualquer orientação do momento de dipolo de uma nanopartícula fosse igualmente provável, a probabilidade $p(\theta)d\theta$ de que ele fizesse um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com \vec{H} seria simplesmente igual à razão entre a área de um anel infinitesimal de raio $\text{sen} \theta$ e espessura $(1)d\theta$, e a área da superfície de uma esfera de raio 1:

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi m \text{sen} \theta}{4\pi(1)^2} d\theta = \frac{\text{sen} \theta}{2} d\theta \quad (2.3)$$

Havendo N nanopartículas de mesmo momento de dipolo magnético, o número $n(\theta)d\theta$ de momentos alinhados entre θ e $\theta + d\theta$ é obtido multiplicando-se $n(\theta)d\theta$ por N :

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2} \text{sen} \theta d\theta. \quad (2.4)$$

Entretanto, existem algumas orientações mais prováveis, e, para representar esse efeito, deve-se acrescentar o fator de Boltzmann na função $n(\theta)$:

$$n'(\theta)d\theta \propto e^{-W/k_B T} n(\theta)d\theta = e^{-W/k_B T} \frac{N}{2} \text{sen} \theta d\theta, \quad (2.5)$$

onde o uso do símbolo "proporcional a" indica que, para que $n'(\theta)d\theta$ seja uma densidade de probabilidade, esse fator deve ser normalizado pela integral do fator de Boltzmann sobre todo o *espaço de configurações*. Nesse caso, a constante de proporcionalidade é dada pela seguinte condição:

$$\int_0^\pi n'(\theta)d\theta = N. \quad (2.6)$$

A componente de cada momento de dipolo magnético na direção do campo é $m \cos \theta$, de modo que o valor esperado para o momento de dipolo magnético é a integral sobre essa componente, visto que componentes perpendiculares se cancelarão

$$\langle m \rangle = \frac{\int_0^\pi m \cos \theta n(\theta) d\theta}{\int_0^\pi n(\theta) d\theta} \quad (2.7)$$

Substituindo a equação 2.5 na equação 2.7, tem-se

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \frac{\int_0^\pi m \cos \theta \frac{N}{2} e^{-\frac{\mu m H (1 - \cos \theta)}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{N}{2} e^{-\frac{\mu m H (1 - \cos \theta)}{k_B T}} \sin \theta d\theta} \\ &= \frac{\int_0^\pi m \cos \theta e^{\frac{\mu m H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu m H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

que com a mudança de variáveis

$$u = \frac{\mu m H}{k_B T} \cos \theta \Rightarrow du = -\frac{\mu m H}{k_B T} \sin \theta d\theta. \quad (2.9)$$

resulta em

$$\langle m \rangle = \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} m e^u \frac{k_B T}{\mu m H} u \frac{-k_B T}{\mu m H} du}{\int_{-\alpha}^{\alpha} e^u \frac{-k_B T}{\mu m H} du} = \frac{m}{\alpha} \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} u e^u du}{\int_{-\alpha}^{\alpha} e^u du}, \quad (2.10)$$

onde $\alpha = \frac{\mu m H}{k_B T}$.

Integrando o denominador por partes, e lembrando que $e^\alpha - e^{-\alpha} = 2 \operatorname{senh} \alpha$, tem-se

$$\langle m \rangle = \frac{m}{\alpha} \frac{2(\alpha \operatorname{cosh} \alpha - \operatorname{senh} \alpha)}{2 \operatorname{senh} \alpha} = m \left(\operatorname{coth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (2.11)$$

Portanto,

$$\frac{\langle m \rangle}{m} = \operatorname{cotgh} \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad (2.12)$$

A equação 2.12 é chamada **curva de Langevin**, caso particular da *curva de Brillouin* (equação 1.70), quando S tende a infinito. Esse comportamento é válido para todos os materiais superparamagnéticos, e não somente para os fluidos magnéticos. A quantidade $\frac{\langle m \rangle}{m}$ é igual a $\frac{M}{M_{sat}}$, ou seja, a razão entre

a magnetização da amostra e a sua *magnetização de saturação*. Essa última é a magnetização máxima que ela poderia ter, caso todos os seus momentos de dipolo magnético estivessem totalmente alinhados com o campo magnético aplicado. A magnetização de saturação do sistema é numericamente igual à multiplicação da magnetização do sólido de que as nanopartículas magnéticas são feitas, M_{sol} , pela fração do volume do sistema ocupada por essas nanopartículas, quantidade freqüentemente chamada simplesmente de *fração volumétrica* e representada por ϕ ,

Portanto,

$$\frac{M}{M_{sat}} = \frac{M}{\phi M_{sol}} = \frac{\langle m \rangle}{m} = \cotgh\alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad (2.13)$$

A figura 2.2 mostra a curva de Langevin, com a quantidade $\frac{M}{M_{sat}}$ em função de $B (= \mu H = \frac{k_B T}{m} \alpha)$, para nanopartículas de magnetita ($M_{sol} = 4,46 \cdot 10^5 A/m$) de 6,23 nm e 8,9 nm de diâmetro ¹.

É importante que não se confunda o comportamento magnético das nanopartículas individualmente com o do fluido magnético como um todo. Embora as nanopartículas em si sejam ferro ou ferrimagnéticas, o fluido magnético apresenta comportamento *superparamagnético*. Isso acontece porque, apesar de cada uma das nanopartículas ter um momento de dipolo magnético de módulo independente do campo magnético externo, elas ficam orientadas aleatoriamente no caso de campo magnético externo nulo, de modo que seus momentos se cancelem mutuamente. Da mesma forma, não se deve confundir a magnetização de saturação de sólidos ferro ou ferrimagnéticos, tratada na seção 1.5.3, com a magnetização de saturação do fluido magnético, utilizada neste capítulo. Assim, a nanopartícula, composta de um sólido ferro ou ferrimagnético, e o fluido magnético, composto das nanopartículas e do solvente, possuem magnetizações de saturação diferentes.

2.2.2 Relaxação Magnética

Já foi dito que, quando se aplica um campo magnético sobre uma amostra de fluido magnético, os momentos de dipolo das nanopartículas tendem a se alinhar com esse campo. Mas por qual mecanismo se dá esse alinhamento? Na verdade, existem dois mecanismos. O primeiro é a simples rotação das nanopartículas no solvente, que só não ocorre se a amostra estiver congelada.

¹Esses diâmetros foram escolhidos por serem utilizados nas simulações deste trabalho.

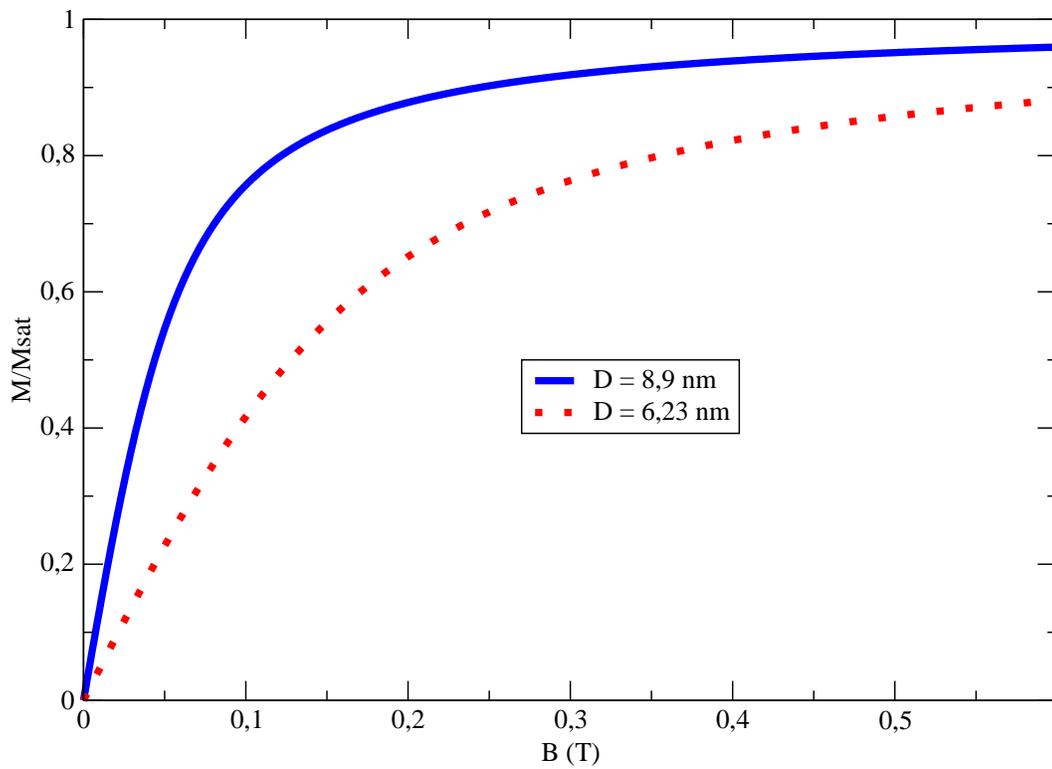


Figura 2.2: Curvas de Langevin, com $\frac{M}{M_{sat}}$ em função de $B(= \mu H = \frac{k_B T}{m} \alpha)$, para nanopartículas de magnetita ($M_{sol} = 4,46 \cdot 10^5 A/m$) de 6,23 nm e 8,9 nm de diâmetro.

O segundo mecanismo é a mudança de direção dos vetores momento magnético da rede cristalina no interior das nanopartículas.

O primeiro mecanismo, de rotação das nanopartículas, é caracterizado por um *tempo de difusão rotacional browniana* τ_B dado por [15]:

$$\tau_B = \frac{3V_H\eta_0}{kT} \quad (2.14)$$

onde V_H é o volume hidrodinâmico das nanopartículas ² e η_0 é a viscosidade efetiva do solvente. A expressão acima é válida para uma única nanopartícula, e pode ser estendida a um fluido magnético de nanopartículas idênticas não-interagentes.

Se, além disso, considerarmos que as nanopartículas são monodomínios magnéticos e que o campo magnético externo está aplicado na direção do eixo de anisotropia, então podemos caracterizar o mecanismo de mudança dos vetores momento magnético no interior das nanopartículas pelo *tempo característico de Néel-Brown* τ_N , concebido primeiramente por Néel [16, 17] e dado por

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{K_1 V_H}{kT}\right) \quad (2.15)$$

onde f_0 é uma frequência aproximadamente igual a 10^9 Hz e K_1 é a constante de anisotropia magnética do material de que é feita a nanopartícula.

Fisicamente, τ_N fornece a ordem do tempo médio em que um vetor momento magnético da estrutura cristalina do fluido magnético muda de direção.

Define-se, então, o tempo de relaxação efetivo τ_{ef} , por

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1}, \quad (2.16)$$

ou seja,

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}. \quad (2.17)$$

Se $\tau_N \gg \tau_B$, então $\tau_{ef} \approx \tau_B$, e a rotação das nanopartículas no solvente é o principal mecanismo de alinhamento dos momentos magnéticos, e dizemos que o fluido magnético apresenta superparamagnetismo *extrínseco* [8]. Se, por outro lado, $\tau_B \ll \tau_N$, então $\tau_{ef} \approx \tau_N$ e a mudança de direção dos momentos no interior das nanopartículas é o principal mecanismo de alinhamento, e dizemos que o fluido magnético apresenta superparamagnetismo *intrínseco*

²Inclui o volume da nanopartícula e de uma camada do meio em sua volta que ela carrega consigo.

[18]. No presente trabalho, restringiu-se o estudo a sistemas que apresentam superparamagnetismo extrínseco.

2.3 Tipos de Fluidos Magnéticos

As interações dipolar e de van der Waals, representadas por energias nas equações 1.37 e 1.54, estão presentes entre pares de nanopartículas magnéticas e tendem a aproximá-las. Se essas interações atrativas não forem balanceadas pela agitação térmica e/ou por interações repulsivas, o fluido magnético pode não ser estável. Portanto, com o objetivo de se garantir a estabilidade do fluido magnético, geralmente as nanopartículas são tratadas de modo que interações repulsivas existam entre elas.

Uma maneira de se conseguir isso é cobrindo cada nanopartícula do fluido magnético com uma camada de moléculas adsorvidas na interface nanopartícula-solvente. Essa camada é frequentemente chamada de **camada surfactante**. Duas camadas surfactantes interagem repulsivamente entre si, repulsão essa denominada **repulsão estérica**. Fluidos magnéticos cujas nanopartículas apresentam essa camada são ditos **fluidos magnéticos surfactados**.

Por outro lado, em alguns fluidos magnéticos cada nanopartícula magnética tem em volta de si uma camada de íons e, sobre essa camada, uma camada de *contra-íons* (íons de sinais contrários aos anteriores). Nesse caso, há repulsão eletrostática entre as nanopartículas e o fluido magnético é chamado de **fluido magnético iônico**.

Existe também a possibilidade de que cada nanopartícula do fluido magnético apresente os dois mecanismos de repulsão, tratando-se então de um **fluido magnético surfactado e iônico**.

A figura 2.3 mostra nanopartículas típicas de fluidos magnéticos surfactados, iônicos e iônico-surfactados. Neste trabalho, somente fluidos magnéticos compostos por nanopartículas surfactadas foram simulados computacionalmente.

2.4 Parcelas de Energia Potencial do Sistema

Nessa seção são apresentadas as expressões para as parcelas da energia potencial total que representam as interações entre as nanopartículas e, em seguida, a parcela associada à interação de cada nanopartícula com o campo magnético externo. Para cada uma dessas parcelas, discute-se brevemente as aproximações utilizadas.

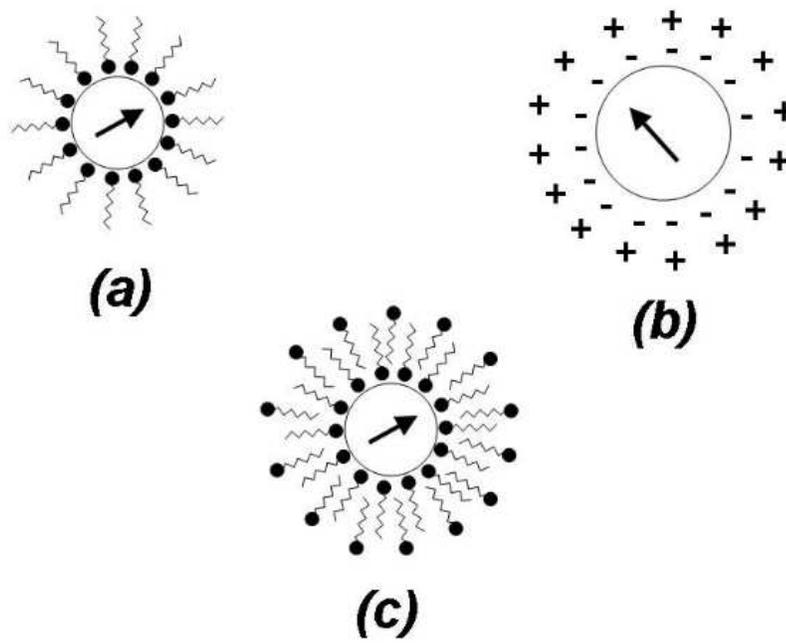


Figura 2.3: Representação esquemática de nanopartículas típicas de fluidos magnéticos surfactados, iônicos e iônico-surfactados.

2.4.1 Energia de Interação Dipolar Magnética

Para efeitos do cálculo da interação magnética entre as nanopartículas, elas podem ser aproximadas por momentos de dipolo magnético situados em seu centro. O módulo de cada momento de dipolo magnético é dado pela multiplicação da magnetização do material de que a nanopartícula é feita pelo seu volume. Um artifício comum é a exclusão de uma parte mais externa do raio de cada nanopartícula desse cálculo, para simular o fato de que átomos próximos à superfície têm a tendência de alinhar os seus momentos de dipolo magnético atenuada, devido à maior presença de defeitos nessa região e por não possuírem o mesmo número de átomos mais próximos que os mais internos (apresentando menos coeficientes J_{ij} , da equação 1.78). Esse *raio excluído* [19, 20] pode depender da estrutura do sólido, das moléculas adsorvidas, e muitas vezes não se há consenso sobre seu valor. Não obstante, o módulo do momento de dipolo magnético de uma nanopartícula pode ser calculado através da relação

$$m = M_{sol}V_{np} = M_{sol} \frac{\pi(d - d_s)^3}{6}, \quad (2.18)$$

onde M_{sol} é a magnetização do material de que é feito o núcleo da nanopartícula, V_{np} é o volume da nanopartícula, d é o seu diâmetro, e d_s é o *diâmetro excluído*, que é igual ao dobro do *raio excluído*.

Para descrever a interação entre um par arbitrário de nanopartículas (figura 2.4), considere duas nanopartículas magnéticas de índices i e j , e seja \vec{r}_{ij} o vetor que localiza a nanopartícula i em relação à nanopartícula j , s a distância entre as superfícies dessas nanopartículas (sem incluir as camadas envoltórias), $d(i)$ e $d(j)$ os diâmetros das nanopartículas i e j respectivamente.

A energia potencial de interação entre dois dipolos foi apresentada na equação 1.37. Então, pode-se escrever a energia associada à **interação dipolar magnética** entre as nanopartículas i e j como:

$$U_d(i,j) = \frac{\mu}{4\pi} \left(\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^5} \right) \quad (2.19)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do solvente, \vec{m}_i e \vec{m}_j são os vetores momento magnético de i e de j , respectivamente, e r é o módulo do vetor \vec{r}_{ij} .

Neste trabalho, será utilizada a denominação **energia de interação dipolar magnética** para essa energia, que pode corresponder a forças atrativas ou repulsivas, dependendo do ângulo entre seus momentos de dipolo magnético e entre cada um desses momentos com a direção que une o centro das nanopartículas. Pares de nanopartículas iguais em algumas configurações estão

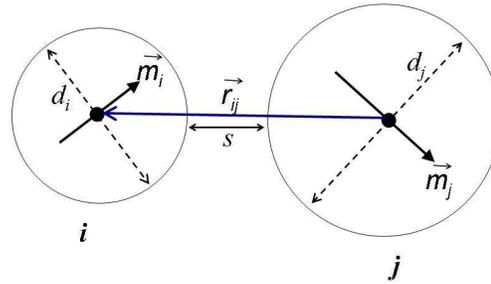


Figura 2.4: Representação de duas nanopartículas magnéticas com algumas grandezas utilizadas no cálculo da interação entre elas.

representado na figura 2.5, juntamente com setas que representam as forças em cada caso.

Na configuração (a) (chamada, em inglês, de "head-to-tail"), onde ambos os momento de dipolo magnético apontam na direção que une os seus centros e têm mesmo sentido, a energia de interação dipolar magnética (equação 2.19) se reduz a

$$-\frac{\mu}{4\pi} \frac{2m^2}{r^3}, \quad (2.20)$$

onde r é a distância centro-a-centro, e as forças são atrativas ($F_r = -\frac{\partial U_d}{\partial r}$, onde F_r é a força na direção de r).

Na configuração (b), com momentos numa mesma direção perpendicular à distância centro-a-centro e com sentidos contrários, essa energia vale

$$-\frac{\mu}{4\pi} \frac{m^2}{r^3}, \quad (2.21)$$

e as forças ainda são atrativas, mas menos intensas que na configuração (a), para mesma separação r .

Na configuração (c), onde ambos os momento de dipolo magnético apontam na direção que une os seus centros e têm sentidos opostos, a energia de interação dipolar magnética passa a ser

$$\frac{\mu}{4\pi} \frac{2m^2}{r^3}, \quad (2.22)$$

de mesmo módulo dessa energia na configuração (a) mas de sinal oposto, indicando que agora as forças são repulsivas.

Na configuração (e), com momentos numa mesma direção perpendicular à distância centro-a-centro e de mesmo sentido, essa energia vale

$$\frac{\mu}{4\pi} \frac{m^2}{r^3}, \quad (2.23)$$

de mesmo módulo da energia obtida na configuração (b) mas de sinal diferente, indicando que agora as forças são repulsivas, embora de menor intensidade que na configuração (c).

Finalmente, na configuração (e), tem-se as duas nanopartículas com momentos de mesma direção e sentido, mas fazendo um ângulo arbitrário θ com a direção que une seus centros. Nessa situação, tem-se

$$U_d = \frac{\mu}{4\pi} \frac{m^2}{r^3} (1 - 3\cos\theta), \quad (2.24)$$

que pode ser negativa, se $1 < 3\cos\theta$, gerando força atrativa, ou positiva, se $1 > 3\cos\theta$, gerando força repulsiva. A análise pode se limitar a θ entre 0 e 90° , sem perda de generalidade, obtendo-se que, para ângulos entre 0 e $\arccos(1/3)$, a energia é atrativa (mais atrativa se o ângulo for menor), e, para os ângulos entre $\arccos(1/3)$ e 90° , a energia é repulsiva (mais repulsiva se o ângulo for maior). Pode-se notar que as configurações (a) e (d) são casos particulares na configuração (e), para $\theta = 0$ e $\theta = 90^\circ$, respectivamente.

A figura 2.6 mostra curvas de energia de interação dipolar magnética para nanopartículas de magnetita ($M_{sol} = 4,46 \cdot 10^5 \text{ A/m}$) nas configurações (a), (b), (c) e (d), para os diâmetros 5 nm, 10 nm e 15 nm, e a configuração (e), para os ângulos $\theta = \pi/8, 2\pi/8, 3\pi/8$ e $40\pi/8$ e o diâmetro 15 nm.

2.4.2 Energia de van der Waals

Na seção 1.4, foram apresentadas as forças de van der Waals, que surgem entre um dipolo elétrico instantâneo, resultante de flutuações, e um outro dipolo elétrico por esse induzido. Como o dipolo induzido tem direção e sentido iguais ao indutor, as forças de van der Waals são sempre atrativas. O apêndice C mostra o cálculo da energia potencial associada a essa força para duas esferas. Neste trabalho, considera-se as nanopartículas como esferas perfeitas, de modo

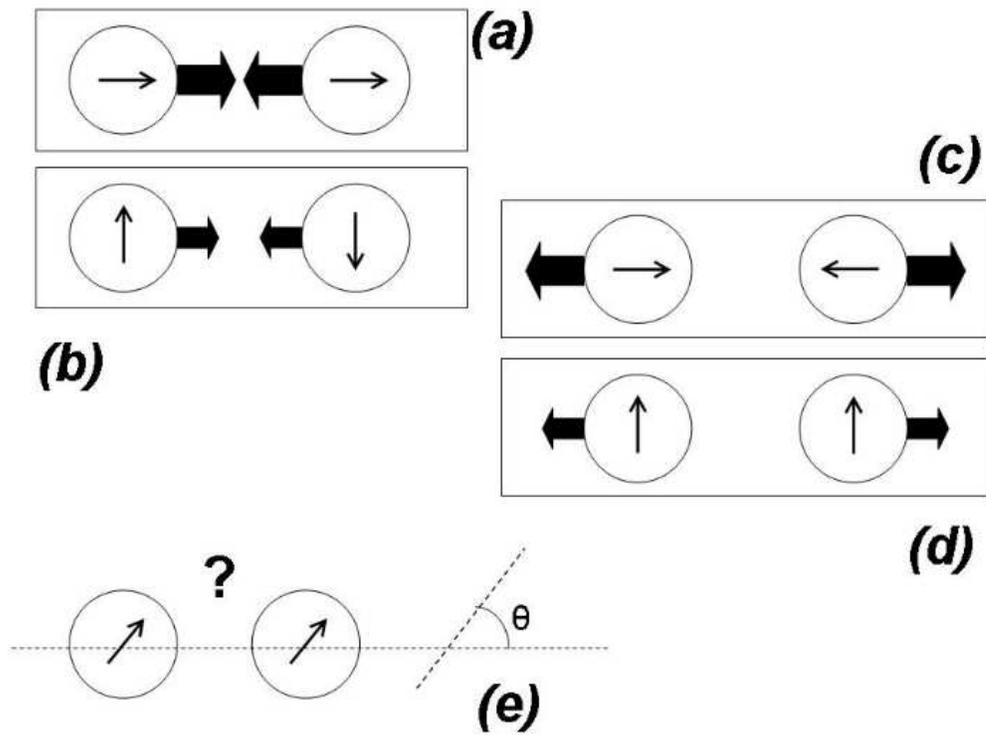


Figura 2.5: Duas nanopartículas de mesmo diâmetro e mesmo material, e, conseqüentemente, de mesma intensidade de momento de dipolo magnético, em algumas configurações. Nas configurações (a) e (b) a interação é atrativa, nas configurações (c) e (d), repulsiva, e, na (e), depende do valor do ângulo θ .

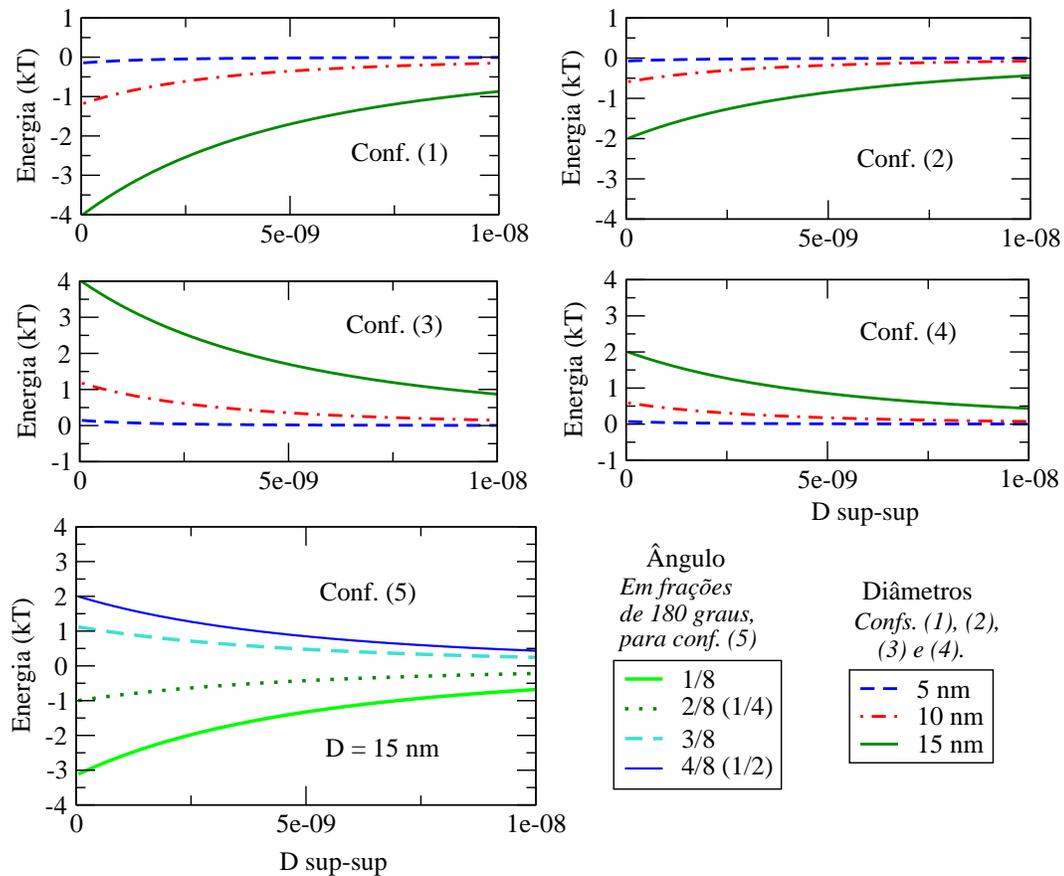


Figura 2.6: Curvas de energia de interação dipolar magnética *versus* a distância entre as superfícies. As curvas referem-se às configurações (a), (b), (c) e (d), para os diâmetros 5 nm (linhas tracejadas), 10 nm (linhas traço-e-ponto) e 15 nm (linhas contínuas), e à configuração (e), para os ângulos $\theta = \pi/8$ (linha contínua e espessa), $2\pi/8$ (linha pontilhada), $3\pi/8$ (linha tracejada) e $4\pi/8$ (linha contínua e fina), para o diâmetro 15 nm.

que se possa escrever a energia potencial associada à interação de van der Waals, chamada aqui simplesmente de **energia de van der Waals**, como [21]

$$U_v(i,j) = -\frac{A}{12} \left(\frac{d_{ij}^2}{r^2} + \frac{d_{ij}^2}{r^2 - d_{ij}^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - d_{ij}^2}{r^2} \right) \right) \quad (2.25)$$

onde A é a *constante de Hamaker* e d_{ij} é a média entre os diâmetros das nanopartículas i e j , que corresponde à distância entre os centros das nanopartículas na situação em que as suas superfícies se tocam.

A atração de van der Waals depende tanto da estrutura cristalina da nanopartícula quanto do comportamento elétrico do solvente e da camada surfactante, pois todos esses três meios circundam a região na qual cada par de átomos interagentes estão. Uma estimativa simples para a constante de Hamaker ³ leva em consideração propriedades da partícula e do solvente, de modo que essa constante possa ser descrita por [5]

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + \epsilon_s} \right)^2 + \frac{3h\nu_e(n_p^2 - n_s^2)^2}{162^{1/2}(n_p^2 + n_s^2)^{2/3}} \quad (2.26)$$

onde ϵ_p e ϵ_s são, respectivamente, a constante dielétrica da partícula e do solvente, ν_e é a frequência de absorção principal, h é a constante de Planck, n_p e n_s são, respectivamente, o índice de refração da partícula e do solvente.

A figura 2.7 mostra curvas de energia de van der Waals entre duas nanopartículas idênticas de constante de Hamaker $A = 4 \cdot 10^{-20} J$, em função da distância entre suas superfícies. A curva é mostrada para diâmetros $D = 5 nm$, $10 nm$, $15 nm$ e $20 nm$. Uma alteração na constante de Hamaker equivaleria a uma simples mudança de escala nessas curvas.

2.4.3 Energia de Repulsão Estérica

Mackor [22] tratou a repulsão estérica através do modelo de uma haste com uma extremidade presa a uma superfície plana e outra livre para rodar. Ao se aproximar essa superfície de uma outra, na qual há outra haste igual, a uma distância menor que duas vezes o comprimento da haste, o volume disponível para a rotação das hastes diminuirá, como representado na figura 2.8. Isso causará uma força de repulsão entre as duas superfícies cuja energia potencial correspondente é dada por

³Devido ao fato de que a constante de Hamaker depende de vários parâmetros do sistema, muitos preferem chamá-la de "coeficiente de Hamaker".

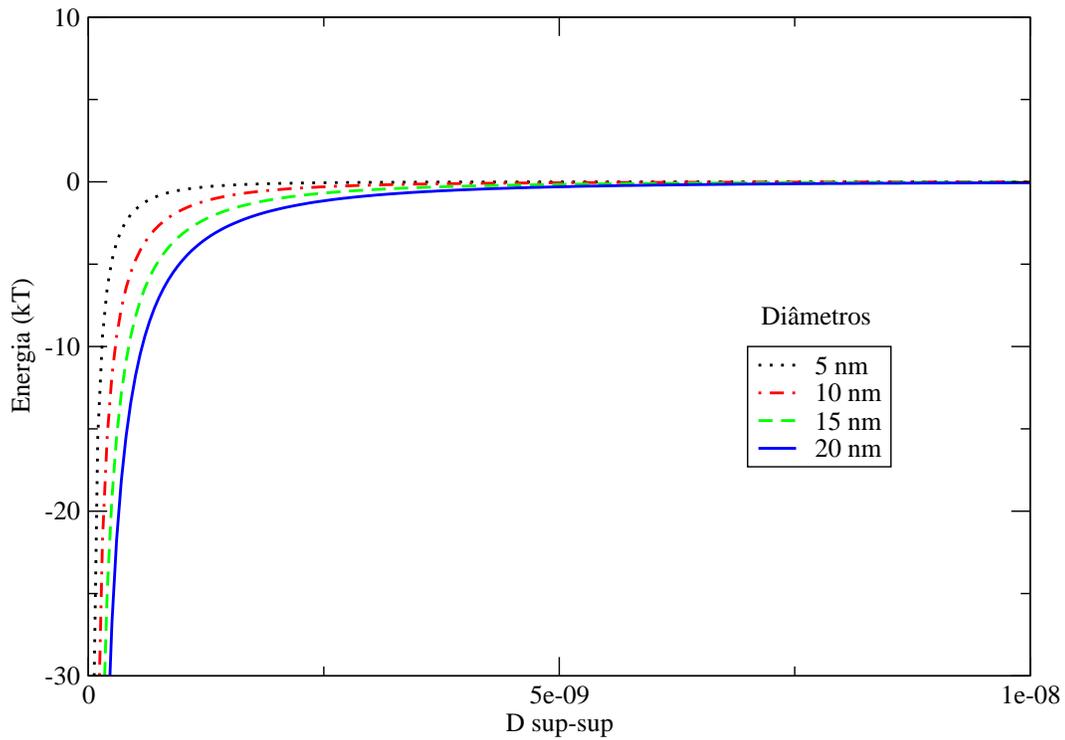


Figura 2.7: Curvas de energia de van der Waals *versus* a distância entre as superfícies, para duas nanopartículas idênticas de constante de Hamaker $A = 4 \cdot 10^{-20} J$. A linha preta pontilhada corresponde a $D = 5 nm$, a vermelha com pontos e traços, a $D = 10 nm$ a verde tracejada, a $D = 15 nm$ e a azul contínua equivale ao caso $D = 10 nm$.

$$\frac{E_f}{k_B T} = \begin{cases} \xi(1 - s/2\delta) & se(s/2\delta) \leq 1 \\ 0 & se(s/2\delta) > 1 \end{cases} \quad (2.27)$$

Procedimento semelhante pode ser feito para se obter a energia de repulsão estérica entre duas nanopartículas cujas superfícies são recobertas com moléculas adsorvidas. Considerando agora que cada uma das nanopartículas do par utilizado nas duas seções anteriores tem uma camada surfactante de espessura δ (figura 2.9), tem-se que a energia associada à repulsão estérica entre duas nanopartículas magnéticas, aqui referida como **energia de repulsão estérica**, vale [10]

$$U_s(ij) = \begin{cases} \frac{\pi\xi k_b T}{2} d_{ij}^2 \left(2 - \frac{l}{t} - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) \right) & se(s/2\delta) \leq 1 \\ 0 & se(s/2\delta) > 1 \end{cases} \quad (2.28)$$

onde ξ é o parâmetro "grafting", que corresponde ao número de moléculas adsorvidas por unidade de área superficial da nanopartícula, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, $l = 2s/d_{ij}$ e $t = 2\delta/d_{ij}$.

A figura 2.10 mostra curvas de energia de repulsão estérica entre duas nanopartículas idênticas de "grafting" $\xi = 1 \cdot 10^{18} \text{ mols./m}^2$, em função da distância entre suas superfícies. Um dos gráficos mostra essa curva para espessura da camada surfactante $\delta = 1,2 \text{ nm}$ e diâmetros $D = 5 \text{ nm}$, 10 nm , 15 nm e 20 nm . O outro mostra a curva para $D = 10 \text{ nm}$ e espessura da camada surfactante $\delta = 0,8 \text{ nm}$, $1,2 \text{ nm}$, $1,6 \text{ nm}$ e 2 nm . Uma alteração no parâmetro "grafting" equivaleria a uma simples mudança de escala nessas curvas.

2.4.4 Energia de Repulsão Eletrostática

A repulsão eletrostática só precisa ser considerada no caso de fluido magnético iônico ou iônico-surfactado, que não são estudados nesse trabalho. De qualquer forma, fica aqui registrado que a energia associada à repulsão eletrostática, presente em nanopartículas de fluidos magnéticos iônicos, pode ser descrita por [23]

$$U_e(ij) = 4\epsilon d(i)d(j) \left(\frac{k_b T}{q} \right)^2 \tanh \left(\frac{\phi_0(i)}{4} \right) \tanh \left(\frac{\phi_0(j)}{4} \right) \frac{\exp(-K_D(r^2 - d_{ij}))}{r} \quad (2.29)$$

onde $d(i)$ e $d(j)$ são os diâmetros das nanopartículas i e j , respectivamente; q é a carga dos íons da solução; $K_D = r_D^{-1}$, onde r_D é o chamado *raio de Debye*;

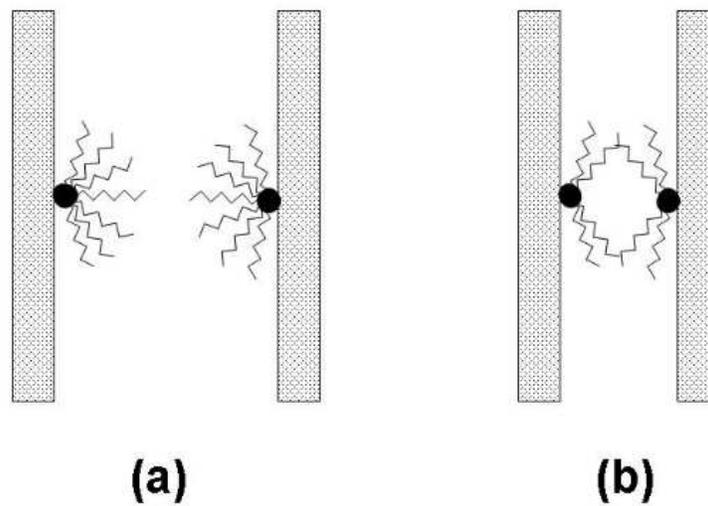


Figura 2.8: Ilustração da repulsão estérica. Na situação (a), não há sobreposição entre as moléculas adsorvidas nas duas superfícies, e portanto elas podem se orientar de várias maneiras, em todo um arco de 180° , como representado na figura. Na situação (b), nem todas as orientações são possíveis, devido à limitação de volume disponível, o que gera uma repulsão do tipo "gaslike".

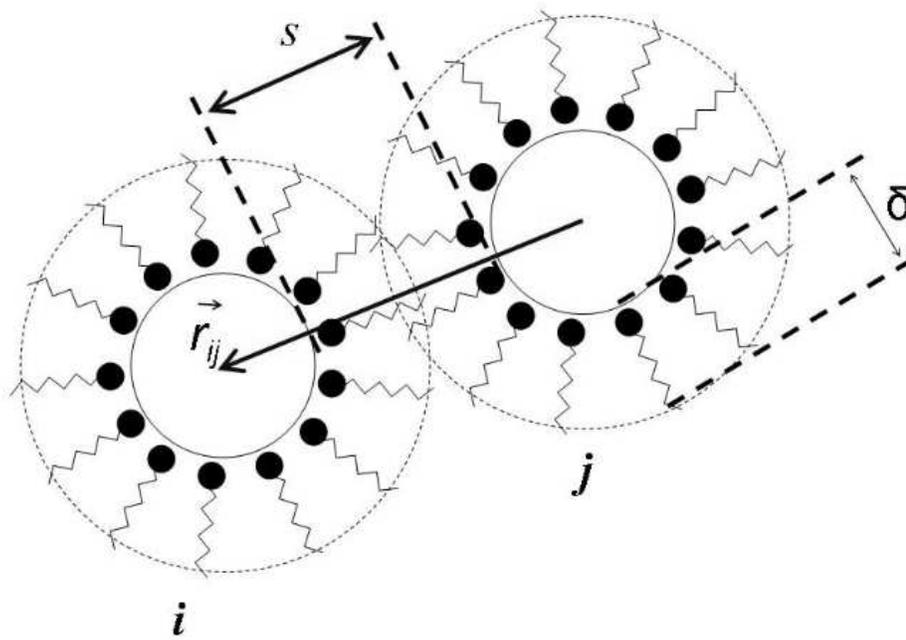


Figura 2.9: Representação de duas nanopartículas magnéticas surfactadas; com os parâmetros utilizados na definição da repulsão estérica destacados.

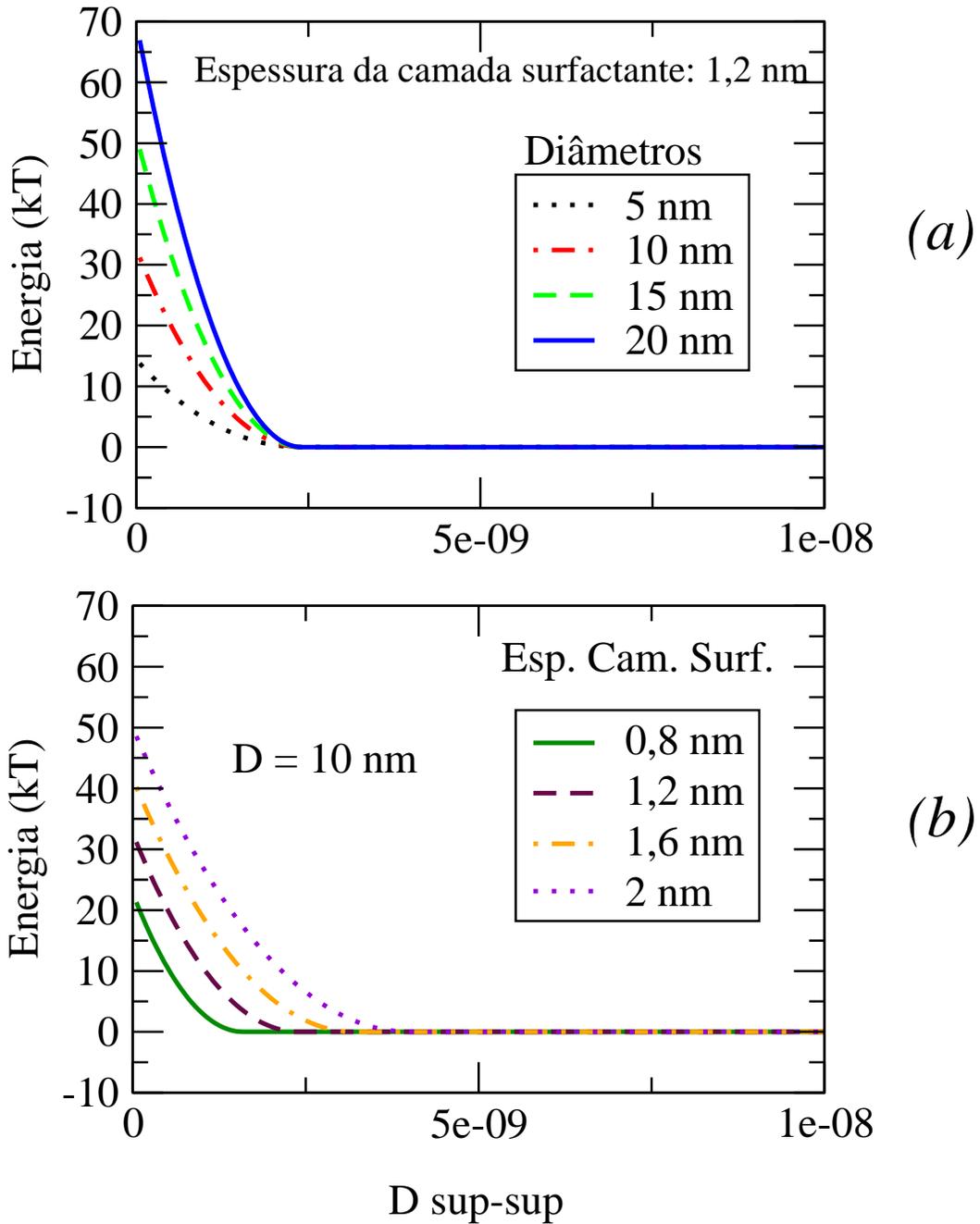


Figura 2.10: Curvas de energia de repulsão estérica *versus* a distância entre as superfícies, para duas nanopartículas idênticas de "grafting" $\xi = 1 \cdot 10^{18}$ *mols./m*². Um dos gráficos mostra essa curva para espessura da camada surfactante $\delta = 1,2$ nm e diâmetros $D = 5$ nm (linha pontilhada), 10 nm (linha traço-e-ponto), 15 nm (linha tracejada) e 20 nm (linha contínua). O outro mostra a curva para $D = 10$ nm e espessura da camada surfactante $\delta = 0,8$ nm (linha contínua), 1,2 nm (linha tracejada), 1,6 nm (linha traço-e-ponto) e 2 nm (linha pontilhada).

$\phi_0(i)$ e $\phi_0(j)$ são potenciais relacionados à superfícies das nanopartículas i e j , respectivamente.

2.4.5 Energia de Interação com o Campo Magnético Aplicado

Além dessas interações inter-partículas, pode-se incluir também a interação de cada nanopartícula com um campo magnético, de origem externa à amostra cuja energia potencial correspondente é dada na equação 1.34. Representando cada nanopartícula pelo seu momento de dipolo magnético, a energia associada à interação de cada nanopartícula i com um campo magnético aplicado estacionário \vec{B} é

$$U_B(i) = -\vec{m}_i \cdot \vec{B} = -\vec{m}_i \cdot (\mu \vec{H}), \quad (2.30)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do solvente, e não do fluido magnético como um todo. Para calcular a permeabilidade magnética do fluido magnético, seria preciso incluir o comportamento magnético das nanopartículas, que neste trabalho está descrito separadamente pela interação dipolar magnética.

2.4.6 Energia Devido ao Campo Gravitacional

Efeitos do campo gravitacional são muito importantes em fluidos magnéticos, pois esse campo pode levar à precipitação dos colóides, caso o sistema seja instável. Além do peso de cada nanopartícula, deve-se levar em conta o empuxo devido ao solvente. A *força de Arquimedes* leva em conta esses dois efeitos, sendo igual ao peso menos a força de empuxo. A energia potencial associada a essa força pode ser escrita, então, como

$$U_{Arq}(i) = my\Delta\rho, \quad (2.31)$$

onde m é a massa da nanopartícula, y é a componente de sua posição na direção do eixo y , o qual se convencionou como direção do campo (que tem sentido negativo), e $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade das nanopartículas e do solvente.

Se a energia térmica não for mais relevante que essa energia para y da ordem da altura da amostra, poderá ocorrer precipitação do colóide, o que descaracterizaria o fluido magnético.

2.5 Polidispersão dos Diâmetros das Nanopartículas

Em alguns modelos teóricos de fluidos magnéticos, considera-se que todas as nanopartículas têm o mesmo diâmetro, ou seja, o sistema é *monodisperso*. Todavia, as amostras reais de fluidos magnéticos possuem nanopartículas de vários diâmetros, cuja dispersão varia muito de amostra para amostra. Em 1975, nanopartículas de *Al* oxidado, *Mg*, *Zn*, *Sn*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* e *Ga*, todas produzidas por evaporação de gases inertes, foram investigadas [24], e se concluiu que o *logaritmo do diâmetro das nanopartículas segue uma distribuição gaussiana*. A distribuição dos diâmetros é então chamada de *log-normal*. Trabalhos experimentais mais recentes [25] mostram que essa descrição é adequada a fluidos magnéticos com diferentes parâmetros. A distribuição *log-normal*, que representa a *densidade de probabilidade* dos diâmetros, é descrita como:

$$f_{\lognormal}(D) = \frac{\exp(-2\sigma^2)}{D_f^{max} \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_f^{max})}{2\sigma^2}\right) \quad (2.32)$$

onde D é a variável diâmetro, σ é um parâmetro de dispersão (quanto maior σ , mais dispersa é a distribuição) e D_f^{max} é o diâmetro de maior frequência, ou seja, o diâmetro para o qual o valor da função é máximo.

A distribuição dos diâmetros pode ser obtida "diretamente" através da observação de uma pequena parte da amostra por *microscopia eletrônica de transmissão*, ou "indiretamente", através da medida de alguma propriedade que dependa dos diâmetros [25].

2.6 Aplicações

O próprio surgimento dos fluidos magnéticos está relacionado com uma de suas aplicações, pois eles foram obtidos pioneiramente em 1965, pela agência espacial americana NASA-*National Aeronautics and Space Administration*, para serem utilizados no controle de fluxo de combustíveis na ausência de gravidade. Desde então, fluidos magnéticos estão presentes em um número formidável de aplicações industriais e biomédicas, e muitas novas aplicações possíveis estão sendo investigadas.

Fluidos magnéticos são utilizados em impressoras, alto-falantes, lubrificantes, sensores e aparelhos de medida de alta precisão, como por exemplo no galvanômetro de D'Arsonval [12], cujo propósito é a medição de correntes

elétricas pequenas. Aplicações de fluidos magnéticos incluem ainda a detecção de domínios magnéticos em ligas e cristais, a detecção de fluxo sanguíneo e a imobilização de microorganismos [26].

Em 1983, Bailey [27] dividiu as aplicações de fluidos magnéticos em três grupos. No primeiro, líquidos magnéticos são posicionados não magneticamente e detectados magneticamente. No segundo, líquidos magnéticos são posicionados magneticamente, usando-se o fato de que uma partícula magnética tende a se mover para o ponto de maior intensidade de campo magnético quando na presença de um gradiente de campo magnético, e, após posicionados, exercem uma função qualquer. No terceiro grupo estão as aplicações em que as nanopartículas também são guiadas por gradientes de campo magnético mas algum grau de sofisticação extra é adicionado. Bailey afirmou que a maioria das aplicações comerciais pertenciam ao segundo grupo e deu exemplos de cada um dos grupos. Por exemplo, no primeiro grupo Bailey citou aplicações em "drivers" de alto-falantes e na recuperação de enzimas. No segundo citou o uso do líquido magnético na detecção de rachaduras em metais, como tinta em impressoras e na inspeção de discos e fitas. No terceiro grupo citou o uso em válvulas de gás, em válvulas ópticas e em telas em preto e branco.

Aplicações biomédicas de fluidos magnéticos incluem: sua utilização na detecção e no tratamento de tumores [28, 29, 30, 31, 32], técnica na qual o fluido magnético é injetado no paciente, guiado até células do tumor, às quais se ligam através de moléculas específicas adsorvidas em sua superfície, e, finalmente, agitado mediante aplicação de um campo magnético externo oscilante, transferindo calor às células danificadas e destruindo-as. Outra aplicação biomédica que vem sendo investigada é o *carreamento de drogas* através de fluidos magnéticos.

Um fator importante em aplicações biomédicas nas quais o fluido magnético é injetado no paciente é a *biocompatibilidade* do fluido. O fluido magnético, para ser biocompatível, deve ter certas características, como o *pH* e a viscosidade, aproximadamente igual à do sangue do paciente. O fluido magnético não pode ser tóxico e deve ser tal que o corpo do paciente não o retenha, para evitar excessiva acumulação. Na magnetohipertermia, por exemplo, espera-se que toda a fração do fluido magnético que não se ligar às células que se pretende destruir sejam espelidos. Além disso, o fluido magnético deve ser estável como um fluido, pois floculação poderia causar obstrução de artérias. Acredita-se que fluidos magnéticos biocompatíveis sejam iônicos-surfactados. Como uma perspectiva deste trabalho está a simulação de fluidos magnéticos desse tipo, semelhantes aos fluidos magnéticos surfactados nele analisados, mas com a complicação adicional de possuírem cargas elétricas em volta das

nanopartículas.

Capítulo 3

Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos

3.1 Métodos Monte Carlo

Monte Carlo é um rótulo usado para designar técnicas estocásticas que visam a solução de problemas matemáticos, e tem sido uma importante técnica em várias áreas da física [33], da química [33], e até mesmo das ciências sociais e econômicas [34]. Foi inicialmente desenvolvido por von Neumann, Ulam, e Metropolis [35] no fim da II Guerra Mundial para estudar a difusão de nêutrons. O termo *Monte Carlo* foi inspirado no casino de mesmo nome devido ao constante uso de números aleatórios do método. Muito antes disso, números e grandezas aleatórias já tinham sido usados na investigação de problemas matemáticos [Lazzerini (1901), Kelvin (1901), Gossett (1908)] [35], mas von Neumann e Ulam [1945] contribuíram para mostrar que vários problemas matemáticos poderiam ser tratados através de um análogo probabilístico [35].

3.1.1 Técnicas de Amostragem Monte Carlo

Alguns métodos Monte Carlo baseiam-se na amostragem de configurações do sistema estudado, com o objetivo de se calcular o valor esperado de grandezas de interesse desse sistema. Como na maioria dos sistemas estudados o espaço de configurações é muito grande, e algumas configurações são muito mais prováveis que outras, tais métodos geralmente utilizam algum recurso para incluir com maior probabilidade na amostra as configurações que são

mais prováveis segundo o modelo teórico [35]. Entre esses métodos destaca-se o *algoritmo de Metropolis*, que se baseia na premissa de que configurações de menor energia potencial são mais prováveis, e de que sua probabilidade é diretamente proporcional ao seu fator de Boltzmann. O simples fato de estarmos usando o fator de Boltzmann indica que estamos tratando de sistemas em reservatórios térmicos, ou seja, a temperatura do nosso sistema é conhecida de antemão.

Entretanto, o fator de Boltzmann calculado para uma determinada configuração não é por si só a probabilidade da ocorrência dessa configuração, e para que a seja, deve ser normalizada, ou seja, dividida pelo somatório (ou pela integral, no caso de sistemas de variáveis contínuas) dos fatores de Boltzmann sobre todas as configurações possíveis para o sistema. No caso de sistemas de variáveis contínuas, o número de configurações é infinito e o sistema teria que ser tratado, se analiticamente, através de cálculos de integrais. A normalização dos fatores de Boltzmann é inviável para a maior parte dos problemas de interesse, pois o espaço de configurações é geralmente muito grande e os sistemas contínuos muito complexos para que se possa ter soluções integrais analíticas. Essa é a razão de se fazer uma amostragem, que consiste num tipo de truncamento do espaço de configurações teórico, utilizando-se assim um número limitado de configurações para se calcular o **valor esperado** das propriedades mensuráveis de interesse do sistema e que é obtido a partir da média sobre todo o espaço amostral desse sistema ponderada pelos respectivos fatores de Boltzmann normalizados da amostra.

Mas, mesmo usando-se uma amostragem, que pode ser vista como uma versão reduzida do espaço de configurações, a normalização dos fatores de Boltzmann é em geral trabalhosa, pois exige que se guarde todos os fatores para todas as configurações incluídas na amostra, para que no final a normalização dos fatores (ou das médias) seja executada. Um problema ainda maior é a escolha das configurações que farão parte da amostra, pois as médias serão mal estimadas se uma quantidade razoável de configurações de alta probabilidade, segundo o modelo teórico, não forem incluídas nela. Uma classe de métodos, na qual se inclui o algoritmo de Metropolis, resolve esses dois problemas através do artifício de se realizar pequenas variações no sistema e basear a probabilidade de se aceitar na amostra a nova configuração gerada numa probabilidade de transição entre as duas configurações [35], ao invés de se gerar configurações aleatórias sem relação entre si e se guardar todos os fatores de Boltzmann. No algoritmo de Metropolis, apenas os fatores de Boltzmann de duas configurações são usados a cada passo, e não há necessidade de se guardar os fatores de Boltzmann de todas as configurações. Na verdade, o fato da

probabilidade de aceitação de cada configuração na amostra estar relacionada com a probabilidade de transição entre configurações, nos dispensa de fazer uma média ponderada para o cálculo dos valores esperados das grandezas de interesse, permitindo-nos utilizar uma média simples, pois a amostra obtida estará "viciada", e esse "vício" simula o efeito de uma média ponderada.

3.1.2 O Algoritmo de Metropolis

Dadas duas configurações quaisquer m e n a proporção entre a probabilidade da configuração m , P_m , e a probabilidade da configuração n , P_n , é dada por [35]

$$\frac{P_m}{P_n} = \frac{\exp(-\frac{U_m}{k_b T})}{\exp(-\frac{U_n}{k_b T})} \quad (3.1)$$

A partir dessa igualdade, o algoritmo de Metropolis é implementado através do seguinte conjunto de regras

(a) Geração de uma configuração inicial aleatória, ou seja, com valores aleatórios para todos os graus de liberdade do sistema, respeitando as suas restrições. Atribui-se o índice m a essa configuração, que é aceita para a amostra.

(b) Geração de uma nova configuração-tentativa de índice n , resultado de pequenas alterações nas coordenadas da configuração m .

(c) Se a energia da configuração n for menor que a da configuração m , inclui-se a configuração n na nossa amostra, e se atribui a ela o índice m a partir desse momento. Caso contrário, realizam-se os passos descritos nos subitens (c1) e (c2) abaixo:

(c1) Gera-se um número aleatório entre 0 e 1;

(c2) Se esse número aleatório for menor que $\frac{P_n}{P_m}$, aceita-se na amostra a configuração n , e se atribui a ela o índice m . Caso contrário, o índice m permanece designando a configuração original.

(d) Repete-se os passos (b) e (c) até que algum critério de parada seja satisfeito. Cada uma dessas repetições é dita um passo *Monte Carlo* (MC).

Tal procedimento garante que a probabilidade de uma dada configuração do sistema ser aceita na nossa amostra seja diretamente proporcional ao seu fator de Boltzmann, o que nos dispensa de usar esse fator como peso na média. Assim, o valor esperado de qualquer propriedade desse sistema pode ser obtido através de uma média simples de seu valor sobre as configurações da amostra.

Cada vez que uma nova configuração é aceita na amostra, todas as propriedades de interesse são calculadas e somadas a variáveis criadas para se calcular

a soma dessas propriedades sobre todas as configurações, e se incrementa um contador no número de configurações aceitas na amostra, para que no final as médias possam ser calculadas. Dessa forma, não há necessidade de se guardar os valores de todas as variáveis de todas as configurações aceitas.

As *pequenas alterações* descritas no item (b) são limitadas a um valor máximo para cada variável, e geralmente o quanto cada variável varia a cada passo é determinado por um número aleatório entre -1 e 1 multiplicado por esse valor máximo. Como se pode deduzir dos itens (c1) e (c2), existe uma possibilidade de que uma configuração com energia maior que a anterior seja aceita, e a proporção de aceitação desse tipo de configuração está intimamente relacionada com o valor máximo desses deslocamentos, pois deslocamentos maiores implicam, em média, em variações de energia de módulos maiores. Como a probabilidade de transição cai exponencialmente com a energia da nova configuração gerada, deslocamentos grandes nas variáveis implicam em diferenças de energia frequentemente grandes entre a configuração antiga e a configuração nova de energia maior que aquela. Se configurações que aumentam a energia são frequentemente aceitas, configurações que a abaixam também o são, ao passo que, se raramente uma configuração com energia maior que a anterior é aceita, logo se terá obtido uma energia tão baixa que dificilmente se conseguirá obter outra de energia ainda menor. Assim, o valor máximo de deslocamento das variáveis a cada passo controla o nível de aceitação de novas configurações na amostra: quanto menor esse valor máximo, maior o nível de aceitação de configurações na amostra. Geralmente admite-se, devido a observações empíricas, que 50% das configurações geradas seja um bom nível de aceitação [35], embora não exista justificativa formal para isso, e alguns autores têm sustentado que, para alguns sistemas, outras porcentagens são mais eficientes [35]. Os programas de simulação podem, então, calcular periodicamente o nível de aceitação e aumentar ou reduzir o valor máximo para que o nível de aceitação desejado seja atingido.

Como exemplo, considere duas partículas não-magnéticas que interagem via interação de van der Waals e repulsão estérica. Suponha, por simplicidade, que o mínimo de energia potencial ocorre quando as fronteiras das camadas surfactantes das nanopartículas, se tocam tangencialmente.

Agora, considere que elas sejam simuladas pelo algoritmo de Metropolis e que, inicialmente, estejam mais distantes que no caso de mínima energia potencial, como mostrado na parte (a) da figura 3.1. Neste exemplo, cada passo Monte Carlo (MC) corresponde a mover as duas nanopartículas simultaneamente, deslocando-se suas posições. Suponha que o primeiro passo MC leve as duas nanopartículas a se aproximarem, diminuindo a energia do sistema,

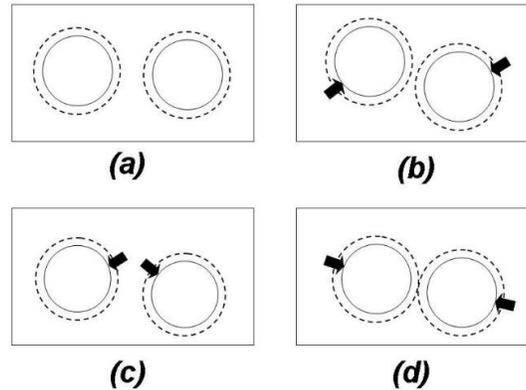


Figura 3.1: Vários passos de uma simulação de um sistema com duas nanopartículas não-magnéticas, usando o algoritmo de Metropolis.

como mostrado na parte (b) da figura 3.1. Assim, essa alteração será aceita.

Suponha que o segundo passo Monte Carlo leve as nanopartículas a se distanciarem, como ilustra a parte (c) da figura 3.1, aumentando a energia potencial do sistema. A probabilidade da nova configuração ser aceita será dada então por $e^{\frac{-\Delta U}{k_B T}}$, onde ΔU é a mudança de energia potencial causada nesse passo. Para que a configuração seja aceita com essa probabilidade, esse fator será comparado com um número aleatório A , entre 0 e 1, e a mudança somente será aceita se esse fator for maior que A .

Suponha que, agora, um terceiro passo MC leve as nanopartículas a uma situação de mínimo de energia potencial, como mostrado na parte (d) da figura 3.1. No próximo passo MC, então, é muito provável que a alteração seja

rejeitada, de modo que essa situação de mínima energia seja recontada.

Assim, quanto mais baixa a energia de uma configuração, mais provável que ela seja aceita durante a simulação, e mais provável que ela seja recontada várias vezes. A figura 3.2 mostra um exemplo ilustrativo de sequência de configurações aceitas durante o algoritmo de Metropolis. Dois quadros iguais em sequência indica que a alteração naquele passo foi rejeitada e que, conseqüentemente, a configuração foi reutilizada. Se o sistema já estava em equilíbrio térmico durante a obtenção dessas configurações, o valor esperado de qualquer grandeza do sistema será dado por uma média sobre essas configurações.

Outro fato interessante que se pode constatar pelo fator $e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}$, é que, quanto maior a temperatura T do sistema, mais fácil será aceitar configurações que aumentem a energia. No limite $T = 0$, esse fator é nulo, e nenhuma aumento de energia potencial seria tolerado, de modo que o sistema poderia ir ao mínimo de energia global e não sair de lá.

No caso de fluidos magnéticos, existe uma complicação adicional pelo fato de que as orientações das nanopartículas magnéticas também precisem ser alteradas a cada passo MC. Mas o funcionamento geral do algoritmo é totalmente análogo.

3.2 Simulação Monte Carlo de Fluidos Magnéticos

3.2.1 Simulações Bidimensionais

Em 1982, *R. W. Chantrell* e colaboradores [36] simularam, através do Algoritmo de Metropolis, um fluido magnético composto de nanopartículas magnéticas de cobalto (Co), usando um modelo *bidimensional* monodisperso, ou seja, no qual todas as nanopartículas do sistema têm o mesmo tamanho. Os autores consideraram apenas a energia de interação dipolar magnética (magnetostática), a energia de repulsão estérica, e a energia de interação de cada nanopartícula com um campo magnético externo aplicado. Embora o modelo fosse bidimensional, utilizaram o volume tridimensional para calcular a intensidade do momento de dipolo magnético de cada nanopartícula, multiplicando-o pela magnetização do cobalto sólido. Assim, quatro sistemas foram simulados, cada um com nanopartículas de um diâmetro diferente: 5 nm, 7 nm, 10 nm e 15 nm. Todos esses sistemas estavam a uma fração de volume de 0,05 (5%). Para um diâmetro de 15 nm, foram encontradas configurações com longas cadeias onde cada pólo magnético de cada nanopartícula está próximo de

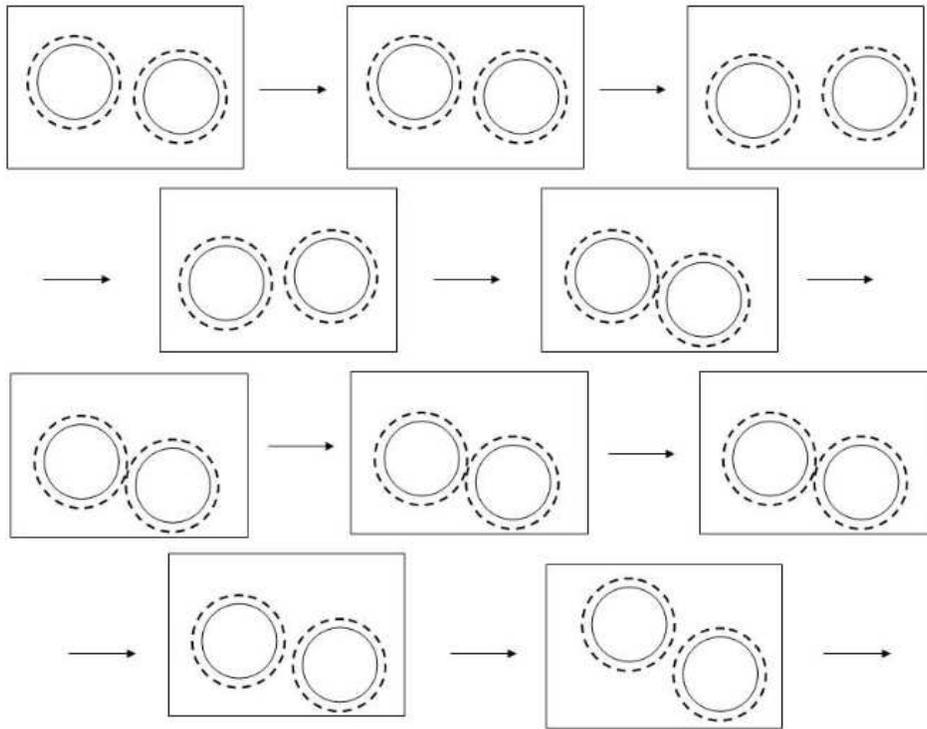


Figura 3.2: Possível seqüência de configurações aceitas durante o algoritmo de Metropolis.

um pólo magnético oposto de outra nanopartícula. Essas cadeias tinham um aspecto curvo quando não havia campo magnético externo. Ao se levar em conta um campo magnético externo de $0,06 T$, observou-se forte tendência de alinhamento das cadeias na direção desse campo. Para o diâmetro de $10 nm$, o mesmo fenômeno foi observado, porém com cadeias contendo, em média, um número menor de nanopartículas.

Teoricamente, admite-se a formação de cadeias *poliméricas* de nanopartículas magnéticas como mostraram *P. de Gennes* e *Pincus* [37] em 1970. Cada cadeia poderia ser formada por um número ilimitado de nanopartículas.

No ano de 2003, *A. Ghazali* e *J.-C. Lévy* [39] publicaram uma simulação de fluido magnético no qual as nanopartículas estavam confinadas a um plano [39]. Os autores incluíram a energia de interação dipolar magnética, a interação com o campo magnético externo e uma energia de repulsão presente somente quando os volumes das nanopartículas se sobrepõem. Usaram variáveis adimensionais para descrever o diâmetro das partículas e essas interações. Esse trabalho indicava que, em baixas concentrações, as nanopartículas se agregam formando linhas e anéis sinuosos, enquanto que, em altas concentrações, formam vórtices e espirais, conclusões, como dito, de difícil comprovação experimental. Outra conclusão obtida diz respeito ao efeito da aplicação de campo magnético externo: se o campo tem direção contida no plano, faz com que as cadeias de nanopartículas se alinhem com ele; caso o campo tenha direção fora do plano, as nanopartículas tendem a ficar com suas posições homoganeamente distribuídas, sem formar cadeias bem definidas.

Grande parte dos trabalhos em simulação de fluidos magnéticos dão mais atenção a sistemas em alta concentração e/ou alta interação inter-partícula, pois nesses sistemas obtém-se com frequência cadeias de nanopartículas, principalmente em simulações bidimensionais. *A. Satoh* e *S.-I. Kamiyama* [40] apresentaram, em 1995, os resultados de simulações utilizando um algoritmo que levava em conta o movimento de aglomerados de nanopartículas como um todo ("cluster-moving algorithm"). Nanopartículas foram consideradas como pertencentes ao mesmo aglomerado se a distância entre elas fosse menor que uma distância pré-definida. Nesse trabalho foi empregado um modelo bidimensional que leva em conta apenas as interações magnéticas entre partículas e com um campo magnético externo, o que os levou às seguintes conclusões: (a) quanto maior a densidade de partícula, mais longas as cadeias que se formam, (b) o tamanho das cadeias cresce exponencialmente com a força das interações magnéticas inter-partículas, (c) a densidade de cadeias cresce com a força dessas interações, (d) os resultados da simulação Monte Carlo estão de acordo com a simulação utilizando a "teoria de túnel" ("tunnel theory", em inglês),

na qual o sistema é dividido em túneis de base hexagonal, cujos comprimentos são fixados na direção do campo magnético externo, de modo que a interação entre partículas de túneis diferentes é dada de forma aproximada. Nesse trabalho, o conceito de "partículas secundárias" foi introduzido para descrever os aglomerados de nanopartículas formados.

Após esse trabalho, Satoh e Kamiyama iniciaram uma cooperação com *G. N. Coverdale*, que resultou em um trabalho [41] no qual introduziram o algoritmo "cluster-moving" para investigar a estrutura de agregados espessos de nanopartículas, formados por várias cadeias paralelas. O algoritmo "cluster-moving" consiste nos seguintes passos: (a) para uma configuração i , checa-se a formação de aglomerados; (b) seleciona-se um aglomerado (aleatoriamente ou seguindo uma ordem) da configuração i ; (c) move-se o aglomerado, obtendo-se a configuração j ; (d) se a probabilidade de j , dada pela distribuição de Boltzmann, é maior que a de i , aceita-se j como o novo estado i e retorna-se ao passo (b); (e) caso contrário, gera-se um número aleatório entre 0 e 1; (e1) se a razão entre a probabilidade de j e a de i for maior ou igual ao número aleatório, aceita-se j como o novo estado i e retorna-se ao passo (b); (e2) caso contrário, rejeita-se j e volta-se ao passo (b). Esse procedimento é repetido sobre todos os aglomerados (nanopartículas isoladas são consideradas aglomerados por conveniência). Como resultado desse procedimento eles obtiveram, na região de alta fração volumétrica, aglomerados de nanopartículas longas, mais espessas que as observadas em simulações anteriores, atribuindo isso ao fato de que, quando não se trata o movimento das cadeias de nanopartículas como um todo, elas apresentam uma menor probabilidade de se juntarem. Observaram que o tamanho dos aglomerados crescia com o aumento da interação magnética entre as nanopartículas e com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado.

De simulações bidimensionais só se pode obter conclusões qualitativas, e não há garantia de que possam ser sempre extendidas aos sistemas tridimensionais. Simulações bidimensionais podem também ser usadas para representar nanopartículas magnéticas em filmes finos, onde existe uma restrição de movimento em uma coordenada cartesiana. Um exemplo de tal aplicação foi apresentado por *Marcus Porto* [42] em 2002. Simulações bidimensionais em geral demandam muito menos tempo que simulações tridimensionais com o mesmo número de nanopartículas e mesma distância média entre elas, e por isso são muito usadas quando se pretende tratar sistemas maiores. O grande problema de simulações bidimensionais para sistemas coloidais consiste no fato de que elas não permitem uma verdadeira comparação quantitativa com resultados experimentais, pois não se pode saber se as eventuais divergências com

os resultados experimentais são devido à bidimensionalidade, à não-inclusão de termos de energia ou a outros fatores.

Apesar de todas as simulações bidimensionais indicarem cadeias muito grandes, tal observação não é corroborada por resultados experimentais. De fato, *A. F. Pshenichnikov* e *A. A. Fedorenko* [38], em um trabalho de 2005, detectaram um número médio de nanopartículas por aglomerados de 3,3, e afirmaram não ter observado cadeias em concentrações altas. Eles alegam que tentativas semelhantes de observação experimental de cadeias em fluidos magnéticos geralmente também sugerem a preponderância de cadeias curtas, dímeros ou trímeros, em contraste com as simulações bidimensionais discutidas.

3.2.2 Simulações Tridimensionais de Sistemas Mono e Bidispersos

J.-O. Andersson e colaboradores publicaram, em 1997, um artigo [43] em que mostraram resultados de simulações de sistemas tridimensionais monodispersos de fluidos magnéticos bloqueados, ou seja, cujas nanopartículas não apresentam movimento de translação. Um tipo de método Monte Carlo que investiga propriedades dinâmicas foi utilizado para simular sistemas nos quais o superparamagnetismo extrínseco é preponderante.

P. J. Camp e *G. N. Patey* [44] empregaram um modelo de *esfera rígida dipolar*, ou seja, o modelo no qual as nanopartículas são simuladas por esferas cujos volumes não podem se sobrepor e que interagem apenas via interação dipolar magnética. Variáveis adimensionais foram utilizadas para descrever o sistema. Os autores concluíram haver três regimes de associação de partículas: (a) em baixa concentração, o fluido é composto de cadeias, anéis, e algumas partículas livres, (b) em concentração de valor intermediário, os anéis se quebram para formar segmentos quase lineares de partículas, (c) em valores mais altos de concentração, o sistema passa a se apresentar como uma fase líquida densa.

Outro exemplo de simulação Monte Carlo de sistemas tridimensionais monodispersos de fluidos magnéticos é o trabalho de *A. F. Pshenichnikov* e *V. V. Mekhonoshin*, publicado no ano de 2000 [45], em que utilizam o algoritmo de Metropolis para obter resultados relativos a fluidos magnéticos e a dispersões coloidais congeladas de nanopartículas magnéticas. Eles afirmam ter confirmado que a susceptibilidade de Langevin é um parâmetro que determina a relevância das interações inter-partícula, e sustentam que encontraram resultados em boa concordância com resultados experimentais e teóricos.

3.2.3 Simulações Tridimensionais de Sistemas Polidispersos

Em 2003, *Tobias Kruse* e colaboradores [46] apresentaram um trabalho no qual simularam sistemas polidispersos de fluidos magnéticos. A distribuição dos diâmetros das nanopartículas nas amostras simuladas seguiam dispersões do tipo *log-normal*, simulada aparentemente através de uma discretização dos diâmetros no intervalo entre 0 e 20 *nm*. O modelo levou em conta a energia de interação dipolar magnética entre as nanopartículas, das nanopartículas com um campo magnético externo constante e a energia associada à força de van der Waals. A repulsão estérica foi tratada como uma energia potencial infinita quando os centros das nanopartículas se aproximavam a menos de 1,1 vezes a soma de seus raios e nula, caso contrário. Ou seja, tratava-se de um modelo de esfera rígida que inclui parte da camada surfactante. Duas nanopartículas foram consideradas como parte de um mesmo aglomerado no caso de aproximação entre os centros menor que 1,2 vezes a soma de seus raios. O sistema simulado era formado de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), dispersas no solvente *Isopar-m* e surfactadas com moléculas de ácido oléico, correspondentes a uma espessura de 2 *nm* para a camada surfactante. O diâmetro médio utilizado foi entre 4 e 5 *nm*, com distribuições de tamanho relativamente grande, com meio desvio ("half width") na faixa 4-5 *nm*. Um número entre 140 e 1300 de nanopartículas foram distribuídas em caixas cúbicas de lado na faixa 100 *nm*-150 *nm*. A temperatura utilizada foi 300 *K*. O algoritmo de Metropolis foi utilizado, movendo-se uma nanopartícula por vez, e estabelecendo o nível de aceitação em 50%. Através de simulações-teste, estimaram o valor da constante de Hamaker em $0,5 \cdot 10^{-19}$ *J* baseados no critério de que a energia apresentava o comportamento de reduzir muito até se estabilizar, enquanto nos valores maiores ela reduzia pouco e começava a flutuar em um valor próximo do inicial.

O objetivo dessa simulação foi encontrar correlações entre a microestrutura do fluido magnético e quantidades macroscópicas medidas experimentalmente. Para tanto, eles primeiro verificaram concordância dos resultados com experimentos de *expalhamento de raios-X a baixo ângulo*, calculando, nos sistemas simulados, a *intensidade de raios-X espalhados I* para cada ângulo *h*, através do mesmo modelo de interpretação dos dados no experimento. Os autores obtiveram uma concordância com a curva $I(h)$, exceto para altas frações volumétricas e valores mais baixos de *h*, o que atribuíram ao valor subestimado da constante de Hamaker e à exclusão de nanopartículas maiores do que 20 *nm* no processo de discretização implementado. Para campo magnético externo

nulo, concluíram que o sistema parecia isotrópico, que algumas partículas se juntavam em pequenos aglomerados, e que a maioria das nanopartículas grandes estava em aglomerados. Para campo externo da ordem de $0,3 T$, a maioria dos aglomerados estava alongada na direção do campo. Essas hipóteses levariam a um número de aglomerados subestimado. Foi observado ainda que de 20% a 80% da massa das partículas se encontravam em aglomerados e de que a maioria dos aglomerados era composta de dímeros e trímeros, em concordância com resultados experimentais. Para o caso da alta fração de volume (15%), encontraram aglomerados com mais de 100 nanopartículas.

Em 2003, *T. Kristóf* e *I. Szalai* [47], simularam um sistema polidisperso através do algoritmo de Metropolis, usando, para atribuir diâmetros às nanopartículas, o seguinte artifício: divide-se o intervalo de diâmetros em que o valor da distribuição é considerável em alguns subintervalos de tamanhos iguais, para cada subintervalo calcula-se a proporção de nanopartículas que mais provavelmente terão diâmetros contidos nele e se atribui o valor médio desse subintervalo aos diâmetros dessa proporção das nanopartículas simuladas. Tem-se assim um número discreto de diâmetros possíveis. Por um dos histogramas consideradas do artigo, supõe-se que eles dividiram o intervalo entre 1 nm e 19 nm em sub-intervalos iguais de 2 nm .

Para efeito de comparação dos resultados, foram realizadas também simulações monodispersas, onde o diâmetro das nanopartículas foi escolhido como o diâmetro médio de cada uma das simulações polidispersas. No modelo, consideraram a interação dipolar, a interação com um campo magnético externo, e uma repulsão de curto alcance baseado no *potencial de Lennard-Jones*, para sistemas dipolares de 500 partículas a $300 K$. A simulação foi feita por meio de *ciclos*, cada um consistindo de 500 tentativas de deslocamento de posição e de orientação das nanopartículas. Para atingir o equilíbrio, foram utilizadas 100.000 ciclos para cada sistema monodisperso e 500.000 ciclos para cada sistema polidisperso. O número total de ciclos variou entre 400.000 (sistemas monodispersos) e 600.000 (sistemas polidispersos). Entretanto, eles citam que em alguns casos realizaram mais de 1.000.000 de ciclos. Para as simulações polidispersas, cada ciclo envolveu de 40 a 80 movimentos de aglomerados, via algoritmos do tipo "cluster-moving". Os deslocamentos máximos foram ajustados para se obter uma aceitação de 40-50%. As partículas foram consideradas ligadas se a energia potencial fosse 75% da energia de contato em perfeito alinhamento. Os autores utilizaram condições periódicas de contorno através da *soma de Ewald*. Para parâmetros adicionais, foram usados valores típicos de ferrofluidos reais. Os autores notaram magnetização espontânea nos sistemas monodispersos a campo magnético aplicado nulo, o

que atribuíram à formação de grandes aglomerados. Concluíram que o modelo de um sistema monodisperso com diâmetro igual ao diâmetro médio da amostra polidispersa é menos realista que a discretização dos diâmetros. Essa afirmação é sustentada pelo fato do sistema polidisperso apresentar anisotropia a campo magnético externo nulo. Observou-se também que, no modelo de discretização dos diâmetros, o sistema não apresenta cadeias em valores altos de campo magnético aplicado, mas somente pequenos aglomerados.

3.2.4 Outros Tipos de Simulação

Com o objetivo de retratar efeitos da polidispersão em sistemas reais de fluidos magnéticos, *Sofia Kantorovich* e *Alexey Ivanov* [48] desenvolveram um modelo bidisperso, ou seja, composto de partículas de dois possíveis diâmetros. Eles não usaram um método Monte Carlo, mas somente a minimização da energia livre, levando em conta apenas interação dipolar magnética. Com o objetivo de comparar os resultados da simulação com resultados experimentais, duas condições foram estabelecidas: (a) o diâmetro menor é escolhido como o diâmetro médio da amostra caracterizada experimentalmente, (b) a proporção entre o número de partículas de cada diâmetro e o diâmetro das partículas maiores são escolhidos de modo a se obter valores de magnetização de saturação e de susceptibilidade inicial iguais aos obtidos experimentalmente. Após a minimização da energia livre, a topologia das partículas foi investigada, e identificou-se como a estrutura mais comum de aglomerados as cadeias com uma ou duas partículas grandes no meio e uma ou duas partículas pequenas nas extremidades. As frações de volume utilizadas correspondiam à faixa 1%-5%, e a proporção de partículas pequenas em aglomerados variavam dentro da faixa 20%-60%. Como pode-se notar, esse trabalho parte da concordância de seu modelo com resultados experimentais, "forçada" através da distribuição dos diâmetros, para analisar propriedades menos acessíveis à observação experimental. A representação do sistema por um modelo bidisperso caracteriza o fato de que eles visavam resultados qualitativos, no qual apenas se distingüia entre nanopartículas "grandes" e "pequenas".

Cabe ressaltar ainda as *simulações dinâmicas*, que tentam descrever o movimento translacional ou rotacional das nanopartículas de um fluido magnético, como, por exemplo, os trabalhos de Chantrell e colaboradores [49], do brasileiro *Cláudio Scherer* [50], de *Zuowei Wang* e colaboradores [51, 52]. Além das simulações dinâmicas, são dignas de nota as simulações que se valem da *maximização da entropia* do sistema, como as simulações realizadas por *Coverdale* e colaboradores [53], e o trabalho de *I. Abu-Aljarayesh* e *Sh. Migdali* [54].

Capítulo 4

Simulação de Sistemas Polidispersos de Fluidos Magnéticos

4.1 Sistema de Referência

O sistema de referência utilizado é baseado em uma amostra de fluido magnético composta de nanopartículas ferrimagnéticas de **magnetita** (Fe_3O_4), surfactadas com moléculas de **ácido dodecanóico** e dispersas em **hidrocarboneto**. Essa amostra foi caracterizada experimentalmente pelo Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras e Magnéticas - GNSM [55, 56, 57, 58], através de diversas técnicas experimentais, dentre as quais destaca-se a **ressonância magnética eletrônica**. Os valores estimados para os parâmetros dessa amostra são apresentados na tabela 4.1, tendo sido utilizados em todos os cálculos, exceto quando explicitamente indicados outros valores. A permeabilidade magnética do hidrocarboneto é muito próxima à do vácuo, e por isso esta foi utilizada no lugar daquela. Diferentes frações volumétricas (ϕ) foram consideradas, a saber: 0,00008; 0,00017; 0,00034; 0,00073; 0,0015; 0,0029; 0,0059; 0,0088; 0,018; 0,037; 0,064; 0,073; 0,1; 0,106; 0,15; 0,19 e 0,26.

Tabela 4.1: Valores estimados para os parâmetros do sistema de referência e utilizados nas simulações.

Parâmetro	Representação	Valor
Constante de Hamaker	A	$4 \cdot 10^{-20} J$ [23]
"Grafting"	ξ	$1 \cdot 10^{18} mol./m^2$ [10]
Magnetização do sólido (Fe_3O_4)	M_{sol}	$4,6 \cdot 10^5 A/m$ [10]
Espessura da camada surfactante	δ	$1,2 nm$
Permeabilidade magnética do solvente	μ	$1,26 N/A^2$
Diâmetro modal	\bar{D}	$8,9 nm$ [55, 56]
Dispersão dos diâmetros	σ	$0,34$ [55, 56]
Temperatura	T	$300 K$ [55, 56]

4.2 Descrição da Simulação

4.2.1 Algoritmo de Atribuição de Diâmetros às Nanopartículas Magnéticas

O primeiro passo da simulação é a atribuição de diâmetros às nanopartículas que compõem o fluido magnético. A partir desses diâmetros, calcula-se também a intensidade do momento de dipolo magnético e a massa de cada nanopartícula. Para tanto, foi desenvolvido um algoritmo no qual os diâmetros das nanopartículas são gerados de modo a obedecer uma distribuição *log-normal* (equação 2.32),

$$f_{lognormal}(D) = \frac{\exp(-2\sigma^2)}{D_f^{max} \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_f^{max})}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

onde D é a variável diâmetro, σ é um parâmetro de dispersão (quanto maior σ , mais dispersa é a distribuição) e D_f^{max} é o diâmetro de maior frequência, ou seja, o diâmetro para o qual o valor da função é máximo.

O algoritmo parte de um diâmetro modal \bar{D} e de um parâmetro de dispersão σ , previamente determinados. Os passos do algoritmo são descritos abaixo:

(a) tendo estabelecido o diâmetro modal \bar{D} e o parâmetro de dispersão σ , calcula-se o valor máximo da função log-normal, ou seja, $f_{lognormal}(\bar{D})$;

(b) um diâmetro aleatório D entre 0 e um valor D_{max} é gerado como um possível diâmetro para uma das nanopartículas, e o valor da função log-normal

nesse ponto é calculado ($f_{lognormal}(D)$);

(c) um número aleatório entre 0 e 1 é gerado e comparado com a razão $f_{lognormal}(D)/f_{lognormal}(\bar{D})$;

(d1) se essa razão é maior ou igual ao número aleatório, o diâmetro é aceito para a nanopartícula, e volta-se à etapa (b) usando-se outra nanopartícula;

(d2) caso a razão seja menor que o número aleatório, volta-se à etapa (b), usando-se a mesma nanopartícula;

(e) os passos (b-d) são repetidos, começando com a nanopartícula 1, e incrementando esse índice até chegar à última nanopartícula N , de modo que todas as nanopartículas tenham diâmetros associados a si no final desse processo.

A figura 4.2 apresenta um histograma obtido a partir de uma distribuição de diâmetros gerada por esse procedimento, para o sistema de referência ($\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$) com $N = 200$. A linha contínua representa a curva da função *log-normal* multiplicada por um fator de escala de modo que o seu máximo coincida com o máximo do histograma.

Nas primeiras simulações realizadas, utilizando um método de busca de mínimos de energia potencial (vide apêndice A) utilizou-se, para o diâmetro máximo permitido (D_{max}), o valor de $25nm$. Posteriormente, esse valor foi aumentado para $35nm$, a fim de garantir a possibilidade de se acessar valores maiores de diâmetro modal. Assim, para não correr o risco de prejudicar a comparação entre os resultados de sistemas com diâmetros modais diferentes, optou-se por estabelecer um só valor de D_{max} como padrão. Particularmente, entre os diâmetros gerados para simular o sistema de referência, poucos ultrapassaram $25nm$, e praticamente nenhum ultrapassou $30nm$.

Quanto maior o número de nanopartículas utilizadas, melhor o histograma se ajusta à curva. Na figura 4.2, histogramas para o sistema de referência considerando outros números de nanopartículas, 20, 120, 200, 500, 20.000 e 100.000, são apresentados. As barras estão substituídas por pontos cuja abscissa é o ponto médio de cada intervalo. Pode-se notar que, para os números de partículas maiores que 200, os desvios da curva *log-normal* são pequenos.

4.2.2 Dispersão das Nanopartículas Magnéticas no Solvente e Cálculo da Energia Potencial

Obtida a distribuição dos diâmetros das nanopartículas, a próxima etapa consiste em dispersá-las em um solvente. Com esse objetivo, N nanopartículas foram distribuídas numa caixa cúbica cujo lado é determinado por N e pela **fração volumétrica** ϕ do sistema, numericamente igual à razão entre o volume total das nanopartículas e o volume total da caixa.

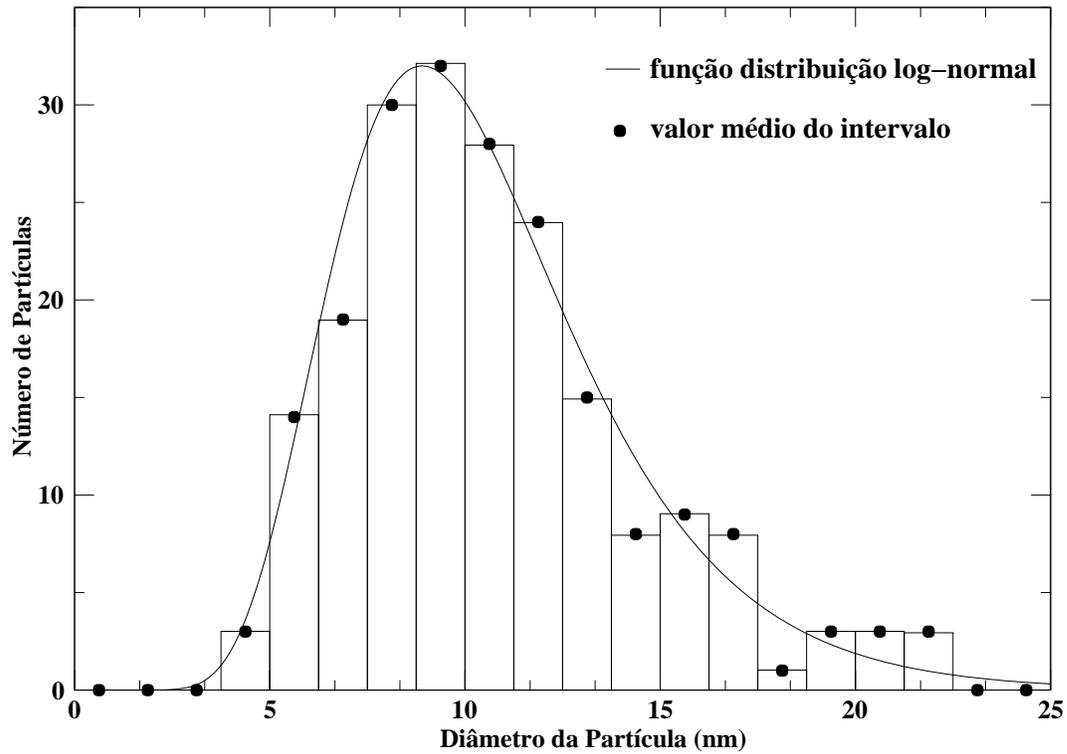


Figura 4.1: Histograma obtido a partir de 200 diâmetros, gerados através do algoritmo de atribuição de diâmetros descrito na seção 4.2.1, para o sistema de referência ($\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$). A linha contínua representa a curva da função *log-normal* multiplicada por um fator de escala para que o seu máximo coincida com o máximo do histograma.

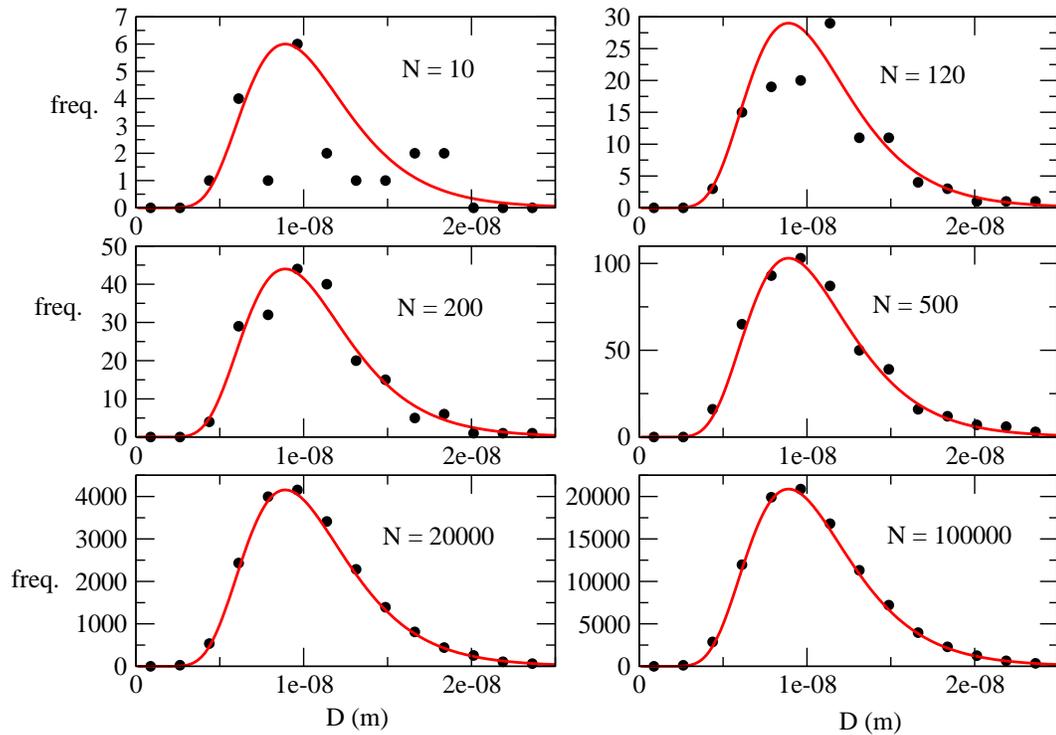


Figura 4.2: Histograma obtido a partir dos diâmetros do sistema de referência ($\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$), gerados através do algoritmo de atribuição de diâmetros descrito na seção 4.2.1, considerando, como número de nanopartículas, $N = 20, 120, 200, 500, 20.000$ e 100.000 . Os pontos indicam os diâmetros médios dos intervalos nos quais a abscissa foi dividida e expressam o número de nanopartículas com diâmetros encontrados em cada um deles. A linha contínua representa a curva da função *log-normal* multiplicada por um fator de escala para que o seu máximo coincida com máximo do histograma.

As nanopartículas são consideradas esferas rígidas, ou seja, seu diâmetro é mantido fixo e não há possibilidade de sobreposição de seus volumes. A energia potencial do sistema é dado por

$$U = U_d + U_v + U_s + U_B + U_{Arq}, \quad (4.2)$$

onde U_d , U_v e U_s são parcelas de energia de interação somadas em todos os pares de nanopartículas, e correspondem, respectivamente, à interação dipolar magnética, às forças de van der Waals e à repulsão estérica; e onde U_B é a energias de interação de cada nanopartícula com o campo magnético externo e U_{Arq} é a energia potencial associada à força de Arquimedes, que inclui efeitos de gravidade e empuxo.

A **energia de interação dipolar** é dada por (equação 2.19)

$$U_d(ij) = \frac{\mu}{4\pi} \left(\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^5} \right) \quad (4.3)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do solvente, \vec{m}_i e \vec{m}_j são os vetores momento magnético de i e de j , respectivamente, e r é o módulo do vetor \vec{r}_{ij} .

A **energia de van der Waals** vale (equação 2.25)

$$U_v(ij) = -\frac{A}{12} \left(\frac{d_{ij}^2}{r^2} + \frac{d_{ij}^2}{r^2 - d_{ij}^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - d_{ij}^2}{r^2} \right) \right) \quad (4.4)$$

onde A é a *constante de Hamaker* e d_{ij} é a média entre os diâmetros das nanopartículas i e j , que corresponde à distância entre os centros das nanopartículas na situação em que as suas superfícies se tocam.

A **energia de repulsão estérica** é descrita por (equação 2.28)

$$U_s(ij) = \begin{cases} \frac{\pi \xi k_b T}{2} d_{ij}^2 \left(2 - \frac{l}{t} - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) \right) & se(s/2\delta) \leq 1 \\ 0 & se(s/2\delta) > 1 \end{cases} \quad (4.5)$$

onde ξ é o parâmetro "grafting", correspondente ao número de moléculas aderidas por unidade de área superficial da nanopartícula, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, $l = 2s/d_{ij}$ e $t = 2\delta/d_{ij}$.

Os módulos dos momentos de dipolo magnético são calculados através da a equação 2.18,

$$m = M_{sol} V_{np} = M_{sol} \frac{\pi(d - d_s)^3}{6}, \quad (4.6)$$

onde M_{sol} é a magnetização do material de que é feito o núcleo da nanopartícula, V_{np} é o volume da nanopartícula, d é o seu diâmetro, e d_s é o

diâmetro excluído, igual ao dobro do *raio excluído*, conforme discutido na seção 2.4.1. Inicialmente, utilizou-se diâmetro excluído nulo ($d_s = 0$ na equação 2.18). A figura 4.3 apresenta curvas correspondentes a essas parcelas de energia e à soma entre elas, para alguns sistemas, cada um deles composto por duas nanopartículas idênticas de mesmo diâmetro D com os momentos de dipolo magnético alinhados na direção que liga os seus centros e com mesmo sentido. Essa configuração é freqüentemente chamada de "head-to-tail", em inglês. Os gráficos apresentados correspondem aos diâmetros $4nm$, $6,23nm$, $8,9nm$, $10,56nm$, $15nm$ e $35nm$.

Convém lembrar que, tanto nas simulações de sistemas polidispersos de fluidos magnéticos quanto nas de *sistemas granulares magnéticos* (nanopartículas magnéticas imersas numa matriz sólida), discutidas anteriormente, ou não se levou em conta a repulsão estérica [49], ou ela foi tratada por um modelo de esfera rígida incluindo parte da camada surfactante [46], ou ainda foi tratada através de uma energia potencial do tipo *Lennard-Jones* [47], que também substitui a interação atrativa de van der Waals. Neste trabalho, decidiu-se por representá-la um pouco mais detalhadamente, através da equação 2.28, para que fosse possível analisar melhor a estrutura dos aglomerados de nanopartículas.

As curvas de energia potencial total de interação inter-partícula, mostradas na figura 4.3), apresentam uma singularidade na região onde a distância entre as superfícies tende a zero. Todavia, para atingir essa região é necessário primeiro ultrapassar uma barreira de potencial grande associada à repulsão estérica, que tende a fazer com que as nanopartículas não se aproximem muito. Para se evitar que duas nanopartículas ultrapassem artificialmente essa barreira, estabeleceu-se a distância mínima aceita entre as superfícies de duas nanopartículas como 30% da espessura de sua camada surfactada, que no caso do sistema de referência corresponde a $0,4 nm$. Os pares de nanopartículas cujas superfícies foram encontradas mais próximas que esse valor foram afastadas na direção que une seus centros, até que a condição fosse satisfeita. Esse procedimento também evita que elas sejam colocadas na região onde a distância entre as superfícies está próxima de zero e a força entre elas é atrativa, o que poderia fazer elas se aproximarem demais e o módulo da energia divergir.

Cada nanopartícula interage também com um campo magnético externo \vec{B} , como mostrado na equação (equação 2.30),

$$U_B(i) = -\vec{m}_i \cdot \vec{B}, \quad (4.7)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do solvente. Como convenção, adotou-se que o campo magnético \vec{B} , quando aplicado, tem a direção do eixo z do sistema

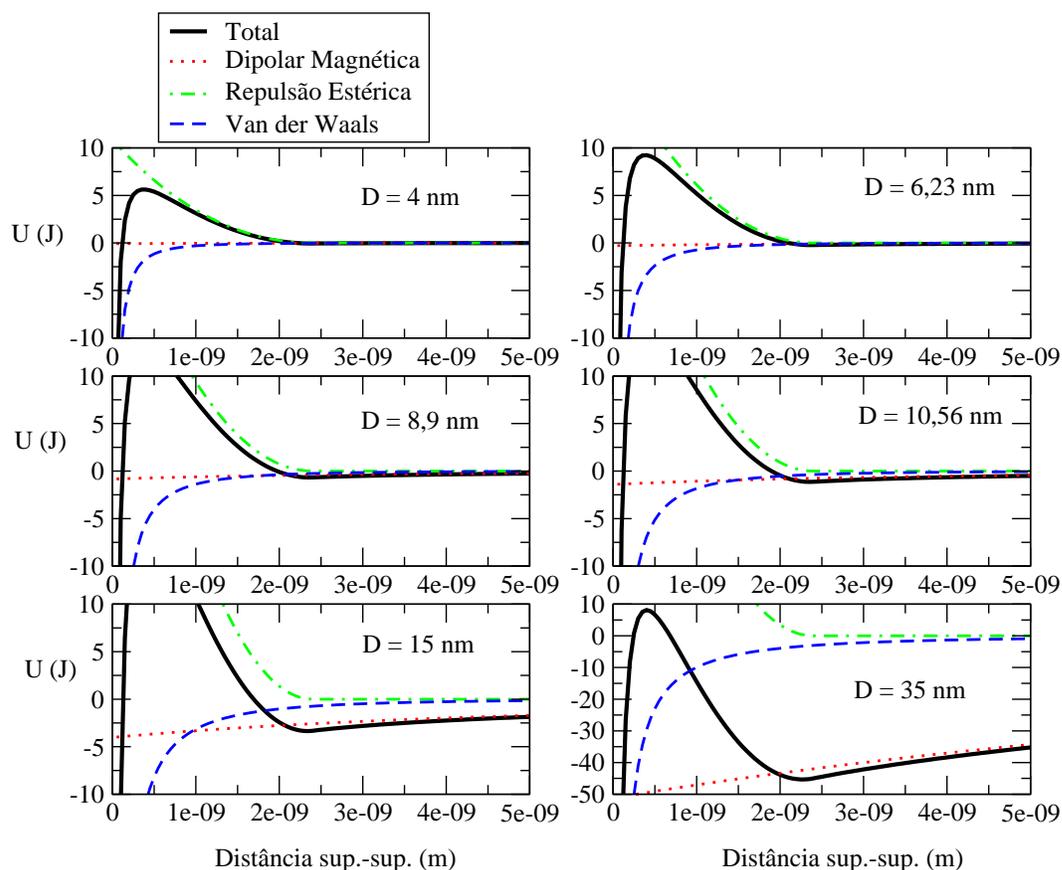


Figura 4.3: Curvas de energia de interação *versus* distância entre superfícies para alguns sistemas, cada um com duas nanopartículas idênticas de diâmetros D na configuração "head-to-tail". Os parâmetros utilizados são: $A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$. Para facilitar a comparação, os gráficos estão na mesma escala, com exceção do correspondente a $D = 35 nm$. Observe que o mínimo da *energia total de interação* (linhas contínuas) ocorre entre $2 nm$ e $3 nm$ em todos os casos. A energia de repulsão estérica é representada por linhas traço-e-ponto, a energia de van der Waals por linhas tracejadas, e a energia dipolar magnética por linhas pontilhadas.

de coordenadas cartesianas. A energia potencial gravitacional foi incluída mas, como esperado, é de ordem desprezível em todos os sistemas simulados.

Considera-se, também, uma parcela de energia potencial que corresponde à *força de Arquimedes*, igual ao peso menos o empuxo,

$$U_{Arq}(i) = my\Delta\rho, \quad (4.8)$$

onde m é a massa da nanopartícula, y é a componente de sua posição na direção do eixo y , o qual se convencionou como direção do campo (que tem sentido negativo), e $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade das nanopartículas e do solvente.

Devido ao fato do sistema simulado ser muito pequeno, essa parcela não contribuiu significativamente para a energia potencial total. Entretanto, isso **não** significa que a energia potencial gravitacional seja irrelevante no sistema real. O problema é que o sistema simulado é muito reduzido em tamanho, representando apenas uma pequena parte de uma amostra real, que pode ter um altura várias ordens de grandeza maior.

Nenhum átomo do sistema é considerado individualmente, seja ele da nanopartícula, das camadas surfactantes ou do solvente. A nanopartícula é simulada por meio da magnetização do material de que ela é feita, o solvente é modelado por meio de sua permeabilidade magnética, e a camada surfactada, por meio de sua espessura δ e pela **densidade superficial de moléculas adsorvidas**, representada pelo parâmetro "grafting" (ξ).

Condições de contorno periódicas no cálculo da energia são um tema controverso no contexto de simulação de fluidos magnéticos. A. F. Pshenichnikov e V. V. Mekhonoshin [45] argumentaram que o uso delas pode levar até mesmo a um resultado *errado*, devido ao longo alcance da interação dipolar, que pode gerar um sistema artificialmente periódico. Segundo eles, a superfície do sistema influenciará suas propriedades de uma maneira que pode ser representada por um *fator de desmagnetização*, que está associado somente à forma do sistema, e não ao seu tamanho, e que, então, o melhor a fazer é aumentar o número de nanopartículas do sistema até que não se observe mudança nos resultados. Para o sistema descrito por Pshenichnikov e Mekhonoshin, as propriedades físicas medidas só sofrem alterações significativas para $N < 100$, e eles estimaram 200 como um número de nanopartículas razoável.

O *fator de desmagnetização*, inserido devido à finitude do sistema e associado à sua superfície, tende a fazer com que o valor do campo H medido no interior do sistema seja menor que ele seria em um sistema infinito. Entretanto, nos sistemas simulados neste trabalho, o campo magnético medido no interior do sistema não é escrito explicitamente. Os efeitos que causam diferença de

valor entre os valores de campo magnético medidas dentro e fora do sistema são os campos magnéticos gerados pelas nanopartículas e pelas moléculas do solvente. O campo magnético gerado pelas nanopartículas já está contemplado no presente trabalho através da interação dipolar, enquanto o campo magnético gerado pelas moléculas do solvente é representado através de sua permeabilidade magnética. Como a permeabilidade magnética do solvente é praticamente igual à permeabilidade magnética do ar que o circunda, supõem-se que os efeitos de desmagnetização que surgem devido ao caráter finito do volume ocupado pelo solvente sejam desprezíveis.

4.3 Algoritmo de Metropolis Aplicado ao Sistema

Cada nanopartícula é descrita por cinco variáveis: as três coordenadas cartesianas, que definem a posição de seu centro, e os dois ângulos das coordenadas esféricas, que definem a direção e o sentido de seu momento de dipolo magnético. A mínima distância aceita entre as superfícies de duas nanopartículas é de 30% da espessura da camada surfactada. A cada passo da simulação checa-se se algum par de nanopartículas se aproximou mais que isso, caso em que são afastadas na direção que passa pelos centros de ambas as nanopartículas.

Nos sistemas simulados neste trabalho, testou-se $N = 120, 160, 200, 240$ e 500 e não se observou diferenças significativas nos resultados para nenhum desses valores. A fim de garantir uma boa relação entre precisão e custo computacional, escolheu-se $N = 200$ para as simulações que se seguiram.

O primeiro passo de cada simulação é gerar um conjunto de configurações aleatórias, retendo-se somente aquela de menor *energia potencial total*, correspondente à soma entre a energia dipolar magnética, a energia de repulsão estérica, a energia de van der Waals, a energia de interação com o campo magnético externo e a energia potencial gravitacional. Esse procedimento visa a aceleração da convergência do sistema, pois gerar configurações aleatórias é computacionalmente menos dispendioso que proceder com as pequenas variações do algoritmo de Metropolis. Testes demonstraram que, nessa etapa, basta utilizar um número de configurações da ordem de 2.000, pois a utilização dos valores 20.000, 200.000 e 2.000.000 parece não implicar em significativa redução da energia total, da proporção de aglomerados e da distância média inter-partícula. A partir dessa configuração de menor energia potencial total obtida, inicia-se o algoritmo de Metropolis aplicada ao sistema.

Escolheu-se, por simplicidade, alterar em conjunto todas as variáveis de todas as nanopartículas a cada *passo MC (Monte Carlo)*. A cada período de 5.000 passos MC, analisou-se a convergência e a proporção de aceitação de configurações geradas. Então, os deslocamentos máximos da posição e dos ângulos foram ajustados, segundo a mesma constante de proporcionalidade, com o objetivo de se atingir a aceitação de 50% das configurações geradas. Quando essa aceitação, calculada nos últimos 5.000 passos MC, esteve abaixo desse valor, reduziu-se os deslocamentos máximos, multiplicando-os por 0,7; quando essa aceitação esteve acima desse valor, aumentou-se os deslocamentos máximos, multiplicando-os por 1,3. Esse procedimento garante que, quando a aceitação está perto do valor desejado, ela oscile, se aproximando cada vez mais desse valor. Como deslocamento inicial máximo da posição, foi estabelecido o valor de $1nm$.

A razão entre os deslocamentos máximos dos ângulos azimutal e polar foi fixada no valor 2. A razão entre o deslocamento angular máximo, considerando já os ângulos azimutal e polar, e o deslocamento máximo da posição, foi escolhido de modo que se todos esses deslocamentos ocorressem num intervalo de tempo δt , corresponderiam a uma situação em que a energia rotacional fosse igual à energia translacional, para uma nanopartícula com o diâmetro médio do sistema. A razão entre esses deslocamentos máximos é particularmente importante quando se altera ângulos e posições simultaneamente, pois uma escolha inadequada poderia levar o algoritmo a dar maior peso a um dos aspectos, orientações ou posições, desprezando o outro. Por exemplo, a parte (a) da figura 4.4 mostra um passo MC num sistema onde deslocamentos angulares máximos são grandes e deslocamentos máximos de posições, pequenos. No exemplo, os deslocamentos angulares reduziram a energia de forma tão significativa que qualquer deslocamento de posição não terá efeito significativo no critério de aceitação. A parte (b) figura 4.4, por sua vez, mostra um passo MC num sistema onde deslocamentos angulares máximos são pequenos e deslocamentos máximos de posições, grandes. Nesse exemplo, ao contrário do anterior, os deslocamentos de posição é que reduziram a energia de forma mais significativa, de modo que os deslocamentos angulares serão desprezíveis em relação a eles, no que se refere à variação de energia.

No algoritmo de Metropolis, para que as médias das grandezas de interesse do sistema sejam calculadas, deve-se, primeiramente, computar a soma dessas grandezas sobre uma *amostra* de configurações do sistema. Para cada simulação, antes de se iniciar essas somas, realizou-se um número pré-determinado de passos MC, cujas configurações foram excluídas da amostra, para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico. Testou-se vários valores entre 60.000 e

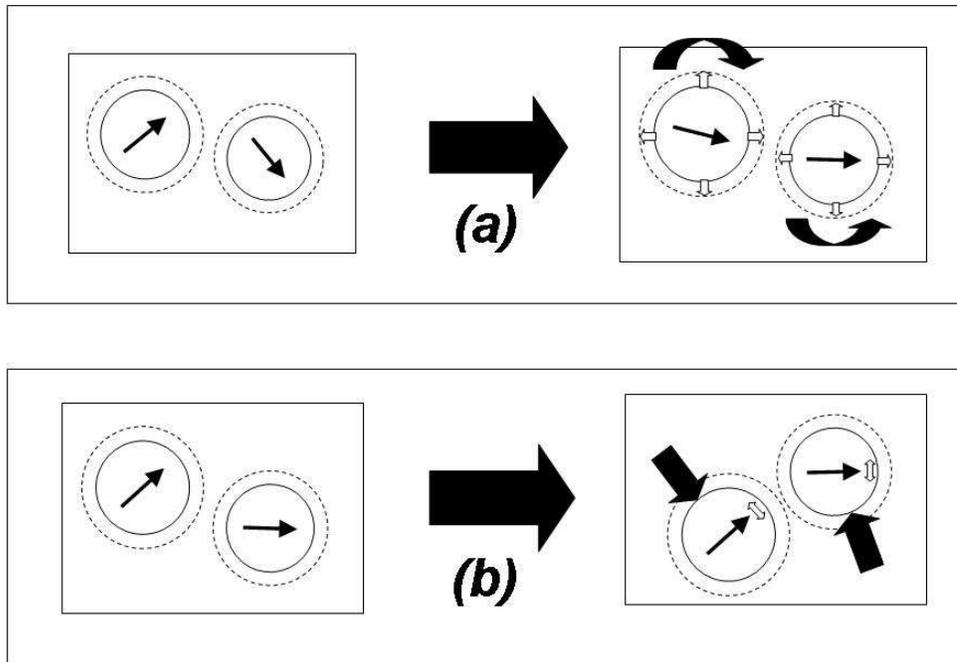


Figura 4.4: (a) Sistema com deslocamentos angulares máximos grandes e deslocamentos máximos de posições pequenos. (b) Sistema com deslocamentos angulares máximos pequenos e deslocamentos máximos de posições grandes.

500.000 para o número de configurações descartadas, para sistemas com frações volumétricas entre 0,00003 e 0,3, monitorando a variação dos deslocamentos máximos de posição e de orientação das nanopartículas e a variação da energia potencial total. Para todos os sistemas considerados, tanto a energia potencial total quanto os deslocamentos máximos se estabilizaram em menos de 300.000 passos MC, tendo esse número sido escolhido como padrão. Após essa etapa, realiza-se, a cada 5.000 passos MC, um teste de convergência da energia potencial total: (a) se a energia potencial mínima já obtida durante toda a simulação tiver seu valor reduzido em mais de 10% nos últimos 5.000 passos MC, ainda não se iniciam as somas das grandezas de interesse, pois isso sugere que o sistema ainda não atingiu o equilíbrio térmico; (b) caso contrário, iniciam-se as somas.

O processo de soma das grandezas de interesse, após iniciada, é realizado durante 100.000 passos MC, e, então, inicia-se um outro ciclo, com o seguinte teste a cada período de 5.000 passos MC: (a) se a energia potencial total mínima já obtida durante toda a simulação tiver diminuído em mais de 1% nos últimos 5.000 passos MC, a simulação (juntamente com o processo de soma) prossegue; (b) caso contrário, a simulação é encerrada e as médias das grandezas de interesse sobre todas as configurações aceitas são calculadas. Para garantir que o valor dessas médias é representativo, seus desvios padrões também são calculados, verificando-se que não são maiores que as próprias médias.

Em todas as simulações checadas, os dois testes de convergência, feitos para determinar o início da amostragem e do encerramento da simulação, mostraram que os critérios de convergência já haviam sido alcançados antes de começarem a ser testados. Isso quer dizer que todas essas simulações iniciaram seu processo de soma das grandezas de interesse após 300.000 passos MC e foram encerradas após 400.000 passos MC.

4.4 Curvas de Magnetização

A fim de verificar a eficácia das simulações, o primeiro teste realizado foi a determinação das curvas de magnetização dela resultantes. A magnetização dos sistemas simulados foi calculada como a soma das componentes z dos momentos de dipolo magnético dividida pelo volume da amostra. Foi calculada também a magnetização reduzida, que é a magnetização M da amostra dividida pela sua magnetização de saturação M_{sat} , correspondente à magnetização que a amostra teria se todos os seus momentos estivessem alinhados com o campo, ou seja, se todos estivessem apontando no sentido $+z$. A mag-

netização de saturação pode ser obtida multiplicando-se a magnetização M_{sol} do material sólido de que são feitas a nanopartícula pela fração volumétrica ϕ do sistema, que é um dado de entrada da simulação:

$$M_{sat} = \phi M_{sol}. \quad (4.9)$$

Com o objetivo de se determinar o número de nanopartículas N usado nas simulações seguintes, foram levantadas curvas de magnetização para alguns sistemas, utilizando-se $N = 120, 160, 200, 240$ e 500 . Na figura 4.5, são apresentadas curvas de magnetização reduzida para alguns sistemas, com $\bar{D} = 8,9nm$; $\sigma = 0,34$ e $0,11$; $\phi = 0,0029$; e $N = 120, 200$ e 500 . Curvas de Langevin generalizadas para sistemas polidispersos correspondentes a esses sistemas, foram obtidas numericamente através da expressão

$$\frac{M}{M_{sat}} = \frac{\int_0^{D_{max}} D^3 L(D) f_{lognormal}(D) d^3 D}{\int_0^{D_{max}} D^3 P(D) d^3 D}, \quad (4.10)$$

onde $L(D)$ é a função de Langevin tradicional em função do diâmetro D .

A figura 4.6 mostra outras curvas de magnetização reduzida para sistemas com $\bar{D} = 6,23nm$ e os outros parâmetros iguais aos do sistema anterior. Os valores de parâmetro $\bar{D} = 6,23nm$ e $\sigma = 0,11$ foram incluídos por corresponderem aos parâmetros de uma amostra recentemente analisada por A. F. Bakuzis e colaboradores [59].

Esses gráficos mostram que a magnetização reduzida não sofreu variações significativas para os valores de N testados. Os pontos apresentaram uma tendência a ficar um pouco abaixo das respectivas curvas de Langevin generalizadas, principalmente para valores de campo magnético mais baixos. Ainda não se chegou a uma conclusão sobre o motivo desse desvio, que também foi observado por T. Kristóf e I. Szalai [47]. Uma possível explicação está relacionada ao procedimento de se alterar posições e orientações simultaneamente, o que pode estar prejudicando o alinhamento dos momentos de dipolo magnético com o campo magnético externo.

Na figura 4.7, são apresentadas curvas de magnetização reduzida para $N = 200$; $\bar{D} = 8,9nm$; $\sigma = 0,34, 0,11$, e 0 (sistema monodisperso); e $\phi = 0,00008, 0,0029, 0,037$. À medida que se aumenta a fração volumétrica, as nanopartículas tendem a se aproximar, aumentando o nível de interação entre elas. Entretanto, os pontos são praticamente iguais para todas as frações volumétricas (ϕ), o que indica que, para esses valores de ϕ , as interações entre as nanopartículas não têm efeito significativo na magnetização ¹. É evidente

¹Deve-se lembrar, porém, que a magnetização reduzida é normalizada para que nunca

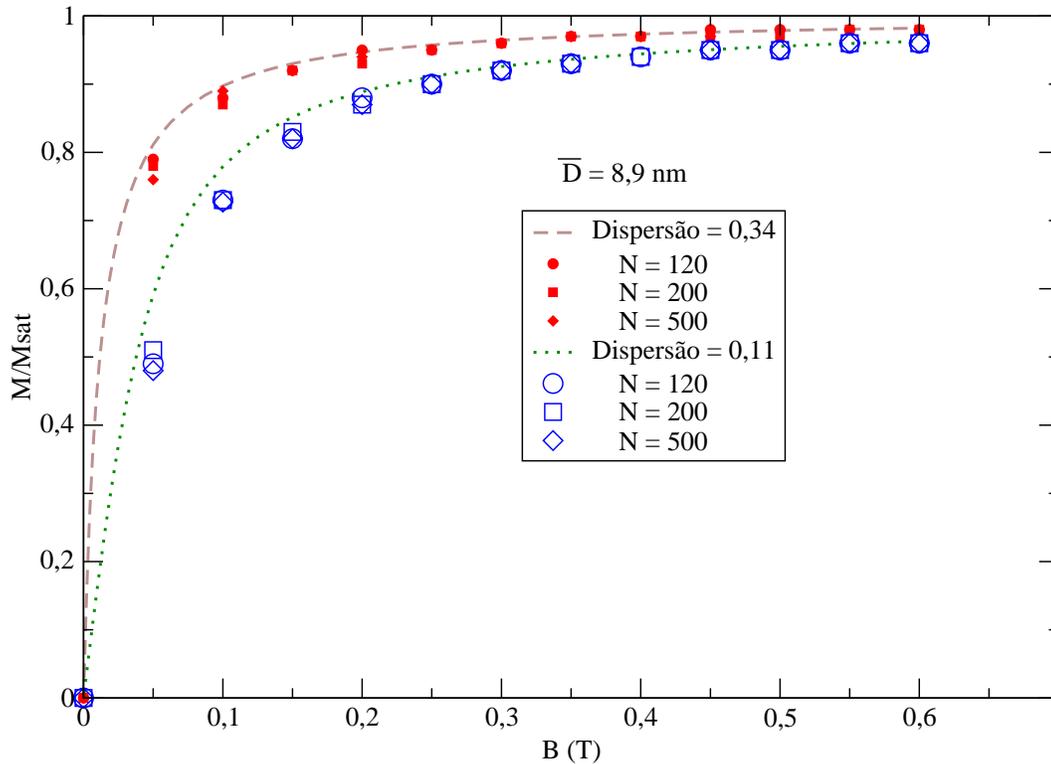


Figura 4.5: Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $\bar{D} = 8,9 \text{ nm}$; $\sigma = 0,34$ e $0,11$; $N = 120, 200, 500$; e $\phi = 0,0029$. A linha tracejada corresponde à curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha pontilhada correspondente a essa curva para $\sigma = 0,11$. Os pontos representados por círculos correspondem aos sistemas nos quais $N = 120$; os representados por quadrados, aos sistemas com $N = 200$; e aqueles representados por losangos, aos sistemas com $N = 500$. Os símbolos preenchidos correspondem a $\sigma = 0,34$, e os não-preenchidos, a $\sigma = 0,11$.

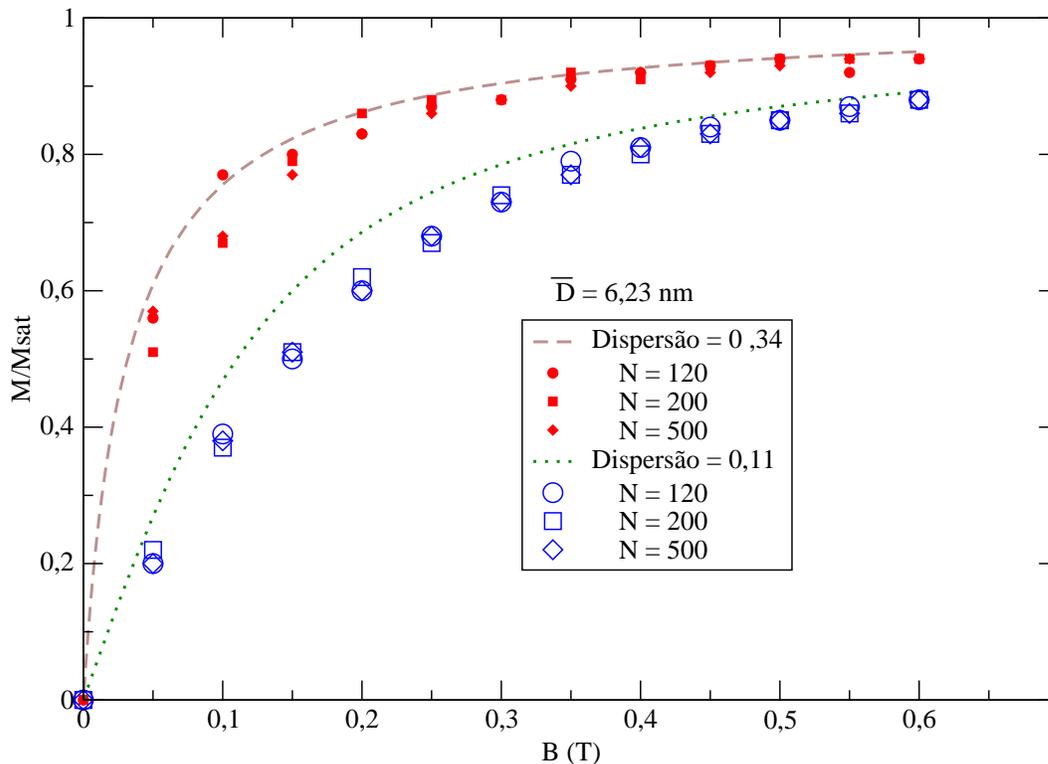


Figura 4.6: Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $\bar{D} = 6,23 \text{ nm}$; $\sigma = 0,34$ e $0,11$; $N = 120, 200, 500$; e $\phi = 0,0029$. A linha tracejada corresponde à curva de Langevin generalizada para $\sigma = 0,34$, e a linha pontilhada correspondente a essa curva para $\sigma = 0,11$. Os pontos representados por círculos correspondem aos sistemas nos quais $N = 120$; os representados por quadrados, aos sistemas com $N = 200$; e aqueles representados por losangos, aos sistemas com $N = 500$. Os símbolos preenchidos correspondem a $\sigma = 0,34$, e os não-preenchidos, a $\sigma = 0,11$.

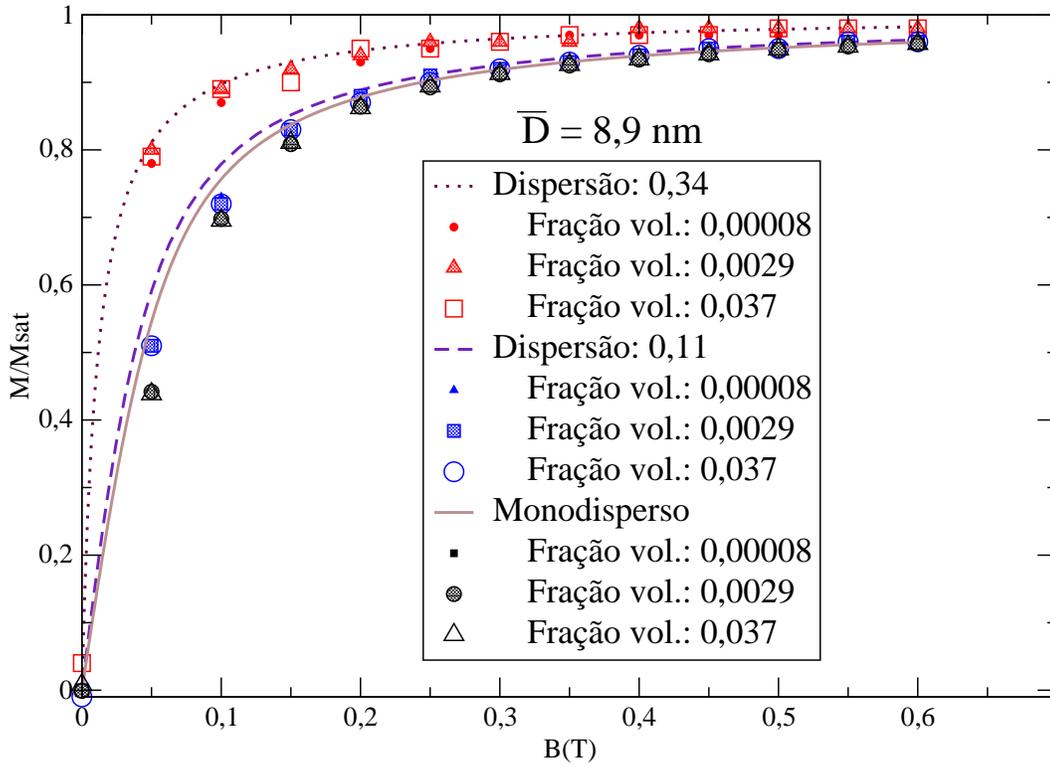


Figura 4.7: Curvas de magnetização reduzida para sistemas com $N = 200$, $\bar{D} = 8,9 \text{ nm}$; $\sigma = 0,34$, $0,11$ e 0 (sistema monodisperso); e $\phi = 0,00008$, $0,0029$ e $0,037$.

também que a polidispersão dos diâmetros tem um efeito significativo no caso $\sigma = 0,34$, enquanto, para $\sigma = 0,11$, a curva de magnetização reduzida está muito próxima da curva do sistema monodisperso.

Como a distribuição *log-normal* dos diâmetros é assimétrica, com o diâmetro médio maior que o diâmetro modal, espera-se que os sistemas com dispersões maiores tenham mais nanopartículas grandes, e conseqüentemente de momentos de dipolo magnético maiores, o que aumenta o módulo médio da energia de interação magnética com o campo. Isso explica o fato da polidispersão elevar as curvas de magnetização.

ultrapasse o valor 1. Se as curvas da magnetização real fossem mostradas, poder-se-ia notar que elas diferem por fatores de escala proporcionais às razões entre as respectivas frações volumétricas.

Tabela 4.2: Parcelas de energia do sistema para $B = 0,6T$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.

Energia (un.: $k_B T$)		$\sigma = 0,34$		
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037	
Total	-26082/-26141	-28080/-28140	-25221/-25286	
Dipolar magnética	-0,038/0,10	-22/-21	-244/-254	
De van der Waals	-0,0050/-0,0065	-3,4/-4,9	-71/-68	
Rep. estérica	0/0	0,13/0	29/23	
Campo B externo	-26082/-26141	-28054/-28114	-24934/-24987	
Gravitacional	0,0036/0,0036	0,0011/0,0011	0,00040/0,00040	
		$\sigma = 0,11$		
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037	
Total	-12753/-12817	-12843/-12886	-12546/-12621	
Dipolar magnética	0,018/-0,027	-3,5/-4,2	-30/-27	
De van der Waals	-0,0034/-0,0057	-2,7/-1,9	-36/-32	
Rep. estérica	0/0	1,3/0,39	20/9,28	
Campo B externo	-12753/-12817	-12838/-12880	-12500/-12571	
Gravitacional	0,0014/0,0013	0,00037/0,00036	0,00017/0,00017	

4.5 Análise das Parcelas de Energia

As médias das parcelas de energia não foram calculadas nas simulações, mas essas parcelas foram guardadas para duas configurações: a última configuração aceita no algoritmo de Metropolis, que pode ser tomada como uma configuração típica, um retrato instantâneo do sistema; e a configuração de menor energia total, que permite, ao se comparar sua energia com a da configuração anterior, ter uma idéia do nível de flutuação da energia do sistema. Nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, essas parcelas são mostradas para o sistema de referência com $N = 500$, $\phi = 0,00008$; $0,0029$; $0,037$, com vários valores de intensidade do campo magnético externo: (a) nulo; (b) igual a $0,05 T$, para o qual a diferença nas curvas de magnetização é bem grande; e (c) igual a $0,6 T$, para o qual a magnetização está praticamente saturada.

Essas tabelas confirmam o aumento da intensidade das energias de in-

Tabela 4.3: Parcelas de energia do sistema para $B = 0,05T$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.

Energia (un.: $k_B T$)		$\sigma = 0,34$	
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037
Total	-1864/1901	-1893/-1973	-2060/-2121
Dipolar magnética	-0,10/0,17	-72/-76	-362/-369
De van der Waals	-0,0023/-0,00052	-10/-11	-67/-69
Rep. estérica	0/0	2,13/0,87	16/9,9
Campo B externo	-1864/-1901	-1812/-1887	-1648/-1693
Gravitacional	0,0037/0,0037	0,0011/0,0011	0,00041/0,00042
		$\sigma = 0,11$	
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037
Total	-545/-604	-557/-657	-580/-613
Dipolar magnética	0,59/-1,5	-5,1/-1,7	-24/-34
De van der Waals	-0,50/-0,15	-2,9/-2,1	-32/-31
Rep. estérica	0,025/0	2,39/0,56	13/12
Campo B externo	-544/-602	-551/-654	-537/-560
Gravitacional	0,0013/0,0013	0,00043/0,00043	0,00016/0,00016

Tabela 4.4: Parcelas de energia do sistema para $B = 0$ e $N = 500$. Em cada coluna o primeiro número (antes da barra) indica o valor para a última configuração gerada, e o segundo, o valor para a configuração de mínima energia total.

Energia (un.: $k_B T$)		$\sigma = 0,34$	
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037
Total	-9,8/-32	-128/-144	-474/-516
Dipolar magnética	-9,3/29	-133/-129	-423/-456
De van der Waals	-0,48/-3,7	-14/-18	-71/-77
Rep. estérica	0/0,35	0,57/3,3	21/17
Campo B externo	0/0	0/0	0/0
Gravitacional	0,0037/0,0037	0,0010/0,00097	0,00046/0,00046
		$\sigma = 0,11$	
$\phi \Rightarrow$	0,00008	0,0029	0,037
Total	-0,13/-2,66	-6,4/-14	-51/-74
Dipolar magnética	0,026/-2,12	-3,6/-11	-27/-46
De van der Waals	-0,11/-0,57	-3,3/-4,4	-33/-31
Rep. estérica	0/0,35	0,57/3,3	21/17
Campo B externo	0/0	0/0	0/0
Gravitacional	0,0014/0,0036	0,00039/0,00039	0,00017/0,00016

teração entre as partículas com o aumento da fração volumétrica (ϕ), tendo valores consideravelmente maiores no sistema com maior dispersão dos diâmetros ($\sigma = 0,34$). Observa-se também que módulos mais altos da energia potencial de interação dipolar magnética entre nanopartículas são observados no sistema exposto a um campo magnético externo menor ou nulo. Isso provavelmente se deve ao fato de que as energias de interação entre nanopartículas se torne menos relevante no alcance da convergência naqueles sistemas em que a energia de interação com o campo magnético externo é maior. No algoritmo de Metropolis, isso equivale a dizer que a interação com esse campo terá um peso muito maior no critério de aceitação das configurações que qualquer outro, e aumentos nas outras parcelas de energia serão mais tolerados.

Entretanto, geralmente se admite o contrário: que o aumento do campo magnético externo também aumenta o valor da energia potencial de interação dipolar média do sistema. O raciocínio para se chegar essa conclusão é geralmente o seguinte: (a) o campo magnético externo tende a alinhar os momentos de dipolo magnético de cada nanopartícula em sua direção e sentido; (b) estando elas todas alinhadas entre si (ou quase alinhadas) a energia potencial média de interação dipolar entre elas deve ser mais intensa, pois a situação de energia potencial de interação dipolar negativa de módulo mais alto é aquela na qual as nanopartículas têm seus momentos de dipolo magnético na direção que une os seus centros e com o mesmo sentido (configuração "head-to-tail").

Não se deve esquecer, porém, que duas nanopartículas com momentos de dipolo magnético de mesma direção e sentido podem apresentar repulsão entre si, para valores do ângulo entre esses momentos e a direção que liga seus centros acima de certo valor. Essa configuração corresponde a uma energia potencial de interação dipolar magnética positiva, e pode ser a responsável pela redução do módulo da energia dipolar nos sistemas, por se opor à energia dipolar das nanopartículas na configuração "head-to-tail", que é negativa. Esses efeitos serão investigados em trabalhos futuros.

4.6 Formação de Aglomerados

Um aspecto fundamental nos fluidos magnéticos, para que sejam utilizados em vários tipos de aplicações, inclusive biomédicas, é sua estabilidade como um fluido. Se as nanopartículas magnéticas tiverem uma forte tendência a se aglomerarem, isso pode levar à formação de grandes aglomerados que tendem a precipitar. Tal fenômeno descaracterizaria o fluido magnético, e poderia torná-lo inutilizável para várias aplicações.

Para que aglomerados possam ser identificados, é necessário definir o conceito de *nanopartículas ligadas*. Pode-se estabelecer critérios baseados na energia de ligação entre cada duas nanopartículas, mas, pelo fato de ser um método dispendioso computacionalmente, muitas vezes se prefere estabelecer critérios baseados na distância entre as nanopartículas. Essa distância, entretanto, deve ser definida considerando-se as curvas de energias potenciais de interação inter-partícula específicas do sistema.

O diâmetro $10,56\text{nm}$, utilizado para a obtenção de curvas de energia potencial mostradas na figura 4.3, corresponde ao diâmetro médio da distribuição *log-normal* do sistema de referência calculado sobre um total de 50.000 nanopartículas geradas pelo algoritmo descrito na seção 4.2.1, utilizando-se os parâmetros $\bar{D} = 8,9\text{nm}$ e $\sigma = 0,34$. Observando as curvas mostradas na figura 4.3, nota-se que o mínimo da energia de interação total, para todos os valores de D , está na faixa $2 - 2,5\text{ nm}$. Isso é coerente com o fato de que a parcela de energia associada à repulsão estérica é não nula somente para separações entre as superfícies menores que $2,4\text{ nm}$, ou seja, duas vezes a espessura da camada surfactante. Levando-se em conta a espessura da camada surfactante e o mínimo da energia potencial total (na configuração "head-to-tail"), estabeleceu-se como distância máxima para que duas nanopartículas fossem consideradas ligadas o valor $2,6\text{ nm}$. Essa distância equivale à situação em que as camadas surfactantes das duas nanopartículas estão quase se tocando. Por esse critério, nanopartículas ligadas estarão com suas camadas surfactantes sobrepostas, ou na iminência de se sobreporem. Vale ressaltar que esse é um critério simples, visando rapidez nos cálculos, que talvez não represente toda a complexidade do sistema polidisperso, no qual interações entre nanopartículas de diâmetros diferentes estão presentes.

Simulações simples de busca de mínimo da energia potencial foram realizadas no início, conforme descrito no apêndice A, e indicaram uma tendência para a formação de aglomerados de nanopartículas. Essas simulações foram realizadas tanto para sistemas monodispersos (L. L. Castro, M. F. da Silva, A. F. Bakuzis, R. Miotto. **Mono-disperse ferrofluids clusterization: a Monte Carlo study**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 230-233 (2005) [60]) quanto para sistemas polidispersos (L. L. Castro, M. F. da Silva, A. F. Bakuzis, R. Miotto. **Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: A Monte Carlo analysis** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293**, 553-558 (2005) [61]).

Nos sistemas monodispersos simulados por esse método de busca de mínimo de energia potencial [60], considerou-se, como no sistema de referência, nanopartículas de magnetita, surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em

hidrocarboneto. Para $\phi = 0,001$, obteve-se porcentagem de dímeros ² entre 8% e 9% para sistemas com diâmetros entre 7nm e 11nm. No sistema monodisperso de diâmetros iguais a 8,9nm (correspondente ao diâmetro modal do sistema de referência) e frações volumétricas entre 0,00008 e 0,0029, não se observou aglomerados com mais que duas nanopartículas, mas notou-se um crescimento da porcentagem de dímeros, dentro da faixa 2%-8%, com o aumento da fração volumétrica.

Também se aplicou o método de busca de energia potencial para o sistema de referência [61], incluindo sua polidispersão. Frações volumétricas entre 0,00008 e 0,26 foram consideradas, e notou-se a presença de dímeros e de aglomerados com mais nanopartículas nas frações volumétricas maiores. Alguns dos resultados dessa simulação são apresentados nas seções seguintes.

4.7 Análise da Aglomeração das Nanopartículas

Nesta seção, os resultados de simulações pelo algoritmo de Metropolis são analisados no que se refere à formação de aglomerados para o sistema de referência ($A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$, $T = 300K$, $\bar{D} = 8,9nm$ e $\sigma = 0,34$), utilizando vários valores para a fração volumétrica (ϕ).

Tendo definido na seção anterior o critério para se considerar duas nanopartículas como *ligadas*, pode-se apresentar alguns dados referentes aos aglomerados para o sistema de referência, como a proporção de nanopartículas que permanecem isoladas, chamadas **monômeros**, de nanopartículas que se aglomeram duas a duas, formando **dímeros**, três a três, formando **trímeros**, e assim por diante.

A figura 4.8 mostra a **fração de monômeros**, ou seja, a proporção de nanopartículas que permanecem isoladas, a **fração de dímeros**, que indica a proporção de nanopartículas que permanecem em dímeros, e a fração de aglomerados com mais que duas nanopartículas, grandezas calculadas para o sistema de referência (a campo $B = 0,3 T$). Nota-se que a fração de monômeros decresce com o aumento da fração volumétrica, enquanto a de dímeros cresce mas depois decresce para dar lugar a aglomerados maiores.

A primeira propriedade estudada que permitiu comparação com resultados experimentais foi a *fração de monômeros*. Observando os gráficos na figura 4.3, nota-se que, ao se deslocar da região em torno de 2 nm de separação entre

²Porcentagem de nanopartículas aglomeradas em dímeros, ou seja, em conjuntos de duas nanopartículas ligadas.

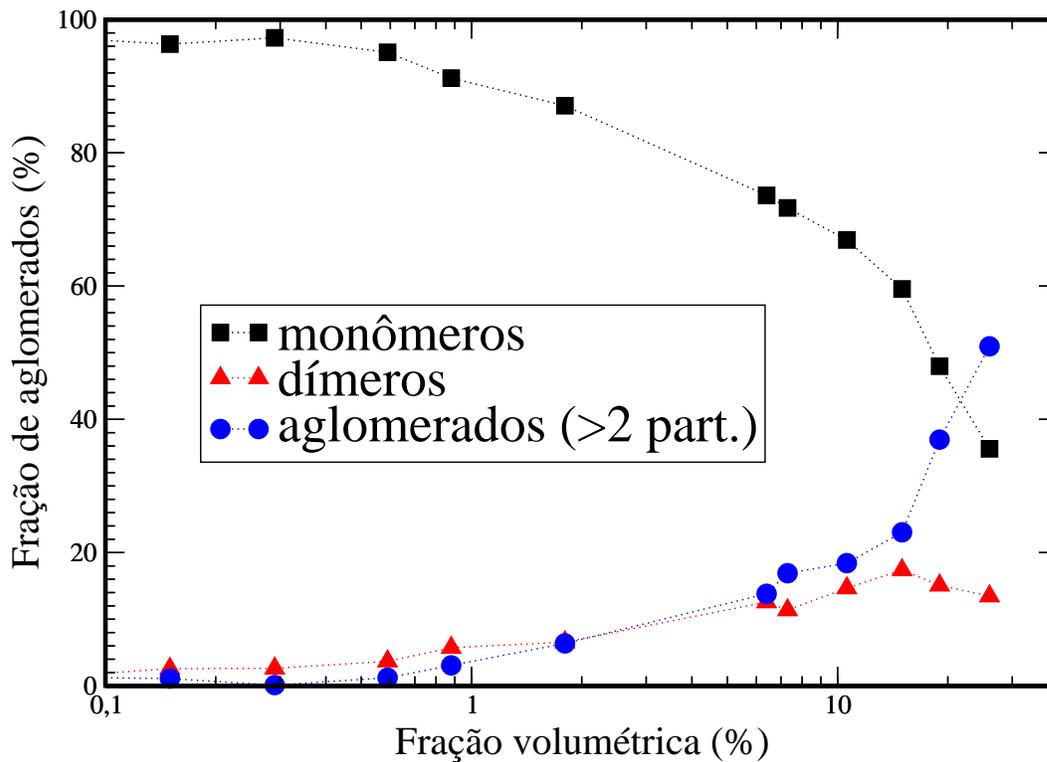


Figura 4.8: Frações de monômeros, dímeros e aglomerados com mais de duas nanopartículas *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica). Grandezas calculadas para o sistema de referência ($A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$, $\bar{D} = 8,9 nm$ e $\sigma = 0,34$, $B = 0,3 T$) através do algoritmo de Metropolis.

as superfícies em direção ao zero, um grande aumento de potencial na energia total é encontrada. Todavia, em torno de $0,4 \text{ nm}$ a energia começa a diminuir, e se aproxima de $-\infty$ à medida que a distância entre as superfícies se aproxima de zero. As nanopartículas não chegam nessa região de baixa energia por não possuírem energia cinética suficiente para ultrapassarem essa grande barreira.

A figura 4.9 mostra a comparação da fração de monômeros, em porcentagem (%), para o sistema de referência, a um campo magnético externo de $0,3 \text{ T}$, calculada de três maneiras: (a) segundo o algoritmo de Metropolis; (b) segundo a busca por mínimo da energia potencial utilizando-se 2.000.000 de configurações aleatórias, onde as configurações foram geradas sem dependência entre si, ao invés do método de pequenas variações inerente ao algoritmo de Metropolis; e (c) a partir de resultados baseados em análise de dados experimentais de ressonância magnética eletrônica [55, 57] (descrito no apêndice B).

O método de busca de mínimo permitiu que as nanopartículas se aproximassem mais que a barreira de potencial permitiria no algoritmo de Metropolis, pois essas nanopartículas podem simplesmente aparecer juntas na configuração, sem a necessidade de que "caminhem", uma em direção à outra. Durante a simulação por esse método, uma distância mínima de $0,001 \text{ nm}$ foi estabelecida para que a energia não ficasse demasiadamente negativa, mas essa distância não se mostrou adequada para algumas simulações, como está discutido em detalhes no apêndice A.

Por coincidência, os resultados relativos à busca pelo mínimo da energia potencial apresentaram melhor concordância com os resultados experimentais, com exceção da região de fração de volume acima de $0,05$, para a qual nenhum dos métodos apresentou boa concordância, pois a fração de monômeros tendeu a se estabilizar no experimento, enquanto continuou decrescendo nos resultados computacionais. Os pontos experimentais e os obtidos a partir do algoritmo de Metropolis se aproximaram em uma pequena região, mas isso foi considerado apenas um "cruzamento" no caminho das duas curvas. Provavelmente, a minimização da energia privilegiou a formação de aglomerados, tendo o mesmo efeito de algum aspecto não simulado do sistema que levaria a um resultado semelhante. Entretanto, esse aspecto deveria ser levado em conta explicitamente, ao invés de ter seus efeitos obtidos, por "cancelamento de erros", através de um método incompleto, por não considerar a temperatura do sistema.

A partir de indicações experimentais, o *Prof. Dr. Andris Figueirôa Bakuzis*, sugeriu que o aspecto não simulado poderia ser o desprendimento das moléculas adsorvidas da camada surfactante das nanopartículas que fazem

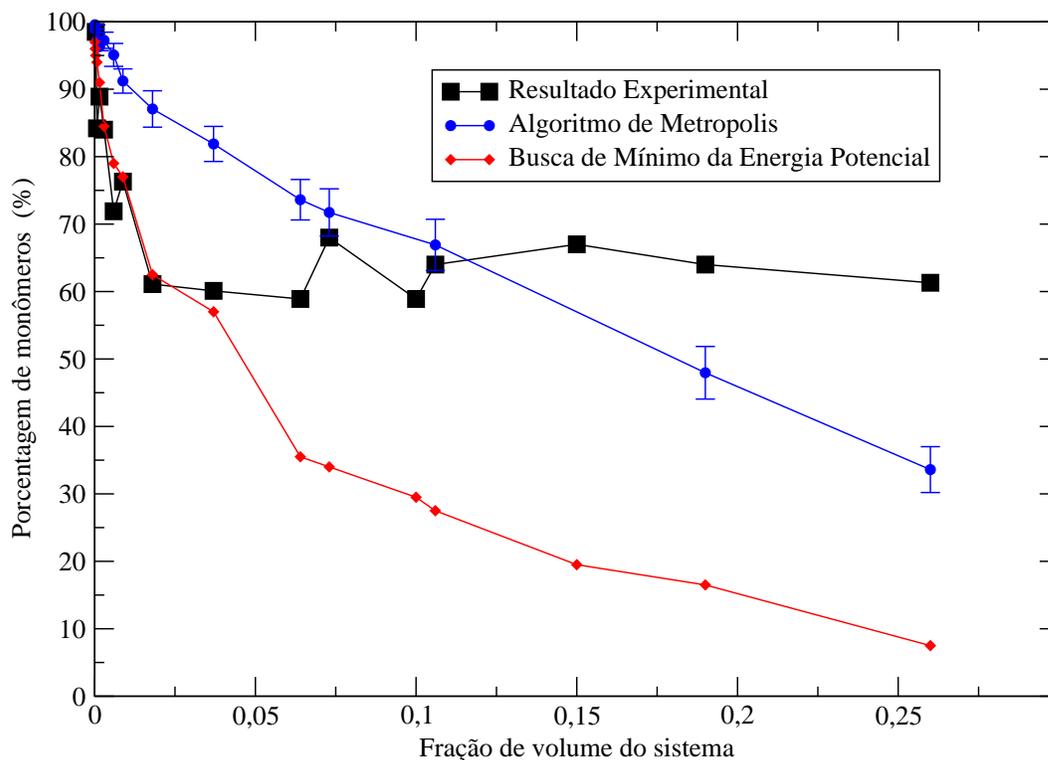


Figura 4.9: Fração de monômeros *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica). Comparação de resultados experimentais (quadrados) e de dois tipos de simulação computacional: algoritmo de Metropolis (círculos) e busca de mínimo de energia (losangos). Cada barra de erro dos dados referentes ao algoritmo de Metropolis é igual ao dobro do desvio padrão calculado sobre as configurações aceitas na amostra. O módulo do campo magnético aplicado é igual a $0,3 T$.

parte de aglomerados, o que faria com que essas nanopartículas ficassem mais fortemente ligadas, devido à conseqüente redução da intensidade da repulsão estérica. Deve-se lembrar que essa discussão só é aplicável a fluidos magnéticos surfactados e que esse efeito pode depender fortemente das características do tipo das moléculas adsorvidas, do solvente e do material sólido das nanopartículas. Esse efeito pode ocorrer ou não, e, caso ocorra, pode ser mais ou menos relevante dependendo dessas características. Ainda não se tem bem estabelecidas as causas desse fenômeno. Uma possibilidade é o choque entre as moléculas adsorvidas de duas nanopartículas que se aproximam, pois essas nanopartículas podem se aproximar uma da outra com movimento de rotação e translação significativos. Outra possibilidade é também a atração entre as partes apolares das moléculas adsorvidas, pois a interação efetiva entre duas moléculas não-iônicas idênticas, em um meio composto de outro tipo de molécula, é tida como sempre atrativa [5, 21]. As partes apolares do ácido dodecanóico, adsorvido nas superfícies das nanopartículas, poderiam atrair-se de modo a se desprenderem das nanopartículas para se aproximarem entre si.

A concordância dos resultados da busca de mínimo de energia potencial e os resultados experimentais também poderia sugerir que a temperatura utilizada (300 K) não tem efeitos significativos sobre as posições da nanopartículas, e conseqüentemente sobre a porcentagem de monômeros, embora indubitavelmente tenha efeito em suas orientações, como é constatado pelo sucesso em se obter as curvas de magnetização. No entanto, a discordância entre as curvas obtidas através da busca de mínimo de energia potencial e do algoritmo de Metropolis indicam o contrário, pois deram resultados significativamente diferentes para a porcentagem de monômeros. Se os efeitos de temperatura não fossem relevantes para as posições das nanopartículas na amostra, o algoritmo de Metropolis teria, provavelmente, levado o sistema rapidamente em direção a um mínimo de energia potencial em relação às variáveis de posição, e grandes deslocamentos nas posições sido tolerados. O resultado do algoritmo de Metropolis deveria, nesse caso, estar bem próximo do resultado da busca de mínimo de energia potencial. Poder-se-ia argumentar que o sistema ficou preso em um mínimo local de energia potencial, mas os desvios padrões, representados na figura 4.9 por barras de erro, são relativamente grandes, o que permite supor que havia um deslocamento significativo das nanopartículas durante a amostragem.

Outra grandeza investigada foi a **distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas**, $D_{sup-sup}$. O algoritmo de Metropolis forneceu, para esse grandeza no sistema de referência, valores entre 2,27nm e 2,29nm para todas as frações volumétricas consideradas, como se pode ver na figura 4.10. O

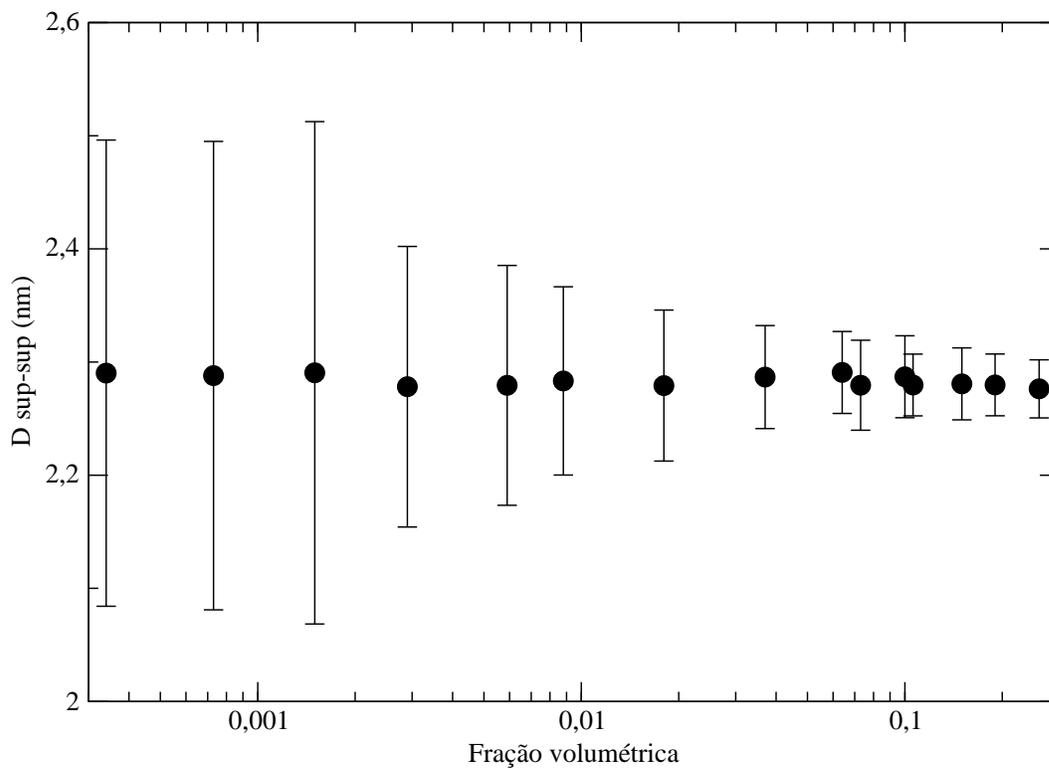


Figura 4.10: Gráfico distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica), obtidas para o sistema de referência através do algoritmo de Metropolis.

Tabela 4.5: Média da distância superfície-superfície entre nanopartículas ligadas, para sistemas poli e monodispersos (indicados por *Poli* e *Mono*, respectivamente), a duas frações de volume (0,0029 e 0,037) e a campo magnético externo de módulo igual a $0,3 T$, simulados segundo a busca por mínimo da energia potencial e pelo algoritmo de Metropolis (indicados por *Mínimo* e *Metropolis*, respectivamente). Resultados experimentais [55, 56] para um sistema polidisperso também são apresentados (indicados por *Exp.*).

Fração de volume (ϕ)	Dist. sup.-sup. (nm)				
	Mínimo		Metropolis		Exp. Poli
	Poli	Mono	Poli	Mono	
0,0029	1,52 [61]	0,16 [61]	2,29	2,27	0,18 - 1,80 [55, 56]
0,037	1,45 [61]	1,81 [61]	2,29	2,27	0,4 - 2,94 [55, 56]

erro associado a essa grandeza, numericamente igual ao seu desvio padrão calculado durante toda a amostragem, esteve na faixa entre $0,025nm$ e $0,21nm$, mostrando tendência a ser menor para as frações volumétricas mais altas, o que pode ser explicado pela existência de mais nanopartículas ligadas, o que possibilita uma média mais representativa, e talvez por uma menor liberdade de translação. A tabela 4.5 permite uma comparação de alguns desses valores com os seus correspondentes para um sistema monodisperso de diâmetros $D = 8,9nm$ simulado pelo mesmo método, e com resultados experimentais [55, 56] relativos ao sistema polidisperso. A tabela mostra, ainda, resultados obtidos com o método busca de mínimo da energia potencial, para efeito de comparação. Cabe aqui salientar que esses resultados foram obtidos a partir de um modelo de interpretação dos dados experimentais no qual admite-se que todas as nanopartículas que interagem de forma significativa estão na configuração "head-to-tail", ou seja, com vetores momento de dipolo magnético de mesma direção e sentido, e alinhados na direção centro-a-centro entre as nanopartículas.

Como esperado, as distâncias médias entre as superfícies é bem menor no método de busca de mínimo da energia potencial que no algoritmo de Metropolis. Para facilitar a apreciação dos dados, a tabela 4.6 mostra os valores de porcentagem de monômeros para os mesmos sistemas da tabela 4.5.

Tabela 4.6: Porcentagem de monômeros, calculada para o sistema de referência (polidisperso) em dois valores de fração volumétrica (0,0029 e 0,037) e para os sistemas monodispersos correspondentes, com diâmetros equivalentes ao diâmetro modal do sistema de referência (8,9 nm). Sistemas poli e monodispersos são indicados por *Poli* e *Mono*, respectivamente. São apresentados tanto os resultados da busca por mínimo da energia potencial quanto do algoritmo de Metropolis (indicados por *Mínimo* e *Metropolis*, respectivamente). Os resultados experimentais [55, 57] para os sistema polidisperso são indicados por *Exp.*

Fração de volume (ϕ)	Fração de monômeros (%)				
	Mínimo		Metropolis		Exp. Poli
	Poli	Mono	Poli	Mono	
0,0029	89,5 [61]	86,0 [61]	97,3	99,2	84,0 [55, 57]
0,037	57,0 [61]	39,0 [55, 61]	84,2	87,3	60,1 [57]

4.8 Análise do Parâmetro "Grafting"

Os resultados das seções anteriores incentivaram um estudo mais detalhado da influência do parâmetro "grafting", numericamente igual à densidade superficial de moléculas adsorvidas na interface nanopartícula-solvente, e representado por ξ . Partindo do sistema de referência, o "grafting" foi variado numa faixa entre 0 e $1 \cdot 10^{19} \text{ mol./m}^{-2}$. Neste ponto, decidiu-se analisar também a utilização de um diâmetro excluído d_s (explicado na seção 2.4.1) com valor diferente de zero, para o cálculo dos módulos dos momentos de dipolo magnético. Foi utilizado, então, $d_s = 1,7 \text{ nm}$ [10], comparando resultados para esse caso com resultados para o caso $d_s = 0$.

Uma das grandezas analisadas nessas simulações foi a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas, mostradas como pontos no gráfico dessa grandeza *versus* o "grafting" utilizado em cada simulação, como pode ser observado nas figuras 4.11 e 4.12. A análise dessas figuras indica que o crescimento da distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas é mais pronunciado na faixa entre $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 e $1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 . Essas figuras não mostram todos os pontos calculados, mas é suficiente relatar que, para valores de "grafting" abaixo dos mostrados, o valor da distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas permaneceu praticamente

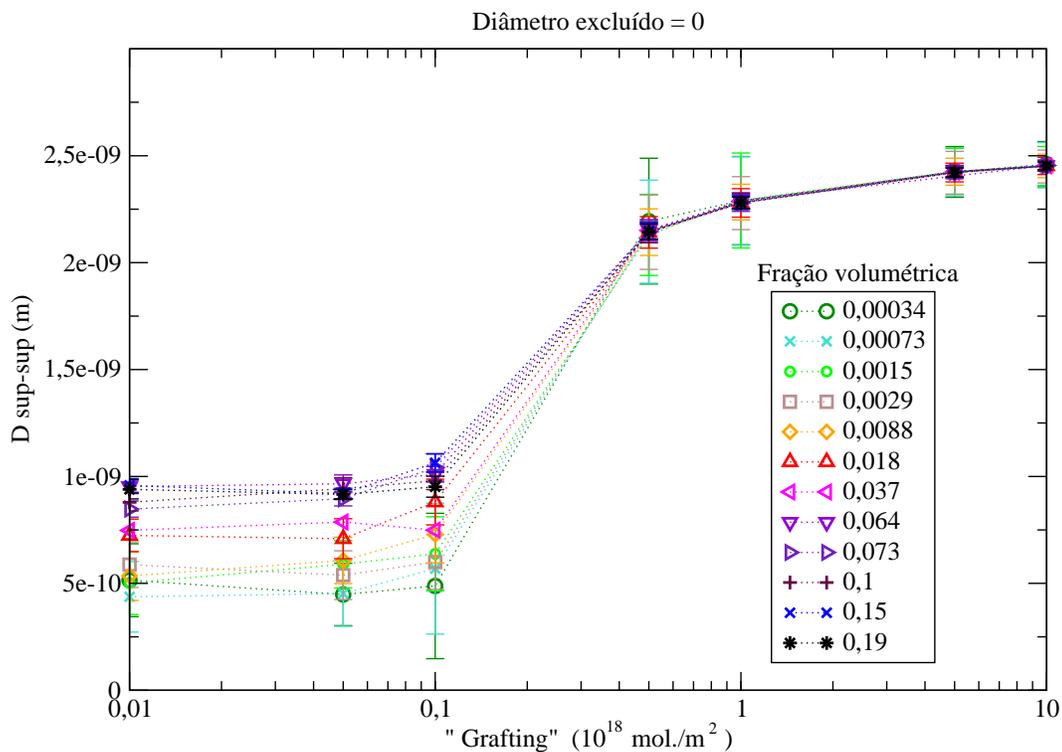


Figura 4.11: Distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting" (em escala logarítmica), para várias frações de volume e sem diâmetro excluído.

constante, mesmo para $\xi = 0$.

O primeiro aspecto a ser observado nessas figuras é que o uso de um diâmetro excluído não-nulo não alterou o resultado apreciavelmente, provavelmente devido à pequena relevância da interação dipolar magnética, quando as nanopartículas estão próximas a ponto de serem consideradas ligadas, como se pode observar nas curvas de energia da figura 4.3. Além disso, para valores de "grafting" acima de algum valor por volta de $0,5 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , os pontos, para todas as diferentes frações de volume, ficam indistinguíveis, o que sugere que, nessa faixa, a energia de repulsão estérica torna a barreira de energia potencial tão grande (como pode-se notar na figura 4.3) que as outras interações não sejam relevantes. Para valores de "grafting" abaixo de $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , embora os valores da distância praticamente não variem com "grafting", ele varia significativamente com a fração volumétrica,

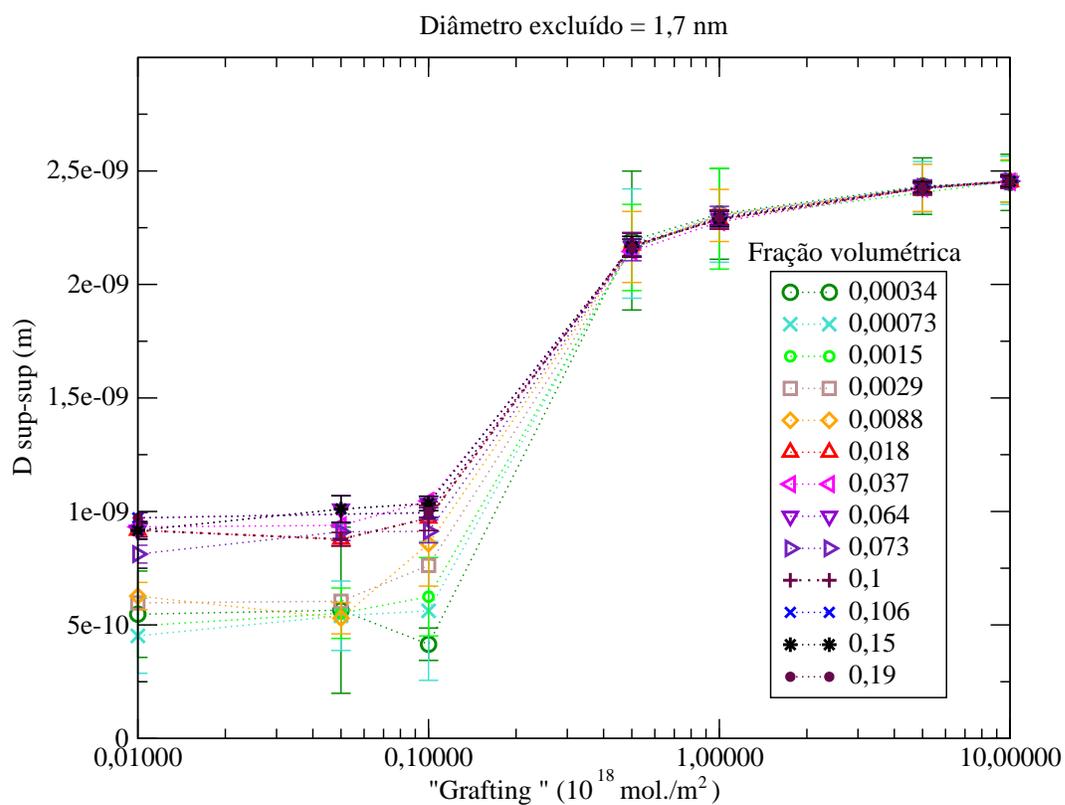


Figura 4.12: Distância média entre as superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído igual a 1,7 nm.

mostrando uma tendência a ser maior para frações volumétricas mais altas, em concordância com resultados de *Marcos T. A. Elóis* e colaboradores [62], em uma continuação de uma análise iniciada em outro trabalho de *A. F. Bakuzis* e colaboradores [63]. Isso pode ser explicado pelo fato de que, nesses valores de "grafting", a energia de repulsão estérica é que se torna irrelevante, sendo as distâncias de equilíbrio dadas, então, pelas forças atrativas. Em frações volumétricas mais baixas, as nanopartículas de um dímero, por exemplo, são menos afetadas por forças atrativas devido a outras nanopartículas, que, provavelmente, estarão longe desse dímero. A medida que se aumenta a fração volumétrica, passam a existir mais nanopartículas na vizinhança desse dímero, que tendem a levar cada uma de suas nanopartícula para um lado diferente, aumentando, então a distância entre suas nanopartículas.

Pela figura 4.13, que mostra curvas correspondentes às da figura 4.3, mas para $\xi = 0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 ao invés de $\xi = 1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , pode-se confirmar que, para $\xi = 0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , a energia de repulsão estérica não mais gera a barreira na energia potencial total que é observada no caso $\xi = 1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 (conforme mostrado na figura 4.3). A faixa de "grafting" entre $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 e $1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 corresponde, então, à faixa em que essa barreira surge, ao se aumentar continuamente o valor do "grafting". Isso explica a grande mudança observada na distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas.

Note que, se não houvesse o limite de aproximação de 30% da camada surfactante nas simulações, as nanopartículas tenderiam a se aproximar cada vez mais, para o caso $\xi = 0,1 \cdot 10^{18}$, visto que a energia potencial total tende a $-\infty$ quando a separação entre as superfícies tende a zero, devido à energia de van der Waals. Por esses gráficos, observa-se também a relevância da energia de van der Waals, mesmo a distâncias relativamente grandes, como no caso $D = 10,56$ nm, para o qual, mesmo a distâncias de separação entre as superfícies maiores que 1 nm, o módulo da energia de van der Waals é maior que a dipolar magnética. Essas curvas foram obtidas para pares de nanopartículas na configuração "head-to-tail", que apresenta a maior intensidade da energia dipolar magnética. Para outras configurações, espera-se que a energia de van der Waals seja ainda mais relevante, em comparação à dipolar magnética. Isso é um ponto contra simulações que fazem uso do modelo da *esfera rígida dipolar*, no qual as nanopartículas interagem somente através da energia dipolar.

Para uma fração de volume de 0,0029, a faixa calculada experimentalmente para essa distância é $0,18\text{nm}-1,80\text{nm}$ [55, 56] (tabela 4.5), que corresponde à região de baixo grafting, segundo os pontos das figuras 4.11 e 4.12. Observa-se, também, na tabela 4.5, que, para a fração de volume de 0,037, essa faixa

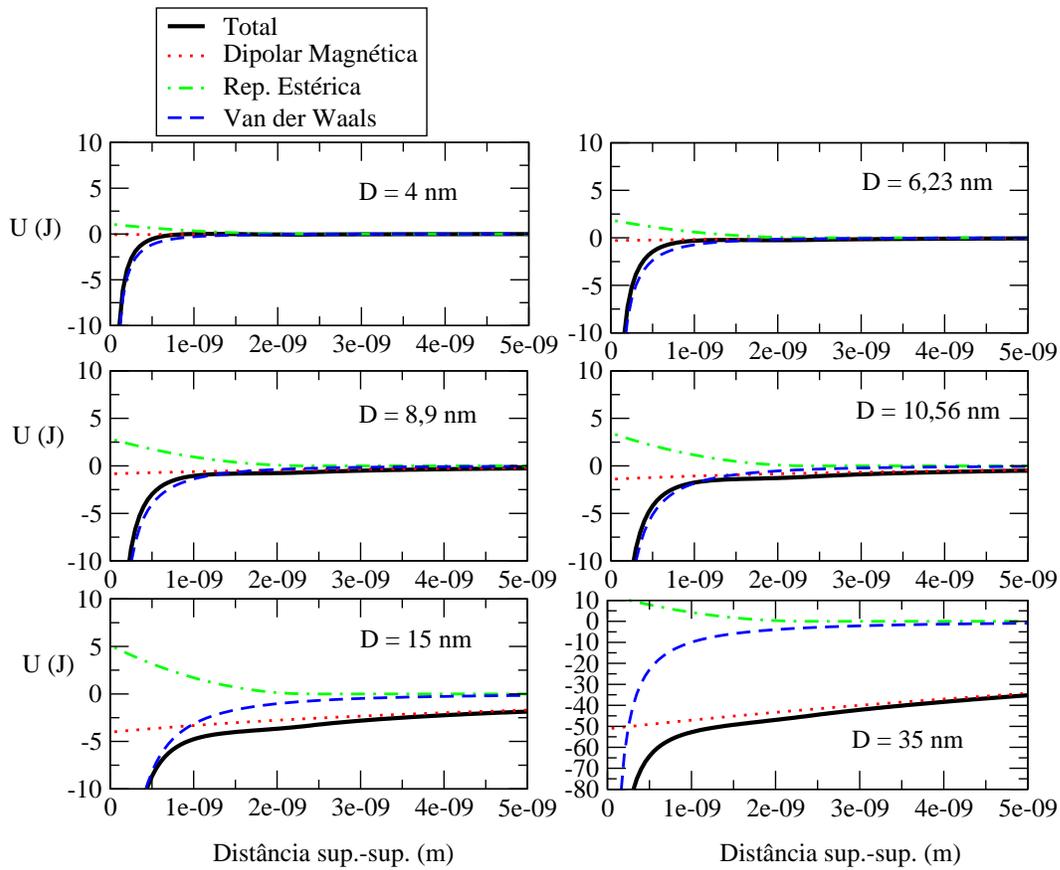


Figura 4.13: Curvas de energia de interação *versus* distância entre superfícies para alguns sistemas, cada um com duas nanopartículas idênticas de diâmetros D na configuração "head-to-tail". Os parâmetros utilizados são: $A = 4 \cdot 10^{-20} J$, $\xi = 0,1 \cdot 10^{18} mol./m^2$, $M_{sol} = 4,6 \cdot 10^5 A/m$. Para facilitar a comparação, os gráficos estão na mesma escala, com exceção do correspondente a $D = 35 nm$. A energia de repulsão estérica é representada por linhas verdes traço-e-ponto, a energia de van der Waals, por linhas tracejadas, e a energia dipolar magnética, por linhas vermelhas pontilhadas.

Tabela 4.7: Faixas de distância média entre superfícies de nanopartículas em dímeros, para algumas frações volumétricas do sistema de referência (a campo magnético externo $0,3 T$), obtidos através de análise de medidas de ressonância magnética eletrônica [58], considerando-se nanopartículas significativamente interagentes como esferas homogeneamente magnetizadas na configuração "head-to-tail".

Fração volumétrica	Dist. sup.-sup. (nm)
0,00034	2,17 - 2,78 [58]
0,00073	1,53 - 1,6 [58]
0,0015	1,22 - 1,32 [58]
0,0029	1,01 - 1,28 [58]

é $0,4nm-2,94nm$, intervalo que contém toda a variação observada nas curvas das figuras 4.11 e 4.12, tornando impossível definir uma região específica de "grafting" para esse sistema.

Um refinamento desse resultado está sendo desenvolvido atualmente [58], através do cálculo da interação magnética entre as nanopartículas consideradas como esferas homogeneamente magnetizadas, ao invés do modelo de dipolo de momento magnético pontual. A tabela 4.7 mostra as faixas de variação da distância média entre superfícies de nanopartículas consideradas como "ligadas", calculadas com essa correção através de dados experimentais para algumas frações volumétricas. Observa-se que a distância média superfície-a-superfície das nanopartículas "ligadas" tende a diminuir com o aumento da fração volumétrica. Comparando os resultados da tabela 4.7 com os das figuras 4.11 e 4.12, pode-se supor que o "grafting" das nanopartículas ligadas nas frações volumétrica 0,00073, 0,0015 e 0,0029 esteja entre $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 e $0,5 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , enquanto, na fração volumétrica 0,00034, seu valor possa ser superior a $0,5 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 . A obtenção de mais pontos na região entre $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 e $0,5 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 será importante para melhor analisar essa questão.

Com objetivo de estimar para qual valor de "grafting" os resultados da simulação concordariam com os resultados experimentais, os pontos apresentados na figura 4.11, correspondentes às frações volumétricas mostradas na tabela 4.7, foram ajustados por curvas dadas pela seguinte expressão, escolhida empiricamente:

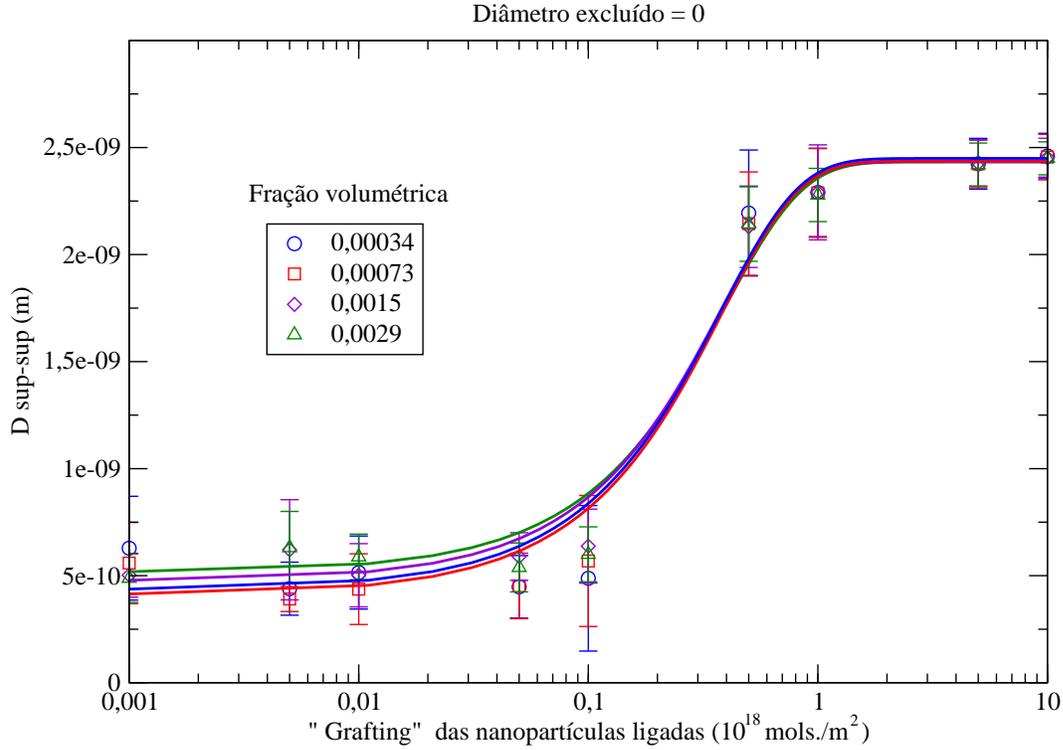


Figura 4.14: Distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas *versus* "grafting", para algumas frações de volume e diâmetro excluído igual a 0. São mostrados pontos obtidos através do algoritmo de Metropolis e ajustes da curva $D_{sup-sup} = A + B \tanh(C\xi)$ a esses pontos.

$$D_{sup-sup} = A + B \tanh(C\xi), \quad (4.11)$$

onde $D_{sup-sup}$ é a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas, ξ é o parâmetro "grafting", e A , B e C são os parâmetros ajustados. Essas curvas, juntamente com os pontos aos quais foram ajustadas, estão representados na figura 4.14.

Poucos valores de frações volumétricas, apresentados na figura 4.14, foram estudados experimentalmente. Entretanto, esses dados já são suficientes para se notar uma variação da distância entre superfícies de nanopartículas ligadas ($D_{sup-sup}$) em função do "grafting" (ξ). Através da equação 4.11 e dos valores obtidos para os parâmetros A , B e C nos ajustes referentes a cada valor de "grafting", pode-se estimar, para cada fração volumétrica, para qual "grafting"

Tabela 4.8: Faixas de "grafting" médio das nanopartículas ligadas, para algumas frações volumétricas do sistema de referência (a campo magnético externo $0,3 T$), obtidos através da comparação de resultados experimentais (tabela 4.7) [55, 58] com os resultados das simulações via algoritmo de Metropolis.

Fração volumétrica	ξ ($10^{18}mols./m^2$)
0,00034	0,651 -
0,00073	0,307 - 0,333
0,0015	0,197 - 0,227
0,0029	0,135 - 0,216

o valor de $D_{sup-sup}$ coincide com o valor obtido experimentalmente [55, 58]. Como o resultado experimental consiste em faixas de $D_{sup-sup}$, foram obtidas faixas de ξ por esse procedimento, apresentadas na tabela 4.8. Como na fração volumétrica 0,00034 um dos extremos da faixa de $D_{sup-sup}$ ($2,78 nm$) é maior que o máximo valor para essa grandeza admitida nas simulações ($2,6 nm$), não se pode obter um dos extremos da faixa de ξ para essa fração volumétrica.

A partir das faixas de "grafting" apresentadas na tabela 4.8, foram realizadas novas simulações para essas frações volumétricas usando o valor médio dessas faixas. A tabela 4.9 mostra uma comparação dos resultados experimentais e teóricos para a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas calculada com esses novos valores de "grafting". Como, para o valor antigo de "grafting", $1 \cdot 10^{18}mols./m^2$, essa distância dava aproximadamente $2,29 nm$ para todas as frações volumétricas, pode-se concluir que os valores se aproximaram dos valores experimentais.

Como a grandeza analisada por esse procedimento, $D_{sup-sup}$, é calculada somente sobre nanopartículas ligadas, identificou-se que esse "grafting" é um "grafting" *médio* das nanopartículas ligadas. Observando, então, a tabela 4.8, nota-se faixas de "grafting" médio das nanopartículas ligadas, que diminuem consideravelmente com o aumento da fração volumétrica. Isso corrobora a hipótese de que as moléculas adsorvidas estejam se desprendendo das superfícies das nanopartículas que formam aglomerados.

Outra grandeza analisada para diversos valores de "grafting" foi a fração de monômeros. Os gráficos 4.15 e 4.16 apresentam curvas de **Fração de monômeros versus "Grafting"** para os dois casos considerados de diâmetro excluído e alguns valores de fração volumétrica.

Observa-se o crescimento da fração de monômeros com o aumento do valor

Tabela 4.9: Comparação entre resultados experimentais e teóricos para a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas calculada a partir os valores médios de "grafting" nas faixas apresentados na tabela 4.8.

Fração volumétrica	ξ (10^{18}mols./m^2)	Dist. sup.-sup. (nm)	
		Metropolis	Exp.
0,00034	0,651	2,22	2,17 - 2,78 [58]
0,00073	0,320	1,37	1,53 - 1,6 [58]
0,0015	0,212	0,71	1,22 - 1,32 [58]
0,0029	0,176	1,03	1,01 - 1,28 [58]

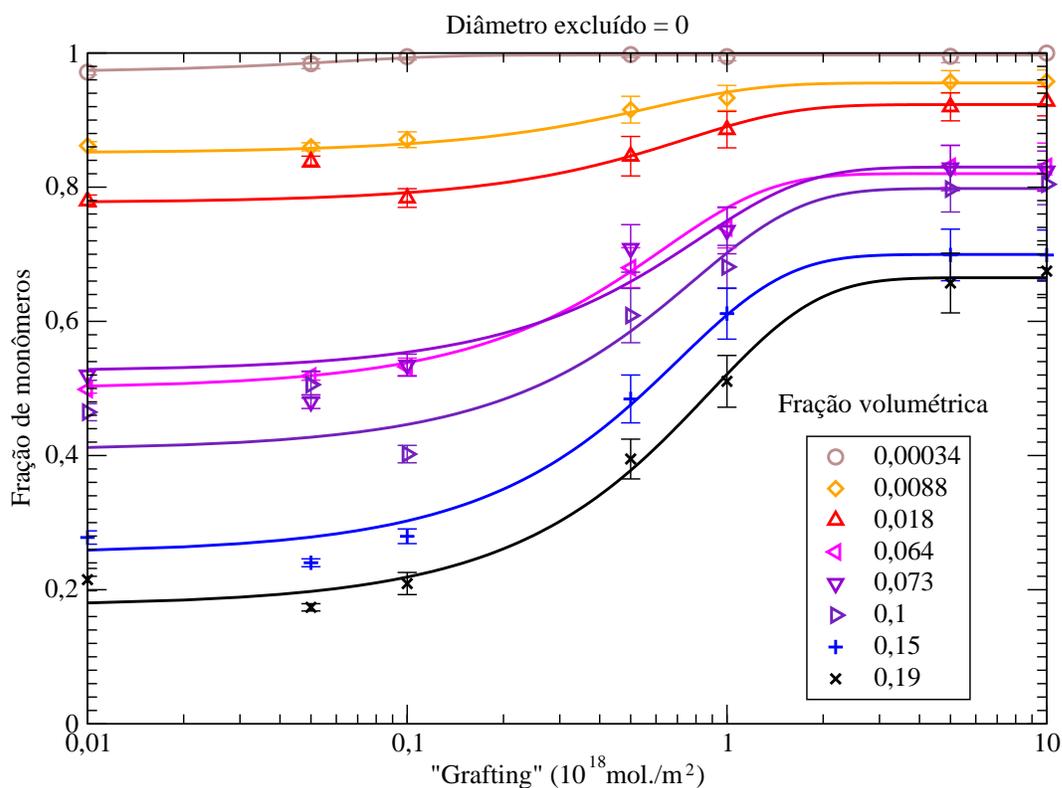


Figura 4.15: Fração de monômeros *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído nulo.

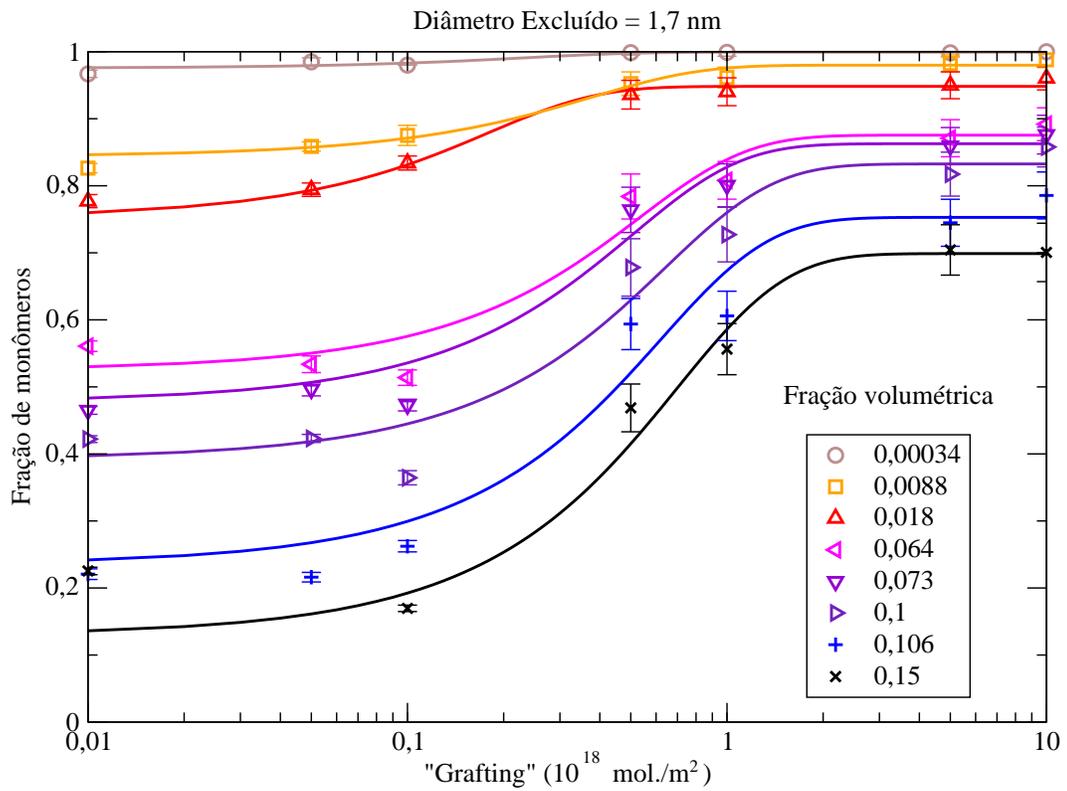


Figura 4.16: Fração de monômeros *versus* "grafting", para várias frações de volume e diâmetro excluído igual a 1,7 nm.

do "grafting", mais pronunciado na faixa entre $0,1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 e $1 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , e se aproximando da saturação em $10 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 . O efeito do diâmetro excluído sobre as simulações, também neste caso, não se mostrou apreciável.

Também esses pontos puderam ser satisfatoriamente ajustados por funções do tipo mostrado na equação 4.11. Novamente, através da equação 4.11 e dos valores obtidos para os parâmetros A , B e C nos ajustes, foi estimado, para cada fração volumétrica, em que "grafting" o valor de f_{mon} coincide com o valor obtido experimentalmente [55, 57]. Havia, para f_{mon} , dados disponíveis [55, 57] para todas as frações volumétricas estudadas. Alguns ajustes, entretanto, apresentaram uma faixa de variação de f_{mon} que não incluía o valor experimental, impossibilitando a comparação. É possível que isso tenha ocorrido devido a um valor da constante de Hamaker distante do real. Pretende-se variar o valor da constante de Hamaker, para investigar sua influência no sistema, num trabalho futuro.

Utilizando, então, apenas as curvas para as quais foi possível fazer a comparação com os resultados experimentais, foram obtidos pontos **"grafting" médio dos monômeros versus fração volumétrica** para os dois casos de diâmetro excluído, conforme mostrado na figura 4.17. Esse valor foi identificado como o "grafting" médio dos monômeros pelo fato de ter sido inferido através da comparação da fração de monômeros, obtida computacional e experimentalmente.

Isso indica que o "grafting" médio dos monômeros é maior quando o fluido magnético está a uma fração volumétrica maior, apresentando valores da mesma ordem de grandeza que o obtido numa medição experimental do "grafting" de *Kezheng Chen*, A. F. Bakuzis e *Weili Luo* [64], $\xi = 5 \cdot 10^{18}$ moléculas/ m^2 , para uma amostra de fluido magnético com nanopartículas de magnetita surfactadas com *ácido oléico*. A tabela 4.10 mostra uma comparação dos resultados experimentais e teóricos para a fração de monômeros calculada com esses novos valores de "grafting", para as frações volumétricas do sistema com diâmetro excluído nulo. Nota-se que os valores experimentais e computacionais estão muito mais próximos que para o valor anterior de "grafting", cujos resultados são mostrados no gráfico da figura 4.9.

Uma possível explicação para o aumento do "grafting" médio dos monômeros, decorrente da hipótese do desprendimento das moléculas de ácido dodecanóico das camadas surfactantes das nanopartículas ligadas foi sugerida pelo Prof. Bakuzis. Essas moléculas, após se soltarem, ficam dispersas no solvente, e, como o solvente utilizado na amostra simulada é um solvente apolar (hidrocarboneto), há repulsão efetiva entre as moléculas desse solvente e a parte polar

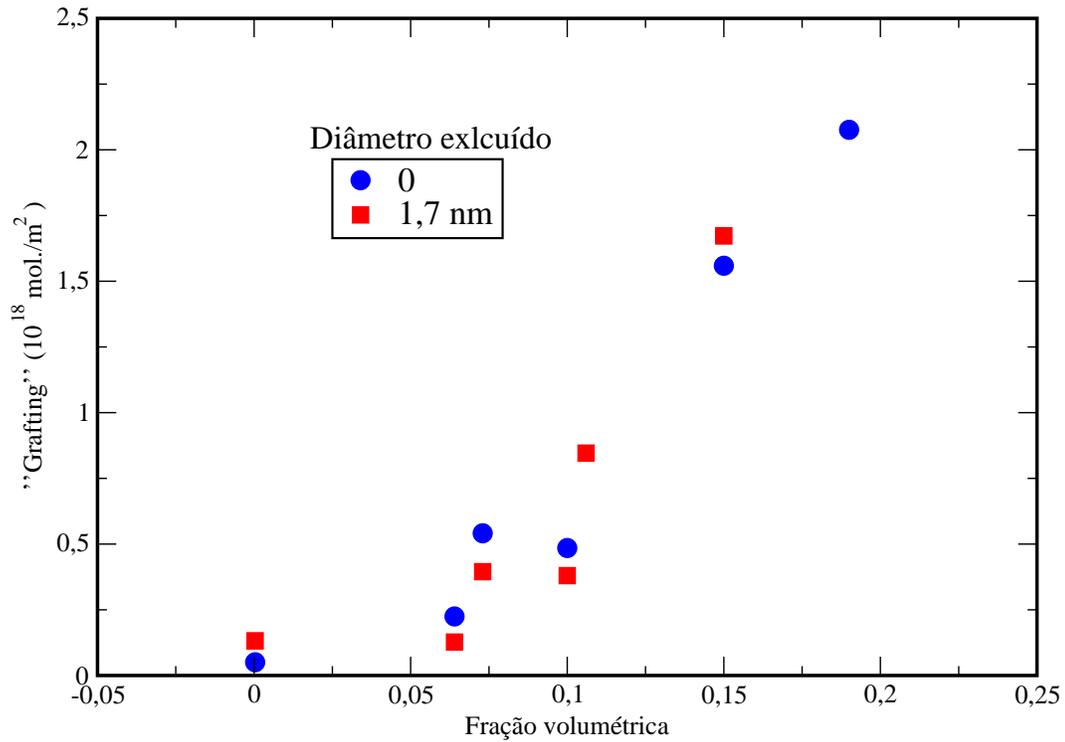


Figura 4.17: Gráfico "grafting" médio dos monômeros *versus* fração volumétrica (em escala logarítmica) para os dois casos de diâmetro excluído, $d_s = 0$ e $d_s = 1,7\text{nm}$, com pontos obtidos através da comparação de resultados experimentais [57] e das simulações computacionais, usando o algoritmo de Metropolis.

Tabela 4.10: Comparação entre resultados experimentais e teóricos para a fração de monômeros calculada com os valores de "grafting" apresentados na figura 4.17.

Fração volumétrica	ξ (10^{18}mols./m^2)	Fr. Mon. Metropolis	Fr. Mon. Exp.
0,00034	0,050	0,955	0,985 [55, 57]
0,0064	0,225	0,723	0,589 [55, 57]
0,0073	0,541	0,686	0,685 [55, 57]
0,1	0,485	0,607	0,581 [55, 57]
0,15	1,559	0,621	0,671 [55, 57]
0,19	2,076	0,540	0,640 [55, 57]

das moléculas de ácido dodecanóico. Essas moléculas tendem, então, a se adsorverem na superfície das nanopartículas isoladas, ou seja, dos monômeros. Essa transferência de moléculas adsorvidas das nanopartículas ligadas para os monômeros está representada na figura 4.18. Quantitativamente, para as frações volumétricas mais baixas, o resultado ainda não é coerente com essa hipótese, por mostrar um "grafting" médio maior nas nanopartículas ligadas que nos monômeros, o que pode ser devido a um valor da constante de Hamaker não representativo do sistema real. Qualitativamente, o resultado é coerente, por apresentar uma redução do valor do "grafting" médio das nanopartículas ligadas com o aumento da fração volumétrica, enquanto o "grafting" médio dos monômeros aumenta. Talvez, para as frações volumétricas mais altas, para os quais o "grafting" médio das nanopartículas ligadas ainda não foi analisada, se observe uma concordância quantitativa melhor.

Deve-se ter em mente que as simulações realizadas apresentam uma limitação, porque elas não levam esse efeito de transferência de moléculas da camada surfactante em consideração. O modelo utilizado nas simulações só permitiu aumentos do "grafting" de todas as nanopartículas em conjunto, ligadas ou não. O desprendimento das moléculas adsorvidas das nanopartículas ligadas tende a fazer com que as nanopartículas ligadas se aproximem mais entre si, por terem a repulsão estérica entre elas atenuada. Deste modo, não se pode esperar que uma dada simulação, realizada para um único valor de "grafting", apresente, simultaneamente, boa concordância com os resultados experimentais tanto para a fração de monômeros quanto para a distância média entre as superfícies das nanopartículas ligadas.

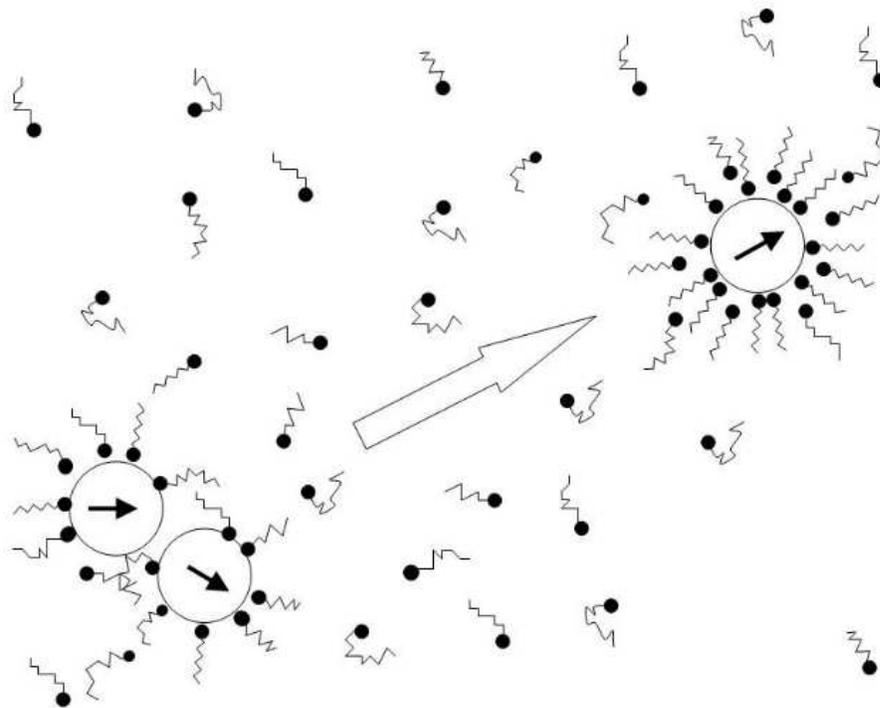


Figura 4.18: Moléculas de camadas surfactantes que entram em contato entre si podem se desprender das nanopartículas, ficando dispersas no solvente até se adsorverem à superfície de uma nanopartícula isolada (monômero), aumentando a sua densidade superficial de moléculas adsorvidas.

A concordância entre dados computacionais e experimentais, em relação à fração de monômeros, se deu em valores maiores de "grafting" à medida que se aumentou a fração volumétrica, o que permitiu concluir que o "grafting" médio dos monômeros cresceu com o aumento da fração volumétrica. No sistema real, o aumento do "grafting" médio dos monômeros, com o aumento da fração volumétrica, foi acompanhado por uma redução do "grafting" das nanopartículas ligadas. Para uma dada simulação, o parâmetro ξ representou tanto o valor do "grafting" dos monômeros quanto o do "grafting" das nanopartículas ligadas, que, conseqüentemente, eram iguais, contrariamente ao modelo proposto. Entretanto, a repulsão estérica é considerada nula quando não há sobreposição das camadas surfactantes, ou seja, ela não influencia *diretamente* os monômeros. Espera-se, então, que a não consideração de redução do "grafting" das nanopartículas ligadas, para as simulações com valores de "grafting" elevados, afete principalmente a estrutura interna dos aglomerados, não invalidando a análise feita para a fração de monômeros.

Embora a repulsão estérica não influencie diretamente os monômeros durante a simulação, ela influencia a fração de monômeros, porque uma repulsão estérica mais intensa (maior "grafting") faz com que nanopartículas ligadas sejam estruturas mais instáveis. Nas simulações em que se usou o algoritmo de Metropolis, isso significa que um aumento do "grafting" influenciou a fração de monômeros reduzindo a probabilidade de aceitação de configurações nas quais camadas surfactantes estiverem sobrepostas, e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade das nanopartículas ficarem isoladas. Embora na definição de nanopartículas ligadas utilizada nessas simulações exista a possibilidade de duas nanopartículas serem consideradas ligadas sem terem suas camadas surfactantes sobrepostas, admite-se que esses casos não sejam tão relevantes. Essa situação corresponde a uma distância de separação entre as bordas das camadas surfactantes de duas nanopartículas entre 0 e 0,2 nm³. O algoritmo de Metropolis, porém, faz com que essas nanopartículas estejam em constante movimento, e, como deslocamentos de posição que levem suas camadas surfactantes se sobreporem são mais desfavoráveis, admite-se que elas têm uma maior probabilidade de se afastarem e ficarem isoladas. Mesmo assim, pretende-se investigar esse problema em trabalhos futuros, talvez definindo nanopartículas ligadas como somente aquelas cujas camadas surfactantes se sobrepõem.

Como conseqüência do exposto, os valores de "grafting" obtidos via análise

³A distância entre as superfícies de duas nanopartículas em que suas camadas surfactantes começam a se tocar é 2,4 nm, enquanto a distância máxima na qual se considera duas nanopartículas ligadas é 2,6 nm.

da distância média entre superfícies de nanopartícula ligadas e via análise da fração de monômeros foram identificados como valores de "grafting" médio para nanopartículas ligadas e não-ligadas, respectivamente. Mesmo sem o mecanismo de transferência de moléculas ser considerado explicitamente, as simulações foram fundamentais em indicar a ocorrência desse efeito, que não poderia ter sido admitida previamente, sem indícios experimentais.

Em suma, a comparação dos resultados das simulações com resultados experimentais sugere que as moléculas de ácido dodecanóico das camadas surfactantes de nanopartículas pertencentes a aglomerados estejam se desprendendo dessas nanopartículas e, depois, sendo adsorvidas nas superfícies das nanopartículas isoladas, devido à repulsão entre as moléculas do solvente (hidrocarboneto) e a parte polar do ácido dodecanóico. Isso explica porque o resultado experimental da tese de doutorado do *Dr. Gil Renato Ribeiro Gonçalves*, orientado pelo *Prof. Dr. Paulo César de Moraes*, apresenta um valor da fração de monômeros aproximadamente constante para frações volumétricas superiores a um certo valor crítico. Para frações volumétricas maiores, há uma maior probabilidade de duas nanopartículas isoladas se encontrarem, mas ela deve ter sido compensada pela maior probabilidade das moléculas de ácido dodecanóico se encontrarem com essas nanopartículas e se adsorverem a elas, aumentando a força de repulsão entre elas e impossibilitando sua união. A comparação da distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas obtidas nas simulações com resultados experimentais também é coerente com essa interpretação, por sugerir uma redução do valor do "grafting" médio dos aglomerados com a fração volumétrica, ao contrário do que ocorre nos monômeros.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Foram realizadas simulações de fluidos magnéticos, utilizando principalmente o algoritmo de Metropolis, e tendo como referência principal uma amostra composta de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) com diâmetros distribuídos segundo uma função *log-normal*, com diâmetro modal (\bar{D}) estimado em 8,9 nm e parâmetro de dispersão (σ) estimado em 0,34, cobertas por camadas surfactantes de ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto.

A análise das simulações indica que a polidispersão dos diâmetros é um fator relevante na análise das propriedades da amostra, pois, ao se comparar simulações mono e polidispersas, pode-se notar que a polidispersão tem efeito significativo em todas as grandezas calculadas para o sistema.

Uma comparação de dados experimentais com dados das simulações permitiu estimar a variação da densidade superficial de moléculas adsorvidas nas nanopartículas, representada pelo parâmetro "grafting" (ξ), em função da fração volumétrica ϕ do sistema. Na faixa de ϕ testada, o "grafting" ξ dos monômeros cresce com o aumento de ϕ , e a taxa de variação $\frac{\partial \xi}{\partial \phi}$ também parece crescer (embora se espere que ela permaneça constante a partir de algum valor elevado de ϕ).

Acredita-se que esse aumento do "grafting" dos monômeros com a fração volumétrica é devido a um desprendimento das moléculas adsorvidas das nanopartículas cujas camadas surfactantes entram em contato, devido à formação de aglomerados, no sistema real. Essas moléculas se deslocam pelo solvente até serem adsorvidas na superfície de uma nanopartícula isolada, ou seja, de um monômero. O "grafting" dos monômeros então cresce, aumentando a probabilidade de que fiquem isolados a frações volumétricas mais altas. Isso explica

porque, nas medidas experimentais, a fração de monômeros permaneceu praticamente constante na faixa de ϕ entre 0,05 (5%) e 0,26 (26%).

5.2 Perspectivas

Neste trabalho foi dada prioridade a cálculos de grandezas que poderiam ser imediatamente comparadas com resultados experimentais, mas uma análise mais detalhada da estrutura dos aglomerados será realizada em seguida. Existe a possibilidade de se iniciar simulações dinâmicas que possam fornecer outras propriedades importantes no estudo do sistema e em suas aplicações, tais como sua viscosidade e sua pressão.

Pretende-se ainda analisar alguns detalhes próprios dos algoritmos utilizados, como a diferença de efeito de variar posições e momentos de dipolo magnético separadamente ou de variar as coordenadas de cada nanopartícula separadamente. Espera-se analisar a possibilidade de se fazer cálculos de minimização da energia livre do sistema, bem como a de utilizar outras técnicas de simulação e cálculo computacional.

Espera-se dar seguimento a esse trabalho através de uma análise mais detalhada da *constante de Hamaker*, presente no cálculo das *forças de van der Waals*, pois ela é um parâmetro dependente das características do fluido magnético difícil de se estimar, e o valor utilizado neste trabalho pode não ser muito preciso.

Pretende-se iniciar simulações de fluidos magnéticos iônicos e, em seguida, simulações de fluidos magnéticos iônico-surfactados biocompatíveis, por terem grande potencial de utilização em aplicações biomédicas.

Apêndice A

Aspectos Adicionais sobre as Simulações deste Trabalho

Como simulações computacionais se destinam justamente a cálculos não factíveis de serem realizados passo a passo por humanos, os efeitos de seus mecanismos são freqüentemente obscuros. Tanto mais obscuros serão os efeitos quanto mais mecanismos estiverem presentes simultaneamente, pois esses efeitos inevitavelmente se misturam.

No algoritmo de Metropolis, existem muitos aspectos computacionais envolvidos que o tornam especialmente complexo. Como esse algoritmo funciona gerando novas configurações a partir de pequenas alterações em outras, existe uma dependência entre todas as configurações geradas. Entretanto, espera-se que, nesse algoritmo, qualquer configuração possível seja acessível a partir de qualquer outra. Quando um algoritmo satisfaz essa condição, diz-se que satisfaz o *princípio da ergodicidade*.

Entretanto, dependendo das características do sistema, o número de passos necessários para que seja possível acessar qualquer configuração do sistema é muito grande. Por causa desse fato, tentou-se inicialmente, nesse trabalho, averiguar o que aconteceria ao se gerar configurações sem dependência entre si, todas elas geradas como se fossem uma configuração inicial do algoritmo de Metropolis.

Além disso, o algoritmo de Metropolis faz uma amostragem das grandezas calculadas sobre várias configurações, exigindo que se defina previamente quais são essas grandezas, pois seria muito dispendioso computacionalmente guardar todas as configurações para cálculos futuros. Para grandezas que não têm forte dependência com a temperatura, pode-se ao invés de se fazer uma amostragem, apenas procurar a configuração de mínima energia potencial, pois quanto mais

baixa a energia de uma dada configuração, maior é a sua probabilidade.

Para muitos sistemas atômicos e moleculares, esse cálculo de mínimo basta, e, às vezes, para se prever o efeito de temperatura, basta encontrar mais algumas configurações relativas a *mínimos locais*. A diferença de energia entre esses mínimos locais e o *mínimo global* permitirá estimar a probabilidade das configurações correspondentes a eles.

Para se evitar o problema da dependência entre as configurações e para se averiguar se um processo de procura de mínimo de energia seria suficiente para os sistemas simulado neste trabalho, realizou-se inicialmente a geração de 2.000.000 de configurações aleatórias para os primeiros sistemas simulados, retendo somente aquela de menor energia. A proporção de monômeros e a distância média entre superfícies de nanopartículas ligadas concordaram bem com o experimento, como está relatado no capítulo 4. Mas a magnetização da amostra depende fortemente da temperatura, pois indica justamente a "disputa" entre a tendência de alinhamento das nanopartículas com o campo magnético externo e a agitação térmica, representada pela temperatura.

Um fato interessante a ser relatado é que, inicialmente, a distância mínima permitida entre as superfícies de duas nanopartículas estava fixada em $0,001nm$, escolhido de modo que a energia de repulsão estérica não ficasse negativa demais. Entretanto, observou-se que, para os sistemas monodispersos de frações bem pequenas, abaixo de 0,0008, a distância média entre as superfícies de nanopartículas ligadas era muito freqüentemente obtida como $0,001nm$, justamente a distância mínima permitida entre elas. A explicação dada a esse fenômeno foi puramente computacional, e segue descrita, dividida em partes. (a) Nessa ordem de fração volumétrica, é muito improvável obter nanopartículas ligadas através da geração de configurações aleatórias independentes, devido ao grande volume que elas possuem para serem distribuídas (b) Quando, eventualmente, duas nanopartículas eram colocadas a uma distância entre suas superfícies que as caracterizavam como ligadas, muito freqüentemente seus volumes estavam sobrepostos. (c) Na situação de volumes sobrepostos, o programa procedia afastando-as na direção que une seus centros, até que a distância entre as superfícies fosse o valor mínimo permitido, $0,001nm$. (d) A energia correspondente à interação entre duas nanopartículas quando a distância entre suas superfícies é $0,001nm$ é negativa e tem um módulo alto, o que faz com que as configuração geradas que possuíam nanopartículas nessa situação fossem fortes candidatas à configuração de energia mínima da simulação. Provavelmente, então, as simulações que apresentaram o valor médio de $0,001nm$ para a distância entre as superfícies de nanopartículas ligadas tiveram todos os seus dímeros obtidos por esse procedimento. E não apresentaram

trímeros ou outros tipos de aglomerados, como foi verificado.

Por outro lado, as curvas de magnetização obtidas através de buscas de mínimo de energia potencial não descrevem corretamente o sistema. As curvas $M \times B$ (M : magnetização; B : campo magnético aplicado) obtidas por esse método não crescem suavemente como as curvas mostradas no capítulo 4, mas permanecem aproximadamente como uma reta de $M = 0$, até um certo valor de B , onde crescem repentinamente. Esse valor corresponde ao ponto em que a energia potencial de interação com o campo magnético se torna maior que as energias inter-partículas. Para B com valores maiores que esse, a curva volta a ser aproximada por uma reta horizontal, com um valor de magnetização constante.

Isso acontece porque a configuração de menor energia, quando a energia potencial de interação com o campo magnético se torna preponderante, não dependerá de quão grande seja esse campo. A *curva de Langevin* é obtida considerando-se apenas a energia de interação com o campo, e desprezando-se as interações inter-partículas, e, mesmo assim, ela mostra um crescimento relativamente suave de M com B . A configuração de mínima energia potencial para esse sistema, no entanto, é a mesma para qualquer campo magnético externo não-nulo, e corresponde à situação de total alinhamento dos momentos de dipolo magnético das nanopartículas com esse campo.

Um método que determinasse com certeza o mínimo global, encontraria alinhamento total para qualquer valor do campo, e não seria capaz de descrever essa curva. Métodos que, por qualquer motivo, não obtêm o mínimo global, tendem a mostrar uma flutuação da magnetização em torno de algum ponto, como foi observado nesse método de minimização de energia com configurações sem inter-dependência. Embora esse método não apresente a indesejada correlação entre as configurações, é menos eficaz em encontrar configurações que pertençam a um macroestado de energia mínima ou quase mínima, porque esses macroestados possuem muito poucas configurações. No caso de fluidos magnéticos no modelo não interagente, o macroestado de mínima energia potencial tem apenas uma configuração (microestado): aquela em que todos os momentos magnéticos estão totalmente alinhados. É muito improvável, praticamente impossível, obter essa configuração, ou alguma configuração muito próxima dela, em 2.000.000 de iterações, ou em algum outro número factível.

De qualquer forma, como a temperatura é relevante para o cálculo da magnetização, não se busca o mínimo global para esse efeito. Seria interessante um método através do qual a distância entre o mínimo de energia potencial obtido e o mínimo global real fosse tanto maior quanto maior fosse a temperatura. Para tanto, um outro artifício foi incluído nessa simulação: a possibilidade de

se aceitar um aumento na energia potencial do sistema. A probabilidade dessa aceitação foi calculada através da razão entre os fatores de Boltzmann das configurações, de maneira idêntica ao cálculo do algoritmo de Metropolis, ou seja, o que testamos foi nada mais e nada menos que um algoritmo de Metropolis com configurações sem inter-dependência e com amostragem feita em apenas uma configuração. O objetivo central era evitar uma amostragem grande para que a configuração pudesse ser guardada e outras grandezas pudessem ser calculadas depois. Se tal configuração representasse bem o sistema real, por ser uma configuração típica, isso seria justificado.

A inclusão dessa possibilidade de aceitação de aumento da energia potencial, entretanto, teve efeito nulo nas simulações, pois, como as configurações eram independentes entre si, os eventuais aumentos de energia se davam em passos grandes demais para que tivessem probabilidade considerável de aceitação. Essas probabilidades se mostraram tão baixas que, na prática, esse método foi equivalente à minimização de energia realizada anteriormente.

Por isso, decidiu-se por realizar o algoritmo de Metropolis convencional. Os primeiros valores testados para os deslocamentos máximos de posição e de orientação das nanopartículas se mostrarão também muito grandes, pois aumentos de energia eram quase nunca aceitos, nas primeiras simulações realizadas. Esses passos foram progressivamente reduzidos até que, para determinado valor, obteve-se as curvas de magnetização com crescimento suave, como se supunha. As curvas de magnetização para sistemas monodispersos de baixa concentração mostraram ótima concordância com a curva de Langevin, obtida teoricamente através de uma integração ponderada pelo fator de Boltzmann. Isso caracterizou, finalmente, o sucesso em se simular fluidos magnéticos, pois sua característica mais importante, em termos de utilidade prática, é justamente a resposta a campo magnético externo.

Outro ponto intrigante a respeito desses deslocamentos máximos, é que neste problema existe o deslocamento máximo da posição e o deslocamento máximo angular, que devem ser estabelecidos separadamente. A relação entre eles pode acabar fazendo que a simulação priorize efeitos de posição em detrimento de efeitos de orientação, ou vice-versa. Por exemplo, se os deslocamentos de posição implicarem em variação de energia muito maiores que os deslocamentos angulares, os últimos podem ter influência desprezível na aceitação de novas configurações, por corresponderem a uma parcela ínfima da variação total da energia. Tentando reduzir o risco desse tipo de problema afetar os resultados, estabeleceu-se então que razão entre o deslocamento angular máximo e o deslocamento máximo da posição fosse tal que, se todos esses deslocamentos ocorressem numa nanopartícula com diâmetro equivalente ao diâmetro médio

do sistema simulado, num mesmo intervalo de tempo, corresponderiam a uma situação em que a energia cinética rotacional da nanopartícula fosse igual à sua energia cinética translacional.

Ainda nesse caso, deslocamentos de posição podem corresponder, em geral, à variações da energia potencial maiores que os deslocamentos angulares, ou vice-versa. Mas, nesse caso, essa diferença de influência será consequência apenas das curvas de energia potencial em si, e não de um destaque maior dado a um dos fatores. Se um dos tipos de deslocamentos influenciar menos que outro na energia potencial total, isso será um fenômeno com significado físico, e não somente uma característica do algoritmo. O problema maior desse critério utilizado é o de não considerar os diâmetros das nanopartículas individualmente. Como definir um deslocamento máximo para cada uma delas seria extremamente dispendioso computacionalmente, preferiu-se utilizar o diâmetro médio no cálculo, apostando que seus efeitos representem os efeitos conjuntos dos diâmetros de todas as nanopartículas do sistema, de forma não muito discrepante.

Embora a razão entre os deslocamentos máximos estivessem definidos, precisava-se definir um deles, ou angular ou de posição, a partir do qual o outro seria calculado. O valor desses deslocamentos máximos também influencia a proporção de nanopartículas aceitas durante a simulação, e notou-se que os deslocamentos que estavam sendo utilizados, embora estivessem fornecendo resultados satisfatórios, causavam níveis de aceitação bem menores que os 50% geralmente utilizado pelos utilizadores do algoritmo de Metropolis que, de qualquer forma, é um valor empírico e muito discutido, pois, em alguns sistemas, aceitações menores, de até 10% fornecem convergência mais rápida sem alterar significativamente o resultado [35]. Portanto, não era especialmente preocupante que o nível de aceitação estivesse mais baixo, entre 10% e 30%. De qualquer forma, foram feitos testes, variando o valor dos deslocamentos máximos, e notou-se que os resultados só eram afetados quando seus valores eram tão altos que causavam níveis de aceitação praticamente nulos, em que várias simulações eram executadas sem nenhum aumento de energia. Verificou-se, também, que os deslocamentos máximos para os quais isso ocorria dependia fortemente da concentração do sistema,

Apêndice B

Obtenção dos Dados Experimentais

A amostra tomada como sistema de referência nas simulações deste trabalho, composta de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) surfactadas com ácido dodecanóico e dispersas em hidrocarboneto, onde os diâmetros das nanopartículas apresentavam uma distribuição *log-normal* (equação 2.32) com diâmetro modal $\bar{D} = 8,9\text{nm}$ e parâmetro de dispersão $\sigma = 0,34$, foi caracterizada experimentalmente através da técnica de **ressonância magnética eletrônica** [55, 56, 57, 58]. Essa técnica parte do princípio de que um campo magnético aplicado \vec{B} sobre os elétrons de valência "quebra" a degenerescência de seu nível de energia, havendo então dois níveis cuja diferença de energia depende da intensidade do campo. Se um fóton que incide sobre esse elétron tiver energia exatamente igual à diferença de energia entre esses níveis, o fóton será absorvido e o elétron mudará para o nível de energia.

Na ressonância magnética eletrônica, para determinar-se a *condição de ressonância*, varia-se o módulo do campo magnético aplicado, deixando fixa a frequência angular ν dos fótons incidentes, e, conseqüentemente sua energia K_f , pois $K_f = \hbar\nu$, onde $\hbar = h/2\pi$ e h é a *constante de Planck*. O processo descrito é o oposto do verificado na *ressonância magnética nuclear* (RMN ou, em inglês, *NMR*), onde o campo magnético aplicado é mantido constante e a frequência angular dos fótons incidentes é variada. Isso decorre do fato de que a faixa de frequência angular utilizada em RPE é da ordem de GHz , o que a torna muito mais difícil de ser controlada experimentalmente quando comparada à a faixa de frequência na região de MHz , utilizada em RMN. Essa diferença na ordem das frequências angulares utilizadas nos dois métodos está relacionada com o fato de que, em RMN, busca-se ressonância dos núcleos

atômicos, enquanto que, em RPE, busca-se ressonância dos elétrons.

Através dessa técnica determinou-se então o **campo de ressonância**, que é o campo magnético aplicado para o qual observa-se um pico de absorção dos fótons incidentes. A **frequência de ressonância** (ν_R) de um *centro magnético* dentro de uma nanopartícula na presença de um **campo magnético efetivo** (B_{ef}) é dado por $\nu_R = \gamma B_{ef}$, onde γ é a chamada **razão giromagnética**. Nesse caso, B_{ef} pode ser escrito como a soma do campo magnético externo, ou seja, o campo de ressonância (B_R), do *campo de desmagnetização* (B_D), relacionado à forma da amostra, do *campo de anisotropia* (B_K), relacionado com a estrutura cristalina das nanopartículas, e do **campo de interação** (B_{int}), devido à interação dipolar magnética entre a nanopartícula e as outras nanopartículas que a circundam. Pode-se, então, escrever o campo de ressonância como

$$B_R = \nu_R/\gamma - B_D - B_K - B_{int}. \quad (\text{B.1})$$

A amostra simulada neste trabalho foi caracterizada considerando-se vários valores de fração volumétrica (ϕ), obtendo-se um perfil de variação de B_R com ϕ [55, 56]. Extrapolando-se essa curva, pode-se estimar o valor do campo de ressonância na condição $\phi = 0$, correspondente ao limite de nanopartículas não-interagentes. Subtraindo-se, do campo de ressonância nesse limite ($B_R(\phi = 0)$), o campo de ressonância em um outro valor qualquer de ϕ ($B_R(\phi)$), obtém-se o campo de interação B_{int} para essa fração volumétrica, pois os três primeiros termos do lado direito da equação B.1 são iguais para os dois casos, e se cancelam:

$$\begin{aligned} B_R(\phi = 0) - B_R(\phi) &= \nu_R/\gamma - B_D - B_K - [\nu_R/\gamma - B_D - B_K - B_{int}] \\ &= B_{int}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Supondo que todas as nanopartículas que interagem significativamente estão na configuração "head-to-tail", ou seja, com vetores momento de dipolo magnético de mesma direção e sentido, e alinhados na direção centro-a-centro entre as nanopartículas, de modo que B_{int} pudesse ser escrito como

$$B_{int} = 2\mu m/r^3, \quad (\text{B.3})$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio, m é o momento de dipolo magnético das nanopartículas (tomado como um momento médio da amostra) e r a distância centro-a-centro (também tomada como uma média).

Através das equações B.2 e B.3, pode-se determinar r , como foi feito na análise da caracterização por ressonância magnética eletrônica da amostra

utilizada [55, 56]. Mais tarde, substitui-se a equação B.3 por uma equação equivalente para duas esferas homogeneamente magnetizadas na configuração "head-to-tail" [58], ao invés da consideração do dipolo pontual.

Através de uma análise da intensidade da absorção dos fótons incidentes, pode-se determinar também a fração de monômeros de cada amostra [57], partindo do fato que essa intensidade é proporcional ao número de centros magnéticos encontrados pelo feixe.

Apêndice C

Interação de van der Waals entre Duas Esferas

Neste apêndice, a interação de van der Waals entre duas esferas que interagem via força de London-van der Waals [21] será discutida.

A força de London-van der Waals entre duas partículas contendo q átomos por unidade de área é dada por

$$E = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{q^2 \lambda}{r^6}, \quad (\text{C.1})$$

onde dv_1 , dv_2 , V_1 e V_2 são os elementos de volume e os volumes totais das partículas, r é a distância entre dv_1 e dv_2 , e λ é a constante de London-van der Waals.

Considere uma esfera de raio R_1 centrada em um ponto O , como representada na figura C.1, e um ponto P fora do volume da esfera, a uma distância R dele. A esfera centrada no ponto O irá se sobrepôr uma outra esfera de raio r centrada em P numa superfície ABC, igual a

$$\text{Superf.}(ABC) = \int_0^2 \pi d\phi \int_0^{\theta_0} d\theta r^2 \text{sen}\theta, \quad (\text{C.2})$$

onde θ_0 é dado por:

$$R_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR\cos\theta_0. \quad (\text{C.3})$$

Essa integração dá

$$\text{Superf.}(ABC) = \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R - r)^2\}. \quad (\text{C.4})$$

A energia potencial de um átomo no ponto P pode, então, ser escrita como

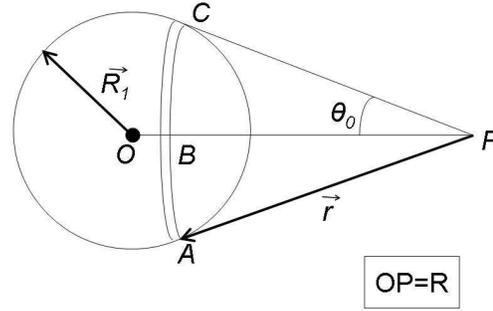


Figura C.1: Algumas grandezas envolvidas no cálculo da força de van der Waals entre duas esferas.

$$U_P = - \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\lambda q}{r^6} \pi \frac{r}{R} \{R_1^2 - (R-r)^2\} dr. \quad (C.5)$$

Essa energia deve ser integrada em todos os pontos P da segunda esfera. Essa integração pode ser feita analogamente à integração da primeira esfera, fornecendo, para a energia potencial total entre as duas esferas,

$$\begin{aligned} U &= \int_{C-R_2}^{C+R_2} U_P q \pi \frac{R}{C} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \\ &= -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{\{R_1^2 - (R-r)^2\} dr}{r^5} \end{aligned} \quad (C.6)$$

Calculando a segunda integral, tem-se

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\pi^2 q^2 \lambda}{C} \int_{C-R_2}^{C+R_2} \{R_2^2 - (C-R)^2\} dR \cdot \frac{1}{12} \left[\frac{2R_1}{(R+R_1)^3} + \frac{2R_1}{(R-R_1)^3} + \frac{1}{(R+R_1)^2} - \frac{1}{(R-R_1)^2} \right] \end{aligned} \quad (C.7)$$

que dá

$$U = -\pi^2 q^2 \lambda \frac{1}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right]$$

$$+ \ln \frac{C^2 - (R_1 + R_2)^2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \Bigg] \quad (\text{C.8})$$

Essa equação expressa a energia U de interação de van der Waals entre as duas esferas em função de seus raios R_1 e R_2 e da distância C entre os centros.

Seja s a menor distância entre as superfícies das esferas. Introduzindo novas variáveis,

$$x = \frac{s}{2R_1} = \frac{s}{D_1}, y = \frac{D_2}{D_1} = \frac{R_2}{R_1}, \quad (\text{C.9})$$

onde D_1 e D_2 são os diâmetros das esferas, tem-se

$$U = -\frac{A}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right], \quad (\text{C.10})$$

onde $A = \pi^2 q^2 \lambda$.

Bibliografia

- [1] S. Rezende, *Materiais e Dispositivos Magnéticos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [2] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo*, [Trad. e rev. técn.: D. H. S. Sotero e G. B. Costamilan] LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro (1996).
- [3] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Prentice Hall - Upper Saddle River, New Jersey (1999).
- [4] F. Mandl, *Statistical Physics* John Wiley & Sons Ltd., Chichester - Nova York - Brisbane - Toronto (1971, 1980).
- [5] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Londres (1992).
- [6] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, Oxford (2000).
- [7] D. Wagner, *Introduction to the Theory of Magnetism*, Pergamon Pres, Oxford - Nova York - Toronto - Sydney - Braunschweig (1972).
- [8] W. F. Brown Jr., *Physical Review* **130**, 1677-1686 (1963).
- [9] A. F. Bakuzis, *Propriedades magnéticas e magneto-ópticas de fluidos magnéticos*. Tese de Doutorado, IF-UnB (2000).
- [10] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge, Nova York (1985); Dover, Nova York (1997).
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New Caledonia (2005).

- [12] A. F. Bakuzis, *Anisotropia Magnética de Nanopartículas de Fluidos Magnéticos de $MnFe_2O_4$* . Dissertação de Mestrado, IF-UnB (1996).
- [13] O. Silva, E. C. D. Lima, P. C. Morais. *Journal of Applied Physics* **93**(10), 8456 (2003).
- [14] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, P. P. Gravina, L. C. Figueiredo, P. C. Morais, L. P. Silva, R. B. Azevedo, O. Silva. *Applied Physics Letters* **84**, 2355-2357 (2004).
- [15] J. Frenkel. *The kinetic theory of liquids*. Dover, Nova York.
- [16] L. Néel. *C. R. Acad. Sci. Paris* **228**, 664 (1949).
- [17] L. Néel. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 293 (1953).
- [18] M. I. Shliomis. *Sov. Phys. Usp.* **17**, 153 (1974).
- [19] J. M. D. Coey. *Physical Review Letters* **27**, 1140 (1996).
- [20] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., S. Foner. *Physical Review Letters* **77**, 394 (1996).
- [21] H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [22] E. L. Mackor. *J. Colloid Sci.* **6**, 492-5 (1951).
- [23] A. O. Ivanov. *Colloid Journal* **59**(4), 446 (1997).
- [24] C. G. Granqvist, Buhrman, R. A., *Journal of Applied Physics* **47**, 2200-2219 (1975).
- [25] K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, R. B. Azevedo, L. M. Lacava, Z. G. M. Lacava. *J. Appl. Physics* **89**, 3362 (2001)
- [26] S. Birnbaum, P. O. Larsson. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **7**, 55-57.
- [27] R. L. Bailey. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **39**, 178-192 (1983).
- [28] A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, W. John, A. Hinz, R. Felix. *International Journal of Hyperthermia* **9** (1), 51-68 (1993).
- [29] A. S. Lubbe, C. Bergemann, W. Huhnt, T. Fricke, H. Riess, J. W. Brock, D. Huhn. *Cancer Research* **56** (20), 4694-4701 (1996).

- [30] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, R. Felix. *International Journal of Hyperthermia* **201**, 413-419 (1999).
- [31] A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Da Silva, J.-C. Bacri. *Functional Ferrofluids for Biomedical Applications*, in *The MML series - Radio-labelled and Magnetic Particulates in Medicine and Biology*, 1 ed, Citus Books, 2001, Londres.
- [32] E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, B. K. Kim. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 328-330 (2005).
- [33] K. Bitter, *The Monte Carlo Method in condensed Matter Physics*, Topics in Applied Physics **71**, Springer, Berlin (1992).
- [34] C. Z. Mooney, *Monte Carlo Simulation*, Series: Quantitative Applications in the Social Sciences **116**, Sage University Paper, Iowa (1997).
- [35] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Nova York (1987, 2003).
- [36] R. W. Chantrell, A. Bradbury, J. Popplewell, S. W. Charles. *J. Appl. Phys.* **53** (3), 2742-2744 (1982).
- [37] P. De Gennes, P. Pincus. *Phys. Kondens. Mater.* **11**, 189 (1970).
- [38] A. F. Pshenichnikov, A. A. Fedorenko. *Journal of Magnetismo and Magnetic Materials* **292**, 332-344 (2005).
- [39] A. Ghazali, J.-C. Levy, *Physical Review B* **67**, 064409 (2003).
- [40] A. Satoh, S.-I. Kamiyama, *Journal of Colloid and Interface Science* **172**, 37-47 (1995).
- [41] A. Satoh, R. W. Chantrell, S.-I. Kamiyama e G. N. Coverdale, *Journal of Colloid and Interface Science* **178**, 620-627 (1996).
- [42] M. Porto. *Journal of Applied Physics* **92**(10), 6057 (2002).
- [43] J.-O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh e P. Nordblad. *Physical Review B* **56**, 13983-13988 (1997).
- [44] P. J. Camp e G. N. Patey, *Physical Review E* **62**, 5403-5408 (2000).

- [45] A. F. Pshenichnikov e V. V. Mekhonoshin. *JETP Letters* **72**, 182-185 (2000).
- [46] T. Kruse, A. Spanoudaki, R. Pelster. *Physical Review B* **68**, 054208 (2003).
- [47] T. Kristóf e I. Szalai. *Physical Review E* **68**, 041109 (2003).
- [48] S. Kantorovich, A. O. Ivanov. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252**, 244-246 (2002).
- [49] R. W. Chantrell, G. N. Coverdale, M. El Hilo, K. O'Grady. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **157/158**, 250-255 (1996).
- [50] C. Scherer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 196-198 (2005).
- [51] Z. Wang, C. Holm. *Physical Review E* **68**, 041401 (2003).
- [52] A. Ivanov, Z. Wang, C. Holm. *Physical Review E* **69**, 031206 (2004).
- [53] G. N. Coverdale, R. W. Chantrell, G. A. R. Martin, A. Bradbury, A. Hart, D. A. Parker. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **188**, 41-51 (1998).
- [54] I. Abu-Aljarayesh, Sh. Migdadi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **191**, 174-180 (1999).
- [55] G. R. R. Gonçalves. Tese de Doutorado, IF-UnB, Brasília (2004).
- [56] G. R. R. Gonçalves, A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, P. C. Morais. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 142 (2005).
- [57] K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, G. R. R. Gonçalves, F. Pelegrini, P. C. Morais. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 129-132 (2005).
- [58] P. C. Morais, A. F. Bakuzis, G. R. R. Gonçalves, K. Skeff Neto. *Comunicado particular*.
- [59] A. F. Bakuzis, A. R. Pereira, J. G. Santos, P. C. Morais. *Comunicado particular*. (2005).
- [60] L. L. Castro, M. F. da Silva, A. F. Bakuzis, R. Miotto. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 230-233 (2005).

-
- [61] L. L. Castro, M. F. da Silva, A. F. Bakuzis, R. Miotto. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293**, 553-558 (2005).
- [62] Marcos T. A. Elói, Ricardo B. Azevedo, Emilia C. D. Lima, Angela C. M. Pimenta e Paulo C. Morais. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293**, 220 (2005).
- [63] A. F. Bakuzis, M. F. Da Silva, P. C. Morais, L. S. F. Olavo e K. Skeff Neto. *Journal of Applied Physics* **87**, 2497 (2000).
- [64] K. Chen, A. F. Bakuzis, W. Luo. *Comunicado particular*. (2005).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)